

**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

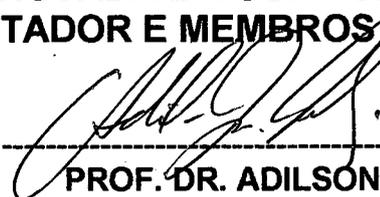
Sandra Maria Maia

Florianópolis, 2001

**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**

Sandra Maria Maia

**ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL
PELO ORIENTADOR, CO-ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA**



PROF. DR. ADILSON J. CURTIUS
Orientador



PROF. DR. BERNHARD WELZ
Co-orientador

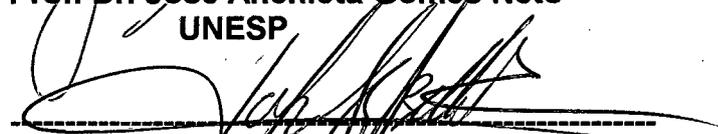


PROF. DR. VALDIR SOLDI
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



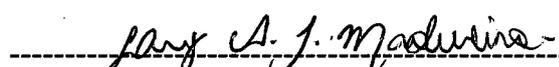
Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
UNESP



Prof. Dra. Valéria Bellotto
UNIVALI



Prof. Dra. Dirce Pozebon
UFRGS



Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
UFSC



Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
UFSC

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

**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**

Sandra Maria Maia

Orientador: Prof. Dr. Adilson José Curtius

Co-orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz

Florianópolis, maio de 2001

**À minha família, que
sempre esteve ao meu
lado durante estes anos..**

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Adilson, meu orientador, pelo apoio e pela confiança que depositou no meu trabalho.

**Agradeço ao Prof. Welz, meu co-orientador, pelos valiosos ensinamentos.
Agradeço aos meus colegas de laboratório pela ajuda e à amiga Márcia, que sempre esteve ao meu lado nos bons e maus momentos.**

Agradeço ainda aos funcionários da secretaria do Pós-Graduação em Química e da biblioteca do CFM.

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O carvão e sua problemática.....	1
1.2. Elementos traço durante a mineração e armazenamento do carvão.....	5
1.3. Técnicas analíticas para análise de carvão.....	6
1.4. Amostragem direta de sólidos e suspensões.....	11
1.4.1. Amostragem direta de sólidos.....	11
1.4.2. Amostragem de suspensões.....	12
1.5. Instrumentação.....	15
1.5.1. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado.....	15
1.5.2. Interferências em ICP-MS.....	18
1.5.2.1. Interferências espectrais.....	19
1.5.2.2. Interferências não espectrais.....	21
1.5.2.2.1. Efeitos físicos.....	21
1.5.2.2.2. Efeitos de supressão e aumento de sinal.....	22
1.5.3. Métodos de introdução da amostra.....	24
1.5.4. A vaporização eletrotérmica.....	25
1.5.4.1. Vantagens e desvantagens da ETV.....	29
1.5.4.2. Eficiência de transporte do analito.....	31
1.5.4.3. Modificadores e carreadores.....	35
1.5.4.4. Estratégias de calibração em ICP-MS.....	37
2. PROPOSTA DE TRABALHO	48
3. MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1. Instrumentação.....	49
3.2. Materiais e soluções.....	51

3.3. Calibração externa	52
3.3.1. Preparo das suspensões.....	52
3.4. Diluição isotópica	53
3.4.1. Modificadores e programa de temperatura.....	54
3.4.2. Preparo das suspensões.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
4.1. Calibração externa	57
4.1.1. Seleção de variáveis	57
4.1.2. Programa de temperatura do forno de grafite	57
4.1.3. Influência da vazão do gás carreador.....	62
4.1.4. Efeito da massa do modificador	64
4.1.5. Efeito da massa do carreador	65
4.1.6. Resultados analíticos	67
4.1.7. Figuras de mérito	68
4.1.8. Análise de carvões de referência certificados	69
4.2. Diluição isotópica	71
4.2.1. Programa de temperatura do forno de grafite e modificadores/carreadores	71
4.2.2. Influência da quantidade de modificador.....	77
4.2.3. Vazão do gás interno	79
4.2.4. Concentração do ácido.....	80
4.2.5. Tamanho das partículas da suspensão.....	82
4.2.6. Resultados analíticos	84
5. CONCLUSÕES	96
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
ANEXO 1	121
ANEXO 2	123

- Figura 1.** Diagrama esquemático da trajetória de contaminantes traço a partir da combustão do carvão para o ecossistema e para o homem.....5
- Figura 2.** Esquema de um instrumento de ICP-MS, mostrando: 1-os sistemas mais utilizados para a introdução da amostra no plasma, 2-ICP de argônio convencional, 3-interface, 4-espectrômetro de massa de quadrupolo. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol.....17
- Figura 3.** Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa da vaporização.28
- Figura 4.** Preparação da amostra para as análises por diluição isotópica.....56
- Figura 5.** Curvas de pirólise para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 4 mg mL^{-1} ; 2 μg de Pd como modificador/carreador; temperatura de vaporização de 2400 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,1 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas..58
- Figura 6.** Curvas de pirólise para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632 b) com concentração de 1,3 mg mL^{-1} ; 2 μg de Pd como modificador e 1 μg de NaCl como carreador; temperatura de vaporização de 2400 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,1 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....60
- Figura 7.** Curvas de vaporização para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632 b) com concentração de 4 mg mL^{-1} ; 2 μg de Pd como modificador/carreador; temperatura de pirólise de 1000 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,1 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....61
- Figura 8.** Curvas de vaporização para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632 b) com concentração de 1,3 mg mL^{-1} ; 2 μg de Pd como modificador e 1 μg de NaCl como carreador; temperatura de pirólise de 900 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,1 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....62
- Figura 9.** Efeito da vazão do gás sobre as intensidades dos sinais para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632 b) com concentração de

4 mg mL⁻¹; 2 µg de Pd como modificador/carreador; temperatura de pirólise de 1000 °C e temperatura de vaporização de 2400 °C. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....63

Figura 10. Efeito da massa de Pd nas intensidades dos sinais dos analitos As, Pb, Se e Mn usando 10 µL de suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 4 mg mL⁻¹; temperatura de pirólise de 1000 °C; temperatura de vaporização de 2400 °C e vazão do gás carreador de 1,1 L min⁻¹. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....64

Figura 11. Efeito da adição de NaCl como carreador nas intensidades dos sinais dos analitos As, Mn, Pb e Se em suspensão de carvão (SRM 1632 b) com concentração de 1,3 mg mL⁻¹; 2 µg de Pd como modificador; temperatura de pirólise de 900 °C; temperatura de vaporização de 2400 °C e vazão do gás carreador de 1,2 L min⁻¹. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....66

Figura 12. Curvas de pirólise de Cd, Hg, Pb e Tl em **A:** solução analítica (50 µg L⁻¹ em HNO₃ 5% v/v) sem modificador; **A', B, C, D e E:** suspensão de carvão (25 mg mL⁻¹ BCR N° 40 em HNO₃ 5% v/v, tamanho de partícula ≤ 45 µm). **A'**-sem modificador, **B**-na presença de 1µg de Pd, **C**-na presença de 10 µg de Ir, **D**-na presença de 300 µg de Ir (tubo recoberto) e **E**-na presença de 500 µg de Ru (tubo recoberto). Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....73

Figura 13. Curva de vaporização para Hg em suspensão de carvão (25 mg mL⁻¹ em HNO₃ 5% v/v, tamanho de partícula ≤ 45 µm) sem modificador. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....77

Figura 14. Influência da quantidade de Pd sobre o sinal dos analitos em suspensão de carvão (25 mg mL⁻¹/BCR 40 em HNO₃ 5% v/v, tamanho de partícula ≤ 45 µm); temperatura de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....78

Figura 15. Influência da vazão do gás interno (Ar) nas intensidades dos sinais dos analitos em suspensão de carvão (25 mg mL⁻¹/BCR 40 em HNO₃ 5% v/v, tamanho de partícula ≤ 45 µm); temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente, e 4 µg de Pd como modificador químico. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....79

- Figura 16.** O efeito da concentração final de ácido nítrico nas intensidades dos sinais do Cd, Pb e Tl em suspensão de carvão (25 mg mL⁻¹/BCR 40, tamanho de partícula ≤ 36 μm); temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente, e 4 μg de Pd como modificador. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....81
- Figura 17.** O efeito da concentração de ácido nítrico na extração do Cd, Pb e Tl em suspensão de carvão (25 mg mL⁻¹/BCR 40, tamanho de partícula ≤ 36 μm); temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente, e 4 μg de Pd como modificador. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....82
- Figura 18.** A influência do tamanho de partícula nas intensidades dos sinais do Cd, Pb e Tl em suspensão de carvão (25 mg mL⁻¹/BCR 40 em HNO₃ 5% v/v); temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente, e 4 μg de Pd como modificador. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.....83
- Figura 19.** Sinais transientes para Hg, Pb e Tl na amostra BCR N° 40 (25 mg mL⁻¹ em HNO₃ 5 % v/v).....89
- Figura 20.** Sinais transientes para Hg, Pb e Tl nas amostras de carvão SARM 20, BCR N° 40 e Coal Fly ash (SRM 1633b), respectivamente.....90

LISTA DE TABELAS

x

Tabela 1. Concentrações típicas e intervalos de concentração de elementos traço potencialmente perigosos presentes no carvão.....	3
Tabela 2. Parâmetros operacionais do instrumento Elan 6000	50
Tabela 3. Programa de temperatura e tempo do vaporizador eletrotérmico para calibração externa.....	50
Tabela 4. Programa de temperatura e tempo do vaporizador eletrotérmico para diluição isotópica.....	51
Tabela 5. Massas do material enriquecido adicionado à amostra para diluição isotópica.....	56
Tabela 6. Resultados obtidos para suspensões de carvão do material certificado SRM 1632b Trace Elements in Coal (Bituminous) por ETV-ICP-MS usando-se três diferentes métodos e calibração externa.....	68
Tabela 7. Parâmetros de regressão linear, limites de detecção (LOD) e intervalo de calibração obtidos para soluções de calibração de As, Mn, Pb e Se em ácido nítrico 5 % v/v.....	69
Tabela 8. Resultados obtidos para suspensões de carvão dos materiais certificados SRM 1635 Trace Elements in Coal (Subbituminous), SARM 20 Coal (Sasolburg) e BCR Nº 180 (Gas coal) por ETV-ICP-MS usando calibração externa.....	70
Tabela 9. Resultados das determinações por ID-ETV-ICP-MS, limites de detecção (LOD) e desvios padrão relativos (RSD) para Cd, Hg, Pb e Tl em 25 mg mL ⁻¹ de amostra certificada de carvão (BCR Nº 40) em HNO ₃ 5% v/v e tamanho de partícula ≤ 36 µm, nas condições otimizadas.....	85
Tabela 10. Resultados das determinações por ID-ETV-ICP-MS, limites de detecção (LOD) e desvios padrão relativos (RSD) para Cd, Hg, Pb e Tl em 25 mg mL ⁻¹ de amostra certificada de carvão (BCR Nº 40) em HNO ₃ 5% v/v e tamanho de partícula (60-90 µm).....	86
Tabela 11. Limites de detecção (LOD) e desvios padrão relativos (RSD) obtidos para amostras de carvão por ID-ETV-ICP-MS; RSD para 5 leituras consecutivas da amostra	92

Tabela 12. Resultados das análises de 25 de mg mL⁻¹ de carvão (em HNO₃ 5% v/v) e cinzas volantes de carvão em (HNO₃ 5% v/v e HF 1% v/v) por ID-ETV-ICP-MS; as incertezas dos resultados obtidos representam o desvio padrão de 10 determinações, n=5.....93

tons/ano: Toneladas por ano

ICP-AES: Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*)

ICP OES: Espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma 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*)

ET AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (*Electrothermal atomic absorption spectrometry*)

GF AAS: Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (*Graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

PTFE: Politetrafluoroetileno

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*)

F AAS: Espectrometria de absorção atômica em chama (*Flame atomic absorption spectrometry*)

DCP: Plasma de corrente direta (*Direct current plasma*)

ICP: Plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma*)

ICP-AFS: Espectrometria de fluorescência atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (*Inductively coupled plasma atomic fluorescence spectrometry*)

RF: Radiofrequência

GC: Cromatografia Gasosa (*Gas Chromatography*)

SFC: Cromatografia de Fluido Supercrítico (*Supercritic Fluid Chromatography*)

FI: Injeção em Fluxo (*Flow Injection*)

PN: Nebulização pneumática (*Pneumatic nebulization*)

HPLC: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

K: Kelvin

USN: Nebulizador ultra-sônico (*Ultrasonic nebulizer*)

°C: graus Celsius

NIST: *National Institute of Standards and Technology*

SRM: Material de referência certificado (*Standard reference material*)

BCR: *Community Bureau of Reference*

SARM: *South Africa Reference Materials*

m/z: Razão massa carga

LOD: Limite de detecção (*Detection limit*)

RSD: Desvio padrão relativo (*Relative standard deviation*)

r^2 : Coeficiente de correlação linear (*Linear correlation coefficient*)

ID: Diluição isotópica (*Isotope dilution*)

CAAA: *Clean Air Act Amendments*

HPAs: Poluentes do ar perigosos (*Hazardous Air Pollutants*)

AMD: Drenagem ácida da mina (*Acid Mine Drainage*)

θ : Tempo morto do detector

σ : Desvio padrão (*Standard deviation*)

M⁺: Íon monovalente

MO⁺: Íon óxido

ms: Milisegundo

nd: Não determinado

amu: Unidade massa atômica (*Atomic mass unit*)

RESUMO

Um método é proposto, para a determinação de As, Mn, Pb e Se em carvão na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). A suspensão é preparada misturando o carvão moído (tamanho de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$) com uma solução de ácido nítrico a 5% v/v, em um banho de ultra-som. Uma sonda ultrassônica é usada para homogeneizar a suspensão no copo do amostrador automático, imediatamente antes de sua introdução no tubo de grafite. Foram determinadas as melhores condições de compromisso para o programa de temperatura do forno, a quantidade de Pd usada como modificador, a vazão do gás carreador e a quantidade de NaCl usada como carreador. Introduzindo $10 \mu\text{L}$ de uma suspensão de carvão com concentração de $4,0 \text{ mg mL}^{-1}$, usando $3 \mu\text{g}$ de Pd como modificador e temperaturas de pirólise de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, para os materiais certificados SRM 1632b e SRM 1635 e $600 \text{ }^\circ\text{C}$, para os materiais BCR N° 180 e SARM 20, a maioria dos valores obtidos para os quatro materiais de referência de carvão foram concordantes com os valores certificados com 95% de confiabilidade, usando a calibração externa com soluções aquosas, como técnica de calibração. O Pd foi usado como modificador e não foi preciso adicionar um carreador. Usando uma concentração mais baixa da suspensão de $1,3 \text{ mg mL}^{-1}$ e usando $2 \mu\text{g}$ de Pd como modificador, os valores obtidos para o Pb foram, significativamente, mais baixos que os certificados. Este problema foi resolvido, em parte, pela adição de NaCl como carreador físico, além do Pd, demonstrando que este carreador reduz as diferenças no transporte do analito na amostra e nas soluções de calibração. Entretanto, os resultados, nestas condições, foram um pouco mais baixos para a maioria dos elementos, exceto para o As. Assim, foi dada a preferência para a suspensão mais concentrada.

Também é proposto um método para a determinação de Cd, Hg, Pb e Tl em carvão e cinza de carvão na forma de suspensão, usando a calibração por diluição isotópica. A suspensão é preparada misturando a amostra moída

(tamanho de partícula ≤ 36 e ≤ 45 μm) com uma solução de ácido nítrico e submete-se a mistura a um banho de ultra-som e um banho-maria a 60 $^{\circ}\text{C}$, ficando em repouso por 24h. Uma sonda ultrassônica é usada para homogeneizar a suspensão no copo do amostrador automático, imediatamente, antes de sua introdução no tubo de grafite. As melhores condições, considerando a sensibilidade do analito, foram determinadas para o programa de temperatura do forno, a quantidade de modificador, a concentração do ácido, a vazão de gás interno e o tamanho de partícula da suspensão. Para o Hg, a etapa de pirólise foi omitida e uma temperatura baixa de vaporização foi usada (450 - 1000 $^{\circ}\text{C}$), sendo a matriz residual eliminada na primeira etapa do ciclo seguinte. A exatidão do método foi checada pela análise de seis carvões certificados e um material certificado de cinza de carvão. A concordância das concentrações obtidas com os valores certificados ou recomendados foi muito boa, desde que a amostra seja moída para se obter pequenas partículas. Os limites de detecção foram de $0,01$ $\mu\text{g g}^{-1}$, $0,03$ $\mu\text{g g}^{-1}$ e $1,1$ $\mu\text{g g}^{-1}$ para Tl, Hg e Pb, respectivamente, no carvão certificado SARM 20. A precisão foi também adequada com desvios padrão relativos, usualmente, abaixo de 5% para Hg, Pb e Tl.

ABSTRACT

A method for the determination of As, Mn, Pb and Se in coal by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), introducing the sample as a slurry, is proposed. The slurry is prepared by mixing the powdered coal (particle size $\leq 45 \mu\text{m}$) with aqueous 5% v/v nitric acid solution in an ultrasonic bath. An ultrasonic probe is used to homogenize the slurry in the autosampler cup just before its introduction into the graphite tube. The best compromise conditions for the furnace temperature program, the amount of Pd used as modifier, the carrier gas flow rate and the amount of NaCl used as carrier, were determined. By introducing 10 μL of a 4.0 mg mL^{-1} coal slurry, using 3 μg of Pd as a modifier, and pyrolysis temperatures of 1000 $^{\circ}\text{C}$, for the certified materials SRM 1632b and SRM 1635 and 600 $^{\circ}\text{C}$, for the materials BCR N $^{\circ}$ 180 and SARM 20, most of the obtained values for four coal reference materials were in agreement with the certified values with confidence limits of 95%, using external calibration with aqueous solutions. No carrier had to be added in addition to the palladium modifier. Using a lower slurry concentration of 1.3 mg mL^{-1} and 2 μg of Pd as the modifier, the values obtained for Pb were significantly lower than the certified ones. This problem was solved in part by adding NaCl as a physical carrier, in addition to the Pd, showing that this carrier reduces the differences in the analyte transport from the sample and from the calibration solutions. However, results for most elements, except for arsenic, tended to be a little low even under these conditions, hence, preference was given to the higher slurry concentration.

Also, a method for the determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and in coal fly ash, as slurry, using isotopic dilution calibration is proposed. The slurry is prepared by mixing the powdered sample (particle size ≤ 36 and $\leq 45 \mu\text{m}$) with a nitric acid solution and submitting the mixture to an ultrasonic bath and to a water bath at 60 $^{\circ}\text{C}$ and letting it to stand for 24 h. An ultrasonic probe is used to homogenize the slurry in the autosampler cup just before its introduction into the graphite tube. The best conditions, considering the analyte sensitivity, for the

furnace temperature program, the amount of modifier, the acid concentration, the internal gas flow rate and particle size, were determined. For Hg, the pyrolysis stage was omitted and a low vaporization temperature was used (450-1000 °C), being the residual matrix eliminated in the first step of the following cycle. The accuracy of the method was checked by analyzing six certified coals and one certified coal fly ash. The agreement of the found concentrations with the certified or recommended values was very good, as long as the sample is ground to smaller particles. The limits of detection were of 0.01 $\mu\text{g g}^{-1}$, 0.03 $\mu\text{g g}^{-1}$ and 1.1 $\mu\text{g g}^{-1}$ for Tl, Hg and Pb, respectively, in the certified coal SARM 20. The precision was also adequate with relative standard deviations usually below 5 % for Hg, Pb and Tl.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O carvão e sua problemática

Carvão é um mineral ou rocha, química e fisicamente heterogêneo, que consiste principalmente de carbono, hidrogênio, e oxigênio, com pequenas quantidades de enxôfre e nitrogênio. Outros constituintes são os compostos inorgânicos distribuídos como partículas, individualmente distintas, de matéria mineral através do carvão. Alguns carvões fundem e tornam-se plásticos quando aquecidos e liberam alcatrão, licores e gases, deixando um resíduo de coque. Carvões que não fundem, também liberam alcatrão, licores e gases quando aquecidos, mas deixam um resíduo preto, poroso e friável, em vez de coque.¹ O carvão pode ser queimado para gerar vapor ou pode ser carbonizado para produzir coque. Também pode ser hidrogenado para produzir combustíveis líquidos, ou hidrogaseificado para produzir metano. Gases de sínteses ou combustíveis gasosos podem ser produzidos como produtos principais, gaseificando-se o carvão por completo com oxigênio e vapor ou ar e vapor.¹

A importância do carvão é ilustrada ao considerar-se as necessidades de uma civilização industrial moderna:²

- eletricidade;
- combustíveis para transporte;
- metais e produtos químicos para se extrair os metais a partir de suas ligas;
- produtos químicos, incluindo plásticos, medicamentos, e fertilizantes;
- e
- calor usado para aquecimento, fusão, recozimento e transformações nas indústrias químicas e de metal.

O carvão pode contribuir para satisfazer todas estas necessidades. No Brasil, as reservas de carvão mineral representam cerca de 60% do total das

fontes não renováveis de energia. O consumo de carvão queimado em usinas termoelétricas e aquecedores a vapor é cerca de $3,7 \times 10^6$ tons/ano.³

A quantidade de poluentes liberados no ambiente, como resultado da combustão do carvão, aumenta com o crescimento da quantidade de carvão utilizada.⁴ O uso de carvão na geração de energia elétrica, na indústria e na produção de líquidos combustíveis requer o consumo de muitas toneladas de carvão, resultando na produção de grandes quantidades de cinzas e, devido a isso, existe um interesse considerável na determinação da composição elementar dos carvões e cinzas.⁵ O conteúdo de elementos traço em carvões pode fornecer informação valiosa sobre a origem do carvão bem como sobre o impacto ambiental durante o seu processamento e uso.⁶ Por isso, durante os últimos anos, grande parte da pesquisa em Química Analítica sobre carvão concentrou-se na liquefação do carvão e no impacto ambiental de seu processamento e combustão. Neste aspecto, o estudo de elementos traço tais como As, Be, Cd, Cr, Hg, Co, Mn, Ni, Pb, Se, Sb, U e outros, desempenhou o papel principal,⁷ pois alguns desses elementos são tóxicos a concentrações relativamente baixas.⁴ Nos Estados Unidos, o "Clean Air Act Amendments" (CAAA) de 1990 identificou 189 poluentes de ar perigosos (HPAs, do inglês Hazardous Air Pollutants), dos quais 12 elementos e seus compostos são comumente encontrados no carvão, usualmente a nível de traços. Estes elementos são As, Be, Cd, Cl, Cr, Co, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb e Se. Além destes elementos específicos, elementos radioativos estão listados como HPAs; estes também ocorrem naturalmente no carvão. Finalmente, o F, na forma de ácido fluorídrico, está incluído na lista.⁸ Entre os HPAs, o Hg é de especial interesse pois, essencialmente, não é retido em precipitadores eletrostáticos e, por volta de 90%, pode ser liberado na atmosfera após a combustão na forma de Hg^0 , altamente tóxico. No carvão, o Hg está geralmente associado à pirita, que é prontamente oxidada na presença de oxigênio e água, isto é, sob condições que são típicas de depósitos de resíduos ao ar livre e, por isso, pode ser lixiviado do resíduo, particularmente sob condições de pH baixo, e contaminar águas superficiais e subterrâneas. Na Tabela 1 estão apresentadas as concentrações típicas dos elementos potencialmente perigosos.

Tabela 1. Concentrações típicas e intervalos de concentração de elementos traço potencialmente perigosos presentes no carvão. Adaptada de Davidson e Clarke, 1996.⁹

Elemento	Concentração ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Intervalo ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Be	2	0,1-15
Cr	20	0,5-60
Mn	70	5-300
Co	5	0,5-30
Ni	20	0,5-50
As	10	0,5-80
Se	1	0,2-10
Cd	0,5	0,1-3
Sb	1	0,05-10
Hg	0,1	0,02-1
Pb	40	2-80

Além do Hg, As, Se e Sb são potencialmente tóxicos, voláteis e encontrados em quantidades significantes no carvão. A maioria dos outros elementos apresentados na Tabela acima são não voláteis e prontamente lixiviados dos produtos de combustão do carvão, podendo causar a contaminação de águas subterrâneas. Estes elementos são extraídos dos resíduos da conversão do carvão e atingem concentrações apreciáveis nos lixiviados, que são elevadas em relação aos critérios de qualidade de água.⁴ Mudanças importantes em águas superficiais e subterrâneas, em regiões de minas de carvão situadas no oeste dos Estados Unidos, estão relacionadas, principalmente, a aumentos em nitrato e nitrito, Mn, Se, pH e sólidos totais dissolvidos (STD) consistindo, principalmente, de aumentos em Na, Mg, Ca e sulfato. Os aumentos nos níveis de nitratos em águas subterrâneas são, provavelmente, o resultado da oxidação da amônia intercambiável das argilas, enquanto que os aumentos em sulfatos são devido à oxidação de sulfetos (especialmente pirita). Os aumentos nas concentrações de elementos traço em águas superficiais e subterrâneas, próximas aos locais onde estão situadas as minas, não tem sido alvo de muita preocupação. Entretanto,

estudos de lixiviados dos depósitos de resíduos têm apresentado altos níveis de B, Se e Cr. Elevadas concentrações de metais tais como Fe, Mn e Al, podem ser esperadas em águas superficiais e subterrâneas e estas originam-se de locais de minas de carvão onde a produção de ácido, a partir da oxidação da pirita, constitui-se um problema.⁸

Antes que os efeitos dos contaminantes traço derivados do carvão sobre o homem e ecossistemas possam ser avaliados, é necessário estimar o transporte, a transformação, e bioacumulação destes contaminantes, como se eles se movessem da planta de energia para o receptor, conforme apresentado na Figura 1. Além disso, para determinar as rotas de transporte e transformação, as velocidades destes processos também devem ser determinadas antes de se poder prever o destino dos contaminantes no ambiente e os níveis de exposição.⁴

De acordo com Pougnet e Haraldsen⁵, alguns dos metais presentes no carvão, além de serem poluentes, funcionam como venenos dos catalisadores utilizados em certas plantas de liquefação e gaseificação. Outras considerações são a possível liberação de elementos tóxicos dos depósitos de cinzas por lixívia, bem como, a utilização das cinzas em materiais de construção, a recuperação de certos elementos e como suplementos para a fertilização de solos.

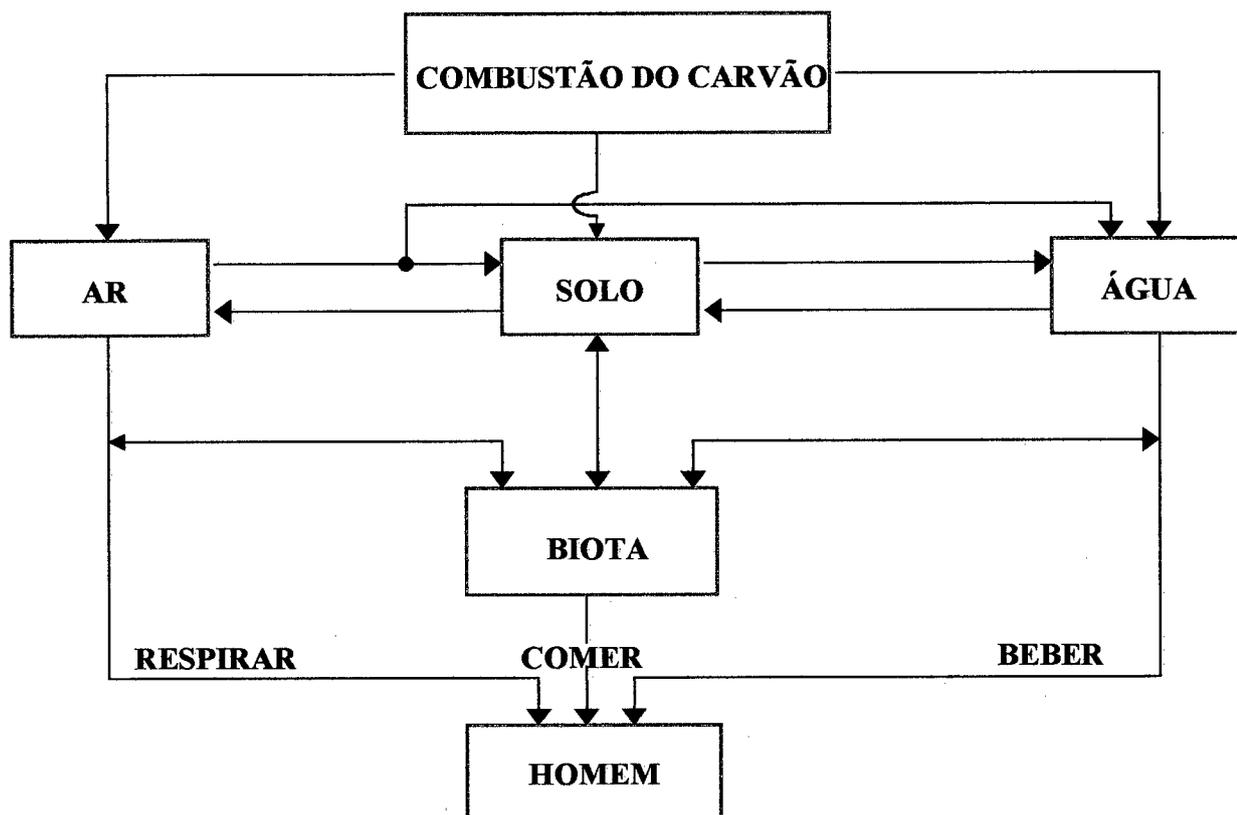


Figura 1. Diagrama esquemático da trajetória de contaminantes traço a partir da combustão do carvão para o ecossistema e para o homem. Adaptado de Valković, 1983.⁴

1.2. Elementos traço durante a mineração e armazenamento do carvão

A liberação de alguns elementos traço durante a mineração e armazenamento do carvão pode ser a causa de alguns problemas, em situações especiais. Estes não devem ser, provavelmente, sérios durante a mineração subterrânea, mas existe uma fonte potencial de mobilização de alguns elementos durante a mineração de superfície, onde pode ocorrer a oxidação do carvão. O mesmo comentário pode ser feito em relação ao armazenamento do carvão. Talvez, o exemplo mais notável seja o desenvolvimento da drenagem ácida da mina (AMD, do inglês Acid Mine Drainage), a partir de minas de carvão desativadas, onde alguns elementos podem ser lixiviados do carvão e de sedimentos associados a ele. A drenagem ácida da mina é um dos problemas

ambientais mais importante encontrado em regiões de mineração de carvão. A drenagem ácida é o resultado natural da oxidação bacteriana de minerais que contém sulfeto e o principal efeito desta biooxidação dos resíduos de mineração é a produção de soluções de ácido sulfúrico diluído. Assim, a chave para a mobilização de elementos traço durante a mineração e o armazenamento é a oxidação da pirita, quando exposta às condições atmosféricas. Este é um processo complicado, que depende da concentração de oxigênio, da presença de água, do pH, de fatores microbiológicos, do tipo de pirita e da presença de outros minerais. Entretanto, os fatores chave são o oxigênio e a água, sendo esta o meio de reação. A oxidação da pirita produz íons férrico que podem ser hidrolisados, levando à formação de óxido de ferro hidratado, comumente visto como depósitos de coloração marrom avermelhado, associado com a drenagem ácida da mina. A lixívia do carvão a partir dos depósitos de armazenamento ou de resíduos de mineração tem um pH extremamente baixo (2-3) e pode conter altas concentrações de íons metálicos solúveis tais como Al, Mn, Fe, Zn, As, e Hg com sulfatos e sólidos suspensos. A produção de ácido como resultado da mineração, devido ao baixo pH do solo coberto, afeta a vegetação presente na área e também as propriedades químicas e físicas deste solo e a geoquímica dos elementos traço. Estes problemas, por sua vez, afetam a qualidade das águas subterrâneas e superficiais⁸.

1.3. Técnicas analíticas para análise de carvão

Os exemplos relacionados à produção de energia apresentam problemas analíticos interessantes, devido ao intervalo amplo de concentrações dos elementos e à complexidade das amostras. O desenvolvimento de métodos analíticos seguros e rápidos é importante para a geração de informações adequadas, requeridas para direcionar as questões mencionadas acima.

As baixas concentrações dos elementos presentes em amostras sólidas relacionadas com usinas de energia, frequentemente requerem o uso de técnicas analíticas sensíveis tais como espectrometria de emissão atômica com fonte de

plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), atualmente denominada 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 digestão total da amostra antes da determinação. Em considerações de balanço de massa do elemento estudado, somente a determinação das frações facilmente lixiviáveis não pode ser aceita. Em vez disso, métodos são necessários para se determinar a concentração total de cada elemento. Portanto, a digestão a ser usada deveria ser capaz de solubilizar todos os elementos.¹⁰

A dissolução de materiais complexos como o carvão é usualmente realizada por digestão ácida em via úmida.⁵ Este procedimento requer, em geral, a queima prévia das amostras de carvão em forno de mufla.¹¹ A queima é geralmente utilizada com a finalidade de remover a matéria orgânica das amostras e a queima seca, a uma temperatura elevada e à pressão atmosférica, é o método mais frequentemente aplicado. No entanto, esta queima é inadequada quando o analito é um elemento volátil, por causa da temperatura usada (450-550 °C). A maioria dos métodos de digestão ácida tais como a decomposição total, geralmente realizada na presença de ácido fluorídrico combinado com outros ácidos, que permite a solubilização de todos os elementos presentes na amostra (exceto silício que é volatilizado na evaporação à secura) e, ataques fortes, nos quais se utiliza uma mistura de ácidos fortes, envolve o uso de alguma combinação de cinco ácidos (nítrico, clorídrico, perclórico, fluorídrico, sulfúrico) e peróxido de hidrogênio. As digestões ácidas são, frequentemente, realizadas em sistemas abertos, em recipientes de vidro ou politetrafluoroetileno (PTFE), e em sistemas fechados (bombas de digestão ácida revestidas com PTFE ou recipientes de quartzo de alta pressão). Estas técnicas são, em geral, mais eficientes que a digestão ácida convencional em sistemas abertos, pois a perda do analito é evitada e é possível a decomposição das amostras mais difíceis. O fator limitante das bombas de pressão é a pequena quantidade de matéria orgânica que pode ser tratada (0,1-0,2 g).¹² O método de digestão ácida foi utilizado por vários

autores^{6,13-20} para a determinação de metais em carvão por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS). O método envolve manipulações de misturas corrosivas e ácidos explosivos que consomem tempo, material especial de laboratório e longos períodos de aquecimento.²¹ Embora bombas de digestão aquecidas em forno de microondas demonstraram ser mais rápidas e menos propensas a perdas do analito, podem apresentar riscos potenciais quanto à segurança e perdas ocasionais do analito.²² As suas vantagens mais importantes são a rapidez, riscos de contaminação menores⁵ e uso de uma quantidade mínima de reagentes.²³ Alguns autores^{11,18,21,23} utilizaram a técnica de digestão ácida e aquecimento por microondas para a dissolução de amostras de carvão para análise por ET AAS. Alvarado *et al.*²¹ submeteram materiais de referência certificados de carvão aos métodos de decomposição por via úmida convencional e por microondas. Os autores obtiveram boa concordância com os valores certificados para Fe, Ni, e V por ambos os métodos, mas houve uma redução nos tempos necessários para a digestão, 11-12 h (método convencional) e 8-10 min (microondas). Lachas *et al.*²⁴ investigaram o uso da digestão ácida em copo aberto e extração do analito por microondas, em recipiente fechado, para a determinação de vários elementos em amostras de carvão e cinzas de carvão por ICP-MS. Foi observado que o método por microondas, com HNO₃, não dissolveu os silicatos, mas extraiu As e Se quantitativamente, e que elementos voláteis, como As e Se, podem ser perdidos na digestão em copo aberto.

Segundo Welz,²⁵ a solubilização da amostra de carvão é difícil e demorada e para elementos de alta volatilidade como, por exemplo, o Hg e seus compostos, a sua determinação torna-se mais complicada devido a riscos de perdas e contaminação durante o pré-tratamento da amostra. Por isso, muitos métodos têm sido desenvolvidos para a análise direta de amostras sólidas, sem a prévia dissolução das mesmas.²⁶ Entre os diferentes técnicas que permitem a determinação direta de metais a níveis de traços e ultra traços em amostras sólidas, a ET AAS tem provado ser uma das mais adequadas.²⁷ Uma das características que esta técnica, em geral, não possui é a capacidade de fornecer

informação multielementar, que pode ser de grande importância quando uma informação rápida sobre vários analitos é requerida. Por um longo período de tempo, considerou-se que determinações multielementares não eram possíveis por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), pois estas requerem "condições de compromisso" que podem levar a uma deterioração significativa da sensibilidade para os analitos investigados. Entretanto, após a introdução do primeiro, verdadeiramente simultâneo, espectrômetro para GF AAS com atomizador aquecido transversalmente, plataforma integrada, um policromador Echelle de alta resolução, e um, especialmente desenvolvido, detector de matriz de fotodiodo, tornou-se possível a determinação simultânea de até seis elementos. Desta maneira, as determinações multielementares por GF AAS levaram a um aumento significativo na produtividade pois, como o processamento é baixo, a determinação de vários elementos representou um ganho genuíno.²⁸

Por outro lado, a AAS, se comparada à ICP OES, apresenta a desvantagem que o intervalo dinâmico é menor, e isto pode ser de considerável importância para determinações multielementares, se os elementos estão presentes em concentrações diferentes.²⁸

Nos últimos anos, as investigações estão direcionadas ao uso de uma fonte contínua, um policromador Echelle e um detector de estado sólido, como uma configuração alternativa de espectrômetro de AAS multielementar. Esta configuração, além de permitir, em princípio, a determinação de todos os elementos mensuráveis por AAS apresenta duas vantagens. Primeiro, permite que o sinal de fundo seja medido, simultaneamente, em um número de pontos diretamente vizinhos à linha analítica, resultando em um sistema de correção de sinal de fundo muito flexível. Além disso, é possível medir a absorção nos flancos do perfil de absorção e, não somente, na linha de absorção máxima. Isto possibilita que um dos maiores problemas da AAS seja evitado, ou seja, o intervalo dinâmico estreito. Assim, dependendo da concentração do analito, é possível pré-selecionar a sensibilidade medindo no máximo da linha analítica, ou a distâncias maiores ou menores dela.²⁸ Entretanto, atualmente ainda não existem

espectrômetros de AAS com fonte contínua disponíveis comercialmente mas, apenas, protótipos destes.

Embora a análise de amostras sólidas por ICP-AES²⁹⁻³² e ICP-MS³³ seja possível, a ICP-AES, apesar de ser multielementar e rápida, não possui sensibilidade suficiente e, frequentemente, nem seletividade para determinar com exatidão muitos dos elementos presentes no carvão e seus derivados, que são menos abundantes, mas de grande interesse do ponto de vista ambiental. Por outro lado, a ICP-MS é extremamente sensível, com limites de detecção cerca de 2 a 3 ordens de magnitude mais baixos do que os obtidos por ICP-AES.²⁴ Entretanto, a nebulização de suspensões no plasma requer um tamanho de partícula < 10 µm, e uma distribuição de tamanho de partícula extremamente estreita, para que as propriedades de transporte da suspensão sejam similares ao de uma solução. Se estes critérios forem preenchidos então, a calibração com soluções aquosas pode ser usada.³⁴ Além disso, é necessário o uso de nebulizadores especiais, do tipo Babington ou V-groove, que são tolerantes a um alto teor de sólidos dissolvidos.³⁵ Por isso, o acoplamento do forno de grafite a um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma boa alternativa para solucionar 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 difíceis.³⁶ Recentemente, tem aumentado o uso do vaporizador eletrotérmico (ETV) para a introdução de amostras sólidas em ICP-MS.³⁷⁻³⁸

1.4. Amostragem direta de sólidos e suspensões

1.4.1. Amostragem direta de sólidos

A análise direta de amostras sólidas, sem pré-tratamento químico, é uma meta extremamente perseguida com o objetivo de simplificar o procedimento analítico. A aplicação da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para a análise direta de sólidos é tão antiga quanto a própria técnica.³⁹

Várias revisões têm abordado a técnica de amostragem de sólidos sob um ponto de vista geral,⁴⁰⁻⁴² ou fazendo referência a amostras específicas,⁴³⁻⁴⁴ ou comparando diferentes técnicas de espectrometria atômica.⁴⁵ As vantagens de se usar amostragem sólida, em relação à digestão ácida ou fusão, são óbvias, e podem ser resumidas por: 1) pré-tratamento da amostra reduzido, aumentando a velocidade do procedimento analítico; 2) risco de contaminação baixo, um requerimento essencial quando níveis traço de metais devem ser determinados; 3) poucas possibilidades de perdas de analito ou retenção por resíduos insolúveis durante pré-tratamento da amostra; 4) o uso de reagentes corrosivos e perigosos é evitado.³⁹ Amostras sólidas são, provavelmente, melhor analisadas por ET AAS 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. Isto possibilita a decomposição mais completa de partículas sólidas de diferentes tamanhos e volatilidades. A integração do sinal analítico, rotina em ET AAS, minimiza ou evita dificuldades com partículas maiores.⁴⁶

A amostragem direta de sólidos requer o uso de atomizadores desenvolvidos especificamente para esta técnica. Estes dispositivos incluem fornos na forma de tubos, plataformas, copos e sondas.³⁹ Esta técnica foi utilizada por vários autores para a análise de carvão por ET AAS.⁴⁷⁻⁵²

Pesquisadores têm relatado os seguintes problemas com a análise direta de sólidos: 1) fundo alto; 2) dificuldade com calibração; 3) problemas com

micro-pesagem e introdução da amostra; 4) necessidade de ajuste de matriz; 5) os modificadores químicos são menos efetivos pois não interagem com o analito ocluído dentro das partículas da amostra; 6) dependência do tamanho da partícula; 7) acúmulo de material carbonáceo residual no tubo de grafite; 8) dificuldade de determinar elementos menos voláteis; 9) forma do pico dependente da amostra; 10) erros de amostragem relacionados a não homogeneidade; 11) precisão pobre.⁵³

A inserção de amostras sólidas no atomizador eletrotérmico pode ser feita através da introdução direta da amostra sólida, ou de uma suspensão da amostra sólida finamente dividida em um líquido diluente apropriado.³⁹

1.4.2. Amostragem de suspensões

Stephen *et al.*⁵⁴ 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 amostradores automáticos, pipetas e atomizadores.⁵⁵ A maior vantagem é a possibilidade de calibração utilizando soluções analíticas aquosas.⁵⁶

Para assegurar que uma alíquota representativa seja injetada no forno, a suspensão deve ser estabilizada ou misturada imediatamente, antes da análise.⁵⁵ A suspensão pode ser estabilizada com o uso de agentes estabilizantes tais como Viscalex,^{54,57,58} glicerol^{53,59} e emulsificantes não iônicos.⁶⁰

Majidi e Holcombe⁶¹ salientaram que o intervalo de tempo entre a mistura completa da suspensão e a remoção de uma alíquota para análise pode ser aumentado em um meio altamente viscoso com densidade similar ao das partículas. Entretanto, a alta viscosidade do meio pode levar a problemas na reprodutibilidade da pipetagem pelo amostrador automático, devido à aderência de material na parte externa do capilar do amostrador ou incompleta liberação da amostra.⁵⁵ A adição de agentes umectantes e anti-espumantes pode melhorar a dispersão da suspensão. Na preparação de suspensões, Triton X-100 tem sido

utilizado para a dispersão das partículas sólidas que tendem a se deslocar para a superfície do líquido.^{53,62}

O fator mais crítico na técnica de suspensão é, provavelmente, a necessidade de manter a suspensão estável durante o tempo requerido para a introdução da amostra no tubo de grafite. Para a homogeneização da amostra tem sido proposto o uso de agitação, tal como magnética,⁶³⁻⁶⁸ mistura por efeito Vortex,^{62,69} agitação ultra-sônica,^{46,62,70,71} borbulhamento de gás⁷² ou agitação manual.^{56,73-74} A agitação ultra-sônica, quando comparada com a agitação magnética e mistura por efeito Vortex, apresenta uma vantagem quando a suspensão é preparada em meio ácido, pois a ação do ultra-som pode aumentar a extração parcial do analito de interesse para a fase líquida, melhorando a precisão para amostras não homogêneas. A agitação ultra-sônica é mais eficiente do que os outros sistemas de agitação.³⁹ O acoplamento de uma pequena sonda ultra-sônica ao amostrador automático permite o preparo direto da amostra nos copos do amostrador automático.³⁹ Miller-Ihli⁷⁵ propôs um sistema automatizado, combinando a introdução da amostra pelo amostrador automático com agitação ultra-sônica.

A Perkin-Elmer comercializa a sonda USS-100 "Ultrasonic Slurry Sampler". O sistema USS-100 utiliza uma unidade ultra-sônica equipada com uma sonda móvel de titânio. Esta unidade possibilita a programação da potência e do tempo de agitação da sonda, com a finalidade de se obter as condições ótimas de operação. Esta sonda é montada acima do carrossel do amostrador automático, alinhada com o braço do amostrador e seus movimentos, ascendente e descendente, são executados através de um controle pneumático. O seu funcionamento pode ser descrito da seguinte maneira: quando a sonda está ligada, antes da pipetagem, esta fica com sua haste de titânio mergulhada no recipiente de limpeza do amostrador, juntamente com o braço deste. Alguns segundos antes da pipetagem, a sonda abaixa até o copo do amostrador, agita a amostra e, no momento em que sobe, o braço do amostrador desce, pipeta a amostra e a injeta no forno. Uma vantagem prática de se utilizar a sonda ultra-sônica, consiste no fato de se poder encher o copo do amostrador automático uma

vez, e depois, várias replicatas da mesma amostra podem ser pipetadas e injetadas no fomo, já que poucos microlitros são pipetados de cada vez. A mistura por agitação ultra-sônica impede a sedimentação das partículas da amostra sólida e, além disso, a ação ultra-sônica desagrega, fisicamente, os materiais sólidos, tornando-os mais floculentos e mantendo-os em suspensão durante um tempo maior.

O tamanho de partícula do material sólido utilizado para preparar uma suspensão pode influenciar a estabilização, deposição e eficiência de atomização da suspensão, o que por sua vez influencia a precisão e a exatidão. É óbvio que partículas menores facilitam a preparação da suspensão da amostra e melhoram a recuperação quantitativa do analito. Erros associados a partículas maiores (diâmetro > 100 μm) surgem da dificuldade de manter uma distribuição homogênea das partículas maiores em suspensão e da diminuição da eficiência de pipetagem. A moagem da amostra original é usualmente requerida para se minimizar os erros. O intervalo de tamanho de partícula ótimo depende da composição da amostra.³⁹

Holcombe e Majidi⁷⁶ caracterizaram os erros associados à amostragem de suspensão. Erros podem surgir das incertezas no volume de amostra, no número de partículas presentes no volume de amostra e na variação de massa das partículas individuais. Eles concluíram que estes erros podem ser minimizados trabalhando-se com partículas pequenas, suspensões concentradas e distribuição estreita de tamanho de partícula.

A amostragem de suspensão permite o uso de modificadores químicos. A interação entre o modificador químico e as partículas da amostra sólida é facilitada em relação à amostragem direta de sólidos e prejudicada em relação à amostragem de líquidos. A maior parte dos trabalhos sobre modificação química para amostragem de suspensão tem sido feita com a finalidade de estabilizar elementos altamente voláteis.³⁹

Como o carvão é uma matriz, notoriamente difícil de se dissolver completamente, a eliminação da etapa de dissolução é altamente desejável pois reduz, grandemente, o tempo gasto no preparo da amostra, permitindo, desta

maneira, uma determinação mais rápida de elementos traço.³³ A análise de amostras de carvão na forma de suspensões por ET AAS foi relatada em diversos trabalhos.^{46,55,57,77,78} Assim, o desenvolvimento de metodologias bem sucedidas para a análise de amostras na forma de suspensões por ET AAS permitem que estes conhecimentos sejam estendidos para a ETV-ICP-MS e, alguns destes estudos, serão relatados posteriormente neste trabalho.

1.5. Instrumentação

1.5.1. Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi desenvolvida a partir do trabalho de Gray, em 1975, mostrando que bons limites de detecção podem ser obtidos e razões isotópicas podem ser determinadas, quando uma solução é introduzida em um plasma de corrente direta (DCP) à pressão atmosférica e os íons formados são extraídos para um espectrômetro de massa. Em DCP, interferências significativas ocorrem, e para elementos com energia de ionização acima de 9 eV, o grau de ionização é baixo. O plasma indutivamente acoplado (ICP), constituiu-se em uma grande melhoria, pois é capaz de produzir altos campos de íons de carga +1 mesmo para elementos não-metálicos, que possuem uma energia de ionização alta.⁷⁹ Por isso, o ICP estabeleceu-se como uma fonte dominante para a análise elementar em um período de tempo relativamente curto.⁸⁰ 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 isotópico.⁸¹ O trabalho pioneiro em ICP-MS foi conduzido em laboratórios de três países: o laboratório Ames da Universidade do Estado de Iowa (USA), nos laboratórios da Sciex no Canadá e em laboratórios da Inglaterra (Universidade de Surrey, "British Geological Survey" e Instrumentos VG).⁸⁰

O rápido desenvolvimento da ICP-MS é o resultado de três capacidades únicas de medida para a análise elementar. Primeiro, a técnica oferece baixos limites de detecção. Os limites de detecção para a análise direta de soluções de amostras estão no intervalo de 1 a 100 pg/mL para a maioria dos elementos. Na maioria dos casos, estes limites de detecção são 100 a 1000 vezes superiores àqueles que podem ser obtidos por ICP-AES e por espectrometria de fluorescência atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AFS).⁸⁰ Segundo, os espectros de massa dos elementos são muito simples e únicos. O padrão espectral da abundância natural dos isótopos fornece uma evidência rápida e essencialmente imutável para a identificação qualitativa de um elemento. Isto tem facilitado o desenvolvimento da ICP-MS como uma técnica poderosa para uma análise elementar quantitativa, semi-quantitativa e qualitativa automática. Além disso, uma habilidade inerente à técnica é a possibilidade de se obter razões isotópicas dos elementos, permitindo, desta maneira, a utilização rotineira de dados de razão isotópica e da técnica de diluição isotópica para solucionar e estudar problemas analíticos.⁸⁰ Assim, a possibilidade de aplicar protocolos de diluição isotópica, determinação de razões isotópicas rápidas, e a 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 metais no ambiente, entre outras importantes aplicações.⁸¹

A Figura 2 é um diagrama esquemático dos principais componentes de um espectrômetro de massa quadrupolar com fonte de plasma indutivamente acoplado. A configuração básica do instrumento consiste de três componentes: (1) um ICP de argônio convencional operando a temperaturas de 6000 a 9000 K, (2) um espectrômetro de massa de quadrupolo convencional, e (3) a interface. A temperaturas, de 6000 a 9000 K, os efeitos de interferências químicas causadas por dissociação incompleta das espécies são insignificantes e, essencialmente, todos os átomos são ionizados em grande extensão.⁸¹

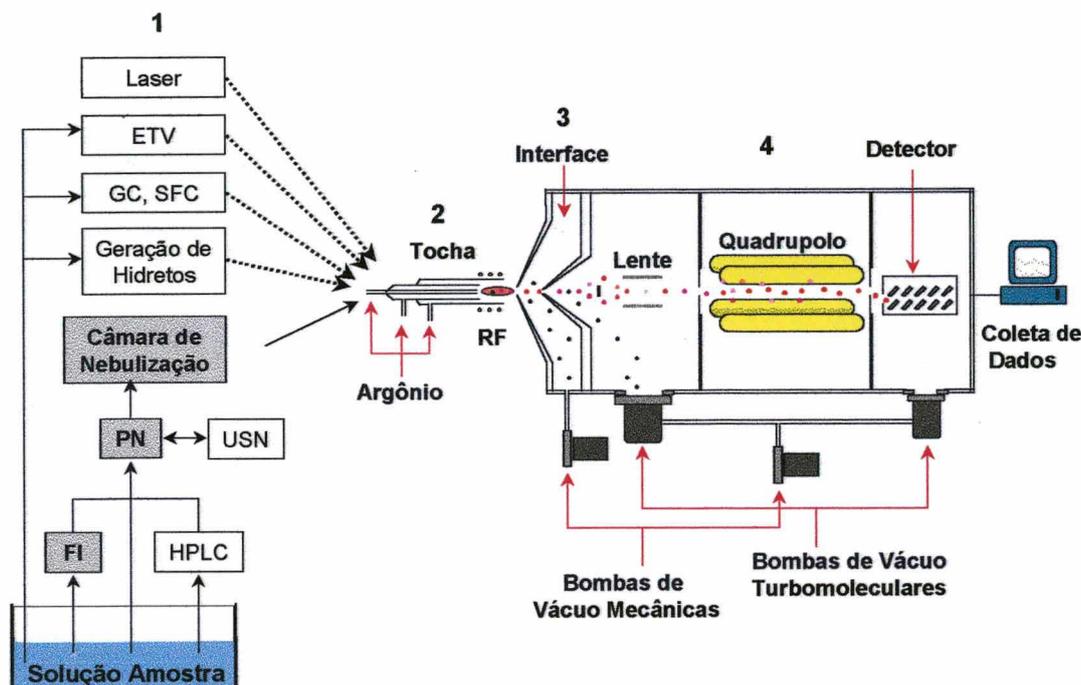


Figura 2. Esquema de um instrumento de ICP-MS, mostrando: 1- os sistemas mais utilizados para a introdução da amostra no plasma, 2- ICP de argônio convencional, 3- interface, 4- espectrômetro de massa de quadrupolo. As linhas pontilhadas representam a amostra introduzida na forma de vapor e a linha cheia na forma de aerossol. Adaptada de Jarvis *et al.*, 1992³⁴ e Dressler, 1999.⁸⁵ Baseado no Elan 6000 da Perkin-Elmer.

Na análise convencional de soluções, a amostra é introduzida na região central do plasma à pressão atmosférica, onde a amostra é sequencialmente dissociada em átomos, e elementos com o primeiro potencial de ionização de < 10 a 12 eV são excitados e eficientemente ionizados. A tocha está horizontalmente posicionada a aproximadamente 1 cm do orifício de amostragem da interface.

A maior inovação no projeto dos espectrômetros de massa com fonte de ICP é a interface entre o espectrômetro de massa e o ICP. Na interface, os íons produzidos no plasma à pressão atmosférica são extraídos e transportados para o quadrupolo. Os projetos atuais minimizam o efeito espaço-carga³⁴ no transporte de íons, que é observado nos primeiros estágios da extração de íons do plasma à alta temperatura, para o vácuo (10^{-5} torr) da região do quadrupolo do

espectrômetro de massa. A interface consiste de uma série de 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, estabelecida pelo vácuo produzido por uma bomba mecânica. O orifício mais externo ($\cong 1$ mm) é aberto para o plasma à pressão atmosférica. 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 segundo cone chamado de "skimmer". Os íons e gás do plasma passam para a região de vácuo mais alto através do "skimmer". Na câmara de alto vácuo, a lente iônica focaliza os íons para o filtro de massa quadrupolar, de acordo com suas razões massa-carga. Após a separação de massas, os íons filtrados atingem o detector multiplicador de elétrons, que gera um sinal para cada íon que se choca contra sua superfície.⁸¹

1.5.2. Interferências em ICP-MS

Desde a primeira publicação sobre ICP-MS por Houk *et al.* (1980, *in*: Kawaguchi *et al.*, 1990⁸²) vários estudos tem sido relatados sobre os fatores que afetam os sinais do analito, bem como, sobre as suas aplicações nas determinações de elementos traço inorgânicos. Os sinais do analito, em ICP-MS, não são influenciados somente pelos parâmetros operacionais do instrumento, mas também pela presença de elementos concomitantes,³⁴ que podem originar potenciais interferências. Uma interferência é algum efeito que faz com que o sinal de um analito seja diferente na solução da amostra e na solução de calibração, para uma mesma concentração.⁸³

As interferências encontradas em ICP-MS podem ser divididas em espectrais e não espectrais. As interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que têm a mesma massa nominal do analito originando, erroneamente, um sinal maior na razão massa/carga (m/z) de interesse, enquanto que as não espectrais causam supressão ou aumento do sinal do analito na presença dos elementos da matriz.⁸⁴

1.5.2.1. Interferências espectrais

As interferências espectrais podem ser classificadas de acordo com sua origem. Primeiro, existem interferências ocasionadas por sobreposição de isótopos de elementos diferentes. Estas são facilmente previstas e bem documentadas, de modo que podem ser minimizadas pela utilização de isótopos alternativos ou por equações elementares. A segunda categoria abrange as interferências causadas por íons poliatômicos formados pelo gás do plasma (Ar), gases atmosféricos (O e N), água (O e H), ácidos usados na dissolução e pela matriz da amostra. Os poliatômicos, assim formados, podem resultar em interferência sobre analitos com a mesma razão m/z nominal.⁸⁴

Interferências causadas somente pelo gás do plasma, gás atmosférico e água estão presentes, independentemente, se uma amostra está sendo analisada ou não.⁸⁴ Embora a origem dos íons poliatômicos não seja totalmente compreendida, as fontes mais prováveis destes íons podem ser primeiro, o plasma. A temperatura no plasma, entretanto, é tão alta que a dissociação incompleta levando à formação de íons MO^+ parece improvável. Porém, alguns experimentos confirmaram a existência de MO^+ em algumas partes do plasma, e cálculos da temperatura do plasma, baseados no equilíbrio de dissociação do óxido do metal ($MO^+ \rightarrow M^+ + O$), indicaram valores de temperaturas suficientes para a dissociação. Para outros íons poliatômicos, como o ArN^+ , foi mostrado que eles não se formam no canal central mas, na parte mais externa do plasma. A segunda fonte de íons poliatômicos pode ser a camada fronteira formada ao redor do cone de amostragem.³⁴ Na verdade, a introdução de um cone de

amostragem relativamente frio dentro do plasma, resulta na formação de uma camada fria onde reações de recombinação podem ter lugar.⁷⁹ Finalmente, íons poliatômicos podem ser formados por reações de recombinação, na região da interface entre o cone de amostragem e o cone "skimmer".⁷⁹ A presença destes íons poliatômicos é significativa para isótopos com valores de razões m/z de até 82.³⁴ Interferências espectrais devido a íons de dupla carga são ocasionalmente observadas, especialmente para elementos tais como Ba e Sr, que possuem potenciais da 2ª energia de ionização relativamente baixos.⁸¹ Também devem ser considerados os íons óxidos, cujas massas nominais podem se sobrepor à massa do analito.

É possível estabelecer um conjunto de condições operacionais de compromisso que produza baixos níveis de íons óxidos e íons de dupla carga. As condições que resultam em níveis mais baixos de óxidos refratários são, em geral, vazão de gás nebulizador baixa, potência de radiofrequência alta e uma distância maior entre a bobina de indução e o amostrador.⁸⁴

As interferências espectrais tornam-se mais imprevisíveis quando os constituintes da matriz da amostra e ácidos usados para dissolução também contribuem para a formação do íon poliatômico.⁸⁴ A extensão de formação do íon poliatômico e, assim, seus problemas efetivos de interferência depende de fatores como a geometria do sistema de extração dos íons do plasma, parâmetros operacionais do plasma, sistema nebulizador e, principalmente, da natureza do ácido e da matriz da amostra.³⁴

Em relação à natureza do ácido, por exemplo, uma das mais sérias interferências observadas em ácido clorídrico a 5% é a do íon $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ sobre $^{51}\text{V}^+$. Este isótopo do V tem uma abundância de 99,76%, enquanto que o segundo isótopo deste elemento, $^{50}\text{V}^+$, tem uma abundância de apenas 0,24% e sofre interferência de $^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$, $^{50}\text{Ti}^+$ e $^{50}\text{Cr}^+$. Assim, a ICP-MS não pode ser realmente utilizada para se determinar vanádio em uma solução de matriz contendo compostos de cloreto, usando-se a nebulização convencional. Além desta interferência, a formação do $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ interfere sobre o As, elemento monoisotópico, na presença de ácido clorídrico. A maneira mais óbvia de evitar

interferências causadas pelos ácidos usados na digestão ou dissolução das amostras é empregar ácidos alternativos.⁸⁴

O uso de ácido nítrico para digestão de amostra biológica e alimentos tem sido muito utilizado, porque o mesmo contém somente as espécies H, O e N que, de qualquer forma, estão presentes no plasma e gases da atmosfera. Para amostras de difícil dissolução, tais como rochas e minerais, onde os ácidos clorídrico, fluorídrico e perclórico são comumente utilizados, o analista deve estar consciente das interferências causadas por eles e tentar compensá-las. Entretanto, mesmo para estas amostras, os processos de dissolução podem, frequentemente, ser modificados de modo a evitar o uso de um ou outro destes ácidos.⁸⁴

1.5.2.2. Interferências não espectrais

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

1.5.2.2.1. Efeitos físicos

A forma mais óbvia de efeito de matriz é a obstrução da abertura de entrada do cones de amostragem e do cone "skimmer", quando são medidas soluções contendo altas concentrações de sais de baixa volatilidade⁸¹ e por depósitos de carbono. 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,⁷⁹ afetando substancialmente o processo de amostragem. Assim, é usual³⁴ limitar as soluções do analito a um conteúdo total de sólidos dissolvidos $< 2000 \mu\text{g mL}^{-1}$.

1.5.2.2.2. 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. Uma explicação para interferências não espectrais é a supressão de ionização do analito no plasma, pela qual um grande excesso de um elemento da matriz, com baixo potencial da 1ª energia de ionização, resultaria em um grande excesso de elétrons e cargas positivas após a ionização. Por este fato, o equilíbrio seria deslocado na direção de formação de átomos, resultando na supressão de formação de íons do analito.⁸⁴

Entretanto, num plasma de Ar, à pressão atmosférica e à temperatura de 5000 K, a densidade de partículas³⁴ calculada a partir das leis dos gases é de aproximadamente, $1,5 \cdot 10^{18}/\text{cm}^3$. A maioria destas partículas é de Ar, muito embora, a 7500 K, o grau de ionização deste elemento seja apenas 0,1%, por causa do seu elevado potencial de ionização (16 eV). A população de íons Ar^{2+} é negligenciável pois o potencial da 2ª energia de ionização do Ar é muito alto (27 eV). Num plasma seco, ou seja, quando a amostra é introduzida no plasma sob a forma de vapor atômico ou partículas secas, o número de íons Ar^+ é cerca de $1,0 \cdot 10^{14}/\text{cm}^3$, sendo igual ao número de elétrons, tendo-se em vista a negligenciável contribuição do analito e a quase ausência de íons do solvente.³⁴ Desta maneira, a teoria do deslocamento de equilíbrio proposta acima não tem credibilidade, considerando-se que a proporção de íons e elétrons que se formam devido a uma grande quantidade de matriz é pequena, se comparada ao vasto excesso de elétrons e íons já existentes no plasma, pela contribuição do Ar e moléculas de água nebulizadas.⁸⁴ Uma explicação mais coerente é que as características de um plasma de Ar são alteradas quando elementos facilmente ionizáveis estiverem em concentrações apreciáveis.³⁴

A supressão do sinal pode ser ocasionada pelo efeito espaço-carga que ocorre após a extração do feixe iônico a partir do plasma. Devido ao sistema eletrostático da lente, somente os íons positivos são transmitidos para o espectrômetro, de modo que o feixe iônico após o cone "skimmer" rapidamente

adquire uma alta densidade de íons positivos. 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 pois íons positivos da matriz, por exemplo Na^+ , são também encontrados no feixe. Deste modo, estes íons repelem os íons do analito e, porque 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 íons.⁷⁹

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,⁸⁴ principalmente, dos elementos com alto potencial de ionização. 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 a 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. Foi demonstrado que a adição de determinada quantidade de carbono no plasma contribui para o aumento da intensidade do sinal de elementos com alto potencial de ionização (na faixa de 9 a 11 eV) e reduz a formação de alguns íons poliatômicos. Assim sendo, aumento da intensidade do sinal foi observado, principalmente, para As, Hg e Se, devido à presença de glicerol, glicose e metano e para As, I e Se na presença de metanol. Também, algumas espécies poliatômicas são reduzidas 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 poliatômicas.⁸⁵

Processos envolvendo a transferência de elétrons de átomos de elementos com elevado potencial de ionização (As, Hg, I, Se, etc.) para o carbono (C^+), com o conseqüente aumento da eficiência de ionização, foram propostos para explicar o maior aumento de sinal destes íons em relação aos íons de mais baixo potencial de ionização.⁸⁵

1.5.3. Métodos de introdução da amostra

A ICP-MS utiliza uma câmara de nebulização com nebulizador pneumático para a introdução da amostra. 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 da capacidade de 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 da amostra, tal como digestão ou extração, para deixá-las na forma de solução. Amostras com um alto teor de sólidos dissolvidos podem obstruir o nebulizador, tocha, ou os orifícios dos cones amostrador e "skimmer", ou uma combinação de todos estes efeitos.⁸⁶ Deste modo, além da nebulização pneumática convencional empregada para a introdução de amostras líquidas, a ICP-MS pode ser usada em combinação com outros métodos de introdução de amostra, que podem melhorar os limites de detecção e/ou remover ou reduzir interferências. Entre os métodos de introdução da amostra podem ser citados:⁸⁴

- Nebulização ultra-sônica
- Cromatografia
- Dessolvatação
- Vaporização eletrotérmica
- "Ablação" a laser

- Geração de hidreto ou vapor frio
- Injeção em fluxo

Estes métodos estão mencionados na Figura 2. A vaporização eletrotérmica utilizada neste trabalho será descrita a seguir.

1.5.4. A vaporização eletrotérmica

A vaporização eletrotérmica (ETV), como uma técnica de introdução de amostra para a análise por ICP-AES e ICP-MS, tem sido investigada por muitos pesquisadores, desde o primeiro relato de seu uso em 1974, como uma técnica para introdução de amostra em ICP-AES. Desde então, a ETV tem sido utilizada em muitos trabalhos para introdução da amostra, principalmente, acoplada à ICP-AES.⁸⁷⁻⁹⁴

A ICP-MS proporcionou um acoplamento bem sucedido da ETV com plasmas de argônio pois, embora a ICP-MS com analisador de quadrupolo não seja uma técnica rigorosamente simultânea, é uma técnica sequencial rápida, capaz de varrer o espectro numa escala de tempo de ms, permitindo, desta maneira, a medida exata de sinais transientes. A alta sensibilidade da ICP-MS, que rivaliza com a ET AAS em poder de detecção, também oferece a capacidade de medir razões isotópicas de elementos individuais. Esta combinação de atributos solidificou o desenvolvimento de uma nova técnica, que pode estender, significativamente, o alcance da Química Analítica, especialmente para a determinação de elementos traço em micro-amostras⁹⁵.

Logo após a introdução da ICP-MS, Gray e Date⁹⁶ sugeriram que a ETV poderia eliminar a água do vapor da amostra e, assim, diminuir as interferências devidas à grande população de hidrogênio e oxigênio no plasma que se origina da água, usada como solvente.

A vaporização eletrotérmica é uma das técnicas mais comuns para converter microquantidades de amostras líquidas em aerossóis secos e introduzi-los no ICP. Isto envolve a produção direta de um aerossol seco a partir de um

microvolume de solução depositado sobre um filamento de metal ou dentro de um tubo de grafite, similares aos utilizados pela técnica bem desenvolvida de ET AAS. Atomizadores eletrotérmicos comerciais fabricados para AAS têm sido modificados e acoplados ao ICP-MS,⁸⁷ como vaporizadores eletrotérmicos.

O potencial analítico desta técnica foi demonstrado por Park *et al.*⁹⁷ na determinação de As, Cu, Mn, Pb, Rb, V, Zn e Ag em materiais de referência "orchard leaves" e "oyster tissue", utilizando filamento de Re com capacidade para 5 µL de amostra. A comparação da ETV⁹⁸ com a técnica de inserção direta da amostra no plasma, via nebulização pneumática, mostrou que a primeira é mais versátil e adequada para a análise de amostras com alta concentração de sais (> 1%). Shibata *et al.*⁹⁹ na determinação de elementos das terras raras, utilizando um forno de tungstênio, investigaram o uso de uma mistura de hidrogênio e argônio como gases carreadores. Foi observado que o sinal transiente era dependente das vazões de argônio e hidrogênio e da temperatura do forno de tungstênio e que o efeito de memória, devido à incompleta remoção do analito do forno, podia ser reduzido com o aumento da temperatura. As principais desvantagens dos fornos metálicos são a volatilização do metal constituinte dos mesmos, que pode ocasionar efeito espaço-carga, o limitado volume de amostra que podem conter e a desconhecida eficiência dos modificadores químicos.

Apesar das vantagens que os fornos de metal podem oferecer, o tubo de grafite é o mais utilizado. A porosidade do grafite pode ser superada usando-se grafite piroliticamente recoberto ou totalmente pirolítico, grafite recoberto com carbeto de metal, uma fina folha de metal (tungstênio, rênio, tântalo) ou um material cerâmico, piroliticamente recoberto com grafite. Entretanto, o desempenho das coberturas depende dos analitos sob investigação e das condições de operação utilizadas. A formação de carbeto, a partir do grafite, pode ser evitada pela adição de um gás reativo ao fluxo de gás carreador. Na determinação de U e Pu a nível de picograma, por ETV, Hall *et al.* (1990, *in*: Jarvis *et al.*, 1992³⁴) adicionaram 1% de trifluorometano (Freon 23) ao gás carreador Ar para evitar a reação destes elementos com o grafite do forno a altas temperaturas (2600°C), levando à formação de carbetos que produzem efeitos de memória

severos e sensibilidade analítica pobre. Na presença de Freon, os elementos reagem com os radicais flúor liberados formando fluoretos voláteis, em vez de carbetos, melhorando a eficiência de transporte, reduzindo efeitos de memória e aumentando a sensibilidade.

De acordo com Ediger *et al.*¹⁰⁰ a maior parte dos instrumentos de ETV, comercialmente disponíveis, consistem primariamente de fornos de grafite do tipo Massmann modificado. Poucos microlitros de amostra são depositados no tubo de grafite através do orifício de introdução da amostra. Após a amostra ser colocada no tubo, as etapas de secagem, pirólise, e vaporização são realizadas através do aquecimento resistivo do tubo de grafite condutivo. O material da amostra é vaporizado em um fluxo de gás Ar, que passa através da célula durante o ciclo de aquecimento.

O sistema comercial atualmente disponível pela Perkin Elmer Corporation (HGA 600 MS), um módulo de forno de grafite modificado, utilizado neste trabalho, como vaporizador, está apresentado na Figura 3.

Os instrumentos modernos de ETV apresentam diferentes esquemas de fluxo de gás através do forno, durante os estágios de pré-tratamento (secagem e pirólise) e de vaporização. Durante as etapas de secagem e pirólise do programa de aquecimento, fluxos internos de Ar entram pelas duas extremidades do tubo, em sentidos opostos, e empurram para o exaustor os vapores produzidos através do orifício de dosagem. Estes fluxos de Ar são importantes para purgar, para fora, os componentes voláteis da amostra, gerados nas etapas de pré-tratamento, evitando a sua introdução no plasma durante a vaporização [Figura 3 (A)]. O orifício de dosagem da amostra é automaticamente fechado por uma ponteira de grafite alguns segundos antes da vaporização. No momento da vaporização os fluxos de gás são alterados [Figura 3 (B)]. O gás do canal central do ICP (gás carreador ou nebulizador) entra por uma extremidade do tubo, junta-se ao fluxo de gás interno do tubo, atravessa o tubo, e sai através da outra extremidade indo para o canal central do plasma. A parte externa do forno de grafite é continuamente envolvida por um fluxo externo de Ar para maximizar a vida do tubo.

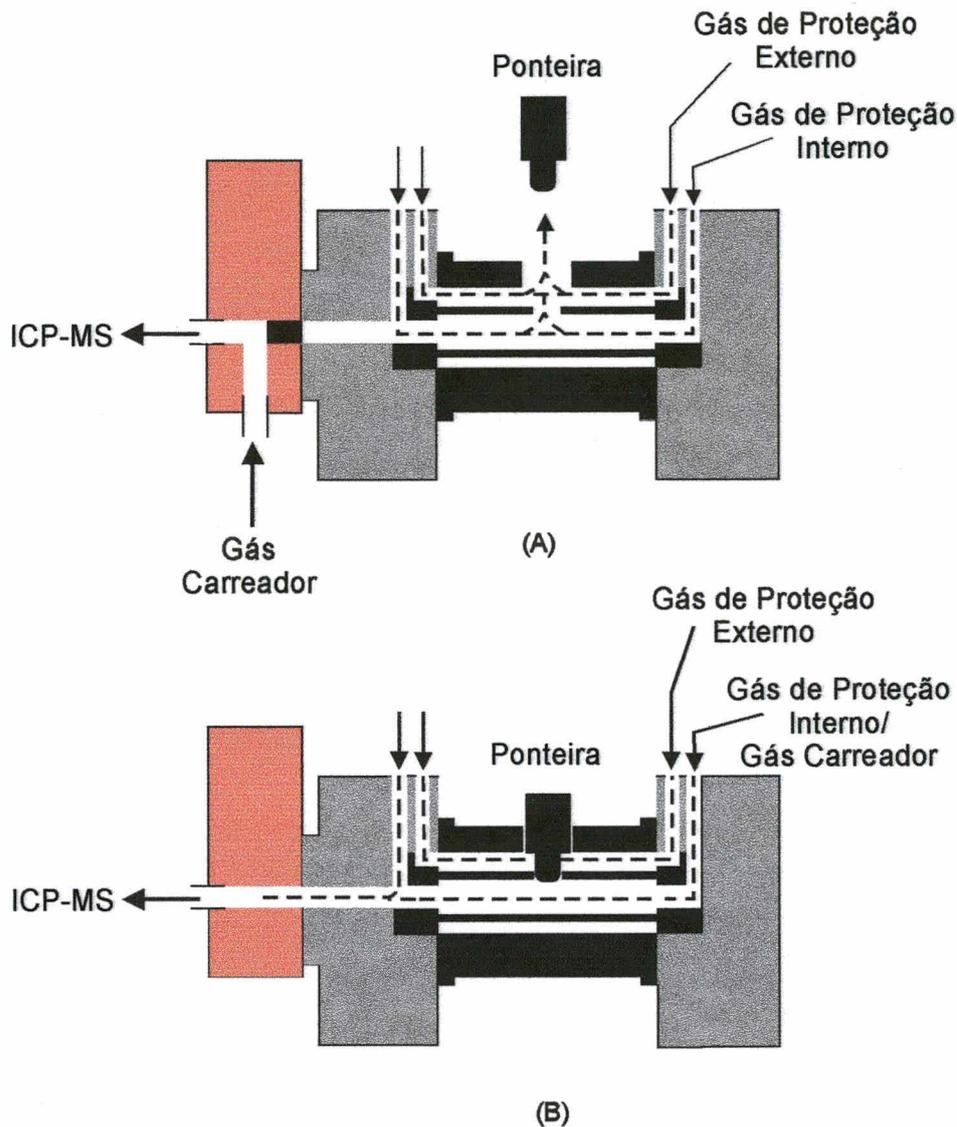


Figura 3. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (A) etapas de pré-tratamento e (B) etapa da vaporização. Adaptada de Perkin-Elmer, HGA-600MS, 1992.¹⁰¹

Após ter sido estabelecido este fluxo unidirecional, a temperatura do tubo de grafite é elevada, rapidamente, vaporizando os analitos e os componentes residuais da amostra. Os analitos vaporizados, ou recondensam no fluxo de gás que se movimenta rapidamente, ou permanecem na fase de vapor. Os particulados e vapores são, então, transportados pelo fluxo de gás carreador para o ICP, onde são ionizados.

Os parâmetros chave de operação do vaporizador incluem a vazão do gás carreador, a vazão do gás interno, as temperaturas do forno, as velocidades de aquecimento e a duração das etapas de secagem, pirólise e vaporização. A otimização das condições de operação do forno é uma providência muito importante no desenvolvimento dos métodos analíticos por ETV-ICP-MS. Na secagem o solvente deve ser aquecido lentamente para evitar salpicos causados pela ebulição, que levaria a uma pulverização da amostra dentro do forno, resultando numa vaporização irreprodutível. A matriz ou componentes orgânicos da amostra devem ser removidos durante a pirólise realizada na mais alta temperatura possível, sem perda do analito. Na vaporização deve ser escolhida a mais baixa temperatura possível, resultante de um compromisso entre a resposta rápida e o sinal máximo do analito, para se economizar a vida do tubo. Uma etapa de limpeza do tubo deve ser incluída no programa, para remover os resíduos da matriz da amostra.³⁴

1.5.4.1. Vantagens e desvantagens da ETV

A ETV, como uma técnica para introdução da amostra no plasma, oferece algumas vantagens sobre os métodos convencionais que utilizam a nebulização de soluções. A principal vantagem é uma melhora na eficiência de transporte quando se compara com a eficiência da nebulização de soluções, em geral, < 2% para esta, enquanto que com o uso da ETV a eficiência varia de 20 a 80%. Eficiências de transporte maiores possibilitam uma melhor detectabilidade, porque uma maior porção da amostra alcança o plasma. A natureza gasosa da amostra, que é introduzida no plasma, também contribui para o aumento da sensibilidade da técnica, porque o plasma não precisa dessolvatar ou vaporizar a amostra, assim economizando sua energia para aumentar a eficiência de ionização.¹⁰²

Uma vantagem adicional vem da possibilidade do vaporizador eletrotérmico ser programado, pois isso permite a separação da maioria dos constituintes da matriz, utilizando um programa específico de temperatura e

tempo, antes do transporte do analito para o ICP.¹⁰³ Isto é benéfico para ICP-MS, pois algumas espécies potencialmente interferentes são removidas antes da vaporização do analito e sua introdução no plasma. A remoção destas espécies permite a determinação de elementos que, por nebulização, são difíceis de serem quantificados, devido a interferências por espécies presentes na solução.¹⁰⁰ O trabalho desenvolvido por Carey *et al.*⁸⁶ mostrou a eficiência na minimização de interferências poliatômicas encontradas nas razões m/z 56 e 75. Estas interferências surgem da combinação de elementos da matriz com o Ar do plasma. A interferência encontrada na razão $m/z=56$ é devido à formação do íon poliatômico ArO^+ e interfere sobre o isótopo ^{56}Fe e a interferência encontrada na razão $m/z=75$ é devida ao $ArCl^+$ que afeta o ^{75}As . Através deste estudo, os autores verificaram que é possível volatilizar o cloro e o oxigênio presentes na matriz antes de vaporizar o Fe e o As, programando a temperatura do forno; utilizando uma temperatura de pirólise de 1200 °C. Este recurso, efetivamente, remove a interferência e, também, melhora a detectabilidade em comparação com outros métodos de introdução da amostra. Por outro lado, em combinação com reagentes adequados para proporcionar reações físico-químicas que efetuam a separação do analito dos constituintes da matriz, o ETV funciona como um reator termoquímico dinâmico, embora altamente não uniforme.¹⁰⁴ Em resumo, o acoplamento da ETV com a ICP-MS melhora a eficiência do transporte da amostra, permite o uso de pequena quantidade de amostra, fornece limites de detecção de 10 a 100 vezes melhores aos obtidos por nebulização pneumática, possibilita a análise de amostras líquidas complexas (amostras orgânicas, amostras com alto teor de sólidos, materiais tóxicos e radioativos), suspensões, sólidos e permite, em alguns casos, estudos de especiação.¹⁰⁵

Entre as desvantagens 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 ciclo¹⁰⁶, limitado a 4-6 isótopos. Uma segunda dificuldade comum com a ETV é a reprodutibilidade mais pobre (tipicamente, um desvio padrão relativo, RSD, ao redor de 5 a 15%).¹⁰²

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.¹⁰⁶

1.5.4.2. Eficiência de transporte do analito

A partir dos primeiros estudos sobre a ETV, ficou claro que o transporte do aerossol para o ICP não era completo e que uma fração significativa do analito vaporizado permanecia dentro da célula do ETV ou no tubo de transferência, e não alcançava o plasma.¹⁰⁷ A eficiência de transporte pode ser definida como a quantidade de um certo componente da amostra que entra na fonte analítica em relação à quantidade depositada no suporte de amostra do ETV, desde que tenha ocorrido a vaporização completa do componente relevante da amostra, a partir da superfície de deposição.¹⁰⁸ Foi observado que as intensidades dos sinais obtidos aumentavam quando nanogramas do analito eram covaporizados com microgramas de um sal adicionado, como o NaCl.¹⁰⁷ Um segundo efeito que foi observado e relatado na literatura, tanto para a ETV que utilizava filamento¹⁰⁹ quanto tubo de grafite,¹⁰⁰ foi a não linearidade das curvas de calibração quando o analito era vaporizado sozinho. Isto evidenciou que a espécie covaporizada funcionava como carreador para o analito. Após a adição de um sal, curvas de calibração lineares eram obtidas com um aumento de sinal variando de 20% até um fator de 10, dependendo do analito e das condições experimentais. A partir destes resultados, concluiu-se que o transporte incompleto do analito era independente do desenho do vaporizador eletrotérmico, mas sim um efeito próprio de todos os sistemas de ETV. A perda do analito no transporte pode ser definida como “a fração vaporizada do analito dentro do suporte de amostragem do ETV que não alcança o ICP para excitação ou ionização”.¹⁰⁰

Kántor¹¹⁰ descreveu em 1988, a base física da perda do analito durante o transporte na ETV. De acordo com Kántor, a baixas concentrações de vapor,

“clusters” são formados a partir de colisões entre as espécies na fase de vapor, servindo como núcleos de condensação. Estes núcleos crescem até que condensam em partículas e este processo é chamado de auto-nucleação. Estas partículas são responsáveis pelo transporte do vapor do analito e as perdas do analito variam conforme a presença de material no forno, porque este material é responsável pela formação dos “clusters”. Assim, a mais razoável interpretação para a obtenção de curvas não-lineares é que quanto menor a massa vaporizada, menos eficiente é o transporte. Se uma massa pequena é vaporizada, a auto-nucleação ocorre mais lentamente e o analito na fase de vapor condensa nas partes mais frias do vaporizador, antes de ser transportado para o plasma. Quando quantidades maiores de massa são vaporizadas, os componentes presentes condensam rapidamente em partículas auto-sustentáveis e são, assim, menos propensas a se condensarem sobre as superfícies do vaporizador.

A presença de uma substância estranha, tal como um componente da matriz, também serve para proporcionar nucleação e sítios de condensação (nucleação heterogênea) para átomos ou moléculas do analito e, deste modo, substâncias estranhas melhoram a eficiência de transporte do analito, servindo como carreador para o analito. A presença de concentrações suficientes do analito, ou de vapor de um componente da matriz, contribui para a produção de um número adequado de partículas transportáveis, capazes de carregar todo o analito, ou a sua maior parte, para o plasma. Kántor concluiu que a eficiência de formação de aerossóis secos é um dos principais fatores que contribuem para determinar a eficiência de transporte do analito, desde a superfície de vaporização até o plasma.¹¹⁰ Por isso, o uso de carreadores físicos tem sido sugerido em ETV-ICP-MS, incluindo-se, entre eles, NaCl, Pd e água do mar diluída livre de metais. Estes carreadores, além de linearizarem as curvas de calibração, também normalizam o transporte do analito do vaporizador para o plasma.¹⁰⁷

Sparks *et al.*¹¹¹ na investigação da distribuição de tamanho de partícula da amostra transportada do vaporizador para o plasma, utilizaram técnicas de espalhamento a laser para contar as partículas e concluíram que, a maioria das partículas produzidas estavam no intervalo de 0,1-0,2 μm e que, o número destas

aumentou em 35% quando NaCl foi usado como carreador. Em outro estudo, Sparks *et al.*¹¹² usaram NaCl como carreador e Ag como analito, verificando que 10% do NaCl ficava retido na linha de transporte, quando uma quantidade ótima de 0,1 µg era introduzida no forno, e que a quantidade retida aumentava em função do aumento da quantidade de NaCl. Foi observado que a quantidade de Ag retida comparava-se à quantidade de carreador, sugerindo que a Ag era, de fato, transportada pelo carreador.

Kántor,¹⁰⁸ recentemente, relatou a eficiência da ETV com forno de grafite, dissolvendo o material da amostra depositado no tubo de transporte. Neste estudo, ele verificou que a eficiência de transporte ficou entre 67 e 76% para elementos de média volatilidade (Cu, Mg, Mn) e entre 32 e 38% para elementos voláteis como Cd e Zn.

Buchkamp e Hermann¹¹³, usando um sistema de ETV modificado (com coleta eletrostática do aerossol vaporizado), mostraram que a eficiência de transporte para o Pb em solução de ácido nítrico aumentou de aproximadamente 10%, para uma massa de 1 ng de Pb, e 20% para uma massa de 20 ng.

Majidi e Miller-Ihli¹¹⁴ investigaram o papel do substrato de grafite sobre os sinais analíticos obtidos em ETV-ICP-MS. Observaram que os tubos de grafite mais usados liberam mais material carbonáceo do que os novos, e que este processo tem um impacto negativo sobre os resultados. Uma velocidade de introdução de material de grafite mais alta, pode afetar os limites de detecção e as curvas de calibração de diferentes elementos, por causa do efeito espaço-carga, das interferências isobáricas e mudanças na termodinâmica do plasma, levando a uma diminuição da eficiência de ionização. Neste trabalho, também foi relatado o uso de substratos de grafite novos, previamente submetidos a uma queima com oxigênio à temperatura de 750 °C, durante 40 segundos. Os autores observaram que o uso destes substratos traz, como consequência, que o ambiente do plasma seja controlado pela velocidade de introdução de material proveniente das espécies do substrato e, desta forma, as condições do plasma não são controladas pelo analito, proporcionando curvas de calibração mais robustas. Em um estudo anterior, Fonseca *et al.*¹¹⁵ haviam mostrado que essa queima com

oxigênio combinada com Pd proporcionava um transporte do analito mais eficiente, sendo o aumento no sinal do analito atribuído às partículas de carbono, que se comportavam como carreadores do analito. Pela comparação dos sinais de C e Mn, foi observado que a queima com oxigênio, na presença de 1 µg de Pd, deslocava o aparecimento do sinal do carbono (C^+) para tempos menores, coincidindo com o sinal do analito. Apesar de que diferentes mecanismos, pudessem ser postulados para o aumento do transporte, relacionado à interação entre o analito e o carbono, o mais provável, na opinião dos autores, é que o carbono liberado mais cedo agiria como um carreador, resultando em um aumento na eficiência de transporte do analito e na intensidade do seu sinal. Assim, para o carbono agir como um carreador seria necessário que este estivesse presente como partículas, de modo que o analito poderia condensar ou ser adsorvido sobre a superfície do aerossol do carbono, sendo, desta maneira, mais eficientemente transportado para o plasma. Em um esforço para discernir que mecanismo contribuiria para o aparecimento do sinal do carbono, mais cedo, um branco ácido foi vaporizado na presença de Pd e oxigênio, sendo os sinais do ^{13}C , CO^+ e C_2^+ , monitorados. A dissociação de aglomerados de carbono ou partículas no plasma produziria um sinal para o C_2^+ , sendo, portanto, a $m/z=24$ monitorada como um possível indicador para partículas de carbono provenientes do forno de grafite. Foi observado um aumento do sinal do C_2^+ , durante o mesmo intervalo de tempo, e o fato de que o tempo de aparecimento do sinal para o C_2^+ precedia o do ^{13}C , dá suporte à teoria da partícula. Além disso, a visível evidência de um acúmulo de partículas na linha de transporte e um aumento do número de partículas de 0,1-0,3 µm, torna esta sugestão de mecanismo bastante viável.

Grégoire e Sturgeon¹⁰⁷ relataram em seus estudos sobre a eficiência de transporte para Mo, In, Tl e Bi que, quando o analito foi vaporizado em um tubo de grafite novo, sem carreador, a eficiência de transporte do analito foi de aproximadamente 10%. Cerca de 70% da quantidade total de analito vaporizado ficou depositada na válvula do vaporizador, 19% na linha de transporte e 1% nos componentes da tocha. Entretanto, na prática, o uso de carreadores e a co-vaporização da matriz e o analito, assegura uma eficiência de transporte para o

plasma de, aproximadamente, 25%. Deste modo, estas perdas não limitam a aplicabilidade da técnica para a análise quantitativa. A seleção cuidadosa das condições experimentais, como o uso de carreadores e modificadores, pode normalizar o transporte do analito para amostras e soluções de calibração, tomando possível determinações exatas com calibração externa.

1.5.4.3. Modificadores e carreadores

Um benefício adicional proporcionado pela separação dos processos de amostragem e ionização em ETV-ICP-MS é a possibilidade de modificação química da amostra¹¹⁶. A modificação química se refere a uma alteração deliberada das propriedades térmicas do analito, componentes da matriz ou da superfície de vaporização, pela adição de uma substância estranha. Em geral, o modificador químico torna o analito termicamente mais estável, permitindo o uso de temperaturas de pirólise mais altas e, conseqüentemente, separando previamente os componentes da amostra. No contexto da ETV-ICP-MS, a modificação química também se refere à alteração das propriedades de transporte do vapor do analito.⁹⁵ Modificadores químicos agem como carreadores físicos do analito a partir do tubo de grafite para o plasma, e também servem para alterar as características químicas do analito ou de componentes da matriz. Modificadores químicos podem, deste modo, melhorar a sensibilidade, bem como permitir a análise de matrizes difíceis, tais como água do mar e sólidos.¹¹⁷ A modificação química é geralmente realizada pela adição, em excesso, de uma substância estranha à solução da amostra ou a introdução de um outro gás junto com o Ar. Modificadores em solução são adicionados antes, ou ao mesmo tempo em que as soluções da amostra são introduzidas no tubo de grafite, enquanto que os modificadores na fase gasosa são adicionados durante a etapa de vaporização à alta temperatura.⁹⁵ Os modificadores químicos utilizados em GF AAS foram revisados por Tsalev¹¹⁸ e seu emprego em ETV-ICP-MS está relacionado a sua ampla aplicação em ET AAS. A importância de modificadores químicos para uma aplicação bem sucedida da ETV-ICP-MS tem sido relatada na literatura.^{100,109}

O uso de carreadores físicos em ETV-ICP-MS tem sido investigado com a finalidade de melhorar a eficiência do transporte,^{100,107,109} pois perdas de analito por transporte podem ocorrer em diferentes partes da célula do ETV ou na linha de transporte do ETV para a tocha do plasma,¹⁰⁵ conforme já discutido. De acordo com Ediger e Beres¹⁰⁰ 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. Entre os carreadores físicos utilizados em ETV-ICP-MS podem ser citados materiais tais como NaCl, carbono, Mg(NO₃)₂, Pd(NO₃)₂, PdCl₂ e misturas de sais tal como a água do mar certificada NASS-3 (Open Ocean Sea Water), depois de purificada em relação aos analitos. Grégoire *et al.*¹⁰⁹ relataram que a mistura Mg/Pd pode aumentar a eficiência de transporte de elementos voláteis. Ediger e Beres¹⁰⁰ observaram aumento de sensibilidade para 20 elementos, devido à presença dos modificadores Pd, Mg e NaCl. Hughes *et al.*¹¹⁹ concluíram que um carreador físico multicomponente tal como o material certificado NASS-3 melhorou a eficiência de transporte de 10 analitos de volatilidades diversas. Grégoire *et al.*¹²⁰ utilizaram este carreador na análise direta de materiais sólidos, na forma de suspensões, por ETV-ICP-MS.

Byrne *et al.*,¹²¹ no estudo da interferência do MgCl₂ sobre o Mn, relataram que o uso de ácido ascórbico como um modificador químico reduziu a perda do analito durante a etapa de pirólise, retardando a hidrólise do cloreto de magnésio impedindo, desta maneira, a perda do Mn por covolatilização com o ácido clorídrico liberado. Este trabalho ilustra o uso de um modificador químico para estabilizar componentes da matriz. O papel de modificadores, em ETV-ICP-MS, para a determinação de B, La e U, foi estudado por Wanner *et al.*¹²² utilizando dez substâncias tais como, NH₄F, NH₄Cl, NH₄Br, NaCl, NaF, NH₄HSO₄, (NH₄)₂HPO₄, CHF₃, CCl₂F₂ e HCl, como modificadores. Onze modificadores foram

estudados por Grünke *et al.*¹²³ e aplicados à determinação de Mn, Cu, Zn, Cd e Pb. Foi observado que o maior aumento de sensibilidade para todos elementos estudados foi obtido com IrCl₃ e PdCl₂.

Recentemente, o uso de modificadores permanentes começou a ser aplicado em ETV-ICP-MS.¹²⁴⁻¹²⁵ O termo modificação permanente foi introduzido por Shuttler *et al.*¹²⁶, que aplicaram em uma única injeção manual 50 µg Pd + 50 µg Ir sobre uma plataforma de L'vov de um tubo de grafite com aquecimento transversal, submetendo o tubo a um programa de temperatura e tempo, tornando possível até 300 ciclos de atomização, em um mesmo tubo, sem perda de sinal do analito. Uma revisão sobre o uso de modificadores permanentes baseada em pesquisas recentes dos autores e na literatura disponível, revelando vantagens e desvantagens, foi publicada recentemente por Tsalev *et al.*¹²⁷ Volynsky¹²⁸ fez uma revisão sobre as propriedades modificadoras dos elementos do grupo da platina (Pd, Pt, Rh, Ru e Ir) incluindo dados sobre os seus mecanismos de ação em ET AAS.

O uso de carreadores físicos é essencial, se a calibração externa for usada para a análise quantitativa multielementar de amostras. Entretanto, a grande sensibilidade da ETV-ICP-MS e seu uso para análises multielementares impõe alguns requisitos em relação aos modificadores usados. Assim, os modificadores devem ser de alta pureza, livres de elementos que podem interferir com os analitos de interesse e devem ser adequados para um grande número de analitos.¹⁰⁰

1.5.4.4. Estratégias de calibração em ETV-ICP-MS

As vantagens do uso de soluções aquosas na calibração são óbvias: os materiais para preparar a solução de referência são facilmente disponíveis e baratos, o procedimento de calibração é rápido e fácil de realizar e o erro de amostragem é desprezível. A calibração externa pode ser usada em ETV-ICP-MS quando o sinal de uma mesma massa do analito na amostra e na solução de calibração é o mesmo, isto é, quando não há efeito de matriz.

Uma das maneiras de minimizar efeitos de matriz é monitorar o sinal de um segundo isótopo, o padrão interno que é adicionado em concentração conhecida e igual, a todas as soluções de calibração, amostra e brancos. Este método permite a correção de flutuações do sinal, devido a parâmetros instrumentais, entre as medidas das soluções, além de minimizar variações sistemáticas do sinal em amostras e soluções de calibração devidas a efeitos de matriz. O sinal do analito é dividido pelo sinal do padrão interno e esta razão é usada, subsequentemente, como sinal analítico. Assim sendo, a correção é feita porque o que atinge o analito também atinge o padrão interno, o que compensa os efeitos. Existe a condição, é claro, de que o sinal do padrão interno seja influenciado da mesma maneira que o sinal do analito.⁷⁹ Alguns autores^{37,129-133} investigaram o uso de padrão interno em ETV-ICP-MS para compensar problemas de supressão de sinal devido à matriz. De acordo com Fonseca e Miller-Ihli,¹²⁹ o uso do padrão interno pode compensar alguns problemas originados pelo efeito espaço-carga, mas existe um compromisso na seleção do padrão interno, já que é muito difícil, senão impossível, igualar exatamente todas as propriedades dos diferentes analitos tais como potencial de ionização, razão m/z , volatilidade, etc. Na nebulização convencional de soluções mais de um padrão interno pode ser utilizado para melhorar os resultados, visando cobrir toda a faixa de massa que compreende os analitos. Entretanto, em ETV-ICP-MS, como o número de isótopos que pode ser monitorado em cada queima é limitado, cada massa utilizada para monitorar um padrão interno diminuiria o número de analitos que poderiam ser determinados.

O uso de modificadores e/ou carreadores físicos possibilita, em alguns casos, o uso da calibração externa se, com a adição do carreador, as diferenças de vaporização, transporte e condições do plasma para a amostra e soluções de calibração forem minimizadas. 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.¹²⁹ Grégoire *et*

*al.*¹²⁰ utilizaram água do mar NASS-3 purificada, como carreador físico, na análise direta de materiais sólidos, na forma de suspensões, por ETV-ICP-MS. Para carvão, os resultados obtidos apresentaram boa concordância com os valores certificados, mostrando que a calibração externa pode ser usada para a determinação de Cu, Ni, Pb e Mn. Maia *et al.*¹³⁴ determinaram As, Mn, Pb e Se em suspensões de amostras certificadas de carvão, empregando 3 µg de Pd como modificador/carreador e a calibração externa com padrões aquosos, como técnica de calibração, obtendo resultados com boa concordância com os valores certificados, conforme será relatado detalhadamente adiante.

Além do uso de carreadores físicos, outras alternativas podem ser utilizadas para permitir a quantificação do analito em suspensões com soluções de calibração aquosas. Por exemplo, a queima com a adição de oxigênio ao gás de proteção utilizada em ET AAS, para remover material carbonáceo presente na amostra oferece uma alternativa interessante para ETV-ICP-MS. Fonseca e Miller-Ihli¹³⁵ investigaram o transporte do analito em soluções aquosas e amostras na forma de suspensões, utilizando ETV-ICP-MS, com uma sonda ultra-sônica automatizada, isto é, acoplada diretamente ao amostrador automático do vaporizador eletrotérmico. Na análise de amostra certificada de carvão, foi relatado que resultados exatos foram encontrados na determinação de V, Ni, Mn, Cu e Pb com a adição de 1 µg de Pd, como carreador físico, e um ciclo de queima com oxigênio de 40 s para remover o material carbonáceo presente na matriz da amostra, facilitando a quantificação com o uso de soluções de calibração aquosas. Em outro trabalho, Fonseca *et al.*¹¹⁵ relataram que a queima de oxigênio combinada com o uso de 1 µg de Pd, melhorou a exatidão dos resultados para os elementos Cu, Ni, Mn e Pb em suspensões de carvão. Com este procedimento, foi possível remover a parte orgânica da matriz presente na suspensão da amostra e aumentar a eficiência do transporte, ao fornecer partículas de carbono que servem como um carreador físico, minimizando diferenças de transporte entre a amostra e as soluções de calibração.

A calibração externa, utilizando suspensões de material de referência certificado, é uma alternativa à calibração com soluções aquosas. Entretanto, o

uso destes materiais para calibração é problemático pois a natureza, grau de divisão e homogeneidade do material devem ser idênticas à da amostra desconhecida. Para suspensões de materiais heterogêneos, por exemplo, carvão, os elementos não estão uniformemente distribuídos e as distribuições de tamanhos de partículas e densidades de fases na amostra podem não ser comparáveis aos da suspensão que está sendo analisada.¹¹⁴ Vanhaecke *et al.*¹³⁶ utilizaram a calibração externa com material certificado sólido para determinar Hg em amostras ambientais por ETV-ICP-MS, com introdução direta das amostras sólidas no vaporizador. Este procedimento não é comum, exigindo modificações do sistema de vaporização.

A adição do analito com soluções aquosas é outra técnica que tem sido aplicada para calibração em amostragem de sólidos por ETV-ICP-MS.¹³⁷⁻¹³⁸ Esta técnica de calibração assume características de transporte idênticas entre soluções e suspensões.¹⁰³ De acordo com Majidi e Miller-Ihli¹¹⁴ a calibração por adição do analito pode fornecer resultados analíticos mais exatos, porque resulta em uma matriz igualada para o analito, o que pode compensar variações na condição da superfície do vaporizador, no comportamento do analito e no seu transporte para o plasma. O inconveniente da técnica é que, para cada replicata da amostra, uma curva diferente deve ser preparada, tomando o método bastante demorado para análise de rotina. A adição do analito com uma única solução de calibração, com³⁷ e sem padrão interno,¹³⁰ foi usada 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%.³⁷

Para determinações por ETV-ICP-MS, a diluição isotópica pode também ser usada como uma técnica de calibração, em amostragem de sólidos. O mais importante requisito para a aplicação desta técnica é a disponibilidade de dois isótopos, do mesmo elemento, livres de interferências espectrais. Isto deve ser observado cuidadosamente, já que a cada queima do forno, quantidades relativamente grandes, de carbono são arrastadas para o plasma e assim, interferências espectrais não esperadas e relacionadas ao carbono podem ocorrer.²⁷ A diluição isotópica, quando utilizada para a determinação quantitativa

de concentrações de elementos em uma amostra baseia-se, somente, na razão isotópica das intensidades dos sinais dos dois isótopos envolvidos. Basicamente, a diluição isotópica (ID) consiste em se adicionar uma quantidade conhecida ("spike") de um isótopo enriquecido e estável do elemento que deve ser determinado, à amostra, preferencialmente, antes de qualquer tratamento químico. A medida consiste em se determinar a nova razão isotópica das intensidades dos sinais dos dois isótopos do elemento envolvido, na amostra alterada pela adição do material enriquecido. Deste modo, a partir da razão isotópica alterada obtida e da quantidade de "spike" adicionado, a concentração do elemento na amostra original pode ser calculada.¹³⁹

A concentração do analito é calculada usando a seguinte equação:

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

onde C é a concentração do analito em $\mu\text{g g}^{-1}$, M_s é a massa do isótopo enriquecido adicionado em μg , K é a razão entre as massas atômicas 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 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.¹⁴⁰

Esta técnica de calibração pode ser 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. Por outro lado, a combinação da ID com ICP-MS torna possível minimizar os problemas de calibração que ocorrem em ICP-MS através de: (i) compensação da supressão do sinal de íons por elementos concomitantes, e (ii) compensação para flutuações na sensibilidade que pode ser causada, por exemplo, por depósitos nos cones de amostragem, quando são

analisadas soluções com alto teor de sólidos dissolvidos.¹³⁹ Assim, um isótopo enriquecido do mesmo elemento representa o padrão interno ideal para este elemento, compensando desvios causados por flutuação do instrumento e mudanças na geração e transmissão dos íons. Entretanto, a preparação da amostra é crítica para uma análise bem sucedida por ID-ICP-MS. 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.¹⁴¹

Existem duas principais fontes de erro sistemático na calibração por ID: a preparação da amostra e a análise pelo espectrômetro de massa. Como a ID requer “equilibração” do isótopo enriquecido adicionado e o isótopo natural, a amostra deve ser, preferencialmente, dissolvida. Durante esta etapa o analista deve estar atento para que não ocorram nem perdas do isótopo enriquecido adicionado, ou do(s) isótopos da amostra antes da “equilibração”, nem contaminação. A contaminação no procedimento químico vai, obviamente, resultar em uma determinação incorreta. Nos procedimentos para “equilibração” isotópica, recomenda-se levar o elemento para estados de oxidação mais altos por queima em via úmida. Temperaturas altas são usadas para acelerar as reações assim como, tempos longos de reação para permitir a “equilibração”, em recipientes fechados.¹⁴² A “equilibração” torna-se difícil se a amostra não está totalmente dissolvida e, por isso, para amostras na forma de suspensões utiliza-se a extração parcial do analito para o meio ácido, geralmente, em um banho ultra-som e aquecimento em banho de vapor, facilitando a “equilibração” do isótopo enriquecido adicionado, em solução, com o analito da amostra.

Uma vantagem da ID é que a separação química de um elemento não precisa ser quantitativa, desde que a “equilibração” seja alcançada, já que a razão isotópica define a concentração do elemento e esta não será alterada com a perda do elemento.¹⁴² Existem dois aspectos dominantes para as medidas de razões isotópicas com exatidão: ausência de interferências isobáricas e ausência de efeitos de discriminação/fracionamento de massa instrumental. Interferências isobáricas podem ser devidas a um isótopo de outro elemento com mesma razão

m/z ou a íons poliatômicos que se formam a partir da amostra, ou gases residuais no espectrômetro de massa e íons de dupla carga,¹⁴² conforme já discutido. A interferência isobárica elementar é, usualmente, corrigida por equações matemáticas, porém a interferência devida a íons poliatômicos pode degradar seriamente a exatidão da análise. Assim, como primeiro passo na ID, é importante preparar uma solução da amostra sem adição do isótopo enriquecido e medir a razão isotópica para os dois isótopos escolhidos. Uma diferença significativa entre a razão medida e o valor esperado, baseada nas abundâncias naturais dos dois isótopos, indica uma interferência isobárica pelo menos, sobre um dos isótopos.³⁴

Em relação à discriminação instrumental, a discriminação de massa é o resultado da transmissão diferencial de íons de massas diferentes, a partir do ponto no qual eles entram no cone de amostragem até eles serem detectados pelo multiplicador de elétrons ou outro detector, conforme já descrito. A maior parte dos efeitos de discriminação de massa ocorre na região da interface do espectrômetro de massa, mas alguma discriminação adicional pode ocorrer no filtro de massa quadrupolar.¹⁴³ Por causa da discriminação de massa, causada pelo efeito espaço-carga, um dos isótopos envolvidos, o de maior massa, pode ser mais eficientemente transmitido para o detector do que o isótopo de massa menor. Devido a este efeito, a razão isotópica natural, medida experimentalmente, distancia-se do valor verdadeiro e, dessa forma, a razão medida na mistura da amostra com o isótopo enriquecido deve ser corrigida por um fator, denominado fator de discriminação de massa.¹⁴⁴ Este fator, definido como a relação entre as razões natural e medida, pode ser determinado empregando-se uma solução de um padrão de razão isotópica conhecida para o qual, normalmente, as abundâncias dos isótopos neste padrão são as naturais¹⁴¹ ou, quando este padrão isotópico não está disponível, uma solução padrão do elemento de interesse,¹⁴⁵ desde que as abundâncias naturais dos seus isótopos não sejam variáveis. Nas análises por ID, a razão isotópica corrigida é obtida, multiplicando-se a razão isotópica medida pelo fator de correção.¹⁴⁶ Por isso, é importante que o padrão seja medido nas mesmas condições instrumentais que a amostra contendo o isótopo enriquecido. Taylor *et al.*¹⁴⁷ avaliaram o uso de três expressões

matemáticas para a correção de discriminação de massa: uma função linear, uma função da lei da potência e uma função exponencial. Estes autores observaram que as funções lei da potência e exponencial foram mais adequadas para a correção de discriminação de massa do que a função linear, em medidas de razões isotópicas de U. De acordo com Begley e Sharp,¹⁴³ a discriminação de massa pode ser medida e, assim, corrigida pelo uso de um padrão externo de composição isotópica conhecida, já descrito anteriormente, ou por uma razão fixa e constante dentro da amostra. A correção interna de discriminação de massa fornece um monitoramento quase contínuo de mudanças na discriminação de massa e pode corrigir interferências espectrais causadas por efeitos de matriz. Entretanto, esta é baseada em massa e abundância isotópica que diferem daquelas do (s) isótopos (s) de interesse. Além disso, este tipo de correção requer, geralmente, que o elemento de interesse tenha três ou mais isótopos e que, pelo menos, dois destes isótopos não tenham sofrido alguma forma de fracionamento isotópico na natureza. O padrão isotópico é também empregado para se determinar, quando necessária, a composição do material enriquecido pela ID reversa.^{142,148} Para isto são utilizadas soluções analíticas do padrão isotópico. Desta forma, uma alíquota de solução do padrão isotópico é adicionada à solução do material enriquecido, e para calcular a concentração do elemento no material enriquecido, de acordo com a equação (1), o padrão isotópico passa a ser o "spike", enquanto que o "spike" passa a ser a amostra.

Um importante parâmetro que deve ser otimizado na ID é a razão entre a quantidade do isótopo enriquecido a ser adicionado e a quantidade de analito na amostra. Dependendo desta razão, o erro nas medidas das razões isotópicas é mais, ou menos, extensivamente propagado.¹⁴⁶ Deste modo, a razão isotópica na solução da amostra com o isótopo enriquecido adicionado (R) deve ser ajustada pela adição de uma quantidade adequada do isótopo enriquecido, com a finalidade de aumentar a precisão da técnica.¹⁴⁴ Para a obtenção de resultados exatos é requerido que a razão isotópica alterada seja, significativamente, diferente de ambas as razões dos dois isótopos do elemento, tanto no isótopo enriquecido como a natural.¹⁴¹ Em geral, o valor de R deve ser próximo de 1.

Entretanto, 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 10,¹⁴² para diminuir a imprecisão devida ao ruído. A quantidade de material enriquecido que deve ser adicionado à amostra pode ser calculado pela equação (1), desde que seja conhecida a concentração aproximada do analito na amostra (C), que pode ser estimada através de uma análise prévia da mesma.³⁴

Outra fonte de erro sistemático na ID é o tempo morto do detector.¹⁴⁹⁻¹⁵²

O tempo morto do detector pode gerar desvios nos resultados da razão isotópica, pelo menos, para razões isotópicas que diferem muito da unidade, quando é utilizado como detector um multiplicador de elétrons. 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 tempo 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 real.¹⁵¹

O efeito do tempo morto do detector θ , sobre a taxa de contagem medida pode ser expressa como^{139,149-151}

$$I_{\text{real}} = I_{\text{medido}} / (1 - \theta I_{\text{medido}}) \quad (2)$$

onde I_{medido} é a taxa de contagem medida e I_{real} é a taxa de contagem que seria medida se não houvesse erro de tempo morto.

Para se obter medidas exatas de razão isotópica, o tempo morto do detector deve ser determinado, principalmente, se existe uma grande diferença na abundância dos isótopos medidos e, em intervalos de tempos regulares, pois o tempo de uso do detector tem influência sobre seu tempo morto.¹⁵¹

Nos instrumentos de ICP-MS, como o ELAN 6000, utilizado neste trabalho, o erro mínimo na contagem dos íons é estabelecido pela estatística de Poisson. De acordo com esta estatística de contagem, o desvio padrão, teoricamente obtido, é determinado pelo número de contagens medido,¹⁵² conforme a relação:

$$\text{Desvio padrão (do sinal do íon)} = (N)^{1/2} \quad (3)$$

onde N é o número total de contagens medidas. Assim, as medidas de razão isotópica são, preferencialmente, efetuadas a taxas de contagens altas, para melhorar a precisão dos resultados, mantendo o tempo de aquisição do sinal a um nível aceitável. Se os isótopos têm diferentes abundâncias, isto é, se a razão difere de 1, uma fração maior do tempo total de medida deve ser gasto para a massa menos abundante. Assim, para taxas de contagens altas, a determinação do tempo morto é importante para a correção das razões isotópicas que diferem da unidade.¹⁵¹ Para taxas de contagens altas, ao redor de 10^6 contagens s^{-1} os multiplicadores de elétrons proporcionam erros devido à perda do ganho destes detectores, por causa do tempo morto e da incerteza na correção do tempo morto.¹⁴¹ De acordo com vários autores,^{139,141,143,149} é importante a determinação do tempo morto para diferentes concentrações do analito, para que seja considerada a dependência das razões isotópicas em relação à concentração do analito e à abundância isotópica. Em ICP-MS é prática comum, a determinação do tempo morto pela medida da razão isotópica em função da concentração do analito.^{139,149,151,152} Entretanto, para alguns espectrômetros de massa, ou melhor, sistemas de detecção, o tempo morto não é constante em todo o intervalo de massa, sendo dependente da massa do analito. Assim, para medidas de alta exatidão, é recomendável que o tempo morto seja determinado, utilizando uma razão isotópica de um elemento com massa próxima ao do analito de interesse,¹⁵¹ ou ainda melhor, utilizando a própria razão isotópica de interesse. Por outro lado, a diluição da amostra pode aumentar a confiabilidade das medidas das razões isotópicas. Na ID, quando o fator de correção da discriminação de massas, discutido anteriormente, for muito diferente da unidade, possivelmente, uma ou mais causas de erro podem estar alterando a razão natural, tais como: efeito espaço-carga, descalibração do quadrupolo, tempo morto do detector, distribuição irregular de íons no canal central do plasma, interferência espectral sobre um dos isótopos envolvidos, contaminação e quantidade inadequada de isótopo enriquecido adicionado à amostra.¹⁵³

Para uma aplicação mais correta da ID, durante as etapas de preparação da amostra, um branco deve ser medido, sendo que resultados exatos e precisos são obtidos quando a intensidade do sinal do analito no branco for, no máximo, em torno de 1% do sinal do analito na amostra.¹⁴¹ Quando as intensidades dos sinais dos isótopos envolvidos forem muito baixas, com contagens ao nível do branco e a matriz for complexa, a composição do branco torna-se importante, pois pode ocorrer supressão do 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 do analito na amostra. Deste modo fica, praticamente inadequado, descontar este branco. Ou seja, o erro poderá ser maior se o valor do branco for levado em consideração. Para se adotar este procedimento é necessário a descontaminação rigorosa da vidraria, aparelhagem, etc.¹⁵³

Liao e Jiang¹⁵⁴ determinaram Cd, Hg e Pb em suspensões de cinzas volantes de carvão ("coal fly ash") por ETV-ID-ICP-MS, utilizando a agitação ultrassônica para a homogeneização das suspensões. Neste trabalho, a tioacetamida foi usada como modificador e os resultados obtidos na análise da amostra certificada de cinzas de carvão SRM 1633a foram concordantes com os valores certificados, com exatidão e precisão ao redor de 4% e 6%, respectivamente.

A técnica de ID tem sido aplicada para a determinação de elementos, por amostragem direta de sólidos, em amostras de diferentes naturezas¹⁵⁵ e em em suspensões de amostras biológicas,¹⁵⁶⁻¹⁵⁸ ambientais,¹⁵⁴ solos¹⁵⁹ e sedimentos.¹⁶⁰ No entanto, aparentemente, ainda não foi utilizada na análise de suspensão de amostras de carvão.

2. PROPOSTA DE TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de metodologias para a determinação de metais traço em carvão na forma de suspensão por ETV-ICP-MS.

Duas técnicas diferentes de calibração foram investigadas: a calibração externa com soluções aquosas e a diluição isotópica.

Os metais escolhidos As, Mn, Pb, Se, Cd, Hg e Tl são metais de interesse ambiental, pois são elementos tóxicos, enquadrando-se o Pb, Cd, Tl e Hg entre os metais pesados.

Para a calibração externa foram investigadas diferentes concentrações de suspensões, utilizando somente paládio e uma mistura de paládio e cloreto de sódio como modificador/carreador e, para a diluição isotópica, a influência da variação de diferentes parâmetros tais como, temperaturas de pirólise, modificadores, tamanhos de partículas e vazão do gás interno, nos resultados das determinações dos metais Cd, Hg, Pb e Tl, em comparação com os resultados obtidos nas condições otimizadas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Todas as medidas foram feitas em um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, modelo Elan 6000 da Perkin-Elmer-Sciex. Um vaporizador eletrotérmico (HGA 600 MS da Perkin Elmer), equipado com amostrador automático AS-60 acoplado a uma sonda ultra-sônica USS-100 (Perkin-Elmer), foi empregado para a introdução da amostra no ICP-MS. O gás empregado no sistema foi argônio com grau de pureza de 99,996% (White Martins, Brasil). O interfaceamento do vaporizador eletrotérmico com o ICP-MS foi feito através de um tubo de politetrafluoroetileno (PTFE) de 100 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,6 cm fornecido pelo fabricante do instrumento. Foram utilizados copos do amostrador de polietileno. Todos os experimentos foram conduzidos utilizando-se tubo de grafite recoberto piroliticamente e ponteira de grafite eletrolítico. A otimização do instrumento foi realizada, através do ajuste da vazão do gás nebulizador e alinhamento do espectrômetro de massa em relação à tocha (ajuste x-y) em função de se obter a máxima produção de íons M^+ e mínima de M^{++} , MO^+ e sinal de fundo $m/z=220$, utilizando a nebulização convencional. A vazão do gás carreador foi otimizada após o acoplamento do vaporizador eletrotérmico. Os parâmetros operacionais do espectrômetro de ICP-MS utilizados para as análises estão relacionados na Tabela 2, e o programa de temperatura utilizado no vaporizador eletrotérmico está apresentado nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 2. Parâmetros operacionais do instrumento Elan 6000.

Parâmetros operacionais	ICP
Amostrador e "skimmer"	Platina
Vazão do gás nebulizador: principal	15 L min ⁻¹
intermediário	1,2 L min ⁻¹
carreador	1,0-1,04 L min ⁻¹
Potência do gerador RF	1000 W
Modo de varredura	Peak Hopping
Resolução	0,7 amu (10% altura do pico)
Varreduras por leitura	1-2
Leituras por replicata	80-140
Replicatas	1
Unidade de medida	Área do pico
"Auto lens"	"On"

Tabela 3. Programa de temperatura e tempo do vaporizador eletrotérmico para calibração externa.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo de permanência (s)	Vazão interna (mL min ⁻¹)	Gás para fora	Gás para o ICP
Secagem	90	5	10	300	X	
	130	10	10	300	X	
Pirólise	1000 ^b 600 ^c	10	50	300	X	
Resfriamento	20	5	10	100	X	
Vaporização ^a	2400	0,5	6	100		X
Limpeza	2700	1	8	300		X
Resfriamento	20	2	12	300		X

^a Leitura realizada nesta etapa; ^b temperatura de pirólise para SRM 1632 b e SRM 1635; ^c temperatura de pirólise para SARM 20 e BCR N° 180 (4 mg mL⁻¹).

Tabela 4. Programa de temperatura e tempo do vaporizador eletrotérmico para diluição isotópica.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Tempo de permanência (s)	Vazão interna (mL min ⁻¹)	Gás para fora	Gás para o ICP
Programa I. Para análise da amostra (volume de amostra 10 µL)						
1. Limpeza	2650	1,0	10	300	X	
2. Resfriamento	20	1,0	10	300	X	
3. Secagem	90	5	10	300	X	
	130	10	10	300	X	
4. Pirólise	600-900	10	30	300	X	
5. Resfriamento	20	5	10	300	X	
6. Vaporização ^a	450-2300	0,5	8	50-100		X
7. Resfriamento	20	2	10	300		X
Programa II. Pré-tratamento térmico para Ir (volume de modificador 10-20 µL)						
Secagem	90	5	10	300	X	
	130	10	5	300	X	
Pré-tratamento	1000	5	5	300	X	
	2000	5	5	300	X	

^a Leitura realizada nesta etapa.

3.2. Materiais e soluções

Foram utilizados os ácidos HNO₃ 65% m/m (grau p.a., Carlo Erba, Milão, Itália), o qual foi bidestilado abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Kümer Analysentedinik, Rosenheim, Germany) e o HF 40% m/m (Merck, Darmstadt, Germany, N° 334), destilado abaixo do seu ponto de ebulição, utilizando um destilador de poli(tetrafluoroetileno) de mesma procedência. No preparo de todas soluções utilizou-se água desionizada com resistividade de 18 MΩ cm, obtida a partir de um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA).

Todos os frascos para acondicionamento de amostras, soluções e as peneiras foram previamente lavados em água corrente e sabão neutro diluído (Extran) e, após, colocados em Extran diluído onde ficaram por, pelo menos, 12 horas para limpeza em um banho, onde foram submetidos ao ultra-som por 30 minutos. Após a lavagem com água corrente, destilada e desionizada os materiais

de vidro foram mantidos em ácido nítrico 50% v/v, os copos de polietileno do amostrador automático e os frascos de poli(propileno) em HNO₃ 10% v/v e a peneira em ácido nítrico 5% v/v, por no mínimo 48 h, sendo, posteriormente, lavados exaustivamente com água desionizada.

3.3. Calibração externa

O modificador químico empregado foi o Pd(NO₃)₂ a 0,02% m/v de Pd em HNO₃ 1% v/v, obtido por diluição de solução estoque de Pd a $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ (Merck) em HNO₃ 15% v/v. Soluções de NaCl com concentrações variáveis foram preparadas dissolvendo o NaCl (padrão volumétrico com grau de pureza 99,95-100,05%, Merck) em água desionizada. As soluções de calibração utilizadas foram preparadas em HNO₃ 5% v/v por diluição apropriada de soluções estoque monoelementares de $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$. Estas foram preparadas a partir de óxidos, metais ou sais de alta pureza (Spex): As₂O₃ e Mn(C₂H₃O₂)₂ em HNO₃ 2% v/v, Se metálico em HNO₃ 2% v/v + HCl 2% v/v e Pb(NO₃)₂ em HNO₃ 5% v/v. Os volumes de modificador químico, 10 e 15 μL , carreador e amostra, 10 μL , foram dispensados no tubo de grafite pelo amostrador automático e submetidos ao programa de temperatura da Tabela 3. Os isótopos monitorados foram ⁵⁵Mn, ⁷⁵As, ⁷⁷Se e ²⁰⁸Pb. Os materiais certificados analisados foram SRM 1632b Trace Elements in Coal (Bituminous) e SRM 1635 Trace Elements in Coal (Subbituminous) do National Institute of Standards and Technology-NIST (Gaithersburg, MD, USA), SARM 20 Coal (Sasolburg) do SA Bureau of Standards (Pretoria, South Africa) e BCR N° 180 (Gas Coal) do Community Bureau of Reference (Brussels, Belgium)

3.3.1. Preparo das suspensões

Os materiais de referência foram moídos em um gral de ágata e passados através de peneira especialmente feita de poliéster (SEFAR®, Switzerland), com tamanho de malha $\leq 45 \mu\text{m}$. Duas concentrações de suspensão

foram testadas: 4 mg e 1,3 mg, respectivamente, de carvão por mL de diluente. As suspensões foram preparadas misturando ca. 0,06 g e 0,02 g, respectivamente, do carvão com 0,75 mL de HNO₃ concentrado e avolumadas a 15 mL com água desionizada, obtendo-se uma concentração final de HNO₃ de 5% v/v. Após, as suspensões foram colocadas em banho de ultra-som por 30 minutos. Para as determinações, as suspensões foram manualmente agitadas, transferidas para os copos do amostrador automático (1,5 mL) e submetidas à homogeneização por sonda ultra-sônica, imediatamente antes de se transferir uma alíquota para o interior do forno.

3.4. Diluição isotópica

As seguintes soluções foram empregadas como modificadores químicos/carreadores: (a) Pd (como nitrato) a 0,01 e 0,04 % m/v em HNO₃ 1% v/v obtido por diluição de solução estoque de Pd a $10,0 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ (Merck, N° B936989) em HNO₃ 15% v/v; (b) Ir (como cloreto) a 0,05% m/v, preparada por diluição 1+1 de solução estoque $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em HCl 1M (Fluka, Buchs, Switzerland, N° 58195); (c) Ru (como cloreto) a 0,05% m/v, preparada por diluição 1+1 de solução estoque $1,0 \text{ g L}^{-1}$ em HCl 1M (Fluka, N° 84033); e (d) Au (como cloreto) a 0,1% m/v (Fluka, N° 50766).

Os materiais enriquecidos eram procedentes do Cambridge Isotope Laboratories Inc. (Andover, MA, USA). Soluções estoque, 30 mg L^{-1} de Hg e 10 mg L^{-1} de Cd, Pb e Tl, foram preparadas por dissolução dos materiais enriquecidos sólidos (^{112}CdO , ^{198}HgO , $^{206}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 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 ^{112}Cd , 92,7% de ^{198}Hg , 99,76% de ^{206}Pb e 96,27% de ^{203}Tl , respectivamente.

Os seguintes materiais de referência certificados foram analisados: SARM 20 Coal (Sasolburg) e SARM 19 Coal (O.F.S) do SA Bureau of Standards, BCR N° 40 (Trace Elements in Coal), BCR N° 180 (Gas Coal) e BCR N° 181, (Coking Coal) do Community Bureau of Reference, SRM 1633b (Constituents

Elements in Coal Fly Ash) e SRM 1630a (Trace Mercury in Coal) do National Institute of Standards and Technology (NIST).

As seguintes razões isotópicas foram medidas $^{112}\text{Cd}/^{111}\text{Cd}$, $^{198}\text{Hg}/^{199}\text{Hg}$, $^{206}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ e $^{203}\text{Tl}/^{205}\text{Tl}$. Os fatores de correção para flutuações da razão isotópica e discriminação de massa foram obtidos por comparação das razões dos isótopos envolvidos medidas nas amostras sem o isótopo enriquecido, corrigidas pelo branco, com as razões naturais dos isótopos dos analitos. As intensidades dos sinais do Hg, Pb e Tl nas amostras (com adição do isótopo enriquecido) e padrões (amostra sem adição do isótopo enriquecido) foram corrigidas pelos sinais dos brancos, exceto para Cd, já que, conforme discutido, o sinal deste analito na amostra sofre supressão pelos componentes da matriz e, como o branco não sofre este efeito, o sinal do Cd no branco era muito próximo ao seu sinal na amostra e, por isso, a correção com o branco poderia levar a erros nas determinações.

3.4.1. Modificadores e programa de temperatura

O Ir foi usado como modificador/carreador para o Pb e Hg, dispensando no tubo 10 μL e 20 μL de sua solução, respectivamente, e submetendo o tubo ao Programa II da Tabela 4. Após, a suspensão (10 μL) foi pipetada no mesmo tubo e o Programa I foi corrido da etapa 3 até etapa 7. Para o Pb foram utilizadas temperaturas de pirólise de 900 °C e de vaporização de 2300 °C. Para o Hg, a etapa de pirólise (etapa 4) foi omitida, sendo este vaporizado à temperatura de 450 °C. O Au foi utilizado para a determinação de Hg nos materiais de referência SRM 1630a e SARM 19, sendo 20 μL da solução deste pipetado juntamente com a suspensão e vaporizado a 450 °C e a 1000 °C, respectivamente. Para Cd e Tl, uma solução de Pd 0,01% m/v foi usada como modificador/carreador, 10 μL para Tl e 20 μL para Cd, pipetados separadamente da solução da amostra pelo amostrador automático; temperaturas de pirólise de 600 °C para Cd e 900 °C para Tl, e temperatura de vaporização de 2300 °C foi utilizada para ambos. Para as determinações de Hg, Cd, Pb e Tl no material certificado BCR Nº 40, uma solução de Pd 0,04% m/v (10 μL) foi utilizada como modificador/carreador. Para o Hg foi

empregada uma temperatura de vaporização de 450 °C. A temperatura de pirólise para o Cd, Pb e Tl foi de 600 °C, sendo que o Cd foi medido separadamente, enquanto que o Pb e o Tl foram medidos juntos. Estas condições foram otimizadas e serão apresentadas e discutidas mais adiante.

3.4.2. Preparo das suspensões

O material de referência foi moído em um gral de ágata e passado através de peneira feita de poliéster com tamanho de malha $\leq 45 \mu\text{m}$. Para a amostra BCR N° 40 foi feito um estudo do efeito da granulometria, de modo que esta foi moída e peneirada utilizando peneiras com diferentes tamanhos de malhas ou seja, $\leq 36 \mu\text{m}$, $\leq 45 \mu\text{m}$ e $\leq 77 \mu\text{m}$.

As suspensões foram preparadas, misturando-se aproximadamente 0,25 g do carvão com 0,5 mL de ácido nítrico concentrado e 2,8 mL de água desionizada. A mistura foi deixada em um banho ultra-sônico por 60 min e, após, foi aquecida em um banho de água a 60 °C por 120 min. Após esfriamento, o volume foi levado a 10 mL, obtendo-se uma concentração final de ácido nítrico de 5% v/v. As amostras foram deixadas em repouso por, pelo menos, 24 horas a temperatura ambiente. Para o preparo da suspensão da amostra SRM 1633b foi usado o mesmo procedimento, exceto que 0,1 mL de ácido fluorídrico também foi adicionado à mistura inicial. A Figura 4 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 banho 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, para a maioria das amostras. Para cada amostra, as suspensões foram preparadas em triplicata: duas com e outra sem adição do isótopo enriquecido, acompanhadas de uma solução do branco. Antes da análise, as suspensões foram agitadas manualmente e transferidas para o copo do pipetador automático, onde foram homogeneizadas pela sonda ultra-sônica, antes de serem pipetadas para o forno.

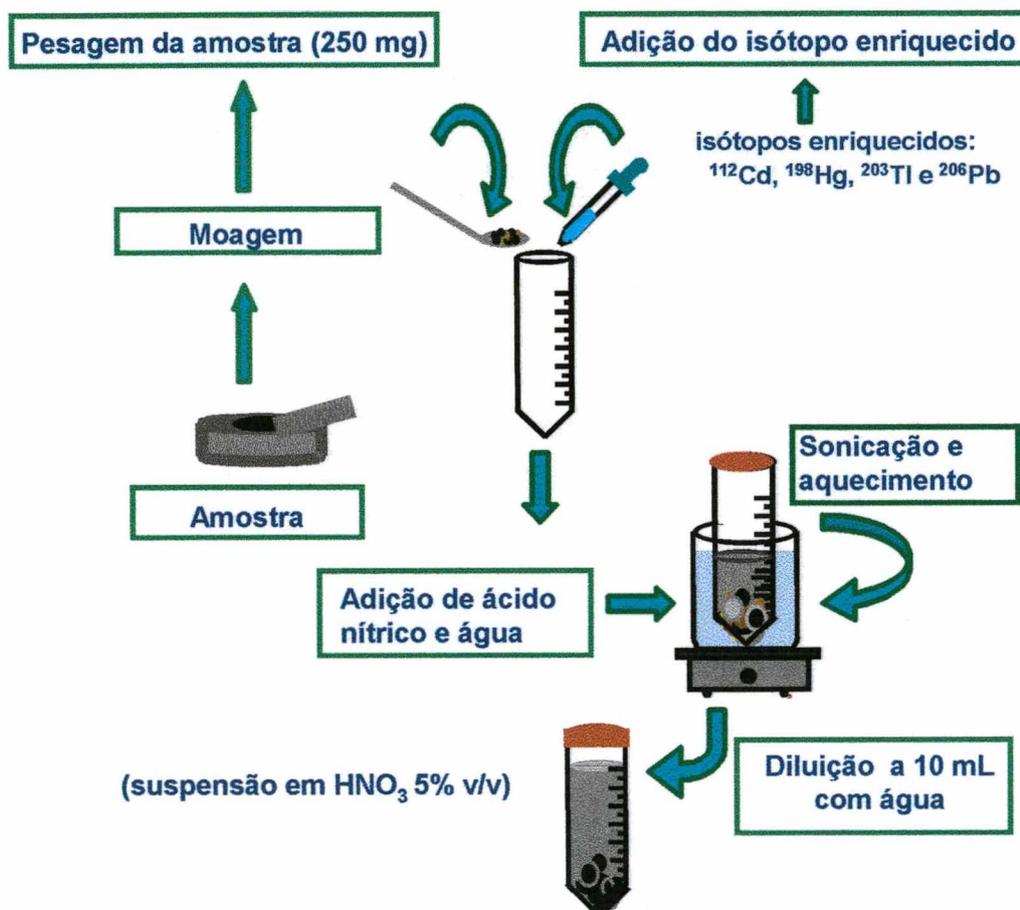


Figura 4. Preparação da amostra para as análises por diluição isotópica.

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

Amostra	Massa de material enriquecido, ng			
	^{112}Cd	^{198}Hg	^{206}Pb	^{203}Tl
BCR Nº 40	1,5-4,5	15	1720	77,5
BCR Nº 180	3	3	1260	50
BCR Nº 181	-	-	-	100
SRM 1633b	10	-	-	600
SRM 1630a	-	2,1	-	-
SARM 19	-	4	-	75
SARM 20	-	4,5	1880	40

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Calibração externa

4.1.1. Seleção de variáveis

Foram consideradas três variáveis para investigação: a concentração da suspensão, o modificador químico e o carreador físico. Todos os outros parâmetros foram otimizados para estas três variáveis. As três séries de condições selecionadas foram: (1) uma suspensão de carvão com concentração de aproximadamente $4,0 \text{ mg mL}^{-1}$ usando somente Pd como modificador químico e carreador físico; (2) uma suspensão de carvão com concentração aproximada de $1,3 \text{ mg mL}^{-1}$ e Pd como modificador/carreador; (3) uma suspensão de carvão com concentração aproximada de $1,3 \text{ mg mL}^{-1}$ e Pd como modificador e NaCl como carreador. O carvão betuminoso, SRM 1632b, foi utilizado para todas as otimizações dos diversos parâmetros. A suspensão mais diluída foi usada nos estudos de otimização, para se evitar depósitos de substâncias nos cones da interface e na lente iônica.

4.1.2. Programa de temperatura do forno de grafite

A Figura 5 apresenta as curvas de pirólise para As, Mn, Pb e Se, obtidas para a suspensão de carvão com concentração de 4 mg mL^{-1} e $2 \text{ } \mu\text{g}$ de Pd, este na forma de nitrato, como modificador químico. Pd foi selecionado como modificador pelo seu uso frequente em ET AAS e em muitas aplicações por ETV-ICP-MS, para melhorar os sinais de certos elementos voláteis.^{100,109,117}

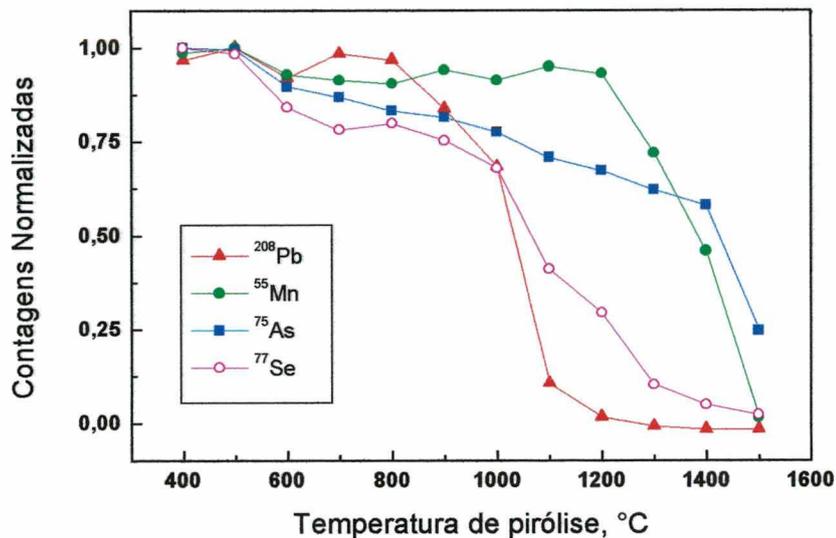


Figura 5. Curvas de pirólise para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 4 mg mL^{-1} ; 2 μg de Pd como modificador/carreador; temperatura de vaporização de 2400 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,1 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Conforme se pode observar pela Figura 5, os sinais para o As e Se sofrem uma queda contínua já a partir de 500 $^{\circ}\text{C}$, enquanto que os sinais para o Pb e Mn permanecem, praticamente, constantes até a temperatura de 800 $^{\circ}\text{C}$ e 1300 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente. No entanto, foi observado que na temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$, a magnitude dos sinais obtidos para os analitos ainda se mantinham em valores de contagens significativamente elevados. Assim, a temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$ foi selecionada para os estudos posteriores como um compromisso da determinação multielementar. Provavelmente, o uso do Pd como modificador deve ser o responsável pela possibilidade de adoção desta temperatura elevada. O uso de temperaturas elevadas nesta etapa do programa de forno é importante, principalmente em se tratando de amostras complexas como é o caso do carvão, para assegurar uma efetiva minimização da quantidade de matriz a ser posteriormente introduzida no plasma. Em ETV-ICP-MS, o Pd também atua como carreador, assegurando a eficiência do transporte dos analitos do forno até o

plasma, minimizando as perdas na célula de vaporização e na linha de transporte.¹⁰⁰

A perda gradativa da sensibilidade observada para os elementos na Figura 5 é, principalmente, provocada pela volatilização dos analitos, mas pode também ser atribuída a uma diminuição do efeito carreador da matriz no transporte do vapor dos mesmos. A quantidade de material presente na célula do vaporizador no momento da vaporização afeta a perda por transporte¹⁰⁰ e, assim, se uma massa menor é vaporizada, menos eficiente é o transporte. A temperatura máxima de pirólise que pode ser usada para um elemento é limitada pela volatilidade do elemento e/ou a volatilidade do composto que contém o analito. A partir de 1000°C, para o Pb e Se, e 1300°C, para As e Mn, podem ser observadas perdas significativas de sensibilidade, possivelmente, porque o Pd não estabiliza estes analitos nestas temperaturas. Essencialmente, os mesmos resultados foram obtidos também para a suspensão de carvão com concentração de 1,3 mg mL⁻¹, quando somente Pd foi usado como modificador. Quando o NaCl foi adicionado como carreador, entretanto, as máximas temperaturas de pirólise que poderiam ser utilizadas diminuíram, em pelo menos, 100 °C, conforme pode ser observado na Figura 6, e a queda em sensibilidade foi mais pronunciada nas temperaturas mais elevadas. Uma temperatura de pirólise 900 °C foi, portanto, utilizada para todos os experimentos na presença de NaCl.

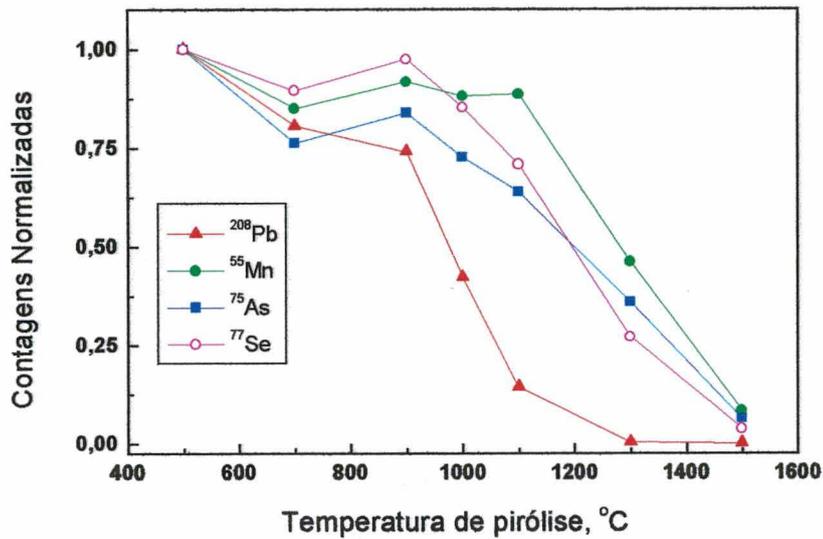


Figura 6. Curvas de pirólise para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 1,3 mg mL^{-1} ; 2 μg Pd como modificador e 1 μg de NaCl como carreador; temperatura de vaporização de 2400 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,1 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

As curvas de vaporização para a suspensão de carvão com concentração de 4 mg mL^{-1} e 2 μg de Pd como modificador estão apresentadas na Figura 7.

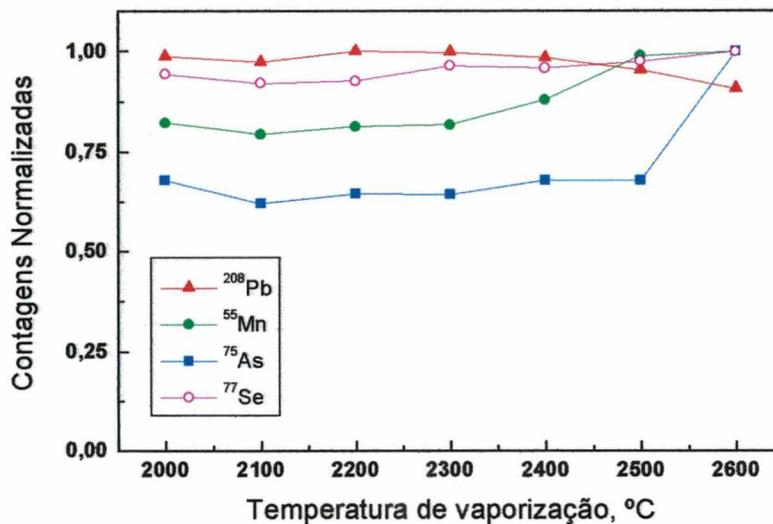


Figura 7. Curvas de vaporização para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 4 mg mL^{-1} ; 2 μg de Pd como modificador/carreador; temperatura de pirólise de 1000 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,1 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Na Figura 7 pode ser observado que os sinais para o Pb e Se não são influenciados significativamente pela temperatura de vaporização, dentro do intervalo de temperatura estudado. Enquanto que, para Mn e As, os sinais aumentam a temperaturas de vaporização mais altas. Com relação à suspensão com concentração de 1,3 mg mL^{-1} , as curvas de vaporização são essencialmente horizontais para todos os quatro analitos, dentro do intervalo de temperaturas investigado. Além disso, não foi observado aumento dos sinais do Mn e As a temperaturas mais altas. Por outro lado, quando estes experimentos foram repetidos, sob as mesmas condições, mas adicionando 1 μg de NaCl como carreador adicional, curvas parecidas foram obtidas, como mostrado na Figura 8.

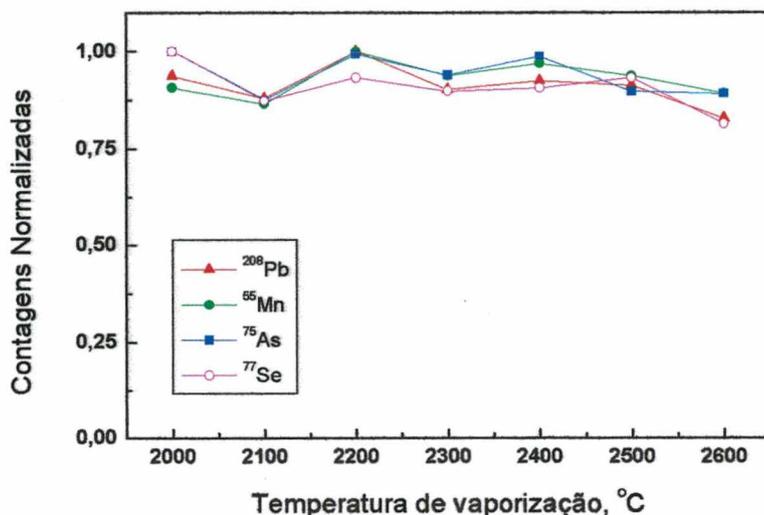


Figura 8. Curvas de vaporização para As, Mn, Pb e Se usando 10 μL de suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 1,3 mg L^{-1} ; 2 μg de Pd como modificador e 1 μg de Na Cl como carreador; temperatura de pirólise de 900 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,1 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Para evaporar os elementos estudados, e assim introduzi-los no plasma, a temperatura de vaporização estabelecida foi de 2400 $^{\circ}\text{C}$. Ediger e Beres¹⁰⁰ 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 $^{\circ}\text{C}$ para As e Mn, 1600-2800 $^{\circ}\text{C}$ para Se e 1400-2800 $^{\circ}\text{C}$ para Pb. Assim, a temperatura de 2400 $^{\circ}\text{C}$, estabelecida neste trabalho, situa-se no intervalo ótimo para os analitos estudados.

4.1.3. Influência da vazão do gás carreador

Conforme mostrado na Figura 9, para a suspensão de carvão com concentração de 4 mg mL^{-1} e adição de 2 μg de Pd como modificador/carreador, as intensidades dos sinais dos analitos aumentam à medida que aumenta a vazão do gás carreador (vazão do gás "nebulizador" do plasma mais a vazão do gás

interno do forno) até atingir um valor máximo ao redor de $1,2 \text{ L min}^{-1}$, diminuindo a vazões mais altas. A vazão do gás interno foi sempre mantida em $0,10 \text{ L min}^{-1}$.

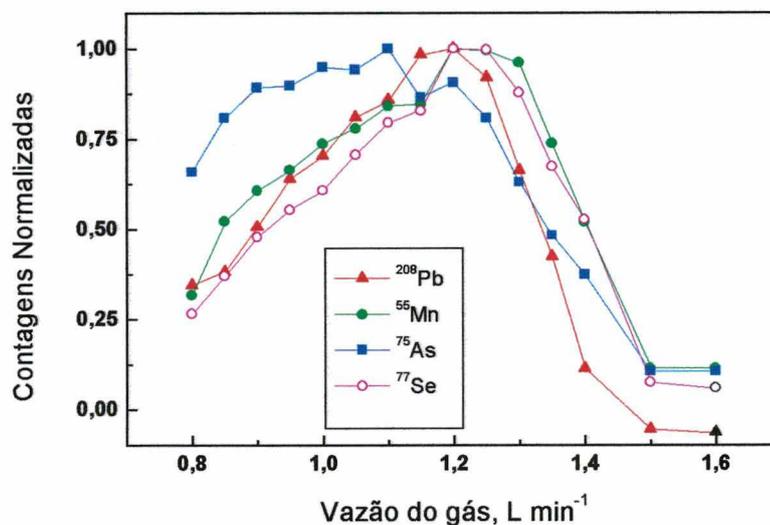


Figura 9. Efeito da vazão do gás carreador sobre as intensidades dos sinais para As, Mn, Pb e Se usando $10 \mu\text{L}$ de suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 4 mg mL^{-1} ; $2 \mu\text{g}$ de Pd como modificador/carreador; temperatura de pirólise de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ e temperatura de vaporização de $2400 \text{ }^\circ\text{C}$. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

De acordo com Kantor,¹¹⁰ aumentando-se a vazão do gás dentro do forno sua temperatura sofre uma elevação menor sob as condições de aquecimento dinâmico, resultando em uma supersaturação maior das partículas do aerossol. Outra consequência do aumento da vazão do gás é o aumento da turbulência ao redor do suporte aquecido da amostra, o que resulta em uma mistura mais efetiva do vapor quente da amostra com o gás que passa no forno, favorecendo a produção de um aerossol de partículas finas. Entretanto, a vazões mais elevadas, ocorre uma diminuição da intensidade do sinal, provavelmente, como consequência do decréscimo do tempo de residência das espécies do analito na zona de amostragem do plasma. Desse modo, reduzindo a quantidade de espécies ionizadas. As curvas dos sinais dos analitos em função da vazão do gás carreador, foram muito similares para as outras condições, ou seja, concentração da suspensão de $1,3 \text{ mg mL}^{-1}$, $2 \mu\text{g}$ de Pd, com e sem a adição de

NaCl, com máximos entre $1,2 \text{ L min}^{-1}$ e $1,3 \text{ L min}^{-1}$. Estas curvas não estão mostradas neste trabalho. A vazão de gás de $1,1 \text{ L min}^{-1}$ ($1,0 \text{ L min}^{-1}$ para o gás nebulizador mais $0,1 \text{ L min}^{-1}$ para o gás interno) foi escolhida para a suspensão de carvão com concentração mais alta, e uma vazão de $1,2 \text{ L min}^{-1}$ ($1,1 \text{ L min}^{-1}$ para o gás nebulizador mais $0,1 \text{ L min}^{-1}$ para o gás interno) para a suspensão de carvão de menor concentração. Vazões mais altas podem deslocar a zona de amostragem para a parte mais fria do plasma, que é mais sujeita a interferências. Assim sendo, vazões mais altas não foram utilizadas neste trabalho.

4.1.4. Efeito da massa do modificador

O efeito da massa do modificador sobre as intensidades dos sinais dos analitos para a suspensão de 4 mg mL^{-1} pode ser visto na Figura 10.

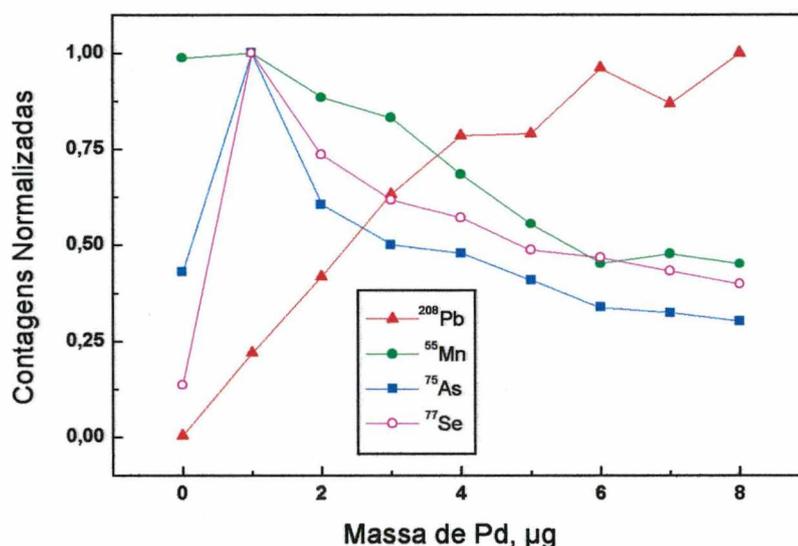


Figura 10. Efeito da massa de Pd nas intensidades dos sinais dos analitos As, Mn, Pb e Se usando $10 \mu\text{L}$ de suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 4 mg mL^{-1} ; temperatura de pirólise de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$; temperatura de vaporização de $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ e vazão do gás carreador de $1,1 \text{ L min}^{-1}$. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Para o As e Se, a dependência das intensidades dos sinais, em relação a massa do modificador, foram muito similares; houve um aumento de 2,5 e 8,0

vezes nas intensidades dos sinais na presença de 1 μg de Pd para As e Se, respectivamente, quando comparado às intensidades na ausência de modificador. Para massas maiores do que 1 μg de Pd, as intensidades diminuem, devido ao fato que, quando o modificador é adicionado em grande excesso em relação ao analito pode ocasionar supressão do sinal do analito, devida a perdas por transporte das grandes partículas de carreador por coalescência das mesmas dentro da linha de transporte ou, devida ao efeito espaço-carga dentro do caminho iônico do espectrômetro de massa, a partir do grande fluxo iônico dos íons da matriz e do modificador.¹⁰⁰ Para Pb, entretanto, a intensidade do sinal aumentou continuamente à medida que a massa do modificador aumentou de 1 a 8 μg . A intensidade do sinal para o Mn, em contraste, decresceu para massas de Pd maiores do que 1 μg . Este decréscimo nas intensidades dos sinais na presença de massas maiores de Pd poderia ser devido aos mesmos efeitos já discutidos para As e Se. As curvas obtidas, relacionando a influência da massa do modificador sobre os sinais dos analitos presentes na suspensão de menor concentração, de 1,3 mg mL^{-1} , foram muito similares e mostraram a mesma tendência e, por isso, não são mostradas aqui. Como uma condição de compromisso, a massa de 3 μg de Pd foi escolhida para os outros experimentos feitos com a suspensão de carvão de concentração mais alta, e uma massa de 2 μg para a de menor concentração.

4.1.5. Efeito da massa do carreador

A partir da experiência do seu uso em ET AAS, pode-se concluir que o modificador químico possui a propriedade de aumentar a diferença de volatilidade entre o analito e a matriz, permitindo temperaturas de pirólise mais altas, o que facilitaria a remoção da matriz antes da vaporização do analito.¹⁰⁴ Entretanto, outros efeitos, tais como os mostrados para o As, Se e Mn neste trabalho, devem ser considerados em ETV-ICP-MS, já que o modificador químico também atua como um carreador físico, podendo tomar o transporte do vapor do analito mais eficiente.¹⁰⁰ 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 soluções aquosas.¹²⁹ O efeito do NaCl como carreador, juntamente com 2 μg de Pd, é mostrado na Figura 11 para a suspensão de carvão de concentração de 1,3 mg mL^{-1} . A perda gradativa dos sinais com o aumento da massa de NaCl pode ser atribuída à supressão dos sinais pelo Na, conforme já discutido na introdução deste trabalho.

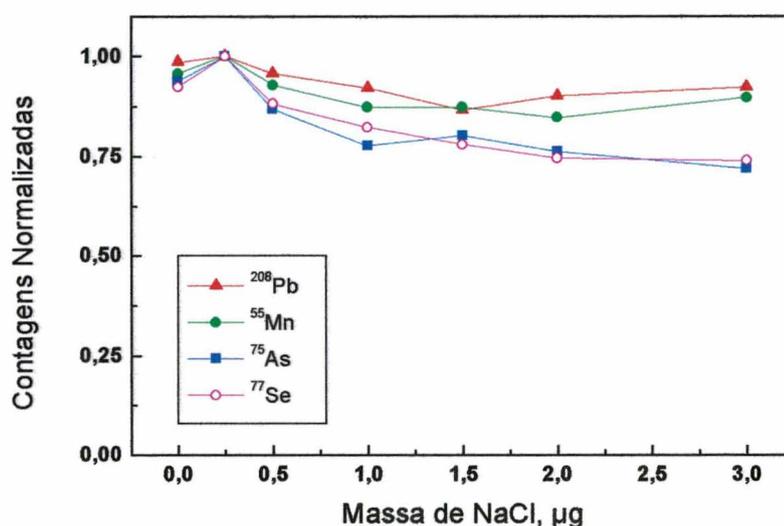


Figura 11. Efeito da adição de NaCl como carreador nas intensidades dos sinais dos analitos As, Mn, Pb e Se em suspensão de carvão (SRM 1632b) com concentração de 1,3 mg mL^{-1} ; 2 μg de Pd como modificador; temperatura de pirólise de 900 $^{\circ}\text{C}$; temperatura de vaporização de 2400 $^{\circ}\text{C}$ e vazão do gás carreador de 1,2 L min^{-1} . Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Ainda em relação à Figura 11, o mesmo volume de solução (10 μL), com diferentes concentrações de NaCl, foi pipetado no tubo. Com a adição de 0,25 μg do sal, houve um aumento na intensidade do sinal do analito, para os quatro

analitos estudados, demonstrando um efeito carreador, também encontrado por outros autores.^{100,111,117} Aumentando a massa total de material presente no tubo de grafite durante a vaporização, a perda do analito durante o transporte deve ser menor, e a eficiência deve melhorar,¹⁰⁰ já que os analitos e o carreador são vaporizados juntos.¹⁰⁷ Estas suposições, sugerem que o NaCl é um bom carreador para elementos de média volatilidade. Entretanto, foi observado um efeito carreador similar para todos os elementos estudados. Por outro lado, para massas de NaCl maiores do que 0,25 µg, a supressão dos sinais devida ao Na torna-se mais pronunciada, e as intensidades dos sinais tendem a decrescer para todos os analitos. Os íons cloreto não afetariam as intensidades, já que são removidos a temperaturas relativamente baixas.¹⁶¹ Assim, uma massa de NaCl de 0,25 µg foi adotada para todos os experimentos, nos quais um carreador físico foi adicionado além do modificador químico, este com a função principal de fixar mais efetivamente o analito no tubo de grafite até a etapa de vaporização.

4.1.6. Resultados analíticos

Após a otimização dos parâmetros e o estabelecimento das condições de compromisso, os quatro analitos foram determinados no material de referência SRM 1632b do NIST, pelos três métodos desenvolvidos, isto é, suspensão de carvão com concentração de 4 mg mL⁻¹ e 3 µg de Pd como modificador/carreador (Método 1); suspensão de carvão com concentração de 1,3 mg mL⁻¹ e 2 µg de Pd como modificador/carreador (Método 2) e suspensão de carvão com concentração de 1,3 mg mL⁻¹ e 2 µg de Pd como modificador/carreador e 0,25 µg de NaCl como carreador (Método 3). A calibração externa com soluções de calibração aquosas em HNO₃ 5% v/v foi utilizada. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 6. A análise da Tabela mostra que somente o Método 1 forneceu resultados que se situam dentro do intervalo de confiança dos valores certificados, para todos os elementos. O Método 2 apresentou bons resultados para Mn e Se, mas a concentração de Pb obtida foi menor e mais imprecisa do que a certificada. O Método 3 proporcionou um valor de concentração correta somente para o As. O

valor da concentração de Pb aumentou em comparação ao Método 2, indicando que o valor menor foi realmente causado por um problema de transporte deste elemento para o plasma, que poderia ser eliminado, em parte, pela adição de NaCl. Apesar disto, entretanto, os resultados obtidos para Mn, Pb e Se apresentaram desvios negativos em relação aos valores certificados e ficaram, claramente, fora do intervalo de confiança. Em vista disso, o Método 1 foi escolhido para todas as investigações futuras.

Tabela 6. Resultados obtidos para suspensões de carvão do material certificado SRM 1632b Trace Elements in Coal (Bituminous) por ETV-ICP-MS usando-se três diferentes métodos e calibração externa.

Elemento	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Determinado ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
		Método 1 ^a	Método 2 ^b	Método 3 ^c
As	3,72 ± 0,09	3,97 ± 0,26	4,03 ± 0,06	3,70 ± 0,03
Pb	3,67 ± 0,26	3,87 ± 0,19	2,46 ± 0,51	3,21 ± 0,11
Mn	12,4 ± 1,0	12,3 ± 0,5	12,1 ± 0,4	110,6 ± 0,5
Se	1,29 ± 0,11	1,19 ± 0,07	1,22 ± 0,10	1,08 ± 0,08

^a Concentração da suspensão: 4 mg mL⁻¹; temperaturas de pirólise e vaporização de 1000 °C e 2400 °C, respectivamente; vazão do gás carreador de 1,1 L min⁻¹; 3 μg de Pd e n = 3.

^b Concentração da suspensão: 1,3 mg mL⁻¹; temperaturas de pirólise e vaporização de 900 °C e 2400 °C, respectivamente; vazão do gás carreador de 1,2 L min⁻¹; 2 μg de Pd e n = 2.

^c Igual ao Método 2, mas com adição de 0,25 μg NaCl como carreador e n = 3.

4.1.7. Figuras de mérito

As figuras de mérito para o Método 1 na presença de 3 μg de Pd estão mostradas na Tabela 7. Observa-se nesta Tabela que os coeficientes de correlação, r^2 , ficaram acima de 0,999 no intervalo de calibração investigado. Os limites de detecção (LOD) dos analitos na suspensão foram todos cerca de duas ordens de magnitude mais baixos do que o menor valor de concentração do analito presente na suspensão de carvão investigada. O LOD foi definido como a

razão de três vezes o desvio padrão (3σ) de dez leituras consecutivas do branco e a inclinação da curva de calibração.

Tabela 7. Parâmetros de regressão linear, limites de detecção (LOD) e intervalo de calibração obtidos para soluções de calibração de As, Mn, Pb e Se em HNO_3 5 % v/v.

Isotópo	Inclinação ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)	r^2	LOD (pg)	Intervalo de calibração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
^{75}As	$2,421 \cdot 10^6$	0,9999	0,06	5,0 – 25,0
^{208}Pb	$3,274 \cdot 10^7$	0,9992	0,12	5,0 – 25,0
^{55}Mn	$1,626 \cdot 10^7$	0,9994	0,06	20,0 – 100,0
^{77}Se	$0,206 \cdot 10^6$	0,9998	0,26	2,0 – 10,0

4.1.8. Análise de carvões de referência certificados

O Método 1, otimizado para o material de referência SRM 1632b do NIST, foi posteriormente aplicado para a análise de outros carvões de referência, obtendo-se valores satisfatórios somente para o SRM 1635 do NIST; enquanto que, para SARM 20 e BCR N° 180 valores corretos foram obtidos somente para As e Mn, já que os resultados para Pb e Se foram cerca de 50% mais baixos que os valores certificados, em ambos os materiais. Para investigar as causas desta inexatidão foram feitas curvas de pirólise para As, Mn, Pb e Se no material certificado SARM 20, porém estas curvas não exibiram diferenças quando comparadas àquelas mostradas na Figura 5. Assim, diminuiu-se a temperatura de pirólise gradativamente e, deste modo, observou-se que os valores obtidos foram aumentando com a diminuição da temperatura de pirólise. Finalmente, na temperatura de pirólise de 600 °C valores concordantes com aqueles certificados foram obtidos, mostrando a importância da matriz residual no transporte dos analitos.

Os resultados obtidos para os quatro analitos, usando temperaturas de pirólise de 1000 °C para SRM 1635 e 600 °C para SARM 20 e BCR N° 180, estão apresentados na Tabela 8. O valor obtido para o Mn no SARM 20 ficou fora do limite de concentração na temperatura de pirólise de 600 °C. Entretanto, é

interessante ressaltar que na temperatura de pirólise de 1000 °C o valor obtido foi $83 \pm 1,5 \mu\text{g g}^{-1}$, concordando com o valor certificado.

Tabela 8. Resultados obtidos para suspensões de carvão dos materiais certificados SRM 1635 Trace Elements in Coal (Subbituminous), SARM 20 Coal (Sasolburg) e BCR No. 180 (Gas coal) por ETV-ICP-MS usando calibração externa.

Amostra		As ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Se ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Mn ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g g}^{-1}$)
SRM 1635	certificado	$0,42 \pm 0,15$	$0,9 \pm 0,3$	$21,4 \pm 1,5$	$1,9 \pm 0,2$
	determinado ^a	$0,54 \pm 0,03$	$0,85 \pm 0,06$	$23,9 \pm 1,3$	$1,8 \pm 0,05$
	RSD (%)	5,6	7,0	5,4	2,8
SARM 20	certificado ^b	4,7 (4,6-6,0)	0,8 (0,7-1,0)	80 (77-82)	26 (20-29)
	determinado ^a	$5,7 \pm 0,3$	$0,85 \pm 0,04$	106 ± 3	$21 \pm 1,3$
	RSD (%)	5,6	5,3	2,9	6,2
BCR Nº 180	certificado	$4,23 \pm 0,19$	$1,32 \pm 0,06$	$34,3 \pm 1,1$	$17,5 \pm 0,5$
	determinado ^a	$4,64 \pm 0,31$	$1,37 \pm 0,08$	$34,1 \pm 0,85$	$17,2 \pm 0,27$
	RSD (%)	6,7	5,5	2,5	1,6

^a Concentração da suspensão: 4 mg mL^{-1} ; temperaturas de pirólise de 1000 °C para NIST SRM 1635 e 600°C para SARM 20 e BCR Nº 180; temperatura de vaporização de 2400 °C; vazão do gás de $1,1 \text{ L min}^{-1}$; $3 \mu\text{g Pd}$ e $n = 3$.

^b Os valores em parênteses são os limites de concentração.

Também o elemento As apresentou um comportamento semelhante ao Mn, com um pequeno aumento do valor de concentração determinado com a diminuição da temperatura de pirólise. A princípio, suspeitou-se de uma possível interferência isobárica do poliatômico $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, pois com uma temperatura de pirólise mais baixa menor quantidade de matriz é eliminada e o cloreto é um dos constituintes dos materiais analisados neste trabalho. Para esclarecer esta dúvida, na determinação do As no material de referência BCR Nº 180, foi aplicada uma equação de correção para o poliatômico $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$. No entanto, o resultado obtido com a correção foi praticamente igual ao encontrado sem correção. Deste modo, foi descartada uma possível interferência espectral do cloreto sobre o As.

Os valores determinados para os elementos de interesse ficaram em boa concordância com os valores certificados e os RSD variaram de 5,6 a 6,7%, 2,5 a 5,4%, 1,6 a 6,2% e 5,3 a 7,0%, para As, Mn, Pb e Se, respectivamente. Cabe salientar que a precisão dos resultados encontra-se dentro da faixa de

valores citadas na literatura em determinações com o acoplamento da ETV com ICP-MS.¹⁰⁴

4.2. Diluição isotópica

4.2.1 Programa de temperatura do forno de grafite e modificadores/carreadores

Como a ID possibilita a correção das interferências não espectrais, a remoção prévia da matriz por volatilização seletiva pode não ser tão crítica como é para outras técnicas de calibração. Mesmo assim, o trabalho inicial consistiu no estudo do programa de temperatura e tempo para cada analito, bem como o uso de modificadores químicos. O objetivo principal foi a utilização de temperaturas de pirólise, tão altas quanto possível, para separar a maior parte da matriz, evitando, desta maneira, a introdução de excesso de material carbonáceo no plasma que poderia depositar-se sobre os cones e lente iônica, requerendo limpeza e re-otimização frequentes do espectrômetro de ICP-MS. Além disso, as interferências espectrais produzidas por íons poliatômicos formados com os elementos da amostra podem ocorrer, embora não sejam comuns para os elementos pesados. Por outro lado, os constituintes 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.^{100,110,135} De acordo com Tsalev *et al.*,¹¹⁸ o HNO₃ pode exercer, também, efeitos sobre a matriz tais como: aumento da volatilidade de concomitantes interferentes, de modo que espécies interferentes podem ser volatilizadas e expelidas do atomizador, durante o estágio de pré-tratamento térmico e, também, pode auxiliar na queima de matrizes orgânicas. Assim sendo, embora os componentes da matriz melhorem a intensidade dos sinais dos elementos deste estudo (elementos voláteis), não os fixam eficientemente no tubo de grafite até a etapa de vaporização.

Na Figura 12, são mostradas as curvas de pirólise para Cd, Hg, Pb e Tl na presença e ausência de diferentes modificadores/carreadores, para o material de referência certificado BCR N° 40 e para uma solução analítica aquosa. As curvas de pirólise para os analitos em solução analítica (Figura 12 **A**) e na presença da amostra (Figura 12 **A'**), ambas sem modificador, mostram que a presença da matriz, praticamente, não muda a vaporização e/ou o transporte dos analitos do vaporizador para o plasma, principalmente para o Hg e o Cd. Para o Pb, os constituintes da amostra parecem diminuir a sua estabilidade, provavelmente, devido a formação de compostos voláteis com os componentes da matriz.

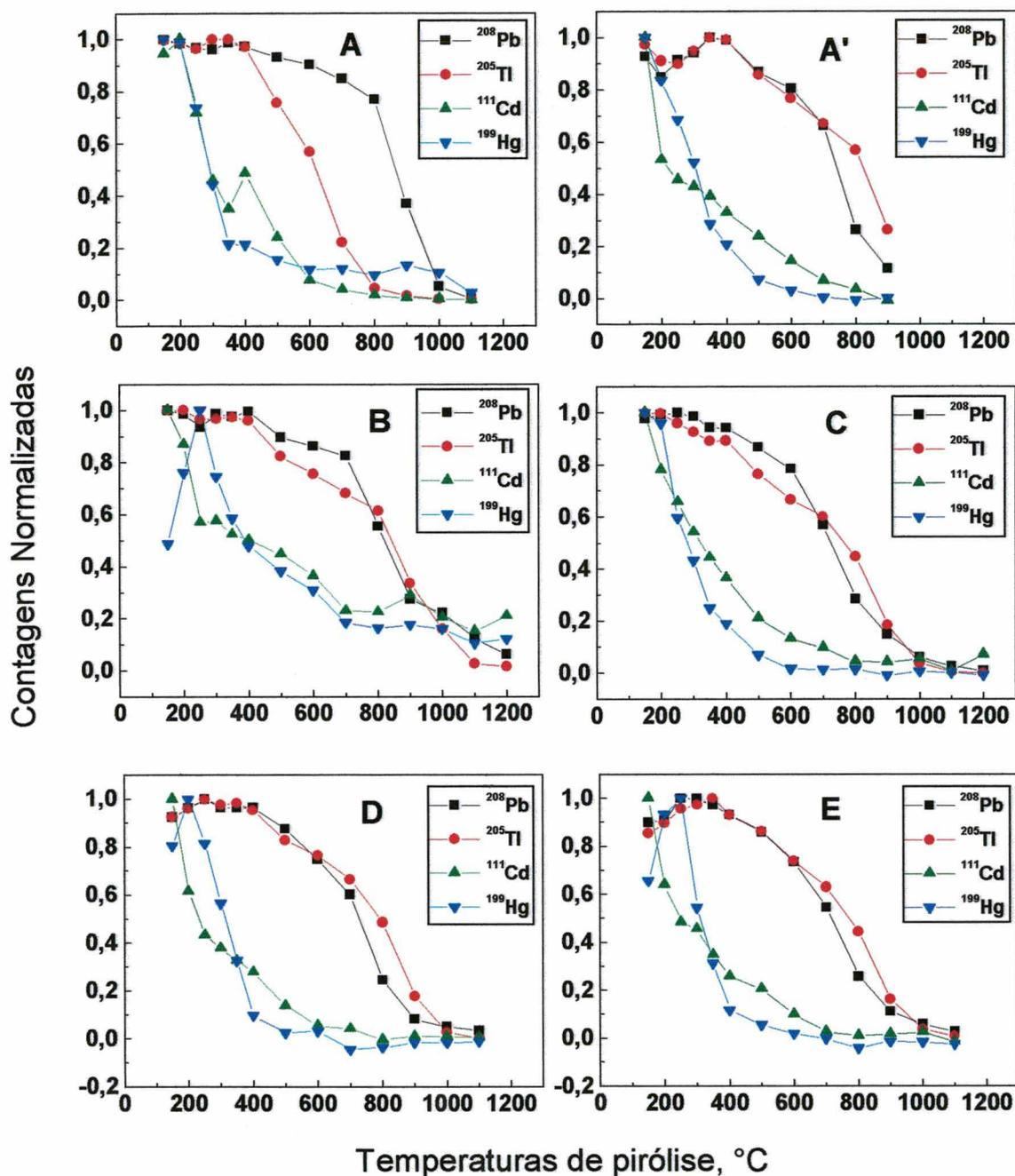


Figura 12. Curvas de pirólise de Cd, Hg, Pb e Tl em **A:** solução analítica ($50 \mu\text{g L}^{-1}$ em HNO_3 5% v/v) sem modificador; **A', B, C, D e E:** suspensão de carvão (25mg mL^{-1} BCR N° 40 em HNO_3 5% v/v, tamanho de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$). **A'**-sem modificador, **B**-na presença de $1 \mu\text{g}$ de Pd, **C**-na presença de $10 \mu\text{g}$ de Ir, **D**-na presença de $300 \mu\text{g}$ de Ir (tubo recoberto) e **E**-na presença de $500 \mu\text{g}$ de Ru (tubo recoberto). Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Na Figura 12 **A** pode ser observado que a perda em sinal para Pb não chega a 20% a uma temperatura de pirólise de 700 °C, o que indica que o HNO₃ deve agir como um modificador/carreador para este analito, mantendo-o no tubo até temperaturas em torno de 800 °C, sem perdas significativas no sinal.

Para o Hg, conforme é mostrado na Figura 12 **A-E**, perdas já ocorrem a baixas temperaturas de pirólise, como já foi observado em outro trabalho,¹⁵⁶ indicando que a vaporização direta, sem a etapa de pirólise, poderia ser recomendada para este analito. Uma temperatura de vaporização, tão baixa quanto possível, para o Hg, foi empregada para evitar a introdução de uma grande quantidade de matriz no plasma. A parte da amostra que não foi vaporizada foi removida na primeira etapa do ciclo seguinte de vaporização (etapa 1 do Programa I, na Tabela 4), levando o vapor gerado para fora do espectrômetro. Ainda com relação ao Hg, quando foi investigada a possibilidade de sua determinação pela técnica da adição do analito, foi observado que o Hg em solução aquosa, adicionado pelo amostrador automático à suspensão da amostra, já era perdido nas etapas de secagem, mesmo utilizando qualquer um dos modificadores testados. De acordo com Wang *et al.*,¹⁶² embora, teoricamente, o analito adicionado à amostra esteja na presença da mesma matriz, como o analito na amostra, o grau de disponibilidade é diferente para o Hg adicionado e o contido na amostra. Deste modo, isto pode levar a diferenças na maneira como o analito na amostra sólida e o adicionado à amostra são afetados pelo programa de aquecimento. Entretanto, este não foi o caso quando o ¹⁹⁸Hg enriquecido foi adicionado à amostra, durante os primeiros estágios da preparação da suspensão, o que deixou o analito adicionado e o presente na amostra sob a mesma forma. Para o Hg, foi observado efeito de memória, sendo necessário fazer 3 ou mais queimas consecutivas do branco, para limpar o tubo e a linha de transferência, depois de algumas medidas. O Ir, adicionado como solução e termicamente tratado (Figura 12 **C**), foi usado para a maioria das amostras, pois proporcionou um pequeno aumento do sinal do Hg. Mais tarde, foi constatado que o efeito de memória era menos severo quando Au (curvas de pirólise não mostradas na Figura 12) foi usado como modificador para Hg.

Para os outros analitos, a Figura 12 mostra que o uso de modificadores não tem uma grande influência nas temperaturas de pirólise, ou seja, o emprego de diferentes modificadores não possibilita a utilização de temperaturas de pirólise muito elevadas sem perdas nas intensidades dos sinais dos analitos. Entretanto, para o Pb e Tl é observado um pequeno efeito do modificador e para o Cd, embora ocorram perdas já a partir de 150 °C, foi observada alguma estabilização entre as temperaturas de 250 °C e 500 °C, quando o Pd foi utilizado como modificador/carreador (Figura 12 B). O Cd é um dos elementos cujo sinal é fortemente suprimido pelos componentes da matriz,¹²⁵ e, mesmo a baixas temperaturas de pirólise, a intensidade do sinal para o Cd é baixa, provavelmente, devido a sua baixa concentração na amostra agravada pelo efeito espaço-carga provocado pelos constituintes mais pesados da matriz. Na presença de Pd, a temperatura de pirólise de 600 °C foi escolhida para a determinação de Cd, Tl e Pb, para possibilitar uma melhor separação da matriz. Os elementos Tl, Cd e Pb poderiam ter sido determinados em um mesmo ciclo, usando a ID, mas às custas de perda de sensibilidade. Isto porque, na ETV, as intensidades dos sinais diminuem em função do aumento do número de isótopos medidos no mesmo ciclo de leitura. Esta perda de sensibilidade seria mais crítica para o Cd, cuja intensidade do sinal já é fortemente suprimida pelos componentes da matriz da amostra. Por isso, o Cd foi determinado separadamente e o Pb e Tl, juntos. Eventualmente, quando o Tl foi determinado separadamente, foi usada a temperatura de pirólise de 900 °C. Por causa da boa sensibilidade da técnica em relação ao Tl e sua concentração relativamente alta nas suspensões das amostras, as intensidades dos sinais eram altas, mesmo à temperatura de 900 °C.

Com relação ao Pb, o modificador químico Ir, Figura 12 C, também possibilitou o uso de temperaturas de pirólise um pouco mais elevadas sem perdas significativas do sinal do analito. Por causa da contaminação do modificador químico Pd com Pb, optou-se por usar o Ir adicionado em solução e tratado termicamente, o que possibilita a purificação *in situ* do modificador. Neste caso, uma temperatura de pirólise de 900 °C foi selecionada, apesar da perda de intensidade do sinal, uma vez que as concentrações de Pb nas amostras eram

relativamente altas. A vaporização de Cd, Pb e Tl foi efetuada a 2300 °C para favorecer a liberação dos analitos das partículas da suspensão. Na Figura 12, estão ilustrados os sinais obtidos quando foi usado o tubo de grafite recoberto com Ir, Figura 12 D, e tubo recoberto com Ru, Figura 12 E, usando massas de modificadores maiores e preparados de acordo com as condições descritas na literatura,^{124,163} para modificadores permanentes. Já que, uma melhora significativa não foi observada em relação aos outros modificadores, estes tubos não foram usados nos estudos posteriores.

Para o Hg, a escolha de uma temperatura de vaporização de 450 °C foi baseada no estudo do efeito da temperatura de vaporização sobre o sinal do Hg. Esta influência está apresentada na Figura 13. A Figura 13 mostra que, à medida que se aumenta a temperatura de vaporização, o sinal do Hg aumenta sendo possível removê-lo do carvão, mesmo a baixas temperaturas, deixando grande parte da matriz como resíduo. Optou-se por uma temperatura de vaporização de 450 °C, visto que, a 500 °C ocorre a queima do carvão e, conseqüentemente, uma maior quantidade de carbono é conduzida para o plasma. Conforme já mencionado, a matriz residual é removida no ciclo seguinte. Acreditamos que este procedimento é de grande importância na determinação de Hg em suspensão ou em amostra sólida.

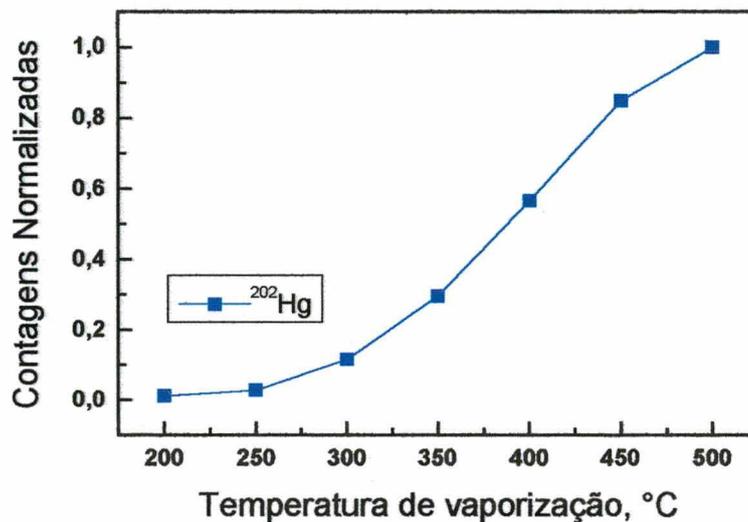


Figura 13. Curva de vaporização para Hg em suspensão de carvão (25 mg mL^{-1} em HNO_3 5% v/v, tamanho de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$) sem modificador. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

4.2.2. Influência da quantidade de modificador

A Figura 14 mostra a influência da quantidade de Pd como modificador sobre os sinais do Cd, Pb e Tl. Nesta figura observa-se que o efeito do Pd é especialmente pronunciado para o Cd, pois se observa um grande aumento do sinal, quase linear, com a massa de Pd, no intervalo de massas estudado. Este efeito pode ser devido à dependência deste elemento volátil em relação ao modificador na formação de *clusters*, que funcionam como carreadores do analito até o plasma. Na presença de maior quantidade de Pd formar-se-ia menor número de átomos livres de Cd, que poderiam se depositar na célula de vaporização e/ou na linha de transporte.¹¹⁰

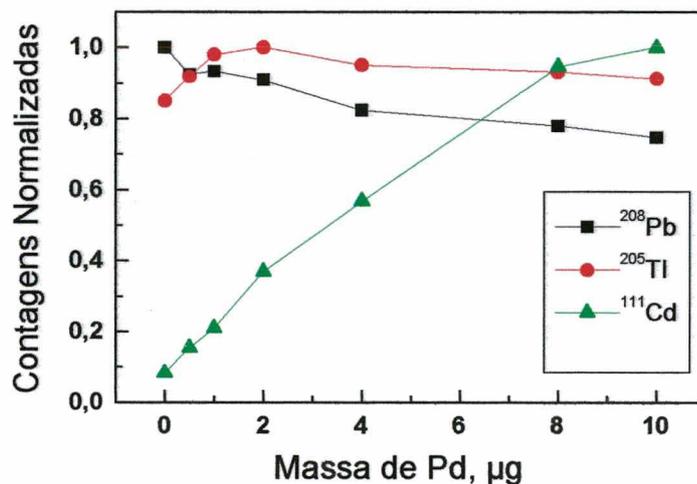


Figura 14. Influência da quantidade de Pd sobre o sinal dos analitos em suspensão de carvão (25 mg mL^{-1} /BCR 40 em HNO_3 5% v/v, tamanho de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$); temperatura de pirólise e vaporização de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Na Figura 14 observa-se que para o Pb e Tl o efeito do Pd não é crítico, mas ocorre um decréscimo nos sinais destes dois elementos para massas maiores de modificador, possivelmente porque quando a massa de Pd vaporizada é maior, aumenta a quantidade do mesmo que é introduzida no plasma juntamente com os analitos, podendo alterar as propriedades do plasma, inclusive suas características de ionização.¹¹⁷ Observa-se para o Tl um pequeno aumento na sensibilidade à medida que a massa de Pd aumenta até $2 \mu\text{g}$ e, a partir deste valor, decresce lentamente (Figura 14). A diminuição do sinal de alguns elementos em função do aumento da quantidade de modificador químico já havia sido observada em outro trabalho¹³⁴ e foi atribuída aos efeitos já mencionados, de discriminação de massa e mudança das características do plasma. Sendo assim uma massa de Pd de $4 \mu\text{g}$ foi adotada. O efeito da massa de Ir sobre os sinais do Pb e Hg foi investigada em estudos realizados para outras amostras.^{124,156} A partir dos resultados mostrados nestes estudos, foi, então, adotado $5\text{-}10 \mu\text{g}$ de Ir para serem usados na análise de suspensão de carvão.

4.2.3. Vazão do gás interno

Nesta investigação, a vazão do gás nebulizador otimizada através da nebulização pneumática convencional foi mantida constante e a vazão do gás interno foi variada de 0 a 300 mL min⁻¹, em intervalos de 50 mL min⁻¹. A vazão do gás carreador usada em ETV-ICP-MS representa a soma da vazão do gás “nebulizador” mais a vazão do gás interno, que passa no tubo de grafite, somente durante a vaporização e esfriamento (etapas 6 e 7 da Tabela 4). Observa-se na Figura 15 que a intensidade do sinal do Cd é máxima a uma vazão de gás mais baixa, em comparação com o Tl e Pb. Para o Cd, a intensidade do sinal é máxima a uma vazão do gás interno de 50 mL min⁻¹ e para Pb e Tl as maiores intensidades de sinal ocorrem a vazões de gás interno de 150 e 200 mL min⁻¹, respectivamente.

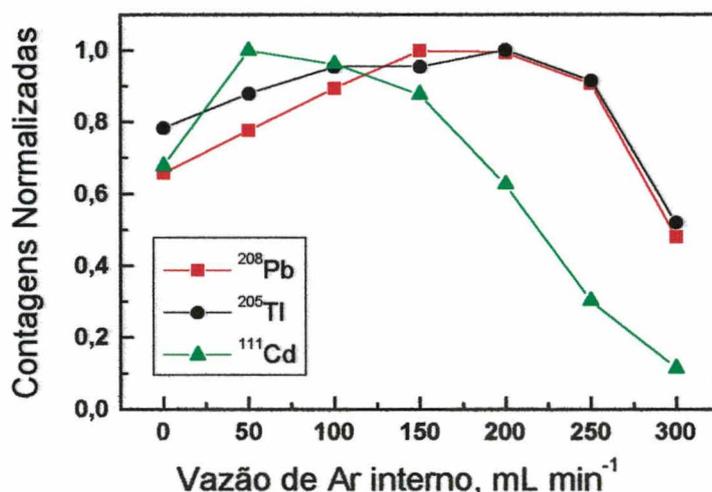


Figura 15. Influência da vazão do gás interno (Ar) nas intensidades dos sinais dos analitos em suspensão de carvão (25 mg mL⁻¹/BCR 40 em HNO₃ 5% v/v, tamanho de partícula ≤ 45 μm); temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente, e 4 μg de Pd como modificador químico. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Possivelmente, esta diferença para o Cd, em relação ao Pb e Tl, observada na Figura 15, está relacionada à presença de componentes da matriz da amostra de carvão que podem influenciar na formação dos sítios de nucleação,

que tem uma influência maior sobre o Cd.¹¹⁰ Isto porque era esperado um aumento da intensidade do sinal do Cd a vazões mais altas, pois quanto maior e mais turbulenta for a passagem do gás carreador pela célula de vaporização mais eficiente deveria ser a formação do aerossol sólido do analito, principalmente quando o analito é volátil.¹¹⁰ Como condição de compromisso, a vazão do gás interno adotada foi de 100 mL min⁻¹.

4.2.4. Concentração do ácido

A extração parcial do analito, das partículas sólidas da suspensão, para a fase líquida deve promover, 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, se houver a extração parcial do analito, a amostra pipetada pelo amostrador automático será mais representativa. Também a precisão será melhorada, pois uma melhor repetibilidade é esperada na pipetagem da amostra e sua transferência para o tubo de grafite. A Figura 16 mostra o efeito da concentração final de HNO₃ sobre os sinais do Cd, Pb e Tl.

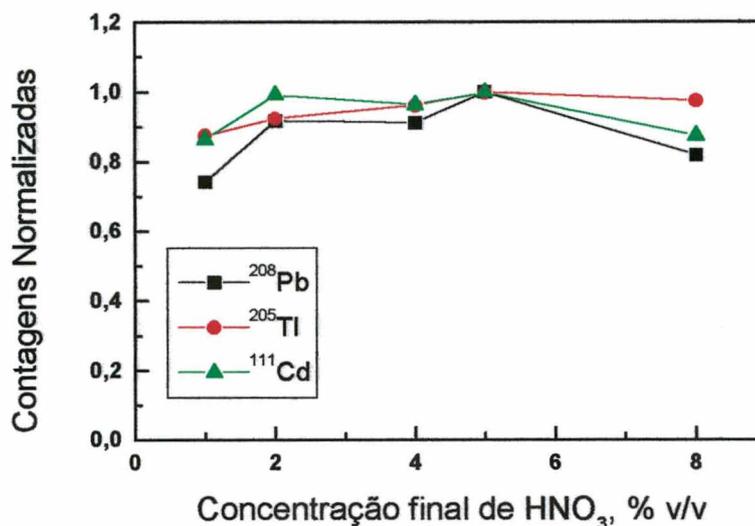


Figura 16. O efeito da concentração final de HNO_3 nas intensidades dos sinais do Cd, Pb e Tl em suspensão de carvão (25 mg mL^{-1} /BCR 40, tamanho de partícula $\leq 36 \mu\text{m}$); temperaturas de pirólise e vaporização de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, e $4 \mu\text{g}$ de Pd como modificador. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

Na Figura 16 pode-se observar que as intensidades dos sinais do Cd, Pb, e Tl, aumentam em função do aumento da concentração do ácido, até $5\% \text{ v/v}$, ocorrendo um decréscimo dos sinais de Pb e Cd para concentrações mais altas. Deste modo, a suspensão foi preparada a uma concentração final de HNO_3 $5\% \text{ v/v}$. Vale salientar que durante a sonicação e aquecimento a concentração de HNO_3 era de $15\% \text{ v/v}$, sendo depois a suspensão diluída para obter as concentrações de HNO_3 indicadas na Figura 16. De acordo com esta Figura, pode-se concluir que nem todo o analito foi extraído a baixa concentração, uma vez que ainda ocorreu aumento de sinal com o aumento da concentração final de HNO_3 .

A concentração de HNO_3 utilizada no estágio inicial da preparação da suspensão da amostra também foi investigada. Neste caso, $0,5 \text{ mL}$ de ácido nítrico concentrado e volumes decrescentes de água desionizada foram adicionados à amostra sólida, antes da mistura ser submetida ao banho ultra-som. A Figura 17 mostra que o aumento da concentração do ácido favorece uma maior extração dos analitos.

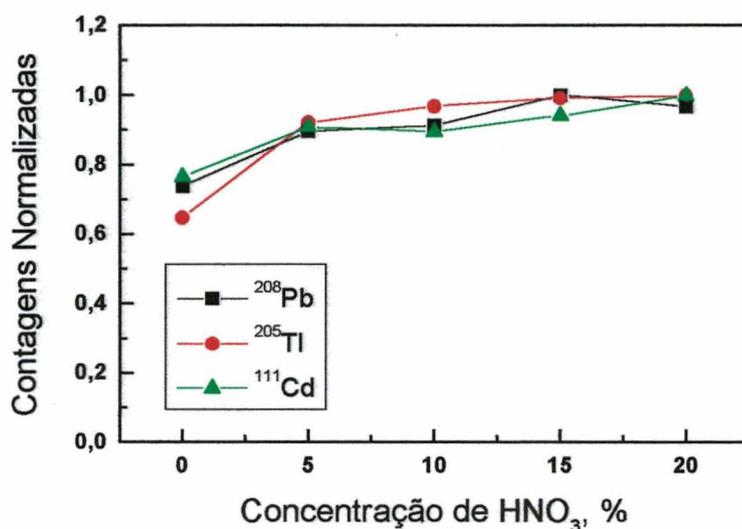


Figura 17. O efeito da concentração de HNO_3 na extração do Cd, Pb e Tl em suspensão de carvão (25 mg mL^{-1} /BCR 40, tamanho de partícula $\leq 36 \mu\text{m}$); temperaturas de pirólise e vaporização de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, e $4 \mu\text{g}$ de Pd como modificador. Contagens Normalizadas: razão entre as contagens medidas e as contagens máximas.

É importante observar que os analitos são parcialmente extraídos, mesmo em água. Isto pode ser explicado devido à labilidade destes elementos, principalmente Pb e Cd. A extração em HNO_3 15% v/v foi escolhida para ser utilizada nas determinações posteriores, por proporcionar bons resultados. Nesta condição de extração, os sinais dos analitos foram ao redor de 25%, 40% e 50% mais altos para o Cd, Pb e Tl, respectivamente, em comparação aos sinais obtidos quando não foi adicionado o ácido.

4.2.5. Tamanho das partículas da suspensão

Suspensões são tipicamente preparadas utilizando-se material pulverizado, finamente moído. Desta forma, quatro diferentes tamanhos de partículas da amostra BCR 40 [$\leq 36 \mu\text{m}$, $\leq 45 \mu\text{m}$, $\leq 77 \mu\text{m}$ e $60\text{-}90 \mu\text{m}$ (amostra como fornecida pelo fabricante)] foram avaliados. Majidi e Holcombe^{61,76} caracterizaram erros associados com amostragem de suspensões considerando o volume da amostra, o número de partículas no volume de amostra utilizado e a

variação na massa das partículas individuais, concluindo que os erros podem ser minimizados quando se trabalha com partículas pequenas, suspensões concentradas e distribuições estreitas de tamanho de partícula. Bendicho e de Loos Vollebregt,³⁹ em sua revisão sobre amostragem de sólidos salientaram que o tamanho da partícula da amostra pode ter uma grande influência na exatidão e precisão do método. A Figura 18 representa a influência de diferentes tamanhos de partículas nas intensidades dos sinais do Cd, Pb e Tl.

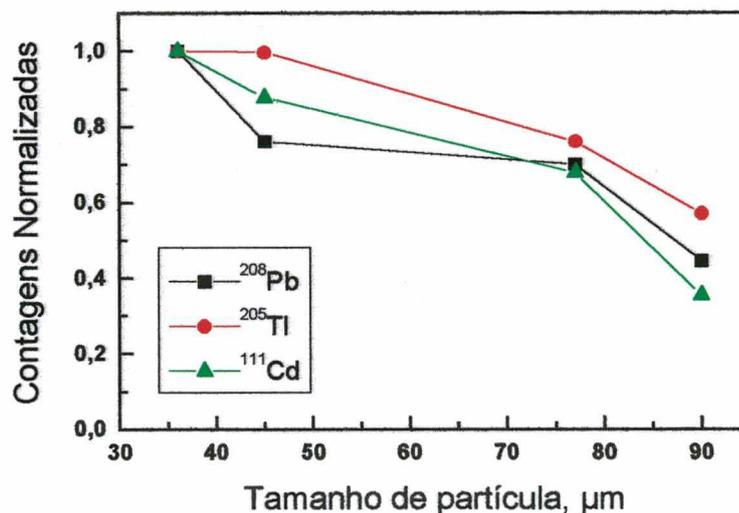


Figura 18. A influência do tamanho de partícula nas intensidades dos sinais do Cd, Pb e Tl em suspensão de carvão (25 mg mL^{-1} /BCR 40 em HNO_3 5% v/v); temperaturas de pirólise e vaporização de $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $2300 \text{ }^\circ\text{C}$, respectivamente, e $4 \text{ } \mu\text{g}$ de Pd como modificador. Contagens Normalizadas=Contagens medidas÷contagens máximas.

Pela Figura 18, pode-se observar que para os três analitos estudados as intensidades dos sinais diminuem com o aumento do tamanho de partícula, decrescendo 40% para o Tl a 60% para o Cd, do maior tamanho para o menor tamanho de partícula estudado. Este efeito está em concordância com os relatos de outros autores,^{61,76,164} de que a moagem da amostra, produzindo tamanhos de partículas menores, aumenta a homogeneidade da suspensão e, também, a probabilidade de que uma concentração média representativa possa ser obtida, indicando que este parâmetro pode influenciar na extração e/ou vaporização do analito. Por isto, a exatidão dos resultados pode ser melhorada se as partículas da

suspensão forem pequenas, facilitando a “equilibração” entre o analito e o isótopo enriquecido adicionado. Assim sendo, para a determinação de todos os analitos, inclusive Hg, no material certificado BCR Nº 40 nas condições otimizadas, a amostra foi moída até diâmetros $\leq 36 \mu\text{m}$ em gral de ágata. A moagem até a obtenção de partículas com tamanhos $\leq 36 \mu\text{m}$ é mais difícil de ser feita por processos manuais (gral de ágata), além de ser mais sujeita à contaminação e, por isto, foi escolhida a granulometria de $\leq 45 \mu\text{m}$ para as determinações nos outros materiais certificados.

4.2.6. Resultados analíticos

Após a otimização dos parâmetros já discutidos e estabelecer-se as condições de compromisso, foi analisado o material certificado BCR Nº 40, utilizando a ID. Os isótopos ^{206}Pb , ^{208}Pb , ^{205}Tl e ^{203}Tl foram monitorados em uma mesma leitura, enquanto que os isótopos ^{112}Cd , ^{111}Cd , ^{199}Hg e ^{198}Hg foram medidos separadamente, em outras leituras. Os resultados obtidos para as amostras de carvão, utilizando a diluição isotópica como técnica de calibração, estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados das determinações por ID-ETV-ICP-MS, limites de detecção (LOD) e desvios padrão relativos (RSD) para Cd, Hg, Pb e Tl em 25 mg mL⁻¹ de amostra certificada de carvão (BCR N° 40) em HNO₃ 5% v/v e tamanho de partícula ≤ 36 µm, nas condições otimizadas.

Elemento	Certificado (µg g ⁻¹)	Determinado (µg g ⁻¹)	LOD (µg g ⁻¹)	RSD* (%)
Cd	0,11 ± 0,02	0,11 ± 0,014	0,02	7
Pb	24,2 ± 1,7	25,5 ± 0,5	0,6	2
Tl	-	0,57 ± 0,012	0,02	1
Hg	0,35 ± 0,06	0,38 ± 0,03	0,04	4

Condições otimizadas: temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente, 4 µg de Pd; vazão de Ar interno 100 mL min⁻¹ e n=3. Para Hg: temperatura de vaporização de 450 °C.

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

Os resultados da análise do material certificado, mostrados na Tabela 9 indicam que o método desenvolvido é adequado para a determinação dos elementos nesta amostra, pois foi possível a obtenção de resultados muito próximos aos esperados (certificados), dentro do intervalo de confiança dos valores certificados, para todos os analitos. Apesar de terem sido utilizados os mesmos parâmetros para o Cd, Pb e Tl, não foi possível a determinação conjunta dos três elementos, pois o sinal do Cd era muito baixo em comparação com os sinais do Pb e Tl e, como discutido anteriormente, as intensidades dos sinais diminuem em função do aumento do número de isótopos determinados no mesmo ciclo de leitura. Assim, esta perda de sensibilidade é crítica para o Cd, cuja intensidade do sinal já é fortemente suprimida pelos componentes da matriz da amostra, além de sua baixa concentração nas amostras. Além disso, como a m/z do Cd é menor que a m/z do Pb e do Tl, isto deve levar à discriminação de massa, prejudicando a sensibilidade deste elemento. Por isso, o Cd foi determinado separadamente, obtendo-se um valor concordante com o certificado. Para o Hg, como foi utilizada a vaporização direta, sem a etapa de pirólise, este também foi determinado em separado e, embora os parâmetros aplicados não tenham sido totalmente otimizados para este elemento, pode-se observar que o resultado encontrado foi concordante com o certificado.

Os LODs, 3σ , sendo σ o desvio padrão de 5 determinações consecutivas (em concentração) na amostra foram assim estimados, por representar uma situação real (na presença da amostra), diferente do que ocorreria se fosse utilizado o branco. Os LODs obtidos para o Hg e Tl são uma ordem de grandeza mais baixos que os respectivos valores certificados na amostra, enquanto que o LOD do Pb é duas ordens de grandeza mais baixo do que a sua concentração na amostra. A interferência espectral do ^{112}Sn , presente na amostra, sobre o ^{112}Cd , é a principal responsável pelo aumento do LOD para o Cd.

Os RSDs mostram uma boa precisão dos resultados, embora o RSD do resultado do Cd seja mais elevado (7%), principalmente por causa da baixa intensidade do sinal para este elemento.

Após estas determinações, decidiu-se investigar o efeito da variação de alguns parâmetros como, por exemplo, o uso de um tamanho de partícula maior no preparo das suspensões. Conforme mostrado na Figura 18, os resultados seriam afetados pois os sinais dos analitos foram menores quando a suspensão da amostra foi preparada conforme fornecida pelo fabricante (60-90 μm), sem moagem adicional. Na Tabela 10 estão apresentados os resultados obtidos para Cd, Hg, Pb e Tl na suspensão da amostra certificada BCR N° 40, com tamanho de partícula (60-90 μm).

Tabela 10. Resultados das determinações por ID-ETV-ICP-MS, limites de detecção (LOD) e desvios padrão relativos (RSD) para Cd, Hg, Pb e Tl em 25 mg mL^{-1} de amostra certificada de carvão (BCR N° 40) em HNO_3 5% v/v e tamanho de partícula (60-90 μm).

Elemento	Certificado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Determinado ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	RSD* (%)
Cd	$0,11 \pm 0,02$	$0,14 \pm 0,05$	0,06	17
Pb	$24,2 \pm 1,7$	$20,4 \pm 0,9$	1,2	2
Tl	-	$0,49 \pm 0,05$	0,01	1
Hg	$0,35 \pm 0,06$	$0,52 \pm 0,05$	0,14	9

Condições otimizadas: temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C, respectivamente, 4 μg de Pd como modificador; vazão de Ar interno 100 mL min^{-1} e $n=3$. Para Hg: temperatura de vaporização de 450 °C.

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

Os resultados encontrados foram afetados pelo tamanho de partícula, sendo os valores obtidos acima dos valores certificados para Cd e Hg, abaixo para o Pb; o valor do Tl ficou abaixo do obtido anteriormente, com tamanho de partícula $\leq 36 \mu\text{m}$. Aplicando o teste t de *student*, para as concentrações de Cd, Hg e Pb, foi verificado que a diferença entre o valor determinado e o certificado não é significativa para o Cd, para um nível de confiança de 95%. Entretanto, para o Hg e para o Pb a diferença é significativa. Estas diferenças devem estar relacionadas ao fato de que o aumento do tamanho de partícula dificulta a “equilibração” entre o analito e o isótopo enriquecido adicionado, pois, provavelmente, diminui a extração dos elementos para a fase líquida. Além disso, para o Cd e Hg, o maior tamanho de partícula piora a precisão e o LOD que, para o Cd é, apenas, duas vezes menor do que o valor certificado. Também para Pb, o LOD aumenta pois o desvio padrão de cinco leituras consecutivas da amostra aumenta, em virtude do fato que o tamanho de partícula influencia a tomada de uma alíquota representativa (pipetagem) da amostra.

A comparação dos resultados de concentração mostrados nas Tabelas 9 e 10 indica que os mesmos para os quatro elementos são menos exatos e, para elementos como Cd e Hg, são também menos precisos, quando se utiliza a amostra sem moer.

Além do tamanho de partícula, outros parâmetros também foram variados com o objetivo de verificar se isto afetaria os resultados obtidos, uma vez que na ID usam-se razões isotópicas entre as intensidades de sinais medidas para dois isótopos do mesmo elemento e, conseqüentemente, qualquer variação deveria influenciar os sinais dos dois isótopos na mesma proporção. Estes parâmetros, diferentes dos otimizados, foram avaliados na análise de diversos materiais certificados, e serão discutidos a seguir.

Na Figura 19, são mostrados os sinais de Hg, Pb e Tl, com exceção do Cd, na amostra BCR Nº 40. Pode-se observar que, na amostra com adição do isótopo enriquecido, os sinais para os dois isótopos de Tl e Pb praticamente se igualam, uma vez que a massa de material enriquecido adicionada foi calculada para que fosse obtida uma razão isotópica alterada próxima a 1, o que é desejado

para a minimização do erro de medida do sinal do analito pelo espectrômetro.¹³⁹ Sendo assim, pode-se concluir, que a “equilibração” entre o elemento presente na amostra e o isótopo enriquecido adicionado foi praticamente alcançada. Para o Hg, como as contagens eram baixas, foi adicionada uma massa de isótopo enriquecido relativamente maior para aumentar as intensidades dos sinais e diminuir a imprecisão,¹⁴² obtendo uma razão $R > 1$. Por essa razão, os sinais não se igualaram. As condições utilizadas para Pb e Tl foram: temperaturas de pirólise e vaporização de 900 °C e 2300 °C, respectivamente; vazão interna de Ar 50 mL min^{-1} ; 5 μg de Ir e 1 μg de Pd como modificadores para Pb e Tl, respectivamente, e tamanho de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$. Para Hg: temperatura de vaporização de 450 °C e 10 μg de Ir como modificador/carreador.

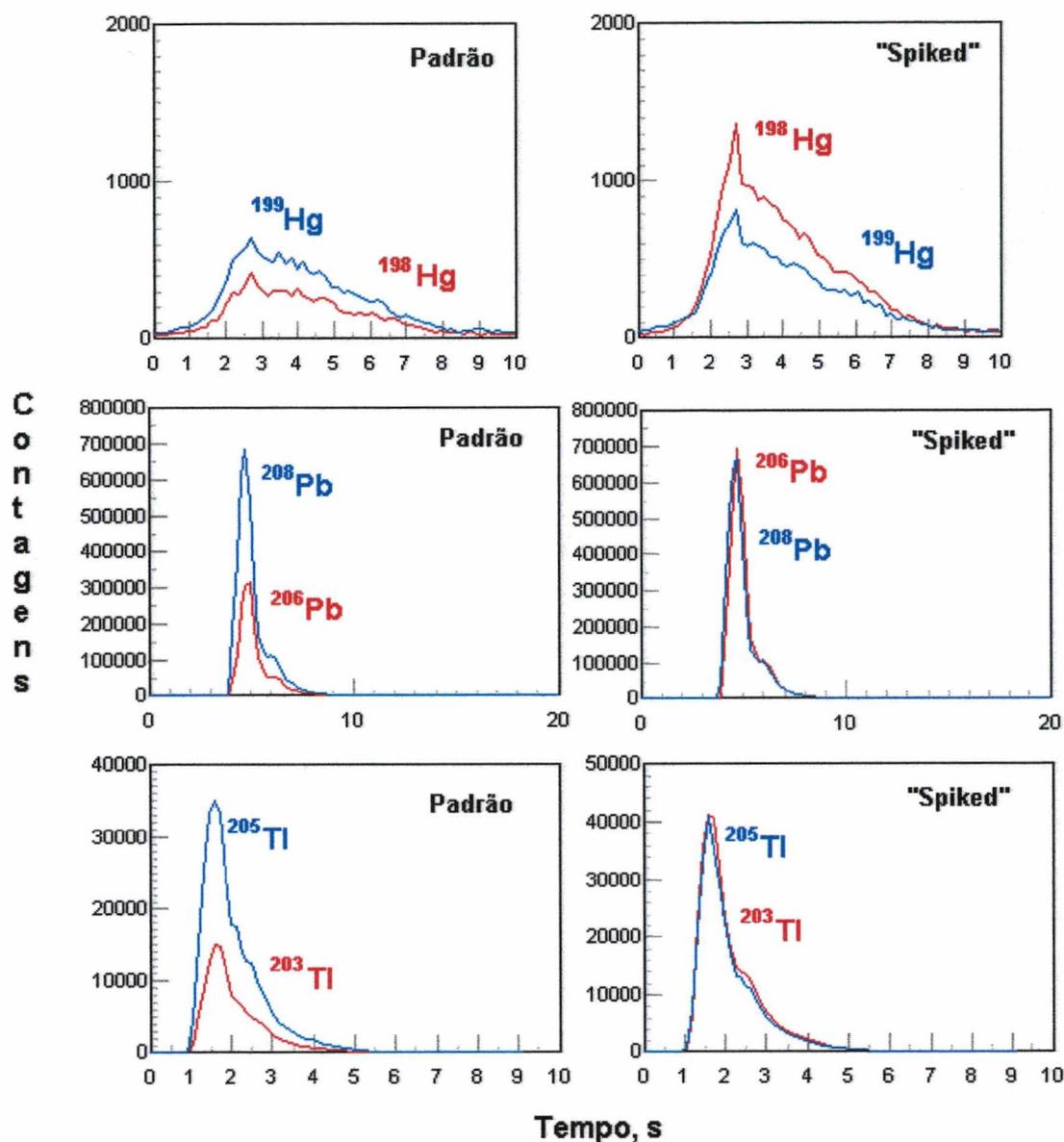


Figura 19. Sinais transientes para Hg, Pb e Tl na amostra BCR N° 40 (25 mg mL^{-1} em HNO_3 5 % v/v).

Na Figura 20 são mostrados os sinais transientes dos analitos em diferentes amostras certificadas de carvão.

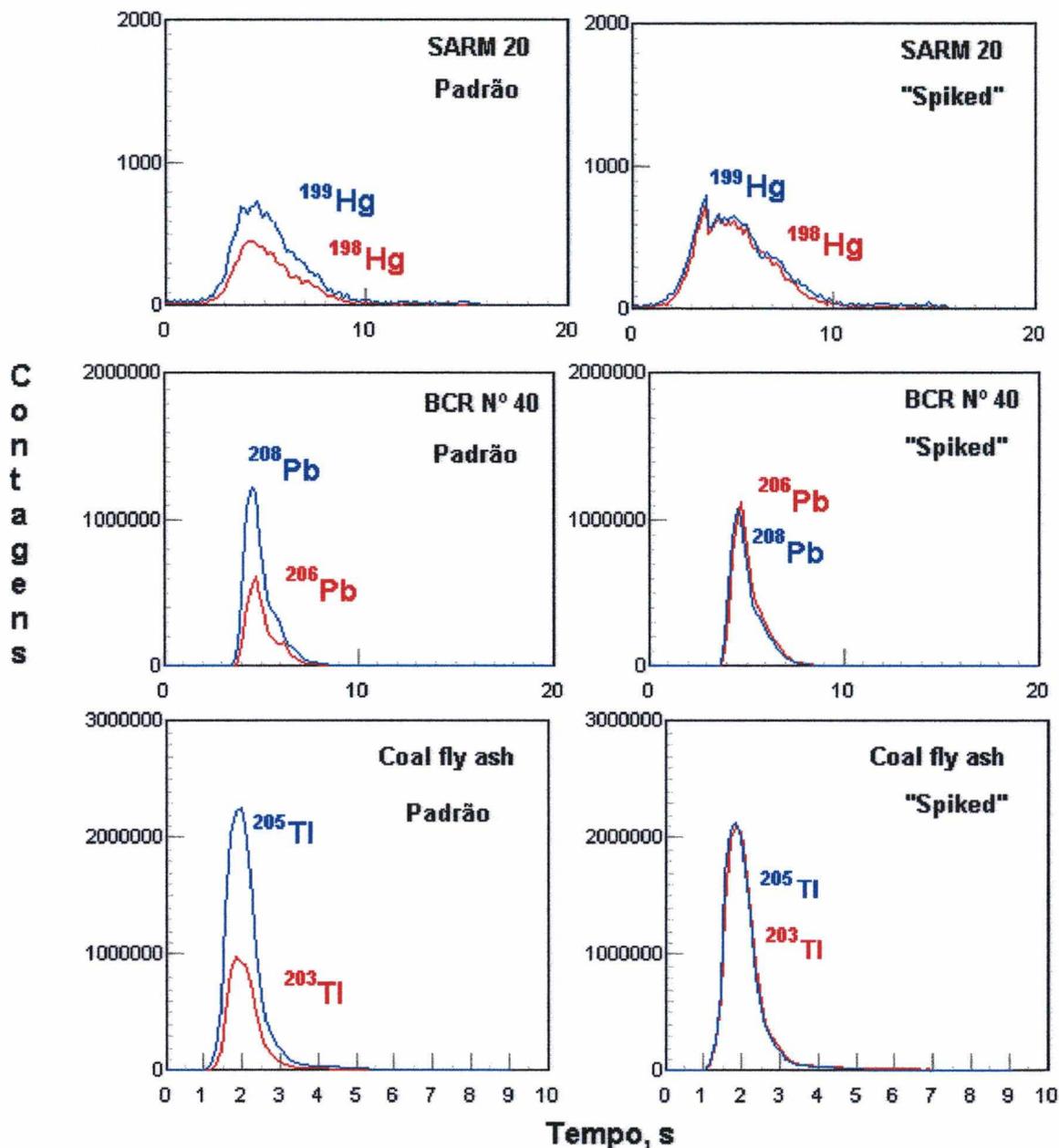


Figura 20. Sinais transientes para Hg, Pb e Tl nas amostras de carvão SARM 20, BCR N° 40 e Coal Fly ash (SRM 1633b), respectivamente.

Da mesma forma que a Figura 19, observa-se na Figura 20 que a razão alterada (R) é próxima de 1. Para estas determinações foram utilizadas as seguintes condições: para o Tl, temperaturas de pirólise e vaporização de 900 °C

e 2300 °C e 1 µg de Pd como modificador; para o Pb, temperaturas de pirólise e vaporização de 600 °C e 2300 °C e 5 µg de Ir como modificador e para Hg, temperatura de vaporização de 450 °C e 10 µg de Ir como modificador. Para todas as determinações a vazão interna de Ar foi de 50 mL min⁻¹; 25 mg mL⁻¹ de suspensão de carvão em HNO₃ 5% v/v (HNO₃ 5% v/v + HF 1% v/v para a amostra SRM 1633b) e tamanho de partícula ≤ 45 µm.

Os sinais transientes mostrados nas Figuras 19 e 20 indicam que o Hg tem um período de vaporização e/ou transporte mais longo (cerca de 9 s) que os outros analitos, provavelmente, devido à baixa temperatura de vaporização utilizada (450 °C). Para o Pb e Tl, como é empregada uma temperatura de vaporização de 2300 °C, os períodos de vaporização são mais curtos. O tempo de aparecimento e duração do sinal são mais longos para o Pb, em comparação com o Tl, indicando que é mais difícil a vaporização e/ou transporte de vapor do Pb para o plasma,

Os LODs e os RSDs estão apresentados na Tabela 11. Os LODs foram obtidos a partir de 3 σ , sendo σ o desvio padrão de cinco medidas consecutivas (em concentração) da amostra.

Tabela 11. Limites de detecção (LOD) e desvios padrão relativos (RSD) obtidos para amostras de carvão por ID-ETV-ICP-MS; RSD para 5 leituras consecutivas da amostra; n=5.

Amostra		Cd	Hg	Pb	Tl
BCR N° 40	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,06	0,06	0,6	0,03
	RSD (%)	17	4	5	2
BCR N° 180	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,08	0,02	1,0	0,02
	RSD (%)	13	4	2	2
BCR N° 181	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	nd	nd	0,02
	RSD (%)	nd	nd	nd	1,0
SARM 20	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	0,03	1,1	0,01
	RSD (%)	nd	3	1	1
SRM 1633b	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	0,08	nd	nd	0,3
	RSD (%)	3,0	nd	nd	2
SARM 19	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	0,03	nd	0,02
	RSD (%)	nd	4	nd	2
SRM 1630a	LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	nd	0,06	nd	nd
	RSD (%)	nd	15	nd	nd

nd = não determinado.

Conforme a Tabela 11 o LOD para o Cd na amostra BCR N° 40 foi mais alto, quando comparado ao obtido, para a mesma amostra, nas condições otimizadas, que está mostrado na Tabela 9, assim como o RSD. A obtenção de RSD mais alto para o Cd, nesta amostra pode ser devido à baixa intensidade do sinal e também pela concentração da amostra estar próxima ao LOD, o que aumenta a imprecisão. Outra explicação pode ser a interferência espectral do ^{112}Sn presente na amostra sobre o ^{112}Cd , que embora seja, automaticamente, corrigida por uma equação elementar, inserida no software do instrumento, deve aumentar o desvio padrão. O LOD para o Hg também foi mais alto, porém não compromete a determinação deste elemento.

Os resultados das análises de diversos materiais certificados estão apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12. Resultados das análises de 25 de mg mL⁻¹ de carvão (em HNO₃ 5% v/v) e cinzas volantes de carvão (em HNO₃ 5% v/v e HF 1% v/v) por ID-ETV-ICP-MS; as incertezas dos resultados obtidos representam o desvio padrão de 10 determinações, n=5.

Amostra		Analito			
		Cd (µg g ⁻¹)	Hg (µg g ⁻¹)	Pb (µg g ⁻¹)	Tl (µg g ⁻¹)
BCR N° 40	certificado	0,11 ± 0,02	0,35 ± 0,06	24,2 ± 1,7	-
	determinado ^b	0,11 ± 0,02	0,37 ± 0,03	26,3 ± 0,5	0,61 ± 0,01
BCR N° 180	certificado	0,212 ± 0,011	0,123 ± 0,008	17,5 ± 0,5	0,44 ± 0,03*
	determinado ^b	0,208 ± 0,029	0,153 ± 0,008	17,4 ± 0,5	0,39 ± 0,01
BCR N° 181	certificado	0,051 ± 0,003	0,138 ± 0,011	2,59 ± 0,16	0,52 ± 0,04*
	determinado	nd	nd	nd	0,58 ± 0,01
SARM 20	certificado	-	0,25 (0,18-0,27)	26 (20-29)	-
	determinado ^b	nd	0,28 ± 0,01	28,4 ± 0,7	0,283 ± 0,004
SRM 1633b	certificado	0,784 ± 0,06	0,141 ± 0,019	68,2 ± 1,1	5,9**
	determinado	0,781 ± 0,04	nd	nd	5,5 ± 0,1
SARM 19	certificado	-	0,2**	20 (17-23)	-
	determinado ^a	nd	0,27 ± 0,02	nd	0,48 ± 0,01
SRM 1630a	certificado	-	0,0938 ± 0,0037	-	-
	determinado ^b	nd	0,119 ± 0,015	nd	nd

*não certificado e determinado por adição de analito; **valor informado; nd = não determinado. Temperaturas de pirólise de 600 °C para Cd e 900 °C para Pb e Tl; ^a temperatura de vaporização de 1000 °C para Hg; ^b temperatura de vaporização de 450 °C para Hg; temperaturas de vaporização de 2300 °C para Cd, Pb e Tl; 1 µg e 2 µg de Pd para Tl e Cd, respectivamente; 5 µg e 10 µg de Ir para Pb e Hg, respectivamente; 20 µg de Au para Hg nas amostras SRM 1630a e SARM 19.

Os valores obtidos, que são apresentados na Tabela 12 indicam que, mesmo variando os parâmetros citados anteriormente, usando-se as condições diferentes das otimizadas, foi possível a obtenção dos resultados concordantes com os esperados (certificados), com exceção para Hg na amostra BCR 180, cujo valor determinado foi levemente superior ao valor certificado. A determinação de Hg nesta amostra foi refeita e novamente o valor encontrado foi maior.

Por outro lado, mesmo com o uso de temperatura de pirólise mais elevada para o Pb, é possível a obtenção de valores de concentração concordantes com os certificados, embora na temperatura de 900 °C, ocorra perda do analito conforme mostrado na Figura 12 C, utilizando 10 µg de Ir como modificador. Isto porque a concentração de Pb era bastante alta nas amostras, e mesmo havendo perdas do analito, nesta temperatura o sinal era ainda suficientemente alto. Assim, uma temperatura de pirólise mais elevada

proporciona uma maior eliminação da matriz, minimizando a quantidade de componentes conduzidos para o plasma. Também para o Tl optou-se por uma temperatura de pirólise mais elevada, 900 °C. Diante dos resultados obtidos pode-se afirmar, que o emprego de tamanho de partícula $\leq 45 \mu\text{m}$ proporciona uma “equilíbrio” adequada entre o analito presente na amostra e o isótopo enriquecido adicionado, permitindo, pelo menos, a obtenção de resultados exatos. Além disso, este tamanho de partícula facilita a moagem e peneiramento da amostra pelo processo manual e diminui os riscos de contaminação.

Para o Pb também foi investigada a possibilidade da sua determinação por ID sem o uso de modificador pois, de acordo com a Fig. 12 A', a uma temperatura de pirólise de 600 °C a perda de sinal não é significativa, devido, provavelmente, a um efeito modificador/carreador do HNO_3 , uma vez que este efeito é também verificado para o Pb em solução analítica aquosa, conforme pode ser observado na Figura 12 A.

Deste modo, o Pb foi determinado na amostra BCR Nº 40 na ausência de modificador, mantendo as mesmas condições citadas na Tabela 12, com exceção da temperatura de pirólise escolhida que foi de 600 °C. O resultado obtido foi $24,2 \pm 1,3 \mu\text{g g}^{-1}$, bastante concordante com o valor certificado. Entretanto, o LOD foi de $5 \mu\text{g g}^{-1}$ e o RSD de 7 %, valores estes mais elevados se comparados àqueles obtidos com o uso de modificador. Estes resultados levam a crer que o HNO_3 não estabiliza o Pb adequadamente no tubo de grafite, diminuindo a precisão e, conseqüentemente, aumentando o LOD. Por outro lado, quando foi utilizado $5 \mu\text{g}$ de Ir como modificador, mantendo as outras condições, obteve-se o valor de $25,1 \pm 0,3 \mu\text{g g}^{-1}$, um LOD de $0,9 \mu\text{g g}^{-1}$ e um RSD de 1 %. Estes resultados apontam que o uso do modificador é recomendado para se obter não só uma boa exatidão, mas também uma boa precisão e baixo LOD.

Conforme esperado, foi observado que o uso de temperaturas de pirólise mais altas ou baixas temperaturas de vaporização, minimizava os depósitos de carbono nos cones, requerendo a limpeza dos mesmos somente após uma semana de trabalho. Entretanto, nunca houve obstrução dos cones

devido a estes depósitos, apenas era visível que, após uma semana de uso do instrumento, as superfícies dos cones ficavam escuras.

Quando se empregava uma temperatura de vaporização mais alta, observava-se uma mais rápida formação de depósitos de carbono no início da linha de transporte, principalmente, próximo à saída do vaporizador (nos primeiros 10 cm da linha). Estes depósitos se formam, também, devido ao carbono que é arrancado do próprio tubo de grafite após muitas queimas e pelo uso de altas temperaturas.

Em relação à óptica iônica, a voltagem da lente era otimizada antes de iniciar o trabalho e, assim era possível acompanhar o efeito da introdução de algum material carbonáceo no espectômetro. Após alguns dias de trabalho, verificava-se um pequeno aumento na voltagem da lente, mas que não comprometia o desempenho do instrumento. Assim, para contornar este problema, após uma semana de trabalho uma solução de HNO_3 a 1% era aspirada pelo nebulizador pneumático, durante 1 hora. Com este procedimento, era possível diminuir a voltagem da lente, sem a necessidade de desligar o instrumento.

Quanto ao tubo de grafite, foi observado a formação de pequenos resíduos de carbono no tubo, após várias queimas ($\cong 80$), apesar do uso de uma alta temperatura de limpeza no início do ciclo seguinte. Estes resíduos eram removidos com um "cotonete" e, assim o tubo estava pronto para ser usado novamente. Entretanto, a presença de resíduo no tubo de grafite não afetava as determinações pois, pelo monitoramento do sinal de um branco, verificava-se que o aumento de sinal deste, não era significativo. Deste modo, a vida útil do tubo de grafite foi cerca de 300 queimas.

5. CONCLUSÕES

No presente estudo, os dados obtidos após uma série de otimizações importantes na determinação simultânea de um grupo de elementos, empregando a técnica de ETV-ICP-MS, mostram que é possível a determinação, com exatidão e precisão adequadas, de As, Mn, Pb e Se em amostras de carvão com introdução da amostra na forma de suspensão, usando-se calibração externa. O uso de uma suspensão com concentração de 4 mg mL^{-1} e de $3 \text{ }\mu\text{g}$ de Pd como modificador possibilitou a obtenção de valores estatisticamente concordantes com os valores certificados; esta seria, então, a metodologia recomendada para a determinação destes analitos. Deve ser ressaltado que, com as otimizações efetuadas, a metodologia apresentada permite a determinação de elementos traço, de forma simples e rápida (evitando a solubilização da amostra), em uma amostra tão complexa como o carvão. É importante salientar que, com a metodologia proposta, apenas o uso de HNO_3 na preparação da suspensão e a homogeneização por sonda ultra-sônica, mostraram-se eficientes para manter a estabilidade da suspensão.

A diluição isotópica (ID), por sua vez, é uma técnica de calibração bastante adequada para a determinação de Cd, Hg, Pb e Tl em amostras de carvão e cinza de carvão sob a forma de suspensão. Resultados exatos podem ser obtidos, se o tamanho das partículas da amostra ficar no intervalo de ≤ 36 a $45 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro, houver condições enérgicas para extração do analito (alta concentração de ácido, agitação em banho ultra-som e aquecimento) e tempo suficiente para ocorrer a "equilíbrio" entre a suspensão da amostra e o material enriquecido. Comparando-se com outras metodologias que usam decomposição ácida da amostra e calibração convencional, a determinação de Cd, Hg, Pb e Tl por ID-ETV-ICP-MS apresenta muitas vantagens. Isto porque a amostra pode ser mais facilmente preparada e a calibração é mais simples, rápida e adequada, pois a susceptibilidade às interferências não espectrais são menores. Estas características são especialmente importantes para a determinação de Hg, o que

torna a metodologia atrativa. A maior desvantagem é o efeito de memória do Hg, o qual precisa ser adequadamente corrigido com o branco e com o uso de Au como modificador químico. Os elementos Pb e Tl são também facilmente determinados, comparando-se com outras técnicas de calibração, pois resultados exatos podem ser obtidos prontamente, sem necessidade de diluir a suspensão para diminuir a quantidade de resíduos da matriz que podem permanecer no tubo de grafite e interferir no transporte do analito. Além disso, pelo método proposto, envolvendo a ID, o programa de temperatura e tempo não precisa ser rigoroso, bem como o uso de modificadores, ou quantidade de modificador, assim como, outras condições instrumentais. Isto permite, a aplicação do método sem uma completa otimização de todos os parâmetros, demonstrando que o método é robusto. Tendo-se em vista a maior liberdade da ID com relação às interferências não espectrais, o método é também vantajoso para a determinação de Cd, cujo sinal é fortemente suprimido pela matriz da amostra presente na suspensão, o que torna difícil a calibração por outras técnicas.

A preparação da amostra é rápida e simples, em comparação com métodos de dissolução total que, em geral, necessitam de longos períodos de aquecimento, uso de maiores quantidades de reagentes perigosos e/ou corrosivos e muita manipulação da amostra, que fica sujeita a perdas do analito por volatilização e riscos de contaminação.

O uso da vaporização direta do analito, sem a etapa de pirólise, mostrou-se bastante adequado para a determinação de Hg, elemento extremamente volátil, que já é perdido a baixas temperaturas. A baixa temperatura de vaporização permite que o Hg seja volatilizado, deixando grande parte da matriz no tubo de grafite, minimizando a quantidade de matriz que é conduzida para o plasma. A etapa de limpeza no início do ciclo seguinte é bastante interessante, pois evita que os resíduos de amostra que ficaram no tubo de grafite, após a vaporização, sejam levados para o plasma, durante a etapa de limpeza. Isto atenua a quantidade de carbono que vai para o plasma, minimizando a formação de depósitos de carbono nos cones da interface e na óptica do instrumento.

O aumento da voltagem da lente foi lento e gradativo, possibilitando a minimização do mesmo pela introdução de solução de HNO_3 a 1% v/v, no plasma, aspirada pelo nebulizador pneumático convencional por 1 h, a cada sete dias de trabalho contínuo.

A ETV mostrou-se bastante eficiente na eliminação da matriz orgânica, eliminando a maior parte dela na etapa de pirólise e, com isso, a limpeza dos cones da interface do instrumento precisou ser feita após um número grande de ciclos de leitura, cerca de 7 dias de trabalho contínuo.

Provavelmente, outros analitos podem ser determinados em carvão e cinza de carvão pelo método recomendado, possibilitando a continuidade deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M. A. Elliott and R. Yohe, *Chemistry of coal utilization*, second supplementary volume, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1981, p. 4.
2. H. H. Schobert, *Coal, the energy source of the past and future*, American Chemical Society, Washington, DC, 1987, p. 2.
3. Informativo anual da indústria carbonífera. Departamento Nacional de Produção Mineral-DNPM, Brasília, Ano XII, 1994.
4. V. Valković, *Trace elements in coal*, vol. 2, CRC Press, Boca Raton, 1983, p. 103-104.
5. M. A. B. Pougnet and L. C. Haraldsen, Trace element analysis of coal and fly ash by graphite furnace atomic absorption spectrometry using slurry injection. Part 1. Determination of Co, Cu, Mo, Mn, Ni, and V in coal, *S. Afr. J. Chem.*, 1992, **45**, 50.
6. M. Sager, Determination of arsenic, cadmium, mercury, stibium, thallium and zinc in coal and coal fly ash, *Fuel*, 1993, **72**, 1327.
7. C. T. Mansfield, B. N. Barman, J. V. Thomas, A. K. Mehrotra and R. P. Philp, Petroleum and Coal, *Anal. Chem.*, 1997, **69**, 59 R.
8. D. J. Swaine and F. Goodarzi, *Environmental Aspects of Trace Elements in Coal*, vol. 2, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995, p. 14-16, 93, 267, 295-296.
9. R. M. Davidson and L. B. Clarke, *Trace Elements in Coal*, Report IEAPER/21, IEA Coal Research, London, 1996 p. 4.

10. E. Hatanpää, K. Kajander, T. Laitinen, S. Piepponen and H. Revitzer, A study of trace element behavior in two modern coal-fired power plants. I. Development and optimization of trace element analysis using reference materials, *Fuel Process. Technol.*, 1997, **51**, 205.
11. R. A. Nadkarni, Applications of Microwave Oven Sample Dissolution in Analysis, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 2233.
12. M. Hoening and A-M. Kersabiec, Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, **51**, 1297.
13. C. García-Olalla and A. J. Aller, Alternative mercury-palladium chemical modifier for the determination of selenium in coal fly ash by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1992, **259**, 295.
14. C. García-Olalla, L. C. Robles, M. T. Alemany and A. J. Aller, Determination of selenium in coal fly ashes by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a cadmium-palladium chemical modifier, *Anal. Chim. Acta*, 1991, **247**, 19.
15. Y. Wei-Min and N. Zhe-Ming, The possibility of standardless analysis in graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of beryllium in environmental and biological samples, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, **49**, 1067.
16. M. W. Doughten and J. R. Gillison, Determination of Selected Elements in Whole Coal and in Coal Ash from the Eight Argonne Premium Coal Samples by Atomic Absorption Spectrometry, Atomic Emission Spectrometry, and Ion-Selective Electrode, *Energy & Fuels*, 1990, **4**, 426.

17. B. Welz, G. Schlemmer and J. R. Mudakavi, Palladium Nitrate-Magnesium Nitrate Modifier for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Part 3. Determination of Mercury in Environmental Standard Reference Materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 499.
18. M. Bettinelli, V. Baroni and N. Pastorelli, Determination of Scandium in Coal Fly Ash and Geological Materials by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *Analyst*, 1987, **112**, 23.
19. H. Vanhoe, C. Vandecasteele, B. Desmet and R. Dams, Determination of Beryllium in Environmental Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 703.
20. T. T. Nham and K. G. Brodie, Evaluation of Digestion Procedures for the Determination of Selenium in Soil Comparing Vapour Generation and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Zeeman-effect Background Correction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, **4**, 697.
21. J. Alvarado, L. E. León, F. Lopez and C. Lima, Comparison of Conventional and Microwave Wet Acid Digestion Procedures for the Determination of Iron, Nickel and Vanadium in Coal by Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 135.
22. L. Ebdon and H. G. M. Parry, Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation. Part 4. Determination of Selenium in Coal by Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 131.
23. M. Bettinelli, U. Baroni and N. Pastorelli, Determination of Arsenic, Cadmium, Lead, Antimony, Selenium and Thallium in Coal Fly Ash Using Stabilised

- Temperature Platform Furnace and Zeeman-effect Background Correction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 1005.
24. H. Lachas, R. Richaud, K. E. Jarvis, A. A. Herod, D. R. Dugwell and R. Kandiyoti, Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes, *Analyst*, 1999, **124**, 177.
25. B. Welz, *Atomic Absorption Spectrometry*, 2nd ed., VCH, Weinheim, 1985, p. 408.
26. U. Voellkopf, M. Paul and E. R. Denoyer, Analysis of solids samples by ICP-mass spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, **342**, 917.
27. U. Kurfürst, *Solid Sample Analysis*, ed. U. Kurfürst, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, p. 1-19, 235.
28. B. Welz and Michael Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999, p. 140-142, 202-203.
29. L. Ebdon and J. R. Wilkinson, Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation. Part 3. Whole Coal Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 325.
30. G. L. Long and I. B. Brenner, Analysis of Ceramic, Geological and Related Refractory Materials by Slurry Injection Mixed Gas Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 495.
31. L. Ebdon and J. R. Wilkinson, Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation. Part 1. Optimisation of Whole Coal Analysis by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 39.

32. L. Halicz, I. B. Brenner and O. Yoffe, Direct Solids Analysis of Geological Samples using Slurry Nebulization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 475.
33. L. Ebdon, M. E. Foulks and H. G. M. Parry, Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation. Part 7. Analysis of Coal Using Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 753.
34. K. E. Jarvis, A. L. Gray and R. S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, 1st ed., Black & Son Ltd., London, 1992, p. 89-90, 129-130, 132, 148, 168-170.
35. H. Baumann, Solid sampling with inductively coupled plasma-mass spectrometry - a survey, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1992, **342**, 907.
36. H. E. Taylor, R. A. Huff and A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser, Wiley-VCH, New York, 1998, p. 693, 696.
37. S. Boonen, F. Vanhaecke, L. Moens and 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*, 1996, **51**, 271.
38. L. Moens, P. Verrept, S. Boonen, F. Vanhaecke and 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*, 1995, **50**, 463.
39. C. Bendicho and M. T. C. de Loss-Vollebregt, Solid Sampling in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry Using Commercial Atomizers. A Review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 353.

40. B. V. L'vov, Trace Characterization of Powders by Atomic-Absorption Spectrometry. The State of the Art, *Talanta*, 1976, **23**, 109.
41. F. J. Langmyhr, Direct Analysis of Solids by Atomic-absorption Spectrophotometry, *Analyst*, 1979, **104**, 993.
42. F. J. Langmyhr and G. Wibetoe, Direct Analysis of Solids by Atomic-Absorption Spectrophotometry, *Prog. Anal. At. Spect.*, 1985, **8**, 193.
43. J. B. Headridge, Determination of trace elements in metals by atomic absorption spectrometry with introduction of solid samples into furnaces: an appraisal, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1980, **35**, 785.
44. R. E. Sturgeon, Graphite furnace atomic absorption analysis of marine samples for trace metals, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1989, **44**, 1209.
45. J. C. Van Loon, Direct Trace Elemental Analysis of Solids by Atomic (Absorption, Fluorescence, and Emission) Spectrometry, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 955 A.
46. D. Bradshaw and W. Slavin, Rapid slurry analysis of solid coal and fly ash samples, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1989, **44**, 1245.
47. F. J. Langmyhr and U. Aadalen, Direct Atomic Absorption Spectrometric Determination of Copper, Nickel and Vanadium in Coal and Petroleum Coke, *Anal. Chim. Acta*, 1980, **115**, 365.
48. B. Ergenoğlu and A. Olcay, Direct determination of the vanadium content of lignite by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace atomizer and a solid sample, *Fuel*, 1994, **73**, 629.

49. B. Ergenoğlu and A. Olcay, Determination of the Germanium Content of Lignite by Atomic Absorption Spectrometry using a Solid Sample and a Graphite Atomiser, *Fuel Sci. Technol. Int'l.*, 1990, **8**, 743.
50. A. H. Ali, B. W. Smith and J. D. Winefordner, Direct Analysis of Coal by Electrothermal Atomization Atomic-Absorption Spectrometry, *Talanta*, 1989, **36**, 893.
51. G. Schlemmer and B. Welz, Determination of heavy metals in environmental reference materials using solid sampling graphite furnace AAS, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1987, **328**, 405.
52. F. Dolinšek, J. Štupar and V. Vrščaj, Direct Determination of Cadmium and Lead in Geological and Plant Materials by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 653.
53. N. J. Miller-Ihli, Slurry Sample Preparation for Simultaneous Multi-element Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 73.
54. S. C. Stephen, D. Littlejohn and J. M. Ottaway, Evaluation of a Slurry Technique for the Determination of Lead in Spinach by Electrothermal Atomic-absorption Spectrometry, *Analyst*, 1985, **110**, 1147.
55. N. J. Miller-Ihli, Influence of Slurry Preparation on the Accuracy of Ultrasonic Slurry Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1129.
56. L. Ebdon, A. S. Fisher, H. G. M. Parry and A. A. Brown, Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation. Part 10. Use of an Air-ashing

- Stage in Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 321.
57. L. Ebdon, H. G. M. Parry, Direct Atomic Spectrometric Analysis by Slurry Atomisation. Part 2. Elimination of Interferences in the Determination of Arsenic in Whole Coal by Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 131.
58. D. Littlejohn, S. C. Stephen and J. M. Ottaway, Slurry Sample Introduction Procedures for the Analysis of Foodstuffs by Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Proc.*, 1983, **22**, 376.
59. M. Hoenig and P. Van Hoeyweghen, 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.*, 1986, **58**, 2614.
60. D. D. Thompson and R. J. Allen, Rapid Determination of Selenium in Nutritional Supplements by a Flameless Atomic Absorption Technique Using a Novel Sample Preparation, *At. Spectrosc.*, 1981, **2**, 53.
61. V. Majidi and J. A. Holcombe, Error analysis for sampling of slurries – sedimentation errors, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1990, **45**, 753.
62. N. J. Miller-Ihli, Graphite furnace atomic absorption spectrometry for the analysis of biological materials, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1989, **44**, 1221.
63. I. L. García, P. Viñas and M. H. Córdoba, Slurry Procedure for the Determination of Titanium in Plant Materials Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 529.

64. S. Lynch and D. Littlejohn, Palladium as a Chemical Modifier for the Determination of Lead in Food Slurries by Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, **4**, 157.
65. M. H. Córdoba and I. L. García, A Fast Method for the Determination of Lead in Paprika by Electrothermal Atomic-Absorption Spectrometry with Slurry Sample Introduction, *Talanta*, 1991, **38**, 1247.
66. L. S. Gervais and E. D. Salin, Heated Sample Introduction System for the Analysis of Slurries by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 41.
67. T. J. Gluodenis Jr. and J. F. Tyson, Flow Injection Systems for Directly Coupling On-Line Digestions with Analytical Atomic Spectrometry. Part 1. Dissolution of Cocoa under Stopped-flow, High-pressure conditions, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 301.
68. N. Carrión, Z. A. de Benzo, B. Moreno, A. Fernández, E. J. Eljuri and D. Flores, Determination of Copper, Chromium, Iron and Lead in Pine Needles by Electrothermal Atomisation Atomic Absorption Spectrometry with Slurry Sample Introduction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 479.
69. F. Fagioli, S. Landi, C. Locatelli, F. Righini, R. Settimo and R. Magarini, Determination of Elements in Biological Materials by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Sampling of a Carbonaceous Slurry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 519.
70. S. J. Hawell and D. Barclay, On-line Microwave Digestion of Slurry Samples with Direct Flame Atomic Absorption Spectrometric Elemental Detection, *Analyst*, 1992, **117**, 117.

71. H. Bin, J. Zucheng and Z. Yun'e, Slurry Sampling and Fluorination-Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Direct Determination of Molybdenum in Food, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 623.
72. C. Bendicho and M. T. C. de Loos-Vollebregt, The influence of pyrolysis and matrix modifiers for analysis of glass materials by GFAAS using slurry introduction, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1990, **45**, 679.
73. J. C. Andrade, F. C. Strong III and N. J. Martin, Rapid Determination of Zinc and Iron in Foods by Flow-Injection Analysis with Flame Atomic-Absorption Spectrophotometry and Slurry Nebulization, *Talanta*, 1990, **37**, 711.
74. S. Lynch and D. Littlejohn, Development of a Slurry Atomization Method for the Determination of Cadmium in Food Samples by Electrothermal Atomization Atomic-Absorption Spectrometry, *Talanta*, 1990, **37**, 825.
75. N. J. Miller-Ihli, Automated Ultrasonic Mixing Accessory for Slurry Sampling into a Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, **4**, 295.
76. J. A. Holcombe and V. Majidi, Error analysis for sampling of slurries – volumetric errors, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, **4**, 423.
77. L. Haraldsen and M. A. B. Pougnet, Direct Determination of Beryllium in Coal Slurries using Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry with Automatic Injection, *Analyst*, 1989, **114**, 1331.
78. M. M. Silva, M. G. R. Vale and E. B. Caramão, Slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: determination of trace metals in mineral coal, *Talanta*, 1999, **50**, 1035.

79. C. Vandecasteele and C. B. Block, *Modern methods for trace element determination*, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1993, p. 192, 194, 213-214, 218-219.
80. G. Horlick and Y. Shao, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser and D. W. Golightly, VCH Publishers, Inc., New York, 1992, p. 551.
81. I. B. Brenner and H. E. Taylor, A Critical Review of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for Geoanalysis, Geochemistry, and Hydrology. Part I. Analytical Performance, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1992, **23**, 355.
82. Y-S. Kim, H. Kawaguchi, T. Tanaka and A. Mizuike, Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1990, **45**, 333.
83. Software Guide – Elan 6000 Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer.
84. E. H. Evans, J. J. Giglio, J. J. Castellano and J. A. Caruso, *Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995, p. 36-38.
85. V. L. Dressier, Emprego do dietilfosfato de amônio para separação de matriz e pré-concentração do analito em sistema FI-ICP-MS, Tese de Doutorado em Química Analítica, 1999, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, p. 30-31.
86. J. M. Carey, F. A. Byrde and J. A. Caruso, Alternate Methods Of Sample Introduction for Plasma Mass Spectrometry, *J. Chromatogr. Sci.*, 1993, **31**, 330.
87. H. Matusiewicz, Thermal Vaporisation for Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. A Review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, **1**, 171.

88. M. Bettinelli, U. Baroni and N. Pastorelli, Analysis of Coal Fly Ash and Environmental Materials by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry: Comparison of Different Decomposition Procedures, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, **2**, 485.
89. S. A. Darke, C. J. Pickford and J. F. Tyson, Study of Electrothermal Vaporisation Sample Introduction for Plasma Spectrometry, *Anal. Proc.*, 1989, **26**, 379.
90. I. Atsuya, T. Itoh and T. Kurotaki, Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry of powdered samples using miniature cup technique, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1991, **46**, 103.
91. S. Boonen, P. Verrept, L. J. Moens and R. F. J. Dams, Use of the Simplified Generalized Standard Additions Method for Calibration in Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 711.
92. P. Verrept, G. Galbács, L. Moens, R. Dams and U. Kurfürst, Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ETV-ICP-AES): influence of some ICP operating parameters, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, **48**, 671.
93. J. M. Ren and E. D. Salin, Direct solid sample analysis using furnace vaporization with Freon modification and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry-II. Analysis of real samples, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, **49**, 567.
94. G. Záray and T. Kántor, Direct determination of arsenic, cadmium, lead and zinc in soils and sediments by electrothermal vaporization and inductively coupled plasma excitation spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, **50**, 489.

95. D. C. Gregoire in *Discrete Sample Introduction Techniques for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Comprehensive Analytical Chemistry, vol. XXXVI, Elsevier, Amsterdam, 2000, p. 2, 18-19, 21.
96. A. L. Gray and A. R. Date, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry using Continuum Flow Ion Extraction, *Analyst*, 1983, **108**, 1033.
97. C. J. Park, J. C. Van Loon, P. Arrowsmith and J. B. French, Sample Analysis using Plasma Source Mass Spectrometry with Electrothermal Sample Introduction, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 2191.
98. G. E. M. Hall, J.-C. Pelchat, D. W. Boomer and M. Powell, Relative Merits of Two Methods of Sample Introduction in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Electrothermal Vaporisation and Direct Sample Insertion, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 791.
99. N. Shibata, N. Fudagawa and M. Kubota, Electrothermal Vaporization using a Tungsten Furnace for the Determination of Rare-Earth Elements by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 636.
100. R. D. Ediger and S. A. Beres, The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1992, **47**, 907.
101. Perkin-Elmer, HGA-600MS – *Electrothermal Vaporization System, User's Manual*, Part number B050, Publication B339502, 1992.
102. J. M. Carey and J. A. Caruso, Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Plasma Source Spectrometry, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1992, **23**, 397.

103. L. Ebdon, M. Foulkes and K. Sutton, Slurry Nebulization in Plasmas, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 213.
104. R. E. Sturgeon and J. W. Lam, The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 785.
105. A. Montaser, M. G. Minnich, J. A. McLean, H. Liu, J. A. Caruso and C. W. McLeod, in: *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ed. A. Montaser, Wiley-VCH, New York, 1998, p. 150-151, 154.
106. D. J. Gray, S. Wang and R. Brown, Stability and Sensitivity Enhancement using ETV-ICP-MS, *Appl. Spectrosc.*, 1994, **48**, 1316
107. D. C. Grégoire and R. E. Sturgeon, Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, **54**, 773.
108. T. Kántor and S. Güçer, Efficiency of sample introduction into inductively coupled plasma by graphite furnace electrothermal vaporization, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, **54**, 763.
109. D. C. Grégoire, S. Al-Maawali and 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*, 1992, **47**, 1123.
110. T. Kantor, Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1988, **43**, 1299.

111. C. M. Sparks, J. Holcombe and T. L. Pinkston, Particle size distribution of sample transported from an electrothermal vaporizer to an inductively coupled plasma mass spectrometer, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1993, **48**, 1607.
112. C. M. Sparks, J. Holcombe and T. L. Pinkston, Sample Retention in the Transport Tubing between an Electrothermal Vaporizer and an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer, *Appl. Spectrosc.*, 1996, **50**, 86.
113. T. Buchkamp and G. Hermann, Solid sampling by electrothermal vaporization in combination with electrostatic particle deposition for electrothermal atomization multi-element analysis, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1999, **54**, 657.
114. V. Majidi and N. J. Miller-Ihli, Influence of graphite substrate on analytical signals in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, **53**, 965.
115. R. W. Fonseca, N. J. Miller-Ihli, C. Sparks, J. A. Holcombe and B. Shaver, Effect of Oxygen Ashing on Analyte Transport Efficiency Using ETV-ICP-MS, *Appl. Spectrosc.*, 1997, **51**, 1800.
116. S. Beres, R. Thomas, E. Denoyer and P. Brückner, The Benefits of Electrothermal Vaporization for Minimizing Interferences in ICP-MS, *Spectrosc.*, 1991, **9**, 20.
117. D. C. Grégoire and 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*, 1993, **48**, 1347.

118. D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova and P. B. Mandjukov, Chemical modification in graphite-furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Rev.*, 1990, **13**, 225.
119. D. M. Hughes, C. L. Chakrabarti, D. M. Goltz, D. C. Grégoire, R. E. Sturgeon and J. P. Byrne, Seawater as a multi-component physical carrier for ETV-ICP-MS, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1995, **50**, 425.
120. D. C. Grégoire, N. J. Miller-Ihli and R. E. Sturgeon, Direct Analysis of Solids by Ultrasonic Slurry Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 605.
121. J. P. Byrne, C. L. Chakrabarti, D. C. Grégoire, M. Lamoureux and T. Ly, Mechanisms 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.*, 1992, **7**, 371.
122. B. Wanner, P. Richner and B. Magyar, The role of modifiers in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination of B, La and U, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, **51**, 817.
123. K. Grünke, H.-J. Stärk, R. Wennrich, H. M. Ortner and J. A. C. Broekaert, An investigation of different modifiers in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1997, **359**, 465.
124. D. Pozebon, V. L. Dressler and 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.*, 1998, **13**, 7.
125. D. Pozebon, V. L. Dressler and A. J. Curtius, Determination of trace elements in biological materials by ETV-ICP-MS after dissolution or slurry formation with tetramethylammonium hydroxide, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1101.
126. I. L. Shuttler, M. Feuerstein and G. Schlemmer, Long-term Stability of a Mixed Palladium-Iridium Trapping Reagent for *In Situ* Hydride Trapping within a Graphite Electrothermal Atomizer, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 1299.
127. D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova, L. Lampugnani, A. D'Ulivo and R. Georgieva, Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, **55**, 473.
128. A. B. Volynsky, Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 2000, **55**, 103.
129. R. W. Fonseca and 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*, 1996, **51**, 1591.
130. M. Resano, M. Verstraete, F. Vanhaecke, L. Moens, A. van Alphen and E. R. Denoyer, Simultaneous determination of Co, Mn, P and Ti in PET samples by solid sampling electrothermal vaporization ICP-MS, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 389.
131. Y. Hu, F. Vanhaecke, L. Moens, R. Adams and I. Geuens, Determination of ruthenium in photographic materials using solid sampling electrothermal

- vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 589.
132. F. Vanhaecke, G. Galbács, S. Boonen, L. Moens and R. Dams, Use of the Ar_2^+ Signal as a Diagnostic Tool in Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 1047.
133. F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens and 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.*, 1995, **10**, 81.
134. S. M. Maia, J. B. B. da Silva, A. J. Curtius and B. Welz, Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1081.
135. R. W. Fonseca and N. J. Miller-Ihli, Analyte Transport Studies of Aqueous Solutions and Slurry Samples Using Electrothermal Vaporization ICP-MS, *Appl. Spectrosc.*, 1995, **49**, 1403.
136. F. Vanhaecke, I. Gelaude, L. Moens and R. Adams, Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of Hg in sludge samples, *Anal. Chim. Acta.*, 1999, **383**, 253.
137. S-F Chen and 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.*, 1998, **13**, 673.

138. M-J. Liaw, S-J. Jiang and Y-C. Li, Determination of mercury in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1997, **52**, 779.
139. A. A. van Heuzen, T. Hoekstra and 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.*, 1989, **4**, 483.
140. D. C. Grégoire, Determination of Platinum, Palladium, Ruthenium and Iridium Geological Materials by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Sample Introduction by Electrothermal Vaporisation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1988, **3**, 309.
141. E. S. Beary, P. J. Paulsen and J. D. Fassett, Sample Preparation Approaches for Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Certification of Reference Materials, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1363.
142. J. D. Fassett and P. J. Paulsen, Isotope Dilution Mass Spectrometry for Accurate Elemental Analysis, *Anal. Chem.*, 1989, **61**, 643A.
143. I. S. Begley and B. L. Sharp, Characterisation and Correction of instrumental Bias in Inductively Coupled Plasma Quadrupole Mass Spectrometry for Accurate Measurement of Lead Isotope Ratios, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 395.
144. K. Chiba, I. Inamoto and 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.*, 1992, **7**, 115.

145. M. Patriarca, T. D. B. Lyon, B. McGaw and G. S. Fell, Determination of Selected Nickel Isotopes in Biological Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with Isotope Dilution, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 297.
146. C. J. Park, S. R. Park, S. R. Yang, M. S. Han and K. W. Lee, Determination of Trace Impurities in Pure Copper by Isotope Dilution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, **7**, 641.
147. P. D. P. Taylor, P. de Bièvre, A. J. Walder and A. Entwistle, Validation of the Analytical Linearity and Mass Discrimination Correction Model Exhibited by a Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer by Means of a Set of Synthetic Uranium Isotope Mixtures, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1995, **10**, 395.
148. A. G. Coedo, T. Dorado, B. J. Fernandez and F. J. Alguacil, Isotope Dilution Analysis for Flow Injection ICP-MS Determination of Microgram per Gram Levels of Boron in Iron and Steel after Matrix Removal, *Anal. Chem.*, 1996, **68**, 991.
149. J. P. V. Mota, M. R. F. de la Campa, J. I. G. Alonso and 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.*, 1999, **14**, 113.
150. J. I. G. Alonso, F. Sena, P. Arbore, M. Betti and 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.*, 1995, **10**, 381.
151. F. Vanhaecke, G. de Wannemacker, L. Moens, R. Adams, C. Latkoczy, T. Prohaska and G. Stingeder, Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 567.

152. S. R. Koirtiyohann, Precise determination of isotopic ratios for some biologically significant elements by inductively coupled plasma mass spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, **49**, 1305.
153. D. Pozebon, V. L. Dressler and A. J. Curtius, Diluição Isotópica em Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado, *Anais Assoc. Bras. Quím.*, 1998, **47**, 145.
154. H-C Liao and 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*, 1999, **54**, 1233.
155. F. Vanhaecke, S. Boonen, L. Moens and R. Dams, Isotope Dilution as a Calibration Method for Solid Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 125.
156. D. Pozebon, V. L. Dressler and 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*, 2000, **51**, 903.
157. K-H. Lee, S-J. Jiang and H-W. Liu, Determination of mercury in urine by electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1227.
158. Y-C. Li, S-J. Jiang, Determination of Cu, Zn, Cd and Pb in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **359**, 205.

159. S-F. Chen and S-J. Jiang, Determination of cadmium, mercury and lead in soils samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1113.
160. M-J. Liaw and S-J. Jiang, Determination of Copper, Cadmium and Lead in Sediment Samples by Slurry Sampling Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 555.
161. D. Pozebon, V. L. Dressler and A. J. Curtius, Study of Interferences from Na and Cl using ETV-ICP-MS, *At. Spectrosc.*, 1998, **19**, 80.
162. J. Wang, J. M. Carey, J. A. Caruso, Direct analysis of solid samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1994, **49**, 193.
163. J. B. B. da Silva, M. A. M. da Silva, A. J. Curtius and 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.*, 1999, **14**, 1737.
164. N. J. Miller-Ihli, Advances in ultrasonic slurry graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, **345**, 482.

ANEXO 1

Trabalhos em andamento e futuros

Atualmente, está sendo investigada a determinação de Hg em amostras certificadas de carvão por amostragem direta de sólidos, utilizando o Pd eletrodepositado no tubo de grafite como modificador. Para isto, está sendo utilizado o espectrômetro de absorção atômica AAS5 com amostrador de sólidos, com aquecimento transversal do tubo de grafite e corretor com lâmpada de deutério, da Analytik Jena.

O objetivo deste trabalho é a transferência do Hg, elemento bastante volátil, a partir do carvão para as paredes do tubo de grafite. Deste modo, o Hg fica retido nas paredes do tubo pelo Pd até a sua atomização.

O processo de transferência funciona da seguinte maneira: a amostra, previamente pesada na plataforma ("boat"), é introduzida no tubo de grafite com o auxílio de uma ferramenta que permite a introdução e retirada da plataforma, manualmente. A amostra é seca até atingir a temperatura de transferência e, neste momento, o gás do forno é interrompido ("gas stop") por um tempo determinado e, após, ao iniciar uma etapa de esfriamento, a plataforma contendo a amostra é removida do tubo. Depois segue uma etapa de atomização e a limpeza.

Utilizando diferentes amostras de carvão foi feito um estudo sobre a influência da temperatura de transferência sobre o sinal do Hg (Absorvância integrada/massa). Uma temperatura de 500 °C forneceu a maior intensidade de sinal para a maioria das amostras, mostrando que o Hg permanece no tubo até esta temperatura, sendo atomizado à temperatura de 1300 °C. Após, foi investigado o tempo de transferência, obtendo-se um tempo de 60 segundos, como tempo ótimo de transferência. Empregando esta temperatura de transferência, foi feita uma curva de correlação ($A_{int.}/mg$ versus valor certificado,

$\mu\text{g g}^{-1}$) para 5 amostras de carvão, obtendo-se uma boa linearidade, mostrando que é possível a calibração com amostras sólidas.

O método foi aplicado às soluções analíticas aquosas, que apresentaram um comportamento semelhante ao das amostras, obtendo-se uma temperatura ótima de transferência de 500 °C. A etapa seguinte será a investigação da possibilidade de calibração com soluções analíticas aquosas, o que tornaria esta metodologia ainda mais atraente.

A importância deste estudo reside no fato que, não é possível determinar Hg em carvão utilizando um instrumento provido de corretor de fundo com lâmpada de deutério, pois como não é viável utilizar, para o Hg, temperaturas de pirólise suficientemente altas para eliminar a matriz orgânica presente no carvão, o sinal de fundo é alto e não é corrigido por este corretor. Por isso, é importante salientar que com esta metodologia o Hg é, preferencialmente, transferido e, como a plataforma com a amostra é removida antes da atomização, o sinal de fundo é baixo.

Posteriormente, será investigada a aplicação desta metodologia a outros elementos como o Cd e Tl.

Dando continuidade ao desenvolvimento de metodologias para a determinação de metais em carvão na forma de suspensão por ETV-ICP-MS, serão feitos estudos para utilizar uma outra estratégia de calibração externa, ou seja, a calibração com suspensões de carvão. Em estudos preliminares, foi verificado que é possível obter uma curva de calibração linear para Hg com suspensões de carvão, utilizando como modificadores/carreadores a tioacetamida junto com o Pd, e a vaporização direta (sem etapa de pirólise) a uma temperatura de 450 °C. Este estudo foi feito com uma única amostra certificada de carvão e, futuramente, a metodologia será investigada para outras amostras de carvão.

Também será estudado, a possibilidade do uso de padrão interno, muito utilizado em amostragem direta de sólidos por ETV-ICP-MS, para corrigir flutuações nas medidas e minimizar efeitos de matriz.

ANEXO 2

Artigo publicado:

Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2000, **15**, 1081.

Artigo aceito para publicação:

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.*, 2001, **56**.

Artigo submetido à publicação:

Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in Coal and Coal Fly Ash as Slurries by Isotopic Dilution ETV-ICP-MS.