



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

Utilização do Nebulizador Microconcêntrico para a Introdução
de Solventes Orgânicos em um Espectrômetro de Massa com
Plasma Indutivamente Acoplado. Determinação de Metais
Traço em Álcool Combustível

Luciano Tormen

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. Curtius

Co-Orientadora: Prof. Dra. Vera L. A. Frescura Bascuñan

Florianópolis, fevereiro de 2008.

Luciano Tormen

Utilização do Nebulizador Microconcêntrico para a Introdução
de Solventes Orgânicos em um Espectrômetro de Massa com
Plasma Indutivamente Acoplado. Determinação de Metais
Traço em Álcool Combustível

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de
Mestre em Química no **Programa de Pós-Graduação em Química** da
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 29 de fevereiro de 2008.

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do programa

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adilson J. Curtius
Orientador

Dr. Éder José dos Santos
Instituto de Tecnologia do Paraná
(Tecpar)

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
UFSC

Prof. Dra. Vera L. A. Frescura Bascuñan
Co-Orientadora

Prof. Dra. Maria Marta de Souza Sierra
UFSC

Sumário

LISTA DE FIGURAS.....	IV
LISTA DE TABELAS.....	VI
LISTA DE ABREVIATÓES.....	VII
RESUMO.....	VIII
ABSTRACT.....	IX
1 Introdução.....	1
1.1 Álcool combustível.....	1
1.2 A Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	3
1.3 Interferências em ICP-MS.....	5
Interferências espectrais.....	6
Interferências não espectrais.....	7
1.4 A introdução de solventes orgânicos em ICP-MS.....	8
1.5 Sistemas para a introdução de amostras.....	11
Nebulizadores pneumáticos.....	12
Nebulizador ultra-sônico.....	13
Micro nebulizadores.....	14
Câmaras de nebulização.....	17
1.6 Calibração em ICP-MS.....	19
2 Proposta de trabalho.....	21
3 Materiais e métodos.....	22
3.1 Instrumentação.....	22
3.2 Reagentes.....	23
3.3 Procedimentos.....	23
Comportamento de íons interferentes na presença de alcoóis.....	23
Influência de alcoóis sobre o sinal analítico e a estabilidade do plasma.....	24
Determinação de metais traço em álcool combustível.....	24
3.4 Escolha dos isótopos.....	25

4	Resultados e discussões.....	27
4.1	Estudo de íons interferentes na presença de alcoóis.....	27
4.2	Influência de alcoóis sobre o sinal analítico e sobre a estabilidade do plasma.....	35
4.3	Determinação de metais traço em álcool combustível.....	44
5	Conclusões.....	50
6	Referências.....	51

Lista de Figuras

Figura 1: Esquema de um ICP-MS e possíveis sistemas de introdução da amostra.	4
Figura 2: Nebulizadores pneumáticos: a) concêntrico; b) fluxo cruzado.....	12
Figura 3: Um típico nebulizador ultra-sônico.....	13
Figura 4: Diferentes micronebulizadores pneumáticos. a) HEN; b) MCN; c) MMN e d) PFAN.....	16
Figura 5: Diferentes câmaras de nebulização. a) dupla passagem; b) ciclônica; c) simples passagem.....	18
Figura 6: (a) Porcentagem de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ em relação a $^{140}\text{Ce}^+$ e (b) porcentagem de $^{138}\text{Ba}^{++}$ em relação a $^{138}\text{Ba}^+$ em função da quantidade de álcool em solução. (—■—) metanol; (—●—) etanol e (—▲—) propanol.....	28
Figura 7: Variação do sinal de íons poliatômicos em função da porcentagem de álcool em solução: (a) $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$; (b) $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ e (c) $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$. (—■—) metanol; (—●—) etanol e (—▲—) propanol.....	29
Figura 8: (a) e (b) Porcentagem de $^{138}\text{Ba}^{++}$ em relação a $^{138}\text{Ba}^+$ e (c) e (d) porcentagem de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ em relação a $^{140}\text{Ce}^+$ em função da potência de RF e vazão de gás nebulizador, respectivamente. (—▼—) Solução aquosa ácida; (—■—) solução 70% metanol; (—●—) solução 50% etanol e (—▲—) solução 40% propanol.....	31
Figura 9: (a) e (b) Variação do sinal de $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ e (c) e (d) variação no sinal de $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ em função potência de RF e vazão de gás nebulizador respectivamente. (—▼—) Solução aquosa ácida; (—■—) solução 70% metanol; (—●—) solução 50% etanol e (—▲—) solução 40% propanol...	33
Figura 10: Variação do sinal de $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ em função da potência de RF (a) e da vazão de gás nebulizador (b) . (—▼—) Solução aquosa ácida; (—■—) solução 70% metanol; (—●—) solução 50% etanol e (—▲—) solução 40% propanol.....	34
Figura 11: Variação da intensidade do sinal analítico em função da porcentagem de álcool. (a) metanol; (b) etanol e (c) propanol.....	36
Figura 12: Aumento relativo máximo do sinal analítico obtido na presença de alcoóis em relação a solução aquosa.....	38

Figura 13: Aumento relativo médio máximo de sensibilidade obtido na presença dos alcoóis em função da energia de ionização do metal.....	40
Figura 14: Intensidade relativa dos analitos em solução aquosa comparando diferentes nebulizadores.....	41
Figura 15: Estabilidade do sinal do ^{54}Mn em função do tempo de introdução de solução no plasma para soluções com diferentes porcentagens de álcool. (a) metanol, (b) etanol e (c) propanol.....	42
Figura 16: Variação do sinal analítico em solução com 50% v/v etanol em função potência de RF (a) e vazão de gás nebulizador (b)	43

Lista de Tabelas

Tabela 1: Quantidade usualmente disponível de diferentes tipos de amostra e os analitos determinados nas mesmas.....	15
Tabela 2: Parâmetros instrumentais.....	22
Tabela 3: Isótopos estudados, suas abundâncias e principais interferências espectrais (a massa de cada isótopo é dada por u.m.a).....	26
Tabela 4: Propriedades físicas dos solventes.....	37
Tabela 5: Intervalos de limite de detecção (LOD) e de desvio padrão relativo RSD) obtidos na análise de álcool combustível.....	45
Tabela 6: Concentrações de metais ($\mu\text{g L}^{-1}$) na amostra A1 de álcool combustível determinadas sem e com padrão interno ($n = 3$).....	46
Tabela 7: Porcentagem média de recuperação de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos adicionados às 5 amostras utilizando diferentes padrões internos.....	47
Tabela 8: Faixa de concentração dos analitos nas 5 amostras, utilizando Y como padrão interno.....	48
Tabela 9: Limites de detecção obtidos para na análise de álcool combustível utilizando a calibração por diluição isotópica.....	49
Tabela 10: Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtidas por diluição isotópica (ID) e por calibração externa com Y como padrão interno (PI).....	49

Lista de Abreviações

ANP: Agência Nacional do Petróleo.

F AAS: Flame Atomic Absorption Spectrometry.

ET AAS: Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry.

ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.

ETV: Electrothermal Vaporization.

USN: Nebulizador ultra-sônico.

GC: Gas Chromatography.

HPLC: High Precision Liquid Chromatography.

FI: Flow Injection.

PN: Nebulizador pneumático.

RF: Rádiofreqüência.

ICP OES: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry.

m/z: Razão massa/carga.

DC: Corrente direta.

CE-ICP-MS: Capillary Electrophoresis Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.

HPLC-ICP-MS: High Precision Liquid Chromatography Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.

HEN: Nebulizador de alta eficiência.

MMN: Nebulizador Micromist.

MCN: Nebulizador microconcêntrico.

PFAN: Micronebulizador de co-polímero de vinil éter.

LOD: Limite de detecção.

LOQ: Limite de quantificação.

WHO: Organização Mundial da Saúde.

ID: Calibração por diluição isotópica.

PI: Padrão interno.

Resumo

Neste trabalho foi proposta a introdução direta de álcoois por um nebulizador microconcêntrico em ICP-MS e foram testadas as calibrações externas com e sem padrão interno e a calibração por diluição isotópica para a quantificação de metais em álcool combustível. Foi verificado que a introdução de álcoois provoca o aumento de íons interferentes como ArC^+ e ArO^+ , e uma diminuição de outros interferentes, entre eles óxidos, íons de dupla carga e dímeros de argônio. Também foi observado que devem ser utilizadas elevadas vazões de gás nebulizador e baixas potências de radiofrequência de maneira obter o menor sinal de interferentes e o maior sinal analítico. Foi possível introduzir no plasma soluções com 80%, 70% e 40% de metanol, etanol e propanol, respectivamente, sem causar instabilidade do plasma e depósitos de carbono na interface e lente iônica. Além disso, foi observado que os álcoois provocam um aumento da eficiência de nebulização e transporte, resultando em ganho de sensibilidade entre 15 e 25 vezes para a maioria dos elementos estudados, sendo que, para aqueles com potencial de ionização maior que 9 eV, o aumento chegou em até 80 vezes. O método com a calibração externa permitiu obter limites de detecção suficientemente baixos (entre 0,01 para As e Tl e $4 \mu\text{g L}^{-1}$ para Fe) para a sua utilização na análise de álcool combustível. A partir da calibração por diluição isotópica foram obtidos valores de concentrações para Cu e Pb semelhantes àsquelas obtidas pela calibração externa. Em testes de adição e recuperação (entre 81 e 114%) mostraram que o método proposto é adequado.

Abstract

In this work the direct introduction of alcohols by a microconcentric nebulizer in ICP-MS was proposed, in addition external calibration with and without internal standard and calibration by isotopic dilution were tested for the quantification of metals. It was verified that the alcohols introduction cause the increase of the interfering ions as ArC^+ and ArO^+ , and the decrease of another interferences, among them oxides, double charged ions and dimmers of argon. It was also observed that high flow gas nebulizer and lower radiofrequency power should be used in order to obtain less interferences and high sensitivity. It is possible to introduce in the plasma solutions with 80% v/v, 70% v/v and 40% v/v of methanol, ethanol and propanol, respectively, without causing instability of the plasma and carbon deposits in the interface and in ionic lens. In addition, the alcohols increase the nebulization efficiency and transport, with a sensibility gain between 15 and 25 times for most of the studied analytes. For those that have potential of ionization larger than 9 eV, the increase arrives in up to 80 times. The method with the external calibration allowed obtaining detection limits sufficiently low (between 0.01 for As and Tl and $4 \mu\text{g L}^{-1}$ for Fe) for its use in the fuel alcohol analysis. With calibration by isotopic dilution, obtained concentration values for Cu and Pb were in accordance with those obtained by external calibration. The recovery test (between 81 and 114%) showed that the proposed method is suitable for its purpose.

1 Introdução

1.1 Álcool combustível

Com o intensivo uso de derivados de petróleo como fontes de energia e os crescentes problemas ambientais, cada vez mais têm sido buscadas alternativas ao uso dos combustíveis fósseis. O álcool combustível tem se destacado como uma alternativa em muitos países, principalmente no Brasil.¹ Historicamente, a indústria da cana-de-açúcar teve um papel significativo na economia e na política brasileira. Desde a sua criação em 1975, o Pro-álcool fez o país economizar até 1997 cerca de US\$ 28,7 bilhões em importação de petróleo e empregou entre 0,8 a 1 milhão de pessoas. O Pro-álcool passou por períodos de muita inovação até quase a sua estagnação. Isso ocorreu devido à elevada intervenção governamental, a qual direcionava suas prioridades em relação às políticas energéticas.²

O principal alvo do Pro-álcool era a substituição da gasolina pelo álcool obtido a partir da biomassa, mas também passou a ser misturado à gasolina, numa proporção de aproximadamente 22%, substituindo o metanol e outros aditivos que eram importados.¹ O etanol tem elevada taxa de octanagem, quando comparado aos derivados de petróleo, permitindo que a combustão ocorra em elevadas taxas de compressão, podendo dar um ganho de desempenho de até 15%, mesmo que um litro de etanol puro contenha aproximadamente 2/3 do poder calorífico de um litro de gasolina.³ Outra vantagem da utilização do álcool é que, quando adicionado aos combustíveis fósseis, com uma proporção de pelo menos 2,7% m/m de oxigênio na mistura, ele é capaz de reduzir as emissões de monóxido de carbono e de ozônio. Além disso, o álcool tem a capacidade de diminuir a quantidade de óxidos de nitrogênio e hidrocarbonetos emitidos para a atmosfera.⁴

Recentes pesquisas têm sugerido a adição de etanol no diesel, a fim de reduzir as emissões atmosféricas^{5,6}, mas tem sido dada preferência a sua utilização na produção de biodiesel, que é um combustível menos poluente e tóxico, resultante da transesterificação de ácidos graxos de óleos vegetais.⁷

O etanol usado como combustível no Brasil é classificado como anidro ou hidratado, dependendo do seu uso. O etanol anidro é aquele misturado à gasolina, e o hidratado é utilizado diretamente como combustível.⁸ A legislação brasileira, regulamentada pela Agência Nacional do Petróleo (ANP), especifica limites de

concentração apenas para alguns metais no etanol combustível, tais como Cu, Fe e Na; sendo estes valores diferentes para etanol anidro e hidratado. A presença de metais é proveniente, principalmente, do uso de equipamentos de destilação feitos de ligas metálicas.⁹

O controle das concentrações de metais em combustíveis é importante, uma vez que a presença de íons metálicos geralmente é indesejável, pois as características e o desempenho do combustível podem ser afetados pela sua presença, a não ser que utilizados na forma de aditivos. Alguns metais catalisam reações de oxidação e provocam a diminuição da eficiência de alguns combustíveis, em virtude da diminuição da estabilidade térmica dos mesmos. Eles também podem promover maior desgaste e corrosão de componentes dos motores, além da formação de depósitos. Por outro lado, alguns metais são usados na forma de aditivos organometálicos e melhoram a eficiência de combustíveis e lubrificantes.^{10,11} O controle de metais tóxicos em combustíveis também é importante, porque o lançamento desses metais no meio ambiente com a combustão representa uma expressiva fonte de poluição, podendo causar danos ao meio ambiente e à saúde humana.¹²

Como produto destilado, o álcool combustível, de forma geral, apresenta metais em concentrações muito baixas (a não ser em casos de contaminação), exigindo técnicas sensíveis para sua determinação ou etapas de pré-concentração da amostra. Alguns trabalhos relatam a determinação de metais em álcool combustível por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), sendo que nestes trabalhos os metais são separados da matriz, coletados em meio aquoso e posteriormente detectados, já que a técnica não é muito sensível.¹³⁻¹⁹ Entretanto, a determinação de metais em meio alcoólico também tem sido realizada diretamente por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), pois essa é uma técnica que possui alta sensibilidade e permite a remoção parcial da matriz, facilitando a calibração.²⁰⁻²³ Também têm sido relatados trabalhos utilizando a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com vaporizador eletrotérmico (ETV) ou nebulizador ultra-sônico (USN), ampliando a capacidade de determinação de metais neste tipo de amostra.²⁴⁻²⁶ Embora tenham sido desenvolvidos diversos trabalhos na determinação de metais em álcool

combustível, ainda persiste a dificuldade de não haver materiais certificados para o controle da qualidade.

1.2 A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado

Quando presentes em nível traço ou como contaminantes, a técnica de ICP-MS tem sido muito atrativa, não só pela sensibilidade e por ser uma técnica multielementar, mas também pela capacidade de medir a razão isotópica.²⁷ Atualmente, ICP-MS é a técnica mais versátil para a determinação de elementos traço, em amostras de água do mar, rochas e até de semi-condutores, podendo ser determinados rotineiramente quase todos os elementos da tabela periódica em níveis que podem variar de pg g^{-1} a $\mu\text{g g}^{-1}$.²⁸

O primeiro ICP-MS comercial de quadrupolo foi disponibilizado em 1983, sendo operado manualmente, era muito limitado e pouco sensível para uma técnica analítica de rotina. Logo após, iniciaram-se os estudos para viabilizar a ICP-MS de alta resolução, cujo analisador de massa é constituído de magnetos. Após muitos anos de aperfeiçoamento desta técnica foi possível desenvolver instrumentos totalmente automatizados, controlados por computador e muito sensíveis, o que fez com que ela se tornasse popular (apesar do custo elevado) e escolhida entre outras técnicas mais desenvolvidas. Hoje, após aproximadamente 4000 instrumentos comercializados em todo o mundo, esta técnica é amplamente aplicada em importantes áreas da ciência.^{27,28}

A técnica de ICP-MS consiste basicamente de um espectrômetro de massa acoplado a uma fonte de íons, neste caso, o plasma indutivamente acoplado. Na Figura 1 é mostrada uma ilustração do instrumento, que é dividido em três partes principais: 1) tocha; 2) interface e 3) analisador de massa. A amostra pode ser introduzida por diferentes maneiras, através de nebulizadores pneumáticos (PN) ou ultra-sônico (USN) ou através de métodos específicos como ablação a laser, vaporização eletrotérmica (ETV), cromatografia gasosa (GC), cromatografia líquida (HPLC), sistemas em fluxo (FI) e também por geração química de vapor.

A amostra é introduzida na tocha sob a forma de um fino aerossol, juntamente com um gás (geralmente argônio) e mantida à pressão atmosférica. Uma

descarga elétrica de uma bobina de Tesla gera os primeiros íons, que serão influenciados pelo forte campo magnético gerado em uma bobina de radio frequência (RF) ao final da tocha, formando o plasma (gás parcialmente ionizado). A amostra submetida à elevada energia do plasma, cerca de 15 eV, é dessolvatada e vaporizada, sendo que os átomos livres no estado de vapor são excitados e ionizados. A emissão de radiação dos átomos e/ou íons excitados no plasma é utilizada na espectrometria de emissão ótica (ICP OES) enquanto que os íons na espectrometria de massa.

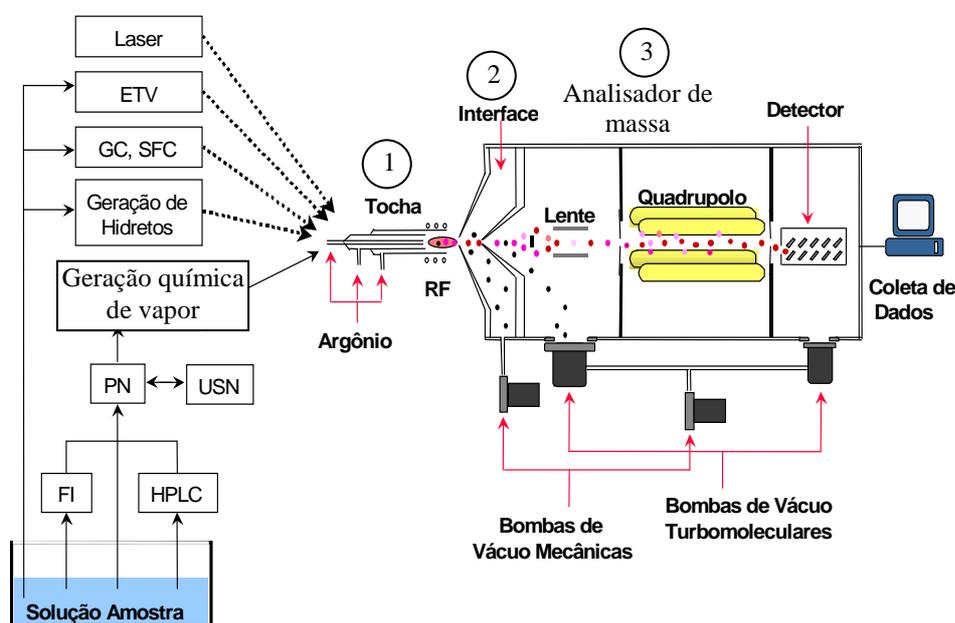


Figura 1: Esquema de um ICP-MS e possíveis sistemas de introdução da amostra.

Na interface, os íons produzidos no plasma à pressão atmosférica são extraídos e transportados para a região de alto vácuo, onde se encontra o analisador de massa quadrupolar. A interface é uma região na qual a pressão, de aproximadamente 10^{-3} a 10^{-4} torr, é intermediária à do plasma e à do analisador de massa. Seu contato com as outras partes do instrumento é feito por um orifício de aproximadamente 1 mm de diâmetro existente em cada cone.

Na região do analisador de massa, os íons são condensados num feixe, acelerados e conduzidos ao quadrupolo por um conjunto de eletrodos chamados de lentes iônicas. Nesta região do instrumento, a pressão é muito baixa, aproximadamente 10^{-7} torr, sendo este vácuo mantido por bombas turbomoleculares. Existem diferentes analisadores de massa, embora todos tenham a mesma função,

que é separar os íons em função da razão massa/carga (m/z). Os analisadores de massa quadrupolares são os mais difundidos, pois além de oferecerem excelente sensibilidade, seletividade e rapidez, apresentam menor custo e tem tecnologia mais bem estabelecida. O quadrupolo é constituído de quatro bastões metálicos suspensos paralelamente sobre um criterioso ajuste, sendo separados em dois pares, um oposto ao outro, e conectados a uma fonte de corrente direta (DC) e uma de rádio-freqüência (RF), com voltagens de amplitude U e V , respectivamente. Em um dos pares a RF tem amplitude positiva e no outro negativa, assim como a DC é positiva num par e negativa em outro. Ao se aplicar voltagens de amplitudes U e V , apenas determinado íon de massa m tem trajetória estável para chegar à outra extremidade do quadrupolo, enquanto que outros íons são perdidos.

O sistema de detecção de íons utilizado pelo instrumento é o multiplicador de elétrons, que consiste de 22 pequenos eletrodos (dinodos) recobertos com um material semi-condutor. Quando os íons passam através do quadrupolo, são direcionados para o detector, onde um potencial muito negativo atrai os íons positivos. Quando íons se chocam no primeiro dinodo, este emite elétrons que num efeito cascata amplifica o sinal que será tratado pelo software.

1.3. Interferências em ICP-MS

Desde o surgimento das primeiras publicações que descreveram a fonte de plasma para a espectrometria de massa como uma técnica analítica viável à determinação de metais traço, um grande número delas detalhou os desenvolvimentos instrumentais e suas aplicações. Também, desde o início não havia esperanças de que a ICP-MS, utilizando amostragem contínua, fosse livre de interferências, mesmo o espectro de massa sendo relativamente simples.²⁹⁻³¹ Apesar de não serem encontradas interferências relevantes nesta técnica, a não ser para alguns elementos em especial, vários estudos têm mostrado fatores que afetam o sinal analítico.³²

O sinal analítico em ICP-MS é influenciado pelos parâmetros operacionais do instrumento, entre eles, a potência de RF e a vazão do gás nebulizador. O ajuste destes parâmetros está diretamente ligado à eficiência de nebulização, de ionização

e à distribuição espacial de íons no plasma e à região do plasma na qual os íons são coletados. Além disso, a presença da matriz da amostra também pode influenciar o sinal analítico. Assim, a interferência é definida como algum efeito que faz com que o sinal analítico da solução da amostra seja diferente da solução de calibração, para uma mesma concentração.³³ As interferências encontradas em ICP-MS podem ser divididas em duas categorias, por conveniência: interferências espectrais e não espectrais.

Interferências espectrais

As interferências espectrais são as mais difíceis de serem tratadas em ICP-MS. Elas são causadas por íons que têm a mesma m/z do analito de interesse, portanto interfere na análise, causando erroneamente um aumento do sinal na m/z do analito. Este tipo de interferência pode ser dividido em duas categorias, dependendo do íon. Na primeira categoria, as interferências são causadas pela sobreposição de isótopos de diferentes elementos, sendo facilmente detectadas e bem conhecidas. Elas podem ser contornadas pela escolha de um isótopo alternativo do elemento de interesse, ou pelo uso de equações elementares.

A segunda categoria é de interferências causadas por íons poliatômicos formados pela recombinação de átomos presentes nos gases atmosféricos, na água, nos ácidos e na matriz da amostra.^{27,28,32} Os íons formados apenas pela entrada de gases da atmosfera e da água são conhecidos e sempre estão presentes, logo não são considerados interferentes.

São diversas as possibilidades para a origem das interferências espectrais, dependendo do tipo do íon poliatômico em questão. Tem sido relatado que a superfície do cone amostrador pode contribuir para a formação de óxidos poliatômicos, e que devido à elevada temperatura eles não podem ser formados no plasma. Assim, estima-se que a formação dos íons poliatômicos seja devida à colisão dos gases nos cones e às reações de condensação na região de expansão dos gases na interface, pois estas são regiões mais frias comparadas ao plasma. Entretanto, reações no próprio plasma também podem ocorrer, principalmente envolvendo íons metálicos refratários.²⁷

Interferências não espectrais

Ao contrário das interferências espectrais, onde o sinal analítico é aumentado pela presença de outro elemento ou íon poliatômico de mesma m/z , as interferências não espectrais são caracterizadas pelo aumento ou diminuição do sinal analítico devido a fatores que exercem influência sobre o transporte da amostra, ionização no plasma, extração e separação dos íons. Neste tipo de interferência a concentração e natureza da matriz têm relação direta sobre o sinal analítico.²⁷

Este tipo de interferência pode ser classificado em dois grupos. O primeiro, já conhecido da literatura dedicada a AAS e ICP OES, se refere a todos os efeitos que afetam a nebulização e o transporte do analito, entre eles estão o projeto do nebulizador e da câmara de nebulização, vazão de gás, viscosidade, tensão superficial, densidade, taxa de evaporação e pressão de vapor da amostra. Conseqüentemente, a distribuição do aerossol primário será influenciada pelo nebulizador. A nebulização de solventes com baixa tensão superficial irá produzir um aerossol mais fino, sendo a taxa de decantação do aerossol será tanto maior quanto maior a densidade do solvente, e a taxa de evaporação dependerá da pressão de vapor do solvente, sendo que todos estes aspectos irão influenciar a distribuição do aerossol terciário.^{34,35} Também tem sido mostrado que um aerossol muito polidisperso pode causar variações na temperatura do plasma e na ionização dos analitos e, como conseqüência, variações no sinal analítico.^{36,37}

O segundo grupo de interferências não espectrais refere-se aos efeitos que causam variações na temperatura do plasma e, assim, na atomização e nas características de ionização do mesmo, que são causados por soluções com elevado teor de compostos orgânicos e sais dissolvidos. Este tipo de interferência também pode surgir do efeito espaço-carga que ocorre após a extração do feixe iônico e a remoção dos elétrons, sendo que o resultado dele será a supressão do sinal analítico do elemento mais leve.^{27,33,35} Estes efeitos geralmente são causados pela presença de concentrações elevadas de elementos muito pesados, que são mais eficientemente transmitidos pelas lentes iônicas ao quadrupolo do que os elementos mais leves.

1.4. A introdução de solventes orgânicos em ICP-MS

Os equipamentos de ICP-MS, inicialmente, foram projetados para analisar exclusivamente água, mas o sucesso da técnica e a necessidade de realizar análises de outras amostras fizeram com que sua aplicação se expandisse. Solventes orgânicos são largamente utilizados nos processos de pré-concentração e separação de íons metálicos, além de ser de grande interesse na indústria de semicondutores.^{38,39}

A introdução direta de solventes orgânicos e de amostras contendo carbono, em ICP-MS pela nebulização pneumática convencional, pode produzir uma série de inconvenientes. Alguns íons poliatômicos de carbono são formados, principalmente os que têm m/z abaixo de 80, entre eles C_2^+ , CO_2^+ e ArC^+ que interferem diretamente nos isótopos ^{24}Mg , ^{44}Ca e ^{52}Cr , respectivamente.⁴⁰

A análise de solventes orgânicos ou de soluções contendo elevado conteúdo de carbono também causa outros efeitos indesejáveis no plasma. Com facilidade é visualizada uma banda verde de emissão (“língua verde”), que indica a combustão incompleta da matéria orgânica, no entanto, isto não prejudica as análises, tanto por ICP-MS quanto por ICP OES. Outro efeito é a extinção ou instabilidade do plasma, que pode acontecer mesmo com vazões muito baixas de solvente, sendo mais pronunciado para solventes com maior pressão de vapor. Quando a extinção do plasma não ocorre, é observado o seu esfriamento e, conseqüentemente, uma diminuição na sensibilidade. Para aumentar a estabilidade e a sensibilidade na introdução deste tipo de amostra é necessário aumentar a potência de RF, que geralmente opera em 1,1 KW, para 1,5 a 2 kW.^{41,42} Estudos mostraram que a estabilidade do plasma na presença de solventes orgânicos depende dos fenômenos de transporte, gradientes de temperatura no plasma e da eficiência de nebulização, sendo assim, é possível prever as condições operacionais para o tipo de solvente escolhido.⁴³

A introdução de solventes orgânicos no ICP diminui a temperatura de excitação e a densidade de elétrons, efeitos atribuídos ao aumento de energia requerido para dissociar espécies moleculares como C_2 . Tais fenômenos causam severas interferências quando estas amostras são analisadas, exigindo a diluição da amostra ou a calibração por semelhança de matriz.^{44,45} Em outros trabalhos, foi

verificado o aumento significativo da sensibilidade de elementos com elevada energia de ionização na presença de carbono no plasma, enquanto que nos elementos com menor energia de ionização este efeito foi bem menos intenso. Neste contexto, até foi especulada a possibilidade da utilização de solventes para aumentar a eficiência de ionização para os elementos mais eletronegativos.^{46,47}

Além dos efeitos indesejáveis no plasma e das variações na eficiência de nebulização e transporte, também ocorre que o carbono proveniente da combustão incompleta do solvente pode penetrar no espectrômetro através da interface sob vácuo, resultando em sua deposição nas lentes iônicas e na obstrução do conjunto de cones.⁴⁸ Os depósitos de carbono nas superfícies dos cones e lentes iônicas causam variações do sinal analítico, principalmente a sua supressão, devida à diminuição do orifício dos cones, que podem até entupir, dependendo da quantidade de carbono introduzido no plasma. Na maioria dos casos, o sinal é diminuído até que haja um equilíbrio na quantidade de material depositada e na quantidade que é arrancada da superfície do cone. A partir deste estágio, as variações não ocorrem mais, entretanto a sensibilidade pode ser muito baixa quanto este equilíbrio tenha sido alcançado. Já nas lentes iônicas, o carbono depositado pode causar a perda de eficiência na colimação e extração de íons, além da contaminação do instrumento, cuja limpeza é uma tarefa difícil e exige certa habilidade do analista.²⁷

A introdução deste tipo de amostra em ICP-MS não é uma tarefa trivial, exigindo a utilização de sistemas apropriados, de maneira a minimizar as interferências. Diversos trabalhos têm relatado o uso do ETV, pois a amostra é submetida a um programa de temperatura, pelo qual a matriz pode ser parcialmente ou totalmente eliminada na etapa de pirólise.^{24,26,38} Este método para a introdução de amostra permite elevada sensibilidade e baixos limites de detecção dos elementos de interesse, entretanto apresenta elevado custo, limitado quanto ao número de analitos a serem determinados, demorado e exige maior experiência do analista.

Outros sistemas de introdução de amostra utilizados são os PN e USN acoplados a sistemas dessolvadores, nos quais o aerossol passa por etapas de aquecimento acima de 100 °C e resfriamento abaixo de 0 °C, ou por membranas semi-permeáveis. Acopladas aos nebulizadores, também tem sido utilizadas câmaras de nebulização refrigeradas. Embora estes sistemas reduzam a carga de compostos orgânicos introduzidos no plasma, essa carga ainda é grande, e na

maioria dos casos exige a utilização de gases auxiliares para aumentar a eficiência da decomposição da matriz no plasma.²⁸

Vários autores têm relatado sobre o uso de gases auxiliares que provocam mudanças especiais no plasma, principalmente gases moleculares. Em muitos destes trabalhos foram investigadas as reduções de interferências espectrais por íons poliatômicos com átomos de argônio. Foi verificado que o carbono proveniente do propanol e do metano, além do nitrogênio e oxigênio, podem competir com outros átomos na formação de íons poliatômicos, provocando um aumento da temperatura do plasma e a decomposição destes interferentes.^{49,50} Em outros trabalhos, foi verificado que a presença de hidrogênio e nitrogênio provoca um aumento no processo de ionização, característica atribuída às elevadas condutividades térmicas destes gases, que permitem uma transferência de energia mais eficiente no plasma.²⁷

Para a análise de solventes ou soluções com elevado teor de compostos orgânicos, não bastam apenas mudanças nas condições instrumentais. Com muita frequência se faz a introdução de oxigênio no gás do nebulizador, contribuindo para a oxidação do carbono da matriz no plasma, evitando sua deposição na interface, na lente iônica e em outras partes do instrumento, o que causaria uma diminuição da sensibilidade,⁵¹ além da diminuição de possíveis interferências por íons poliatômicos de carbono. A quantidade deste gás deve ser criteriosamente regulada, podendo ser acompanhada pela diminuição da emissão do carbono no plasma.²⁷ Embora o uso de oxigênio favoreça a pirólise do carbono, foi observado que para ICP OES a sensibilidade é maior na ausência deste gás.⁵²

Apesar do uso de gases auxiliares diminuírem as interferências espectrais, favorecerem a transferência de energia e auxiliarem a queima do carbono, deve-se tomar cuidado para não serem adicionados em excesso, pois podem causar o rápido desgaste dos cones e a formação de íons poliatômicos.²⁷

1.5. Sistemas para a introdução de amostras

O principal objetivo dos sistemas de introdução de amostras é a introdução da máxima quantidade do analito no plasma, na forma mais adequada. Uma grande variedade de instrumentos tem sido desenvolvida para este fim, entretanto sua escolha depende do tipo de amostra a ser analisada, considerando sua disponibilidade e forma física, assim como os parâmetros de mérito adquiridos.⁵³ A introdução da amostra ainda é uma parte crítica nas espectrometrias com plasma, pois até o momento não existe disponível um sistema ideal que possa ser empregado a todos os tipos de amostra. Vários acessórios para a introdução de amostras gasosas, líquidas ou sólidas têm sido desenvolvidos, com a finalidade de aumentar a sensibilidade e diminuir os limites de detecção dos elementos a serem determinados, bem como eliminar ou ao menos diminuir as interferências.⁵⁴

Geralmente, as amostras são preparadas e deixadas em solução aquosa para aumentar sua homogeneidade, facilitar o manuseio e o preparo de padrões. Nestes casos, os principais componentes do sistema de introdução de amostra são: 1) um nebulizador que gera um aerossol; 2) uma câmara de nebulização para selecionar as gotas do aerossol que alcançam o plasma; 3) um sistema dessolvatador para reduzir a massa de solvente que alcança o plasma e 4) um tubo injetor que introduz o aerossol no centro do plasma.

Um sistema ideal para a introdução de amostras líquidas deve preencher os seguintes requisitos:^{27,28,53,54}

- 1) elevada eficiência de transporte. Este parâmetro é definido como a quantidade de analito que alcança o plasma em relação à quantidade de amostra aspirada pelo sistema de introdução de amostra;
- 2) baixa eficiência de transporte de solvente. Este parâmetro é necessário para evitar flutuações no plasma e interferências causadas pelo solvente;
- 3) boa reprodutibilidade;
- 4) baixo efeito de memória, permitindo elevada velocidade analítica;
- 5) robustez, ou seja, estabilidade quanto às mudanças de matriz;
- 6) fácil manuseio, baixo custo e pouca manutenção.

Embora nenhum sistema desenvolvido seja ideal, seu melhor desempenho dependerá do tipo de amostra analisada. Geralmente estes sistemas são limitados à presença de partículas sólidas, ao elevado teor de sais dissolvidos e a compostos orgânicos. Portanto, quanto mais simples for a composição da amostra, mais fácil será a sua introdução.

Nebulizadores pneumáticos

Os nebulizadores pneumáticos são os sistemas mais comuns para a introdução de amostras, geram o aerossol pelo efeito Venturi e classificam-se, de acordo com o tipo da geometria de interação do gás com o líquido, em: PN concêntricos e PN de fluxo cruzado. Na Figura 2 são mostrados os esquemas destes nebulizadores.

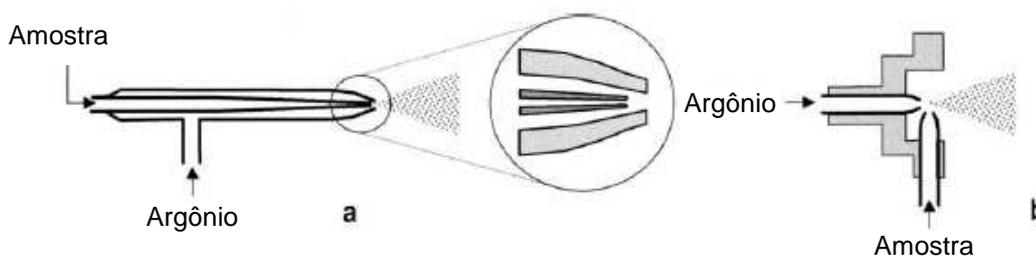


Figura 2: Nebulizadores pneumáticos: **a)** concêntrico; **b)** fluxo cruzado.

Os nebulizadores concêntricos mais utilizados são os do tipo Meinhard, projetados para a nebulização de soluções com elevado teor de sólidos dissolvidos e para aplicações que requerem baixa vazão de gás. Um problema destes nebulizadores é seu entupimento que pode ser causado por sólidos em suspensão, mas também por solutos que secam e cristalizam na ponta do capilar, entretanto esse problema pode ser facilmente contornado. Os nebulizadores de fluxo cruzado são mais usados que os do tipo Meinhard por serem mais rústicos, fáceis de limpar e geralmente equipam a maioria dos instrumentos de ICP-MS, podendo ser utilizados para uma grande variedade de aplicações.^{27,53}

Tanto os nebulizadores concêntricos quanto os de fluxo cruzado operam a vazões que variam de 0,4 a 2 mL min⁻¹, sendo que os concêntricos geralmente apresentam vazões menores. Um problema inerente a estes nebulizadores é a baixa eficiência de nebulização, inferior a 5%. Para contornar esta situação, foram

desenvolvidos nebulizadores de alta eficiência, entre eles o nebulizador térmico, hidráulico e o ultra-sônico. Entretanto, estes nebulizadores apresentam algumas desvantagens, entre elas: 1) maior custo; 2) são mais difíceis de usar e 3) requerem uma unidade dessolvadora para evitar efeitos negativos do solvente no plasma.⁵⁵ Quanto aos problemas relacionados ao entupimento, foram desenvolvidos nebulizadores, principalmente do tipo fluxo cruzado, mas com projetos diferentes, entre eles o V-Groove, o nebulizador de Hildebrand, o cone-spray e o Babington.⁵⁶

Nebulizador ultra-sônico

No USN, ondas de som são produzidas pelo acoplamento de um oscilador a um transdutor piezoelétrico. O transdutor é posicionado de modo que as ondas sonoras produzidas sejam perpendiculares à interface entre o gás carreador e o líquido a ser nebulizado. Através da transferência de energia ultra-sônica do transdutor para a solução, as ondas sonoras criam regiões de elevada pressão, onde ocorre a nebulização do líquido. A Figura 3 mostra o esquema de um USN.

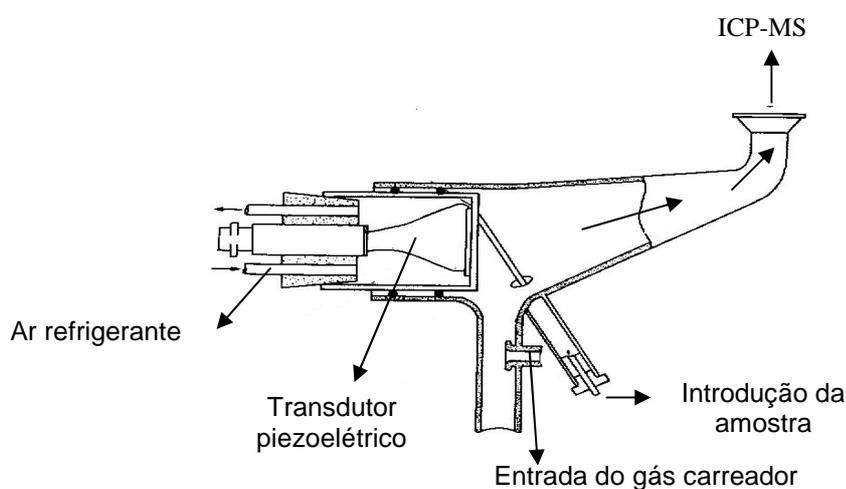


Figura 3: Um típico nebulizador ultra-sônico.

O uso do nebulizador ultra-sônico aumenta consideravelmente a eficiência de nebulização, 20 a 50 vezes, quando comparado aos PN, além de diminuir os limites de detecção dos analitos em até 10 vezes.⁵⁷ Porém, o solvente da amostra deve ser eliminado antes que alcance o plasma, pois este poderá ser extinto. Para isto, um sistema dessolvador é incorporado ao instrumento, permitindo que o aerossol seco do analito alcance o plasma, atenuando a formação

de íons poliatômicos.^{57,58} Em recentes investigações foi verificado que o USN gera um aerossol de partículas muito polidispersas, mas com grandes quantidades de partículas pequenas. Outra vantagem é que a vazão do gás carreador pode ser otimizada independentemente da nebulização. Entretanto, este nebulizador é limitado às soluções não viscosas.⁵⁹

Micronebulizadores

Devido à alta sensibilidade da ICP-MS, existe um grande interesse no desenvolvimento de técnicas em que a quantidade da amostra seja bastante reduzida. As razões para este interesse são:²⁸

- 1) a limitada quantidade da amostra em alguns campos (forense, biológico e clínico);
- 2) o desenvolvimento de novas técnicas acopladas como eletroforese capilar acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (CE-ICP-MS) e cromatografia líquida de alta precisão acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (HPLC-ICP-MS) que requerem vazões muito baixas de solução;
- 3) a presença de solventes orgânicos e matrizes inorgânicas complexas, que podem provocar sérias interferências espectrais e não espectrais;
- 4) a diminuição do risco ao manejar resíduos perigosos.

Os esforços realizados neste contexto resultaram no desenvolvimento de micronebulizadores capazes de gerar um aerossol fino e estável a vazões tão baixas quanto $1 \mu\text{L min}^{-1}$. Em outras circunstâncias, quando o volume da amostra é pequeno, o analista costuma aumentá-lo diluindo a amostra, mas este procedimento causa sérias limitações quando as concentrações do analito são muito baixas. Na Tabela 1 são mostrados os volumes disponíveis para diferentes tipos de amostra e os elementos geralmente neles determinados.⁶⁰

Tabela 1: Quantidade usualmente disponível de diferentes tipos de amostra e os analitos determinados nas mesmas.

Tipo de amostra	Volume disponível	Analitos
Células	20 μL	Na, Mg, K, Fe, Cu, Zn, Cd, Se.
Nanopartículas em suspensão	100 μL	Fe
Cérebro	1 mg	Fe, Ca, K.
Metaloproteínas	50 μL	Fe, Cu e Zn.
Poeira	5 mg	B, Mg, Si, Mn, Sr, Zn.
Eletroforese capilar	1 – 100 nL min^{-1}	As, Se, Fe, Cr.

No caso da utilização dos nebulizadores pneumáticos concêntricos ou de fluxo cruzado, levando-se em conta que o tempo requerido para realizar uma análise é proporcional ao número de elementos a serem determinados, o volume da amostra pode ser insuficiente para vazões normais do nebulizador, sendo necessário uma redução de sua vazão. Entretanto esse procedimento diminui muito a sensibilidade, pois nestes sistemas, vazões muito baixas causam uma redução, em até 100 vezes, da massa introduzida, o aerossol formado se depositaria quase por completo na câmara de nebulização e, conseqüentemente, uma fração muito pequena do analito alcançaria o plasma. Além disso, a operação destes sistemas em baixas vazões causaria instabilidade na nebulização e elevados efeitos de memória.⁶⁰

Muitos dos micronebulizadores tiveram como precursores os nebulizadores pneumáticos convencionais, sendo que os mais populares são os micronebulizadores pneumáticos concêntricos, entre eles: 1) nebulizador de alta eficiência (HEN); 2) Micromist (MMN), 3) nebulizador microconcêntrico (MCN) e 4) micronebulizador de co-polímero de vinil éter resistente a HF (PFAN). Estes nebulizadores são usados para gerar um aerossol a uma vazão geralmente entre 100 a 200 $\mu\text{L min}^{-1}$. Além disso, apresentam elevado desempenho (fino aerossol, alta sensibilidade e baixos limites de detecção) quando comparados aos nebulizadores convencionais, operando nas mesmas vazões.^{28,60}

Em termos gerais, os micronebulizadores concêntricos têm um capilar com diâmetro interno de espessura muito pequena e também tem a área da seção

transversal (por onde o gás sai) diminuída em relação aos PN convencionais. Estas mudanças nas dimensões têm importantes implicações, entre elas: 1) saída do gás com elevada energia cinética; 2) a área de contato entre líquido e gás é menor; 3) o contato entre o líquido e o gás é mais eficiente na formação do aerossol; 4) é formado um aerossol mais fino; 5) problemas com entupimento são mais freqüentes e 6) o efeito de memória é menor.⁶⁰ Na Figura 4 são mostrados os micronebulizadores mais utilizados.

O MCN, desenvolvido por CETAC Technologies, tornou-se disponível comercialmente a um preço similar ao de um PN convencional e muito menor ao de outras alternativas para a introdução da amostra e pode ser facilmente conectado às câmaras de nebulização. O MCN é constituído de um capilar de poliamida adaptado a um corpo de plástico e a área da seção transversal da saída de gás é reduzida até a saída do nebulizador por meio de um adaptador de safira (Figura 4 b).⁶¹

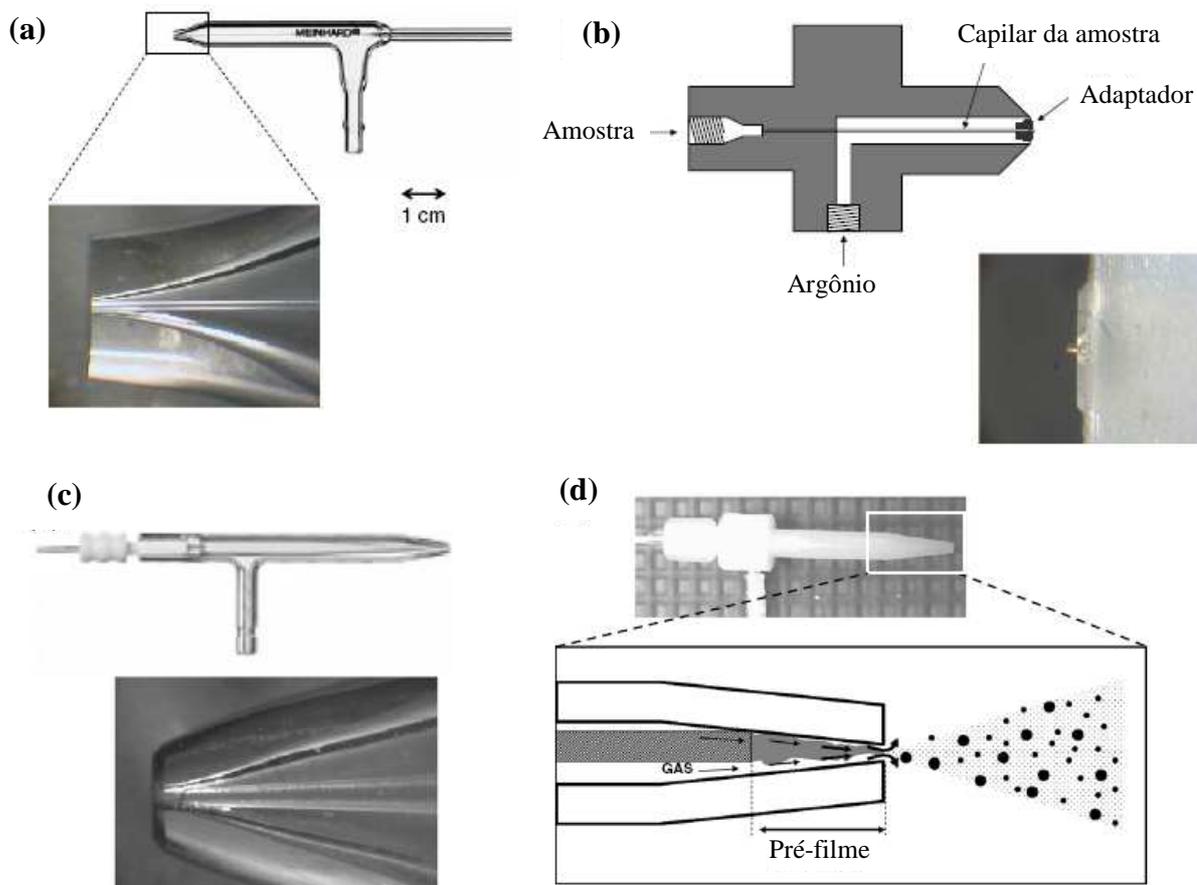


Figura 4: Diferentes micronebulizadores pneumáticos. a) HEN; b) MCN; c) MMN e d) PFAN.

Em ICP OES, o MCN permite a obtenção de limites de detecção similares aos obtidos pelo PN, sua sensibilidade é aproximadamente 3 vezes superior quando opera nas mesmas vazões ($50 \mu\text{L min}^{-1}$). Sua operação é mais estável e precisa, possuindo elevada tolerância a sólidos dissolvidos. Assim, problemas relacionados ao entupimento não são observados, exceto na presença de sólidos em suspensão. O MCN também se mostrou altamente tolerante ao HF, além disso, mostrou que variações elevadas na concentração de ácidos não provocam variações no sinal analítico. Porém, este nebulizador apresentou-se mais sensível às variações na concentração de sais, além de sua precisão e seu desempenho (afetados pelos efeitos de matriz) variar para cada MCN.⁶⁰

Atualmente, a maioria das aplicações de micronebulizadores é realizada a fim de acoplar métodos cromatográficos ao ICP-MS, determinando diversos elementos, entre os quais Cd e Zn em proteínas⁶², As em água e solos^{62,64} e Se em urina.⁶⁵ Estes nebulizadores não têm sido muito utilizados para introdução de amostras em análises de rotina, suas aplicações são limitadas à amostras simples como águas^{66,67}, líquidos celulares⁶⁸, ou amostras biológicas e geológicas digeridas⁶⁹⁻⁷¹.

Câmaras de nebulização

A principal função das câmaras de nebulização é selecionar o aerossol gerado pelo nebulizador (aerossol primário) e permitir que apenas as gotas mais finas alcancem o plasma. Uma outra função é minimizar os pulsos que ocorrem pelo bombeamento das soluções pelas bombas peristálticas. Em termos gerais, as câmaras de nebulização promovem: 1) redução da quantidade de aerossol que alcança o plasma, 2) diminuição das turbulências associadas com o processo de geração do aerossol, 3) equilíbrio térmico do aerossol e 4) redução do tamanho das partículas. Todos estes efeitos sobre o aerossol são resultados de diversos fenômenos que ocorrem nas câmaras, entre eles a evaporação do solvente, nucleação das gotas, coagulação e perdas por impacto das gotas do aerossol.

As câmaras de nebulização podem ser classificadas em:

- 1) dupla passagem, ou tipo Scott.
- 2) ciclônicas.
- 3) simples passagem, ou cilíndricas.

A câmara de nebulização de dupla passagem é a mais utilizada. Nesse tipo, o aerossol é formado em um tubo interno, percorre até o final deste tubo e retorna pela parte externa a ele, onde somente as gotas menores são arrastadas pelo fluxo de gás e as maiores são purgadas para fora do sistema. A câmara de simples passagem é muito semelhante à de dupla passagem, ela permite maior eficiência de transporte, entretanto, não consegue selecionar adequadamente o aerossol, nem diminuir os pulsos das bombas peristálticas, por isso tem sido pouco utilizada.

Nas câmaras ciclônicas os movimentos descritos pelo aerossol ainda não estão totalmente compreendidos. Supõe-se que o transporte ocorra em uma trajetória espiral complexa, com efeito de recirculação, que promove um processo de separação das gotas por colisão com as paredes da câmara, resultando em um menor efeito de memória e maior eficiência de transporte, quando comparada com a câmara de dupla passagem.⁷²⁻⁷⁴

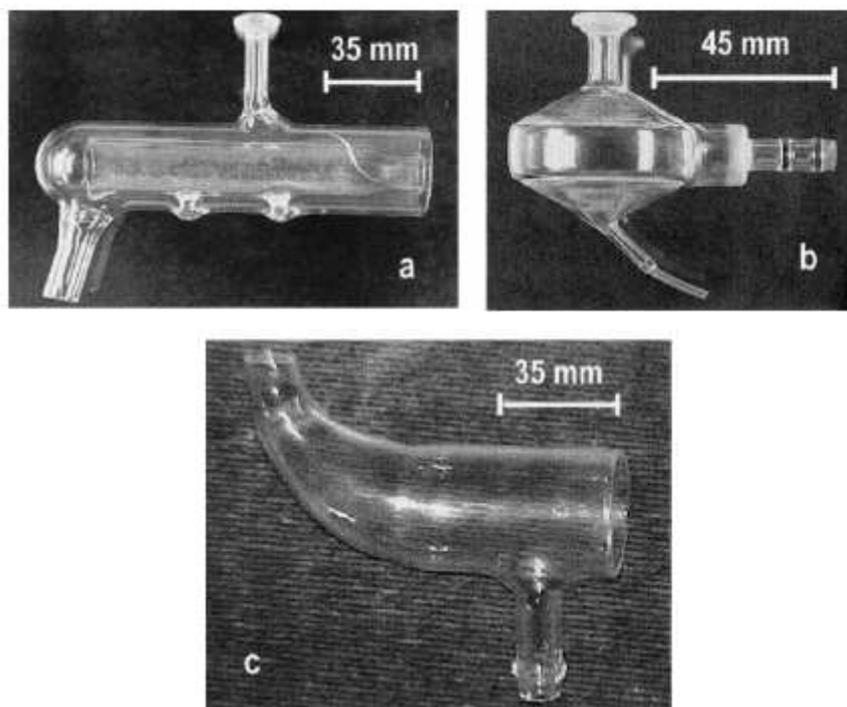


Figura 5: Diferentes câmaras de nebulização. a) dupla passagem; b) ciclônica; c) simples passagem.

Por outro lado, o efeito de filtragem das gotas do aerossol é menos eficiente na câmara ciclônica do que na de dupla passagem, causando maior instabilidade do plasma. No entanto, maior quantidade de solução é introduzida no

plasma e, por isso, maior sensibilidade é obtida com as câmaras ciclônicas.^{55,72} As câmaras ciclônicas têm sido amplamente utilizadas em análises por ICP OES, mais do que por ICP-MS, e muitas vezes são acopladas ao MCN.⁷² Na Figura 5 são mostradas as diferentes câmaras de nebulização.

1.6. Calibração em ICP-MS

A técnica de ICP-MS oferece diferentes procedimentos para a quantificação, dependendo da precisão e exatidão requerida. Quando é desejado apenas inspecionar os elementos presentes em uma matriz desconhecida, a análise semi-quantitativa é ideal. Para se obter resultados com maior exatidão e precisão são convenientes os métodos quantitativos de análise, que utilizam uma série de padrões externos para a calibração.

Se durante o procedimento analítico sinal dos analitos variar, baseando-se no fato de que as mudanças dos sinais de diversos elementos são semelhantes, um destes elementos pode ser utilizado como referência (padrão interno). Assim, o equipamento determina a razão (considerada constante) entre o sinal do analito e o do padrão interno, compensando parcialmente as flutuações do sinal. A escolha de elementos utilizados como padrão interno é bastante limitada, pois estes devem preencher alguns requisitos, entre eles, ter a mesma concentração ou estar em quantidades muito pequenas nas amostras, ter um isótopo de abundância dominante que não sofra interferências por íons poliatômicos e sobreposição de massa, ter energia de ionização e razão massa/carga semelhantes às dos analitos.²⁷

Quando não é possível realizar a simulação de matriz da amostra e se tem interferência não espectral causada pela matriz, é possível realizar a quantificação pela técnica de adição do analito. Este processo é realizado separando-se alíquotas iguais da amostra e adicionando-se uma quantidade crescente de solução padrão em cada uma delas, exceto em uma delas. Este método é muito preciso e exato, porém é bastante demorado.²⁷

A diluição isotópica é uma estratégia poderosa para a quantificação e somente pode ser aplicada em espectrometria de massa. Este método é baseado na mudança da razão isotópica entre dois isótopos selecionados, provocada pela

adição de uma quantidade conhecida de um dos isótopos, enriquecido artificialmente. O requisito fundamental para o emprego desta técnica é que o elemento possua ao menos dois isótopos estáveis, livres de interferências espectrais. A concentração de um elemento (C_x) numa amostra pode ser determinada por:⁷⁵

$$C_x = \frac{C_s W_s (A_s - R B_s)}{W_x (R B_x - A_x)}$$

Na equação acima, R é a razão isotópica após a mistura do material enriquecido na amostra; A_x e A_s são as abundâncias natural e do material enriquecido do isótopo A, respectivamente; B_x e B_s são as abundâncias natural e do material enriquecido do isótopo B, respectivamente; e W_x e W_s é o peso ou volume da amostra e do material enriquecido, respectivamente. Na maioria das vezes, a razão isotópica natural medida distancia-se muito do valor verdadeiro, devido ao efeito de discriminação de massa, no qual o isótopo de maior massa é mais eficientemente transmitido para o detector. Assim, R tem que ser multiplicado por um fator de correção determinado a partir da razão isotópica natural obtida pela análise da amostra.⁷⁵ As vantagens deste método são a compensação da perda dos analitos durante o preparo da amostra e a compensação das interferências não espectrais. É considerado um método ideal para a calibração, já que nenhum outro método oferece tanta precisão e exatidão, desde que seja atingido o equilíbrio entre o material enriquecido e o analito na amostra após a mistura. Entretanto, este método só pode ser aplicado aos elementos com pelo menos dois isótopos livres de interferências espectrais, conforme já mencionado, além de o número de elementos enriquecidos ser restrito e os mesmos serem muito caros.^{27,28,75}

2 Proposta de trabalho

O objetivo deste trabalho é otimizar a introdução de alcoóis no ICP-MS por um MCN, com aplicação na determinação de metais traço em álcool combustível. Para alcançar o objetivo pretende-se:

- Avaliar o efeito da introdução de alcoóis sobre as principais interferências em ICP-MS.
- Avaliar o efeito da introdução de alcoóis sobre o sinal dos analitos.
- Otimizar as condições instrumentais para maior sinal analítico e menor sinal de interferentes.
- Verificar a estabilidade do plasma com a introdução direta de alcoóis.
- Determinar metais no álcool combustível utilizando calibração externa com e sem padrão interno.
- Determinar metais no álcool combustível utilizando calibração por diluição isotópica.
- Verificar a exatidão do método comparando as duas técnicas de calibração e por meio de testes de adição e recuperação.

3 Materiais e métodos

3.1 Instrumentação

Neste trabalho, foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, *Perkin-Elmer SCIEX*, modelo ELAN 6000 (Thornhill, Canadá). Gás argônio fornecido pela *White Martins* (São Paulo, Brasil), com pureza mínima de 99,996%. Utilizou-se um PN de fluxo cruzado com câmara de nebulização de dupla passagem que é original do instrumento. Também foi utilizado um MCN, modelo MCN-100, acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica de quartzo e um USN de fluxo contínuo, modelo U-5000AT, equipado com sistema dessolvador, ambos adquiridos da *CETAC Technologies* (Omaha, EUA). Na Tabela 2 são mostradas as condições experimentais do instrumento em cada estudo.

Tabela 2: Parâmetros instrumentais.

	PN	USN	MCN
Vazão amostra (mL min ⁻¹)	1,4	0,9	0,022 ^a / 0,014 ^b
Cone amostrador e Skimmer	Platina	Platina	Platina
Lente iônica modo Auto Lens	on	on	on
Modo de Medida	Peak Hopping	Peak Hopping	Peak Hopping
Dwell Time (ms)	50	50	50 / 15 ^c
Varreduras por leitura	50	50	50 / 40 ^c
Leituras por replicata	1	1	1
Replicatas	3	3	3

^a Vazão de solução utilizada na introdução de solventes orgânicos.

^b Vazão obtida pela auto-aspiração da solução quando aplicada a pressão de 5,4 bar.

^c Valores utilizados na quantificação de metais nas amostras.

A potência de RF e a vazão de gás nebulizador serão indicadas na parte de resultados e discussões, pois estes parâmetros foram diferentes para cada nebulizador, além de terem sido otimizados para o MCN. O sistema dessolvador do USN operou com temperaturas de 120 °C e -10 °C.

3.2 Reagentes

No preparo de todas as soluções foi utilizada água destilada e deionizada com resistividade de 18 M Ω cm, produzida por um sistema de purificação de água Milli-Q_{plus} adquirido de *Millipore* (Beadford, EUA). Foi utilizado ácido nítrico 65% v/v, adquirido de *Carlo Erba Reagenti* (Milão, Itália). Na preparação dos padrões foi utilizada solução multielementar Multielement Standard ICP-VI, *Merck* (Darmstadt, Alemanha). Como a solução multielementar não continha os elementos Sn e Sb, eles foram acrescentados a partir de soluções monoelementares adquiridas de *Spex* (Edison, EUA). Como padrões internos foram testados Ir, Rh e Y, ambos preparados a partir de soluções monoelementares de estoque adquiridas de *Perkin-Elmer* (Norwalk, EUA).

A quantificação por diluição isotópica foi realizada utilizando padrões enriquecidos artificialmente, adquiridos de *Cambridge Isotope Laboratories*, (Andover, EUA). Os materiais utilizados foram: ¹¹²Cd (97,55%, como óxido), ⁶³Cu (99,89%, como metal), ²⁰⁶Pb (99,8%, como carbonato), ²⁰³Tl (96,27%, como óxido) e Ni (99,0%, como metal).

3.3 Procedimentos

Comportamento de íons interferentes na presença de álcoois

Nesta etapa do trabalho, foram preparadas soluções alcoólicas de metanol, etanol e propanol com as seguintes porcentagens de álcool: 0, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80 e 90% v/v. Estas soluções foram acidificadas com ácido nítrico, para concentração final de 2% v/v, e foram adicionados Ce e Ba para concentração final de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. As soluções foram introduzidas no ICP-MS pelo MCN com o auxílio de uma bomba peristáltica modelo MS - REGLO adquirida de *ISMATEC* (Zurique, Suíça), cuja rotação foi de 7 rpm, que representou uma vazão de 22 $\mu\text{L min}^{-1}$.

Influência de álcoois sobre o sinal analítico e a estabilidade do plasma

Para esta etapa, foram preparadas soluções alcoólicas de metanol, etanol e propanol com as seguintes porcentagens de álcool: 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90% v/v. As soluções foram acidificadas com ácido nítrico 2% v/v, e adicionada solução padrão dos analitos com concentração final de $20 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que As, Fe, Se e Zn foram adicionados em concentração 10 vezes superior a dos outros elementos. Também foram preparados brancos para cada solução, com a mesma quantidade de ácido e álcool. As soluções foram introduzidas no ICP-MS pelo MCN com o auxílio de uma bomba peristáltica, conforme já mencionado.

Também foi preparada uma solução sem álcool e com a mesma concentração dos analitos e ácido daquelas descritas anteriormente. Esta solução foi introduzida no ICP-MS por PN, USN e MCN. Entretanto para o MCN não foi utilizada a bomba peristáltica, sendo realizado um ajuste da pressão para 5,4 bar de argônio e a solução foi auto-aspirada.

Determinação de metais traço em álcool combustível

Nesta parte do trabalho, foram analisadas 5 amostras de álcool combustível, todas adquiridas de postos de combustível locais. As amostras foram preparadas na proporção de 1:2 v/v em água contendo ácido nítrico na concentração de 2% v/v e $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ir, Rh e Y como padrões internos. A curva de calibração foi preparada em meio etanólico com a mesma proporção de etanol e água das amostras, e os analitos em concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e $10 \mu\text{g L}^{-1}$, exceto As, Fe, Se e Zn, cuja quantidade adicionada foi 10 vezes maior. Também foram adicionados Ir, Rh e Y com concentração de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ como padrões internos e ácido nítrico na concentração final de 2% v/v. Paralelamente foram realizados testes de adição e recuperação nas 5 mostras analisadas, adicionando-se $1 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, sendo que, novamente para As, Fe, Se e Zn, a quantidade adicionada foi 10 vezes maior. A concentração de ácido foi ajustada para 2% v/v.

Para a determinação de metais traço por diluição isotópica, foi realizada a determinação das abundâncias dos elementos numa solução, que continha todos os materiais enriquecidos, numa concentração de $100 \mu\text{g L}^{-1}$. Para 5 mL de cada amostra foram adicionados 2; 20,8; 1,27; 12,2; 8 e 10 ng do material enriquecido de Cd, Cu, Ni, Pb, Sn e Tl, respectivamente. Depois de adicionado o material

enriquecido e ácido nítrico na concentração final de 2% v/v, o volume de 10 mL foi completado com água. Também foi preparada uma solução contendo 5 mL de uma das amostras e um volume de solução padrão contendo todos os analitos a serem determinados, na concentração final de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo a solução completada até 10 mL com ácido nítrico na concentração final de 2% v/v, esta solução foi utilizada para determinar o fator de correção entre a razão isotópica natural tabelada e a experimental. Para todas as análises realizadas foi utilizado o MCN, cuja vazão foi controlada por uma bomba peristáltica como já mencionado.

3.4 Escolha dos isótopos

Foram escolhidos isótopos que apresentam maior abundância e menor possibilidade de interferência. O *software* do instrumento automaticamente sugere um dos isótopos de cada elemento, mas também permite que sejam escolhidos outros, além de indicar as abundâncias relativas de cada um e as principais interferências espectrais. Na Tabela 3 são mostrados os isótopos escolhidos para o trabalho, suas abundâncias e as principais interferências espectrais.

Nenhum dos isótopos escolhidos sofre interferências sérias, pois a maioria dos íons poliatômicos interferentes é formada por átomos com pequena abundância. Para os isótopos ^{138}Ba , ^{209}Bi e ^{130}Te são usadas equações elementares para corrigir a interferência de La, Ce, Ru, Ba e Xe, mas para o restante dos isótopos o *software* do instrumento não indica seu uso. Para a calibração por diluição isotópica, também foram usados os isótopos ^{114}Cd , ^{65}Cu , ^{206}Pb , ^{62}Ni , ^{119}Sn e ^{203}Tl .

Tabela 3: Isótopos estudados, suas abundâncias e principais interferências espectrais (a massa de cada isótopo é dada por u.m.a).

Isótopo	Abundância (%)	Principais interferentes
^{51}V	99,8	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$, $^1\text{H}^{34}\text{S}^{16}\text{O}$, $^2\text{H}^{33}\text{S}^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^{32}\text{S}^{18}\text{O}$ e $^2\text{H}^{32}\text{S}^{17}\text{O}$
$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$		^{53}Cr , $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$, $^1\text{H}^{34}\text{S}^{18}\text{O}$, $^2\text{H}^{34}\text{S}^{17}\text{O}$, $^2\text{H}^{33}\text{S}^{18}\text{O}$, $^1\text{H}^{35}\text{Cl}^{17}\text{O}$ e $^2\text{H}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$		^{54}Fe , $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{39}\text{Ar}^{15}\text{N}$, ^{54}Cr e $^1\text{H}^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$
^{55}Mn	100	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}$, $^2\text{H}^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$, $^2\text{H}^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}$ e $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$
^{57}Fe	2,1	$^{40}\text{Ca}^{17}\text{O}$ e $^{40}\text{Ar}^{17}\text{O}$
^{59}Co	100	$^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$ e $^{42}\text{Ca}^{17}\text{O}$
^{60}Ni	26,2	$^{42}\text{Ca}^{18}\text{O}$, $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$ e $^{43}\text{Ca}^{17}\text{O}$
^{63}Cu	69,2	$^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{46}\text{Ti}^{17}\text{O}$ e $^{47}\text{Ti}^{16}\text{O}$
^{66}Zn	27,9	$^{48}\text{Ti}^{18}\text{O}$, $^{49}\text{Ti}^{17}\text{O}$, $^{50}\text{Ti}^{16}\text{O}$, $^{50}\text{V}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ e $^{132}\text{Ba}^{++}$
^{69}Ga	60,2	$^{38}\text{Ar}^{31}\text{P}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{51}\text{V}^{18}\text{O}$, $^{138}\text{La}^{++}$ e $^{138}\text{Ba}^{++}$
^{75}As	100	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{150}\text{Sm}^{++}$, $^{150}\text{Nd}^{++}$ e $^{150}\text{Eu}^{++}$
$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$		^{78}Se , ^{78}Kr , $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, $^{39}\text{Ar}^{39}\text{Ar}$, $^{156}\text{Ga}^{++}$ e $^{156}\text{Dy}^{++}$
^{82}Se	8,7	^{82}Kr , $^{81}\text{Br}^{1}\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{2}\text{H}$, $^{164}\text{Ho}^{++}$, $^{164}\text{Dy}^{++}$ e $^{164}\text{Er}^{++}$
^{85}Rb	72,2	$^{170}\text{Yb}^{++}$ e $^{170}\text{Er}^{++}$
^{88}Sr	82,6	$^{176}\text{Yb}^{++}$, $^{176}\text{Lu}^{++}$ e $^{176}\text{Hf}^{++}$
^{98}Mo	24,1	^{98}Ru e $^{81}\text{Br}^{18}\text{O}$
^{107}Ag	51,8	$^{89}\text{Y}^{17}\text{O}$, $^{90}\text{Zr}^{17}\text{O}$ e $^{91}\text{Zr}^{16}\text{O}$
^{111}Cd	12,8	$^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$ e $^{94}\text{Mo}^{17}\text{O}$
^{118}Sn	24,2	$^{100}\text{Mo}^{18}\text{O}$ e $^{236}\text{U}^{++}$
^{121}Sb	57,2	
^{130}Te	34,1	^{130}Ba , ^{130}Xe , $^{97}\text{Mo}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{96}\text{Mo}^{17}\text{O}^{17}\text{O}$, $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{95}\text{Mo}^{17}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ e $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$
^{138}Ba	71,7	^{138}Ce e ^{138}La
^{140}Ce	88,5	
$^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}$		^{156}Gd , ^{156}Dy , $^{138}\text{Ba}^{18}\text{O}$, $^{138}\text{La}^{18}\text{O}$ e $^{139}\text{La}^{17}\text{O}$
^{205}Tl	70,3	
^{208}Pb	52,4	
^{209}Bi	100	

4 Resultados e discussões

4.1 Estudo de íons interferentes na presença de alcoóis

O estudo das principais interferências espectrais em ICP-MS foi inicialmente realizado em função da porcentagem de metanol, etanol e propanol em soluções aquosas ácidas. Entre estas interferências estão as provocadas pelos óxidos, que são monitorados em função da razão entre os íons $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ e $^{140}\text{Ce}^+$, pois o íon Ce^+ forma uma ligação estável com o oxigênio em relação aos outros elementos, é o elemento que forma óxidos com maior facilidade no plasma. No manual do instrumento é indicado que a porcentagem de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ em relação a Ce^+ seja limitada a 3%, pois assim, óxidos de outros elementos estariam em concentrações abaixo desse valor. Se este valor fosse maior, outros óxidos poderiam estar sendo formados em quantidades que poderiam causar resultados errôneos.

Também foi monitorada a formação de íons de dupla carga em função da razão entre os íons $^{138}\text{Ba}^{++}$ e $^{138}\text{Ba}^+$, pois o bário é um dos elementos com menor segunda energia de ionização, sendo facilmente ionizado duplamente. A formação de íons de dupla carga não é desejável nesta técnica, pois além de reduzir a sensibilidade do isótopo em questão, interfere na determinação de elementos cuja massa é a metade a do elemento que está sendo duplamente ionizado. Segundo o manual do instrumento, a porcentagem de $^{138}\text{Ba}^{++}$ em relação ao $^{138}\text{Ba}^+$ não pode exceder 3%, caso contrário, a dupla ionização de todos os outros elementos fica limitada a essa porcentagem, evitando problemas de perda de sensibilidade e interferências sobre os elementos de menor massa.

Na Figura 6 é mostrada a variação da porcentagem de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ em relação a $^{140}\text{Ce}^+$ e de $^{138}\text{Ba}^{++}$ em relação a $^{138}\text{Ba}^+$ em função da quantidade de álcool adicionada à solução. Pode-se observar que o aumento na fração de álcool em solução provoca a diminuição da porcentagem de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$, embora esta porcentagem seja baixa mesmo em solução aquosa. Também pode-se observar que existe uma tendência de o aumento do número de carbonos na cadeia do álcool provocar maior diminuição de óxidos. O efeito da presença de alcoóis no sinal do íon de carga dupla foi semelhante àquele observado nos óxidos, mas neste caso, a

diminuição da dupla ionização foi ainda mais evidente, ficando claro que esta diminuição é maior na ordem metanol < etanol < propanol, pelo menos até 30% v/v de álcool. Na Figura 6b pode-se observar que, a partir de 50%, de cada álcool, o sinal apresenta um máximo e posteriormente cai. Este efeito pode ser atribuído à maior instabilidade do plasma, principalmente com relação ao propanol, pois a partir de 60% deste álcool em solução, ficou nítida a emissão verde devido à mistura de H₂ e CO provenientes de sua decomposição no plasma. Quando a porcentagem destes álcoois foi superior a 80%, ocorreu uma diminuição muito intensa de sensibilidade, devida à grande quantidade de carbono que se depositava nos cones.

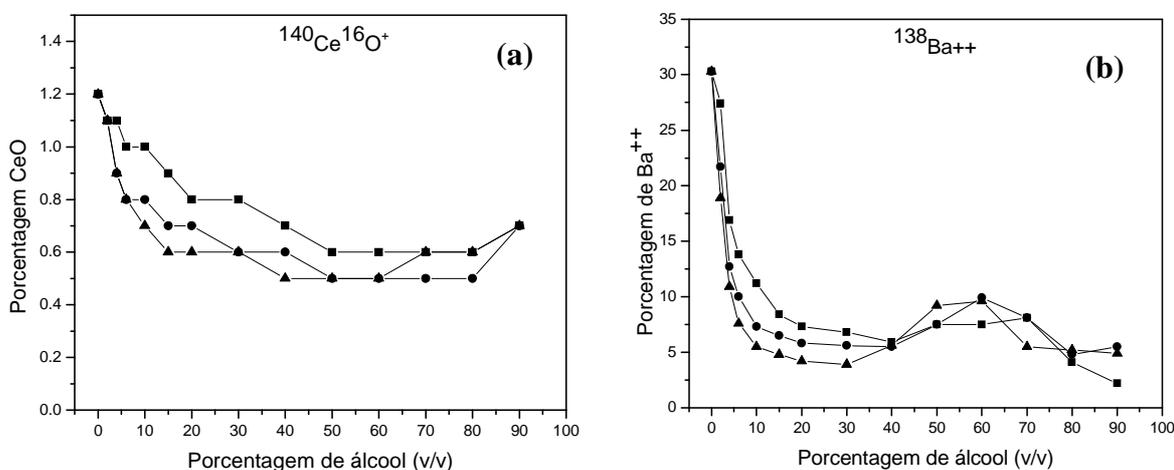


Figura 6: (a) Porcentagem de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ em relação a $^{140}\text{Ce}^+$ e (b) porcentagem de $^{138}\text{Ba}^{++}$ em relação a $^{138}\text{Ba}^+$ em função da quantidade de álcool em solução. (—■—) metanol; (—●—) etanol e (—▲—) propanol.

A diminuição do sinal dos óxidos pode ser atribuída a dois fatores: primeiro, ao maior transferência de energia para o plasma devido aos alcoóis, que em grande quantidade poderá causar uma diminuição da temperatura; e segundo, à menor quantidade de oxigênio presente na solução, com o aumento da quantidade de álcool nas soluções. Por exemplo, se em um mol de água, o oxigênio corresponde a 89% da massa total, com o aumento da cadeia carbônica, esta proporção diminui para 50%, 35% e 27% em metanol, etanol e propanol, respectivamente considerando um mol dos alcoóis.

Na Figura 7 é mostrado como varia o sinal de outros íons poliatômicos interferentes, que são formados basicamente de átomos de argônio, carbono e oxigênio. Estes interferentes são muito difíceis de controlar e geralmente

apresentam sinais muito intensos, comprometendo principalmente, a determinação de ^{52}Cr , ^{56}Fe e ^{80}Se , quando a resolução do instrumento é insuficiente para separar o sinal do analito e do interferente. O monitoramento destes interferentes pode revelar melhores condições para a determinação de Cr, Fe, Se e de outros elementos, cujas interferências por íons poliatômicos sejam formadas por átomos de argônio, carbono ou oxigênio.

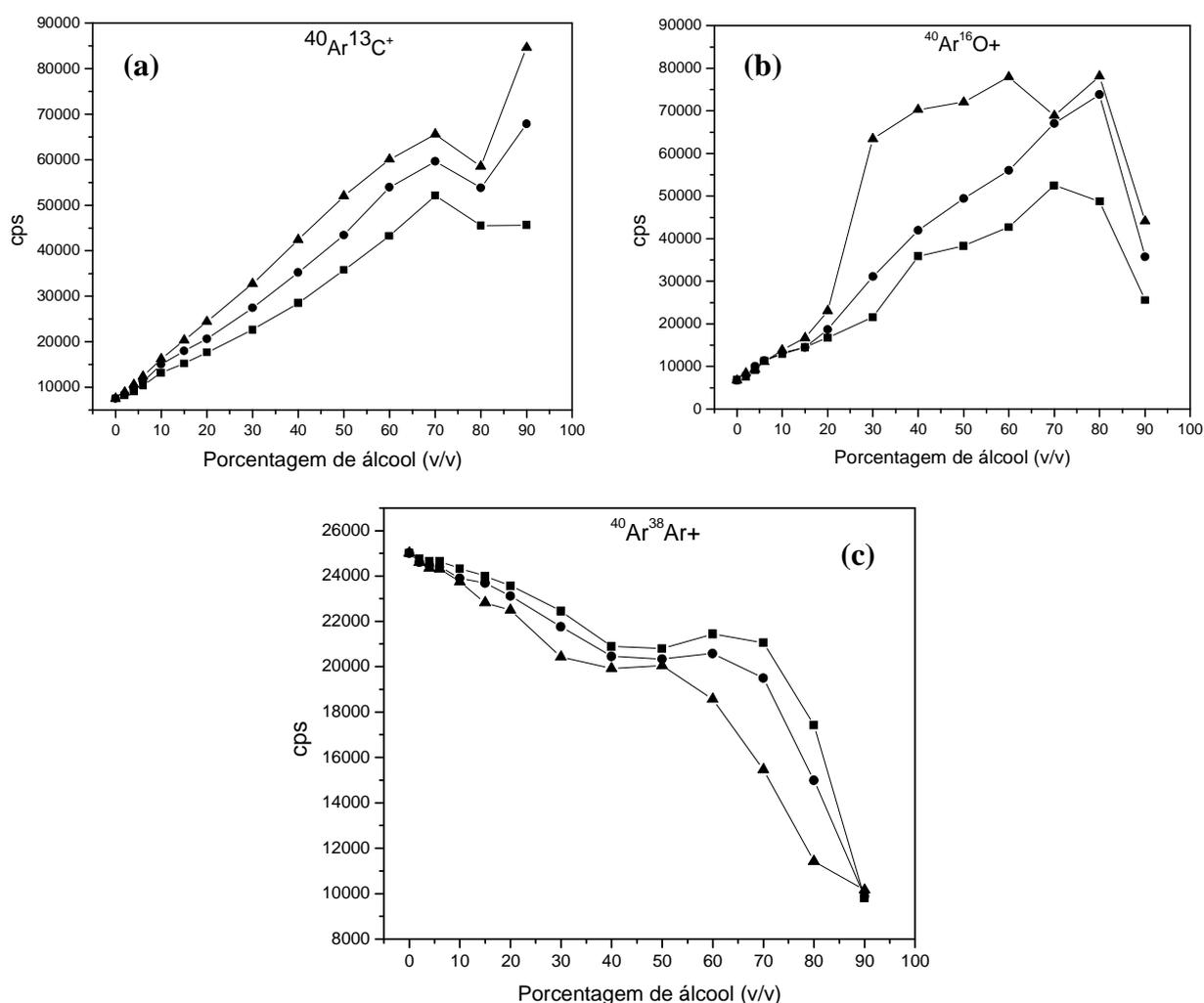


Figura 7: Variação do sinal de íons poliatômicos em função da porcentagem de álcool em solução: (a) $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$; (b) $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ e (c) $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$. (—■—) metanol; (—●—) etanol e (—▲—) propanol.

Nas Figuras 7a e 7b, observa-se que o acréscimo da quantidade de álcool nas soluções provoca o aumento nos sinais dos íons $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, sendo que para o primeiro, mesmo em elevadas proporções de álcool, o sinal continua a aumentar, enquanto que para o segundo, diminui. Também pode-se observar que o sinal do interferente depende do número de átomos de carbono no álcool. Já o

comportamento do íon $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ é diferente dos demais, decrescendo com o aumento da quantidade de álcool, decréscimo que também depende do número de átomos de carbono no álcool. Na Figura 7c, pode-se observar certa regularidade em função da quantidade de carbonos do álcool adicionado à solução, verificando-se que o sinal do íon poliatômico decresce bruscamente a partir de 70%, 60% e 50%, para metanol, etanol e propanol, respectivamente. Supõe-se que até nestas proporções dos álcoois, o plasma permanece estável, pois foi possível visualizar a emissão verde do carbono apenas em proporções maiores dos alcoóis.

Na Figura 7a, o aumento do sinal de $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ se deve primeiramente ao acréscimo de carbono introduzido no plasma, mas também pode ser devido a uma quantidade maior de íons de argônio disponíveis para formar o íon poliatômico, o que não é possível concluir a partir desta figura. Isto fica evidente na Figura 7b, principalmente, quando comparada com a Figura 6a, onde aumentando a proporção de álcool na solução, há uma diminuição na quantidade de oxigênio e, conseqüentemente, na quantidade de óxido de cério, entretanto, isto não é observado com o óxido de argônio. Assim, fica comprovada que a presença de álcoois favorece a maior ionização do argônio no canal central do plasma, devido a maior transferência de energia para o plasma, aumentando a possibilidade de se formar íons poliatômicos pela recombinação de íons de argônio com íons de outros elementos.

Embora, o aumento de álcool em solução aumente a quantidade de íons poliatômicos de argônio com carbono e oxigênio, o sinal de dímeros de argônio decresce, mesmo que haja uma quantidade maior de íons de argônio no plasma. Isto se deve a competição entre os íons de carbono, oxigênio e argônio na formação de íons poliatômicos, que possivelmente, devido a maior afinidade do oxigênio e do carbono com o argônio, faça com que o sinal do dímero de argônio decresça.

Como o sinal dos interferentes depende das condições do plasma, e da região onde os gases são coletados no plasma, é muito importante a otimização da potência de RF e da vazão do gás nebulizador. Na Figura 8, é mostrado como varia a porcentagem de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ em relação a $^{140}\text{Ce}^+$ e de $^{138}\text{Ba}^{++}$ em relação a $^{138}\text{Ba}^+$ em função da potência de RF e da vazão do gás nebulizador. Pode-se observar na Figura 8a e 8c, que a potência de RF somente tem influência sobre os íons duplamente ionizados, enquanto que, para o óxido de cério é praticamente invariável. O mesmo ocorre com o gás nebulizador, que tem maior influência sobre

os íons duplamente ionizados, mas para o óxido de cério não sofre muita variação. Nestas figuras, o efeito da quantidade de carbono sobre os interferentes é mais facilmente visualizado do que nas figuras anteriores.

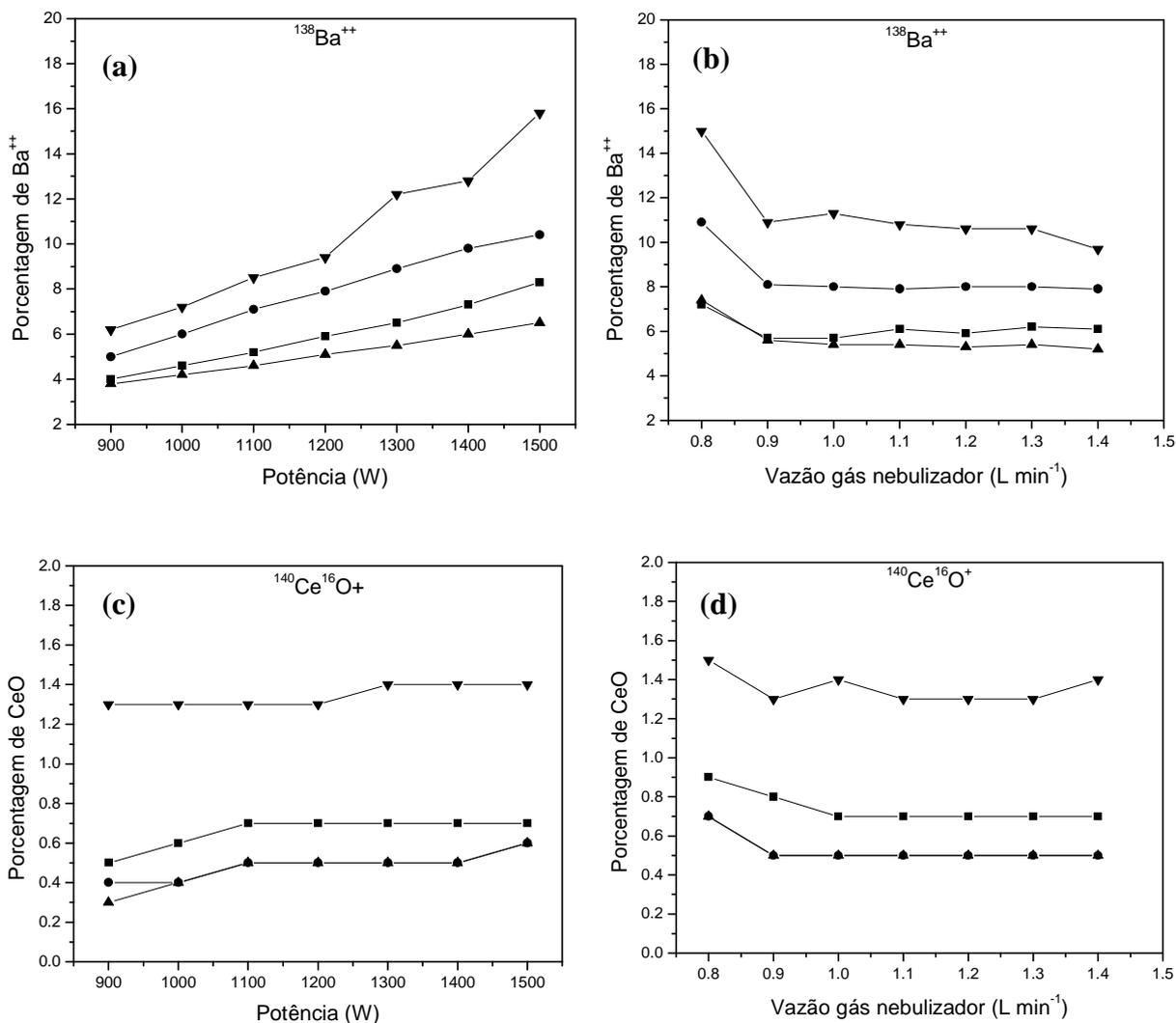


Figura 8: (a) e (b) Porcentagem de $^{138}\text{Ba}^{++}$ em relação a $^{138}\text{Ba}^+$ e (c) e (d) porcentagem de $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$ em relação a $^{140}\text{Ce}^+$ em função da potência de RF e vazão de gás nebulizador, respectivamente. (—▼—) Solução aquosa ácida; (—■—) solução 70% metanol; (—●—) solução 50% etanol e (—▲—) solução 40% propanol.

O aumento da produção de íons de dupla carga, em função da potência de RF, se deve ao aumento da temperatura no canal central do plasma, conseqüentemente em maior eficiência de ionização. Para o óxido de cério, não se observa mudança, pois a pequena quantidade de solvente introduzida no plasma faz com que o mesmo seja menos resfriado, quando comparado com a introdução de solventes usando nebulizadores convencionais ou o USN. Desta maneira, mesmo

em baixas potências, o plasma tem energia suficiente para evitar a condensação destes átomos formando $^{140}\text{Ce}^{16}\text{O}^+$.

Um pequeno declínio do sinal dos íons de dupla carga é observado com o aumento da vazão do gás nebulizador, efeito resultante do menor tempo de residência dos íons $^{138}\text{Ba}^+$ no plasma, evitando a dupla ionização. Não são observadas variações maiores em ambos os valores, pois a região de amostragem do plasma sofre mudanças, deslocando-se para regiões mais quentes, ao mesmo tempo em que a vazão do gás aumenta e o plasma é resfriado, podendo haver uma compensação de efeitos. A pequena variação observada também pode ser atribuída a não consideração das soluções de brancos, no entanto, o manual não indica a necessidade destas nas otimizações diárias.

Na Figura 9, são mostrados como variam os sinais dos íons $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ em função da potência de RF e da vazão do gás nebulizador. Observa-se que na presença de alcoóis o sinal de $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ sofre uma pequena queda na potência de 1000 W, mas em potências superiores o sinal tende a aumentar, embora o aumento seja pouco significativo. Este perfil de sinal pode ser atribuído ao plasma, que não consegue decompor eficientemente o carbono em potências muito baixas. Esta idéia é reforçada ao se observar que, quanto maior a quantidade de carbono em solução, maior é a diminuição do sinal na potência de 1000 W, o que não acontece quando a solução ácida sem álcool é introduzida. A partir de 1000 W, o plasma já teria energia suficiente para decompor todo o carbono, mas também há um aumento na quantidade de íons Ar^+ e C^+ , conseqüentemente a formação do íon poliatômico. O sinal deste íon não sofreu variações com a vazão do gás nebulizador, ficando evidente que o tempo de residência dos íons no plasma e a sua distribuição na região de amostragem não é alterada.

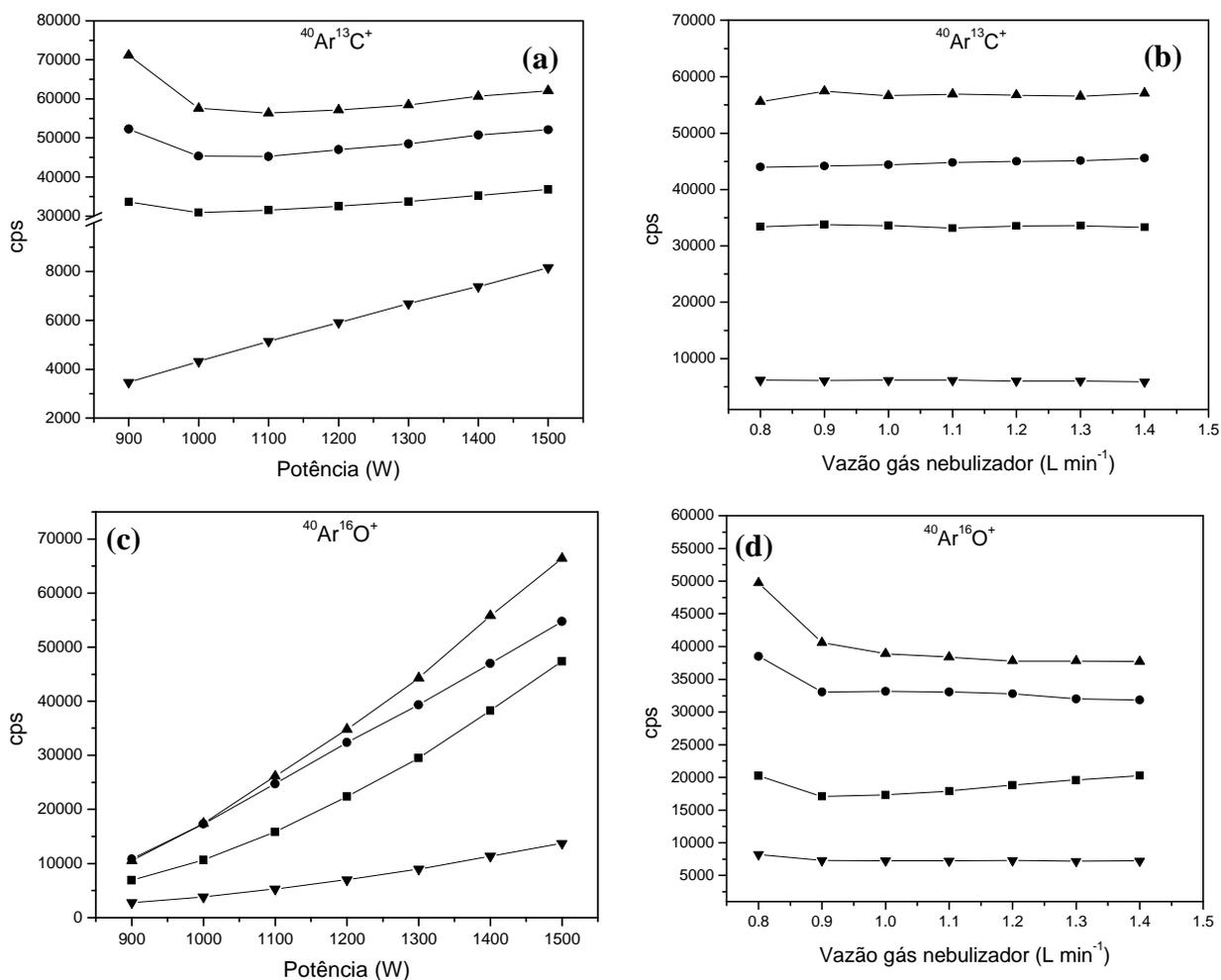


Figura 9: (a) e (b) Variação do sinal de $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ e (c) e (d) variação no sinal de $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ em função potência de RF e vazão de gás nebulizador respectivamente. (—▼—) Solução aquosa ácida; (—■—) solução 70% metanol; (—●—) solução 50% etanol e (—▲—) solução 40% propanol.

Na mesma Figura, observamos que tanto na presença de alcoóis quanto na sua ausência, o sinal de $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ tem o mesmo perfil. O aumento da potência de RF faz com que o sinal do interferente aumente, por causa da maior eficiência de ionização do plasma. Na Figura 9d, observa-se que a vazão do gás nebulizador tem pouca influência sobre o íon $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$. Quando a vazão é muito baixa, o sinal é mais intenso devido ao menor resfriamento do plasma, conseqüentemente maior eficiência de ionização, aumento a população de íons Ar e O que podem se condensar e formar o íon poliatômico em questão.

Comparando as Figuras 9a e 9c, observa-se que o efeito da potência é mais pronunciado sobre a formação do íon poliatômico com oxigênio do que sobre aqueles formados com carbono, mesmo sendo o carbono mais facilmente ionizado do que o oxigênio (energias e ionização de 11,3 e 13,6 eV para carbono e oxigênio

respectivamente).⁷⁶ Assim, podemos concluir que a formação do íon poliatômico com oxigênio é mais favorecida termodinamicamente.

Na Figura 10, é mostrado como varia o sinal do íon $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ em função da potência de RF e da vazão do gás nebulizador. Pode-se observar que a produção do dímero de argônio aumenta em função da potência de RF e que para vazões muito baixas de gás nebulizador, o sinal é maior do que para vazões altas, nas quais o sinal permanece constante. Em potências de RF baixas, a quantidade de átomos de argônio ionizados é menor, assim as possibilidades de colisão e condensação também são menores. Com o aumento da vazão de gás, o plasma é resfriado, diminuindo a concentração de íons que possam condensar formando o íon poliatômico.

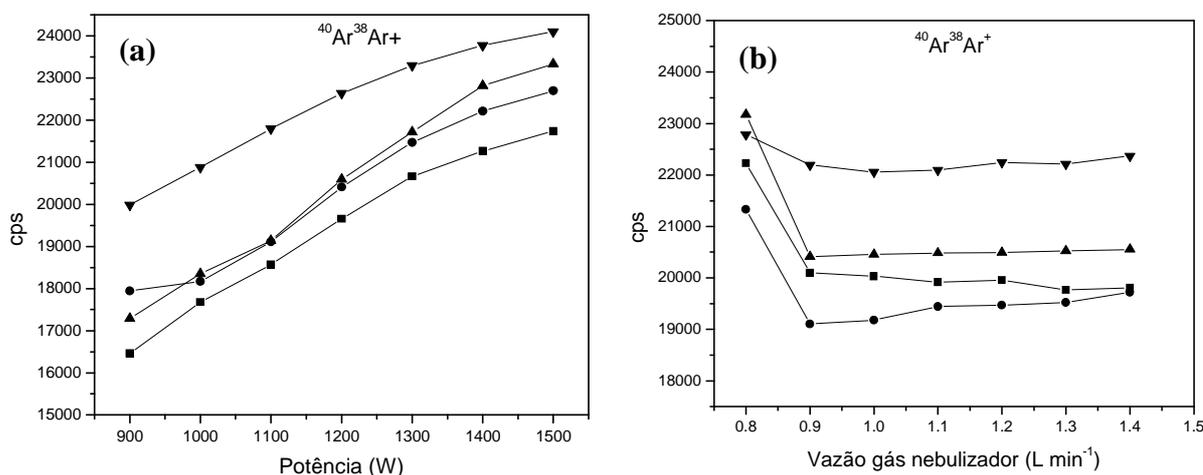


Figura 10: Variação do sinal de $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$ em função da potência de RF **(a)** e da vazão de gás nebulizador **(b)**. (—▼—) Solução aquosa ácida; (—■—) solução 70% metanol; (—●—) solução 50% etanol e (—▲—) solução 40% propanol.

4.2 Influência de alcoóis sobre o sinal analítico e sobre a estabilidade do plasma

Além de verificar o comportamento dos interferentes, e as melhores condições para obter o menor efeito deles, também é importante monitorar o comportamento do sinal dos analitos visando à melhor resposta do instrumento. Nos diversos trabalhos sobre a análise de solventes orgânicos, ou de matrizes com elevado teor de compostos orgânicos, são comuns os estudos de maneiras para a eliminação da matriz, tais como: o uso de sistemas dessolvadores, ETV ou a digestão ácida em fornos de microondas.^{24,25,41,51}

Considerando a introdução de uma amostra aquosa por um PN operando em condições normais (vazão aproximada de 1,4 mL min⁻¹ e eficiência de nebulização máxima de 5%), a quantidade de amostra que alcança o plasma é de aproximadamente 70 µL min⁻¹. Entretanto, adicionando-se qualquer solvente orgânico na amostra, devido à menor densidade e tensão superficial e à maior pressão de vapor, a quantidade de amostra que alcança o plasma passa a ser maior, pois há maior eficiência de nebulização e transporte. Agora, considerando o MCN operando com vazão de 22 µL min⁻¹ (controlada por uma bomba peristáltica), mesmo que a eficiência de nebulização seja muito superior daquela obtida com PN, a quantidade de amostra que alcança o plasma nunca é maior que 22 µL min⁻¹, pelo menos 3 vezes menor daquela obtida com PN. Assim, o plasma pode suportar a introdução de amostras com matrizes mais complexas do que aquelas permitidas pelos sistemas convencionais de introdução de amostra, sem sofrer problemas.

Na Figura 11, são mostradas as variações no sinal analítico em função da porcentagem de metanol, etanol e propanol. Nas três figuras pode-se observar que o acréscimo na fração de solvente ocasionou o aumento no sinal em relação a solução aquosa de uma forma diferenciada para cada elemento. Também, pode-se observar que a porcentagem de solvente que oferece o maior sinal, o máximo na curva, é diferente para cada álcool. Esta diferença está relacionada com as propriedades físico-químicas de cada solução, que é distinta para a mesma porcentagem dos diferentes alcoóis, tal como mostra a Tabela 4.

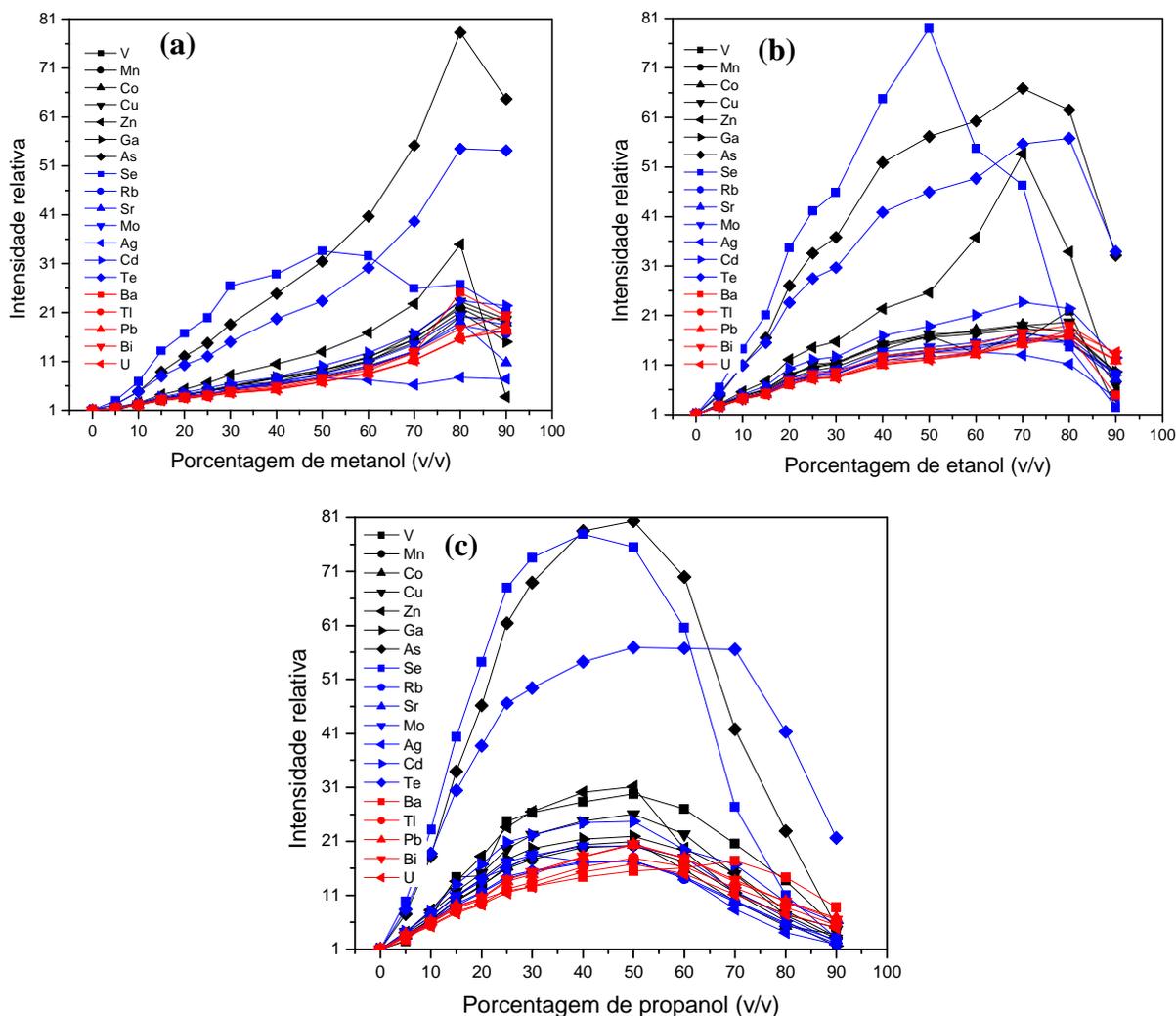


Figura 11: Variação da intensidade do sinal analítico em função da porcentagem de álcool. **(a)** metanol; **(b)** etanol e **(c)** propanol.

Embora a viscosidade seja diferente para ambos os solventes, ela não tem efeito significativo sobre a nebulização, pois a vazão foi controlada por uma bomba peristáltica. Se a vazão não fosse controlada, a quantidade de solução nebulizada seria menor com o aumento da quantidade de solvente, exceto para soluções com metanol, pois sua viscosidade é inferior a da água. Quanto à pressão de vapor, sua influência deve ser muito limitada, pois seu valor é maior para um álcool e menor para outro, quando comparada à pressão de vapor da água, e como é observado na Figura 11, ambos os alcoóis causam efeitos semelhantes no sinal analítico. Já a tensão superficial dos alcoóis é muito menor que da água, e semelhante entre eles, assim, pode-se supor que este parâmetro tem elevada influência sobre o sinal analítico, pois a presença de alcoóis na água causa uma diminuição da tensão superficial da solução, favorecendo a nebulização.

Tabela 4: Propriedades físicas dos solventes.⁷⁶

Solvente	Pressão vapor de 1kPa	Viscosidade a 25 °C (mPa s)	Tensão superficial a 25 °C (mN m)	Calor combustão (kJ mol ⁻¹)
Água	7 °C	0,890	71,99	
Metanol	15,2 °C	0,544	22,07	726,1
Etanol	-7 °C	1,074	21,97	1366,8
Propanol	10 °C	1,945	23,32	2021,3

Também pode-se observar que o calor de combustão dos álcoois aumenta com o número de carbonos, isso significa que, maior é a quantidade de energia liberada no plasma durante a pirólise do propanol em relação aos outros álcoois, quando presentes na mesma proporção, o que favorece a ionização dos analitos. Esta hipótese parece não ser muito adequada sabendo-se que a temperatura nas regiões mais quentes do plasma pode chegar a 8000 K, entretanto deve-se considerar o canal central do plasma, que tem temperatura menor e pode apresentar consideráveis mudanças em suas características (temperatura e composição) em função do solvente introduzido. Observa-se que o propanol (que tem maior calor de combustão), proporciona o maior sinal, em menor porcentagem em relação aos outros álcoois. Pode-se observar que o sinal máximo é obtido em aproximadamente 80%, 70% e 50% de metanol, etanol e propanol, respectivamente. Assim, o aumento do sinal em função da porcentagem de solvente pode ser atribuído a dois efeitos: primeiro, à maior eficiência de nebulização e transporte das soluções, cujo efeito é semelhante para todos os álcoois testados; segundo, ao calor de combustão. Após o aumento do sinal, foi observada sua diminuição, cuja causa é a elevada carga de carbono introduzida no plasma, que provoca sua instabilidade.

Na Figura 12, é mostrado o aumento máximo obtido para cada isótopo na presença de álcoois. Pode-se observar que o efeito sobre o sinal analítico é semelhante (entre o mesmo elemento), independente do álcool utilizado, exceto para alguns elementos como Zn, Se e V, que pode ser atribuído a flutuações do sinal devido à nebulização. Para prata, também foram observadas diferenças entre os três álcoois, entretanto, em outros estudos foi verificado que este elemento produz efeito de memória significativo,⁷⁷ efeito observado com maior intensidade quando soluções deste elemento foram introduzidas no plasma utilizando a câmara ciclônica.

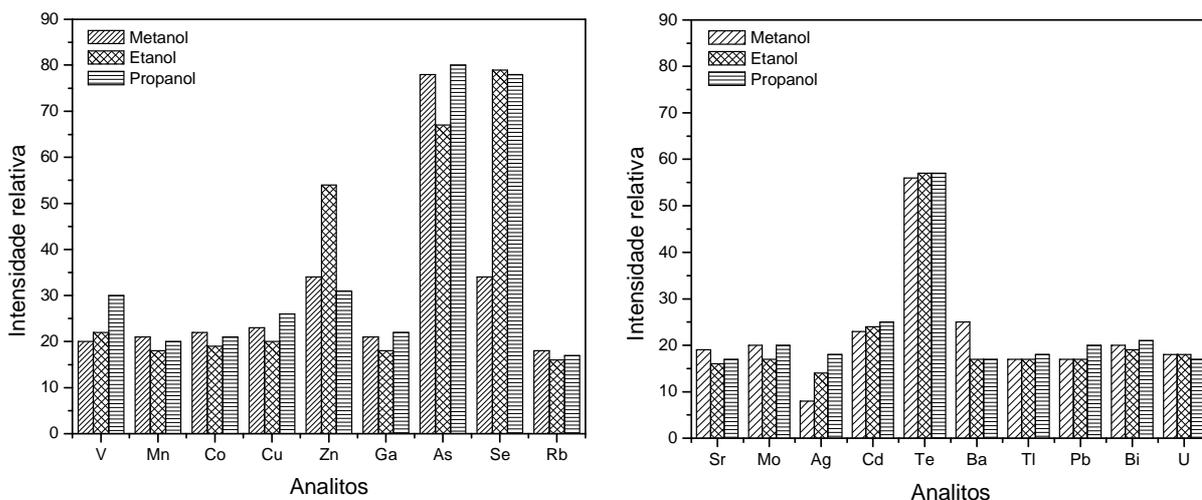
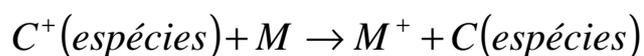


Figura 12: Aumento relativo máximo do sinal analítico obtido na presença de alcoóis em relação a solução aquosa.

Para a maioria dos elementos, o aumento do sinal foi de 15 a 25 vezes em relação a solução aquosa, mas para os isótopos de As, Se, Te e Zn, o aumento foi consideravelmente maior, chegando em até 80 vezes. Dados da literatura mostram que para soluções aquosas, o MCN tem uma eficiência de nebulização bem maior do que o PN podendo chegar a até 90% a uma vazão de 100 μL , sendo que este valor pode aumentar se a vazão for diminuída.^{54,78} Assim, considerando uma eficiência de nebulização média de 50% do MCN, não é possível um aumento do sinal superior a 2 vezes (que representa uma eficiência de nebulização de 100%), quando os alcoóis são adicionados. Portanto, deve haver outro efeito que também provoca o aumento do sinal analítico e que atua em diferentes magnitudes para cada elemento.

As diferenças entre os aumentos de sinais dos analitos podem ser explicadas por sua ionização, pois a presença de solventes orgânicos no plasma provoca a ionização por transferência de carga, a qual ocorre entre espécies de carbono carregadas positivamente e o metal no canal central do plasma, tal como mostra o mecanismo abaixo, que foi proposto por Al-Almmar *et. al.*⁷⁹ e também foi sugerido por Hu *et. al.*⁴⁷ em seus estudos.



Para os elementos com menor primeira energia de ionização, o ganho de sensibilidade ficou entre 15 e 25 vezes, estes são totalmente ionizados mesmo quando introduzidos no plasma por PN. Assim, o ganho de sensibilidade pode ser o resultado de diversos fatores, entre eles o aumento da eficiência de nebulização e a diminuição da formação de íons duplamente ionizados. Conforme mostra a Figura 6b, existe grande possibilidade de, em solução aquosa, parte dos elementos estarem sendo duplamente ionizados, sendo que a introdução de solventes causa uma diminuição deste efeito.

Na Figura 13 é mostrada como varia a intensidade média máxima do sinal dos analitos, que foi obtida na presença de álcoois, em função da energia de ionização de cada elemento. Podemos observar que os maiores ganhos de sensibilidade foram obtidos para os elementos com potenciais de ionização maiores que 9 eV, sendo que para os elementos com potenciais de ionização menores do que 9 eV, o aumento de sensibilidade foi semelhante entre si. A partir desta observação, acredita-se que os elementos com potencias de ionização na faixa de 7 a 9 eV são tão ionizados quanto os com potenciais de 4 a 6 eV, diferentemente do que acontece quando estes são introduzidos no plasma a partir de soluções aquosas com o PN. Desta maneira pode-se concluir que, para os elementos com potenciais de ionização menores do que 9 eV, o aumento de sensibilidade não ocorre pela melhor eficiência de ionização causada por reações de transferência de carga.

Como a sensibilidade aumenta consideravelmente na presença de alcoóis, a Figura 14 compara o desempenho do MCN, PN e USN com a introdução de soluções aquosas sem álcool. Pode-se observar que o USN é o que permite obter maior sensibilidade, cerca de 15 vezes maior do que a obtida com PN, que é em média 3 vezes mais sensível que o MCN. Introduzindo a amostra por um MCN, e adicionando uma quantidade apropriada de álcool, a sensibilidade média obtida fica cerca de 6 vezes maior do que por PN em solução aquosa, e somente 2,5 vezes menor do que a por USN. Fazendo esta comparação com um dos elementos que apresentou maior aumento sensibilidade no MCN com alcoóis, como por exemplo, o As, a sensibilidade do MCN é em média 30 e 2,2 vezes maior que a do PN e a do USN, respectivamente. Assim, a utilização de alcoóis no preparo de soluções introduzidas por MCN parece ser muito vantajosa com relação à sensibilidade.

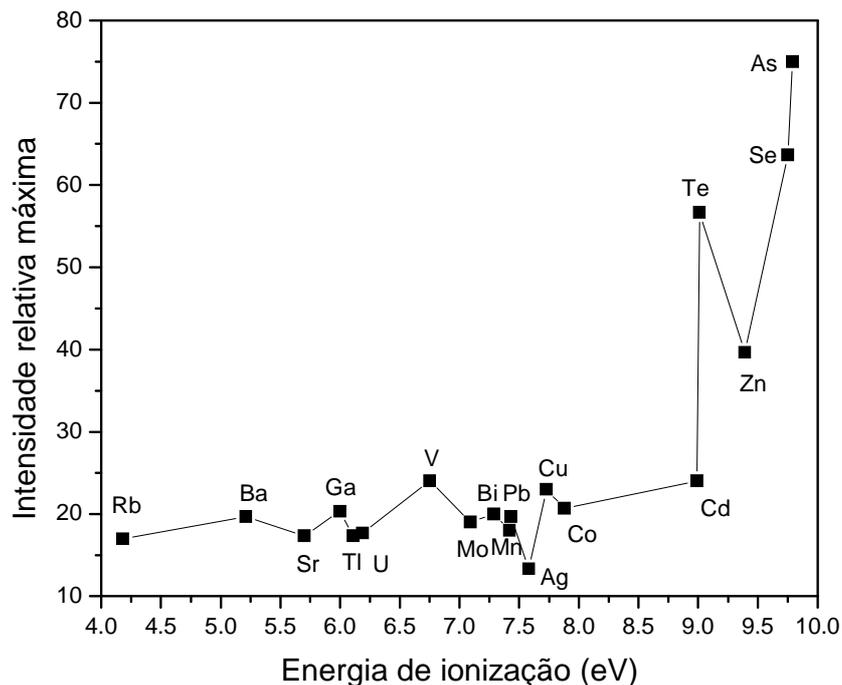


Figura 13: Aumento relativo médio máximo de sensibilidade obtido na presença dos alcoóis em função da energia de ionização do metal.

Desta maneira, o MCN e soluções alcoólicas poderão ser utilizados rotineiramente, uma vez que os alcoóis são reagentes de baixo custo e pouco tóxicos, exceto o metanol, mas que em solução aquosa, não oferece risco ao analista. Além disso, os álcoois são facilmente destilados com o mesmo destilador utilizado para ácidos, podendo ser obtidos com alto grau de pureza. Quanto aos rejeitos, embora contenha um solvente orgânico, a quantidade de solução a ser preparada pode ser até 20 vezes menor àquela preparada para a análise por PN, pois 50 μL seriam suficientes para quase 3 minutos de introdução de amostra, diminuindo os custos com reagentes e com o tratamento dos resíduos.

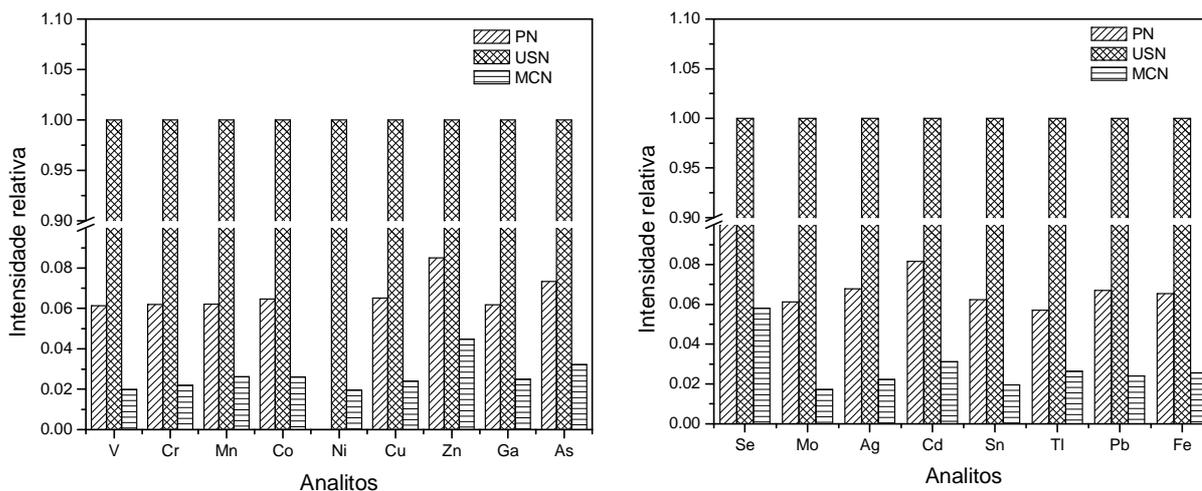


Figura 14: Intensidade relativa dos analitos em solução aquosa comparando diferentes nebulizadores.

A sensibilidade instrumental é apenas um dos parâmetros que devem ser observados no desenvolvimento de uma nova metodologia, também é muito importante que o plasma e o sistema permaneçam com operação estável durante um longo período. Na Figura 15 é mostrado como varia o sinal analítico em função do tempo de introdução de soluções com variadas concentrações de álcool. O monitoramento do sinal analítico foi acompanhado pelo isótopo ^{54}Mn . Na Figura 15a, observa-se que para soluções com metanol o plasma permanece estável mesmo com a introdução de uma solução 80% v/v do álcool, mas quando esta proporção passa para 90% v/v o sinal diminui progressivamente. Quando são introduzidas soluções com etanol, a quantidade de álcool que pode ser introduzida no plasma, sem causar instabilidade, é menor, sendo inviável a introdução de soluções com porcentagens de etanol superior a 70% v/v. Já para o propanol, a porcentagem é ainda menor, sendo que o sinal não é estável nem mesmo com a introdução de uma solução com 50% v/v de álcool. Assim, é mais adequada a introdução de soluções com, no máximo, 40% v/v de propanol.

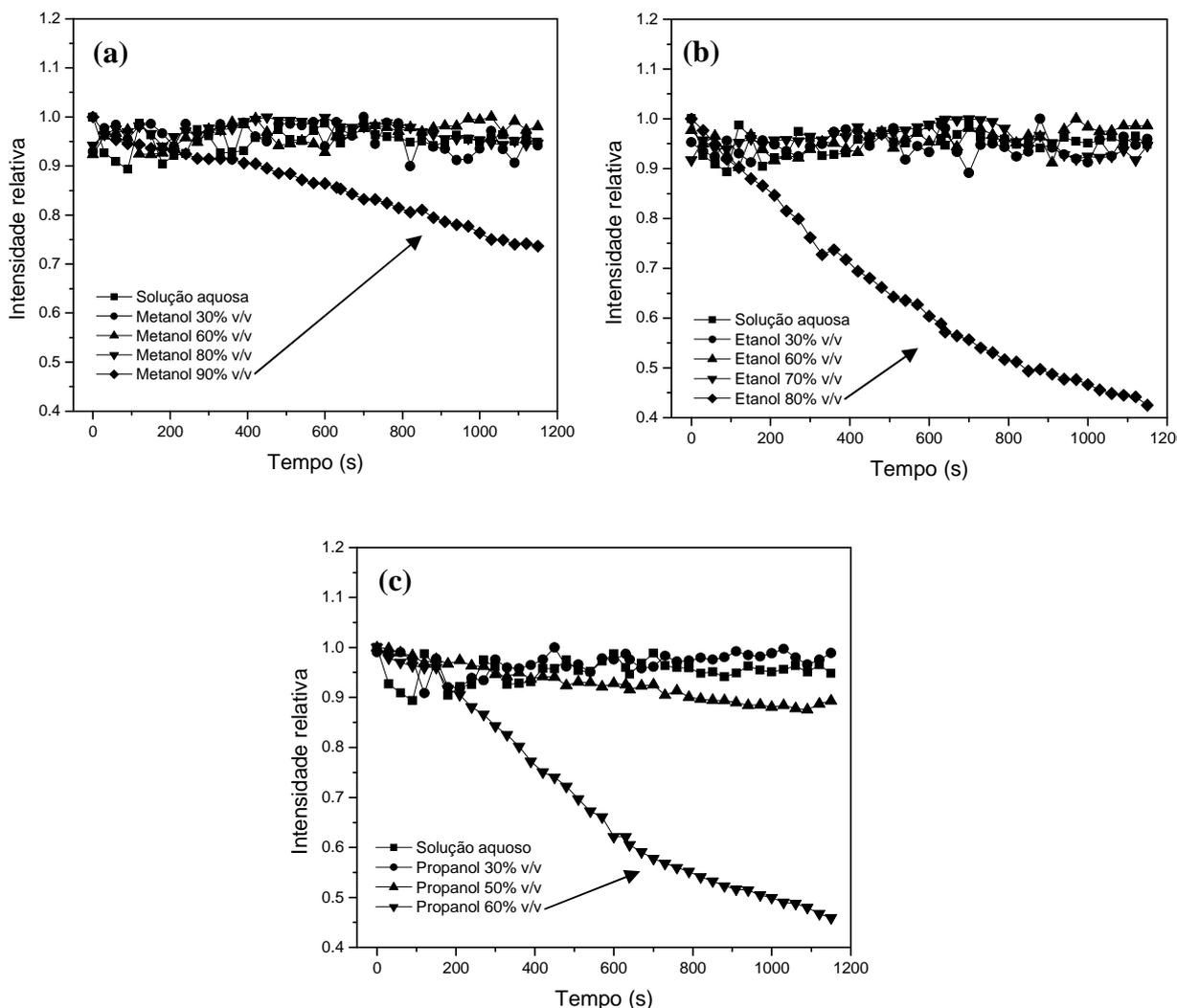


Figura 15: Estabilidade do sinal do ^{54}Mn em função do tempo de introdução de solução no plasma para soluções com diferentes porcentagens de álcool. **(a)** metanol, **(b)** etanol e **(c)** propanol.

Pode-se observar que o aumento da cadeia carbônica do álcool faz com que o plasma suporte uma proporção menor sem perder a estabilidade. Isto se deve ao fato de o plasma não conseguir decompor todo o álcool, de maneira que o canal central do plasma esfrie e parte do carbono fique depositada nos cones, interface e lente iônicas. O aumento de carbono na solução faz com que a quantidade de oxigênio seja diminuída, assim o ambiente no canal central do plasma torna-se menos favorável à oxidação do carbono (formação de CO e CO₂). Por isso, em muitos casos, é utilizado oxigênio como gás auxiliar. Mesmo que alcoóis puros não possam ser introduzidos diretamente no plasma, a utilização do MCN mostrou trazer muitas vantagens e possibilidades que os sistemas convencionais não oferecem, além de apresentar menor custo e ser de fácil manuseio.

Neste trabalho, também foi verificado como se comporta o sinal analítico em função da potência de RF e da vazão do gás nebulizador (ver Figura 16). Este estudo foi realizado apenas com solução etanólica 50% v/v, pois para soluções com metanol e propanol são esperados resultados semelhantes. Pode-se observar na Figura 16, que o sinal analítico decresce em função do aumento da potência de RF. Este comportamento é muito diferente daqueles observados com sistemas convencionais de introdução de amostra, nos quais o sinal é crescente até determinada potência e posteriormente decresce. E ainda, também é diferente dos trabalhos que envolvem solventes orgânicos, tanto em PN quanto em USN, nos quais o maior sinal analítico é obtido com valores maiores de potência. Deste gráfico, pode-se concluir que, mesmo em potências baixas, a energia do plasma é suficiente para ionizar os elementos e que o aumento da potência provoca dupla ionização, causando a diminuição do sinal analítico (conforme Figura 8a). Este resultado é muito satisfatório, pois desta forma é possível trabalhar em condições que promovem menor desgaste do instrumento.

A Figura 16b mostra que, se a vazão do gás nebulizador for muito baixa a eficiência de nebulização será menor, além do canal central do plasma permanecer muito quente e favorecer a dupla ionização. Mas, se a vazão do gás for maior, a eficiência de nebulização aumentará, e conseqüentemente a quantidade dos analitos introduzidos no plasma será maior, além de evitar a dupla ionização.

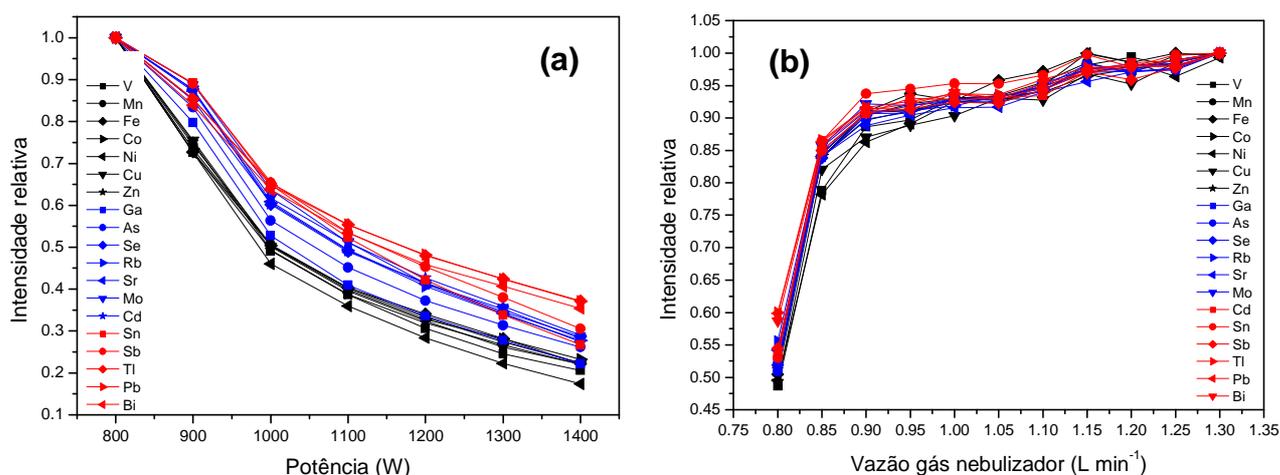


Figura 16: Variação do sinal analítico em solução com 50% v/v etanol em função potência de RF (a) e vazão de gás nebulizador (b).

4.3 Determinação de metais traço em álcool combustível

A quantificação de metais traço nas amostras de álcool combustível foi realizada utilizando as condições otimizadas, baseadas na maior resposta do instrumento para os analitos, e na menor resposta dos interferentes. Estas condições foram de 800 W de potência de RF e vazão de gás nebulizador de 1,3 L min⁻¹. Com o objetivo de não diluir excessivamente as amostras, e nem introduzir no plasma uma quantidade elevada de carbono, as amostras foram diluídas 1:2 em água, visto que o plasma suporta esta quantidade de álcool.

As curvas de calibração foram realizadas em meio etanólico, pois como observado anteriormente, nem todos analitos têm o mesmo comportamento neste meio, e possivelmente, nem com o uso de um padrão interno seria possível corrigir as variações de sinal, pois os elementos com maior energia de ionização apresentam um aumento de sinal muito maior do que outros. Assim, é necessário realizar a simulação de matriz dos padrões na calibração.

Na Tabela 5, são mostrados os limites de detecção (LOD) obtidos na análise de álcool combustível usando o MCN. Os LOD's foram obtidos multiplicando por três o desvio padrão da concentração (n = 10) de uma das amostras. Foram obtidos LOD com e sem Rh, Ir e Y como padrão interno. Por conveniência, são mostrados os menores e os maiores valores na Tabela. Pode-se observar que os LOD's obtidos são menores que 1 µg L⁻¹, para todos os elementos, exceto para Fe. Estes valores são quase tão baixos quanto àqueles dados na literatura, obtidos para a análise de álcool combustível por USN ou ETV acoplados ao ICP-MS.²⁴⁻²⁶ Estes LOD's são satisfatórios para a análise de álcool combustível, pois estão muito abaixo dos valores máximos permitidos pela ANP, que é de 70 µg kg⁻¹ para Cu em álcool anidro, e 2000 µg kg⁻¹ para Fe no álcool hidratado.

As curvas de calibração obtidas para a análise apresentaram coeficientes de correlação superiores a 0,999, mostrando uma boa linearidade. Estes valores foram semelhantes tanto com ou sem padrão interno. Também foi verificada a precisão do uso do MCN na análise de alcoóis, este parâmetro foi determinado pelo desvio padrão relativo (RSD) de 5 leituras do padrão de 2,5 µg L⁻¹, como mostra a Tabela 5. Este parâmetro também foi avaliado com e sem o uso de padrão interno, na Tabela 5 apenas é mostrado o menor e o maior valor. Podemos observar que o

RSD geralmente é inferior a 4%, exceto para Fe e Se, pois estes elementos são menos sensíveis em ICP-MS, além de sofrerem interferências espectrais, as quais causam a diminuição da precisão das medidas. Estes valores de RSD são compatíveis àqueles obtidos introduzindo soluções aquosas com PN e USN. Em um trabalho realizado, mas não publicado, foram obtidos RSD de 0,1% para quase todos os elementos, mas estes valores somente foram obtidos porque não foi utilizada bomba peristáltica para o carreamento da amostra até o nebulizador, isto é, a solução era auto aspirada pelo nebulizador. Assim, não havia pulsos da bomba, aumentando a precisão. Neste trabalho a bomba peristáltica foi utilizada para melhor controle da vazão da amostra e para evitar o entupimento do nebulizador.

Tabela 5: Intervalos de limite de detecção (LOD) e de desvio padrão relativo (RSD) obtidos na análise de álcool combustível.

Analitos	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	RSD (%)
V	0,06 – 0,5	2 – 3
Mn	0,02 – 0,4	1 – 3
Fe	0,7 – 4	1 – 4
Co	0,03	1 – 2
Ni	0,1 – 0,5	5 – 9
Cu	0,09 – 0,2	1 – 3
Zn	0,4 – 0,6	1 – 3
Ga	0,06 – 0,2	1 – 2
As	0,01 – 0,03	1 – 2
Se	0,4 – 0,6	4 – 8
Rb	0,03	1 – 3
Sr	0,01 – 0,03	1 – 2
Mo	0,03	1 – 2
Cd	0,03 – 0,05	2 – 3
Sn	0,09	1 – 3
Sb	0,02	1 – 2
Tl	0,01	1
Pb	0,03	1
Bi	0,02	1

Na Tabela 6, são mostradas as concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) de alguns metais, determinados na amostra A1 de álcool combustível. Pode-se observar que com ou sem padrão interno, os resultados foram semelhantes, mostrando que poderia ser utilizado qualquer um dos 3 elementos como padrão interno, ou mesmo até poderia ser dispensado, se não houvesse flutuação da velocidade da bomba peristáltica e da vazão devido aos pulsos da bomba. Mesmo que para soluções com 50% v/v de etanol o plasma permanece estável, por um período de aproximadamente 20 minutos, isso não impede que a introdução de soluções alcoólicas por um maior tempo, cause flutuações do sinal, portanto, é importante o uso de um padrão interno. Para V, Co, Ni, Ga, Rb, Sr, Mo, Cd, Sn, Bi e Tl as concentrações obtidas são muito baixas, menores do que o LOQ* (limite de quantificação), portanto não são mostradas na tabela.

Tabela 6: Concentrações de metais ($\mu\text{g L}^{-1}$) na amostra A1 de álcool combustível determinadas sem e com padrão interno (n = 3).

	Sem padrão interno	Rh	Y	Ir
Mn	1,09 \pm 0,09	1,10 \pm 0,16	1,11 \pm 0,07	0,99 \pm 0,09
Fe	4 \pm 1	6 \pm 1	7 \pm 2	< LOQ
Cu	7,1 \pm 0,2	7,0 \pm 0,2	7,11 \pm 0,14	6,7 \pm 0,1
Zn	36,7 \pm 0,9	36,1 \pm 0,4	36,7 \pm 0,5	34,5 \pm 0,7
Se	2,3 \pm 0,1	2,4 \pm 0,1	2,4 \pm 0,1	2,0 \pm 0,1
As	2,30 \pm 0,07	2,27 \pm 0,04	2,30 \pm 0,07	2,16 \pm 0,05
Sb	0,07 \pm 0,02	0,07 \pm 0,01	0,07 \pm 0,02	< LOQ
Pb	0,20 \pm 0,02	0,20 \pm 0,01	0,20 \pm 0,01	0,16 \pm 0,01

*LOQ é definido como 3,3 vezes o LOD.

Na Tabela 7 são mostradas as porcentagens médias de recuperação de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ adicionados nas 5 amostras. Pode-se observar que para os elementos mais leves, as melhores recuperações foram obtidas utilizando Rh e Y, pois eles têm características semelhantes a dos analitos. Já para os elementos mais pesados, a recuperação foi menor do que a dos elementos mais leves. Entretanto, para Pb e Tl, as melhores recuperações foram obtidas utilizando o Ir como padrão interno. Para o Bi, não houve diferença significativa na recuperação, sem e com padrão interno. Quando o padrão interno não foi utilizado, as recuperações em geral foram mais

baixas, devido às flutuações do sistema, que não foram corrigidas e, possivelmente causadas por diferenças na composição dos padrões e das amostras, por causa dos aditivos adicionados ao álcool combustível.

Tabela 7: Porcentagem média de recuperação de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos adicionados às 5 amostras utilizando diferentes padrões internos.

Analitos	Sem padrão interno	Rh	Y	Ir
V	83	92	96	69
Mn	99	100	103	94
Fe	103	110	114	90
Co	98	98	100	92
Ni	92	100	104	77
Cu	81	93	98	79
Zn	94	97	99	89
Se	75	78	81	66
Ga	96	98	101	93
As	75	85	87	80
Rb	97	98	100	93
Sr	88	88	91	79
Mo	99	98	101	93
Cd	101	101	103	96
Sn	96	96	98	89
Sb	100	102	104	95
Tl	107	108	110	102
Pb	106	108	111	102
Bi	104	100	102	96

Na Tabela 8, são mostradas as concentrações dos analitos nas 5 amostras, utilizando Y como padrão interno. Pode-se observar, como esperado, pelo fato do álcool combustível ser um produto destilado, que para quase todos os elementos, as concentrações são inferiores a $1 \mu\text{g L}^{-1}$, exceto para As, Cu, Fe, Se e Zn. Mesmo que as amostras tenham sido destiladas em destiladores de metal, e que tenham sido armazenadas em tanques de metal na refinaria e nos postos, a

quantidade de metais é muito baixa, não ocasionando problemas aos motores, nem ambientais e nem na saúde humana (considerando os resultados destas 5 amostras).

Ainda que Se e As não sejam utilizados em ligas metálicas, a sua presença nas amostras é significativa. O Se é muito abundante nos solos, assim sua presença é natural neste tipo de amostra, além disso, é um elemento essencial. Já o As, é bem menos abundante na natureza, ele tem sido utilizado com frequência na fabricação de semicondutores, transistores, lasers, pigmentos, vidros, papéis e adesivos, além de também ter sido muito utilizado como defensivo agrícola, conservante de madeira, aditivo alimentar e medicamento, mas hoje, seu uso é controlado⁸⁰. A Organização Mundial da Saúde, *World Health Organization (WHO)*, estipula que a concentração deste elemento não pode exceder $10 \mu\text{g L}^{-1}$ na água potável⁸⁰. Observa-se que os valores encontrados no álcool combustível estão abaixo deste limite, mas que não estão muito distantes, mostrando que este tipo de combustível pode se apresentar como potencial fonte de contaminação de As. Em outro trabalho em que foi desenvolvida uma metodologia para a análise de álcool combustível também foram encontrados valores compatíveis aos aqui apresentados.²⁴

Tabela 8: Faixa de concentração dos analitos nas 5 amostras, utilizando Y como padrão interno.

Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Analito	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)
V	< LOQ	Rb	< LOQ - 0,1
Mn	0,77 – 1,25	Sr	< LOQ
Fe	< LOQ – 18	Mo	< LOQ – 0,46
Co	< LOQ	Cd	< LOQ
Ni	< LOQ	Sn	< LOQ
Cu	3,1 – 24,1	Sb	< LOQ – 0,18
Zn	14,4 – 36,1	Tl	< LOQ
Se	1,8 – 3,3	Pb	< LOQ – 1,08
Ga	< LOQ	Bi	< LOQ – 0,17
As	1,13 – 3,62		

Além do teste de adição e recuperação, também foi realizada a calibração por diluição isotópica (ID) para comprovar a exatidão do método. Na Tabela 9, são mostrados os LOD obtidos com a calibração por diluição isotópica (obtidos pelo desvio padrão da concentração obtida de 10 leituras de uma solução contendo álcool bi-distilado 50% v/v e os elementos enriquecidos, o desvio padrão foi multiplicado por 3 e pelo fator de diluição das amostras que foi de 2 vezes). Pode-se observar que os LOD são tão baixos quanto àqueles obtidos com calibração externa com padrão interno.

Tabela 9: Limites de detecção obtidos para na análise de álcool combustível utilizando a calibração por diluição isotópica.

Analito	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Cu	0,02
Ni	0,07
Cd	0,1
Sn	0,1
Tl	0,03
Pb	0,02

Na Tabela 10 são mostradas as concentrações de Cu e Pb obtidas pela calibração por diluição isotópica e comparadas com aquelas obtidas pela calibração externa com Y como padrão interno (PI) (para Ni, Tl, Cd e Sn foram obtidos valores abaixo do LOQ) Pode-se observar que, tanto por uma, quanto por outra estratégia de calibração, os valores determinados são compatíveis.

Tabela 10: Concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtidas por diluição isotópica (ID) e por calibração externa com Y como padrão interno (PI).

		Amostras				
		A1	A2	A3	A4	A5
Cu	ID	$5,18 \pm 0,12$	$6,89 \pm 0,11$	$3,99 \pm 0,39$	$23,25 \pm 0,32$	$3,14 \pm 0,14$
	PI	$4,8 \pm 0,1$	$7,1 \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,2$	$24,1 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,1$
Pb	ID	$0,34 \pm 0,01$	$0,14 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,02$	$0,15 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,01$
	PI	$0,35 \pm 0,03$	$0,20 \pm 0,01$	< LOQ	$0,15 \pm 0,02$	$1,08 \pm 0,02$

5 Conclusões

A introdução de alcoóis no plasma provoca o aumento da população de íons interferentes como ArC^+ , ArO^+ , entretanto causa a diminuição de outros, entre eles íons óxidos, de dupla carga e dímeros de argônio. Quando alcoóis são introduzidos no plasma, devem ser utilizadas elevadas vazões do gás nebulizador e baixas potências de RF de maneira a obter os menores sinais possíveis de interferências espectrais. A melhor sensibilidade é obtida com baixa potência e elevada vazão de gás nebulizador. Assim o instrumento pode operar em condições que promovem menor desgaste e maior sensibilidade.

É possível introduzir soluções com elevado conteúdo de alcoóis sem causar instabilidade do plasma e nem depósitos de carbono na interface e lente iônica. As porcentagens de álcool que podem ser introduzidas sem causar problemas são: 80% v/v, 70% v/v e 40% v/v para metanol, etanol e propanol, respectivamente. A presença de alcoóis aumenta a eficiência de nebulização e transporte das soluções. Além de aumentar o grau de ionização dos elementos com maiores potenciais de ionização. O ganho de sensibilidade fica entre 15 e 25 vezes para a maioria dos analitos estudados, entretanto para aqueles que têm potencial de ionização maior que 9 eV, o aumento chega a 80 vezes.

A calibração externa permitiu obter limites de detecção suficientemente baixos para a sua utilização na análise de álcool combustível. Além de oferecer boa precisão. A utilização de padrão interno na calibração externa permitiu obter melhores recuperações do que sem padrão interno. Entretanto, não foram observadas diferenças nos valores de concentração que justificassem o uso de padrão interno. Para os elementos de massa menor de 200 u.m.a é indicado o uso de Y, mas para os de massa maior de 200 u.m.a é indicado o uso de Ir. A partir da calibração por diluição isotópica, foram obtidas concentrações de Cu e Pb semelhantes àqueles obtidos pela calibração externa, enquanto que para Ni, Tl e Cd as concentrações determinadas ficaram abaixo do LOQ de ambos os métodos.

As concentrações de metais traço em álcool combustível são muito baixas, sendo que para a maioria dos elementos estudados é menor do que $1 \mu\text{g L}^{-1}$, que em de acordo com as legislações em relação a toxicidade é um valor muito baixo.

6 Referências

- ¹ Macedo I. C.; **Greenhouse gas emissions and energy balances in bio-ethanol production and utilization in Brazil (1996).** *Biomass and Bioenergy*, 14 (1), 77-81, 1998.
- ² Rosillo-Calle F., Cortez L. A. B.; **Towards proalcool II – A review of the Brazilian bioethanol programe.** *Biomass and Bioenergy*, 14 (2), 115-124, 1998.
- ³ Bailey B., Colucci C.; **Research and development on the utilization of alcohol fuels at the national renewable energy laboratory.** *Renewable Energy*, 10 (2-3), 273-278, 1997.
- ⁴ Gaffney J. S., Marley N. A.; **Potential Air Quality Effects of Using Ethanol-Gasoline Fuel Blends: A Field Study in Albuquerque, New Mexico.** *Environment Science Technology*, 31, 3053-3061, 1997.
- ⁵ Bilgin A., Durgun O., Sahin Z.; **The effects of diesel-ethanol blends on diesel engine performance.** *Energy Sources*, 24, 431-440, 2002.
- ⁶ He B. Q., Shuai S. J., Wang J. X., He H.; **The effect of ethanol blended diesel fuels on emissions from a diesel engine.** *Atmospheric Environment*, 37, 4965-4971, 2003.
- ⁷ Encimar J. M., Gonzalez J. F., Rodríguez J. J., Tejedor A.; **Biodiesel fuels from vegetable oils: Transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol.** *Energy & Fuels*, 16, 443-450, 2002.
- ⁸ Wheals A. E., Basso L. C., Alves D. M. G., Amorim H. V.; **Fuel ethanol after 25 years.** *Trends in Biotechnology*, 17 (12), 482-487, 1999.
- ⁹ Agência Nacional do Petróleo – Regulamento Técnico ANP 1/2002 Portaria nº 2 de 16 de janeiro de 2002. www.anp.gov.br.
- ¹⁰ C. J. Lord III.; **Determination of lead and lead isotope ratios in gasoline by ICP-MS.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 599-603, 1994.
- ¹¹ Notenberg M.; **Aditivos fazem a diferença.** *Química e Derivados*, setembro 21- 23, 1996.
- ¹² Asfar K. R., Hamed H.; **Combustion of fuel blends.** *Energy Conversion and Management*, 39, 1081-1093, 1998.
- ¹³ Dias Filho N. L., Gushiken Y., Polito W. L., Moreira J. C., Ehirim E. O.; **Sorption and preconcentration of metal íons in ethanol solution with a sílica gel surface chemically modified with benzimidazole.** *Talanta*, 42, 1625-1630, 1995.
- ¹⁴ Roldan P. S., Alcantara I. L., Castro G. R., Rocha J. C., C. C., Padilha P. M.; **Determination of Cu, Ni and Zn in fuel ethanol by FAAS after enrichment in column packed with 2-aminothiazole-modified silica gel.** *Analitical Bioanalytical Chemistry*, 375, 574-577, 2003.

- ¹⁵ Moreira J. C.; Gushikem Y.; **Preconcentration of metal ions on sílica gel modified with 3(imidazolyl)propyl groups.** *Analytica Chimica Acta*, 176, 263-267, 1985.
- ¹⁶ Lessi P., Dias Filho N. L., Moreira J. C., Campos J. T. S.; **Sorption and preconcentration of metals ions on sílica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thidiazole.** *Analytica Chimica Acta*, 327, 183-190, 1996.
- ¹⁷ da Silva E. L., Budziak D., Carasek E.; **Determination of trace metals in fuel alcohol by FAAS using NbB2BOB5B – SiOB2 as sorbent material in a flow injection on-line preconcentration system.** *Analytical Letters*, 37, 1909-1924, 2004.
- ¹⁸ Padilha P. M., Padilha C. C. F., Rocha J. C.; **Flame AAS determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on acid carboxymethylcellulose (CMCH).** *Química Analítica*, 8, 299-303, 1999.
- ¹⁹ Gomes L. A. M., Padilha P. M., Moreira J. C., Dias Filho N. L., Gushikem Y.; **Determination of metal ions in fuel ethanol after preconcentration on 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol modified silica gel.** *Journal of Brazilian Chemistry Society*, 9, 494-498, 1998.
- ²⁰ Oliveira A. P., Moraes M., Neto J. A. G., Lima E. C.; **Direct determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by simultaneous GF AAS using integrated platforms pretreated with W-Rh permanent modifier together with Pd plus Mg modifier.** *Atomic Spectroscopy*, 23, 190-195, 2002.
- ²¹ Saint'Pierre T., Aucélio R. Q., Curtius A. J.; **Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry.** *Microchemical Journal*, 75 (1), 59-67, 2003.
- ²² Giacomelli M. B. O., Silva J. B. B., Saint'Pierre T. D., Curtius A. J.; **Use of iridium plus rhodium as permanent modifier to determine As, Cd and Pb in acids and ethanol by electrothermal atomic absorption spectrometry.** *Microchemical Journal*, 77, 151-156, 2004.
- ²³ Oliveira A. P., Moraes M., Neto J. A. G., Lima E. C.; **Simultaneous determination of Al, As, Cu, Fe, Mn and Ni in fuel ethanol by GF AAS.** *Atomic Spectroscopy*, 23, 39-43, 2002.
- ²⁴ Saint'Pierre T. D., Maranhão T. A., Frescura V. L. A., Curtius A. J.; **The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using external calibration.** *Spectrochimica Acta Part B*, 60 (5), 605-613, 2005.
- ²⁵ Saint'Pierre T. D., Tormen L., Frescura V. L. A., Curtius A. J.; **The direct analysis of fuel ethanol by ICP-MS using a flow injection system coupled to an ultrasonic nebulizer for sample introduction.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21, 1340-1344, 2006.
- ²⁶ Saint'Pierre T. D., Frescura V. L. A., Curtius A. J.; **The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by ETV-ICP-MS using isotope dilution calibration.** *Talanta*, 68 (3), 957-962, 2005.

- ²⁷ Jarvis K. E., Gray A. L., Houk R. S.; **Handbook Of Inductively Coupled Mass Spectrometry**, Chapman and Hall, N. Y., 1992.
- ²⁸ Nelms S., M.; **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Handbook**, Blackwell Publishing, Oxford, 2005.
- ²⁹ Date A. R., Gray A. L.; **Development progress in plasma source mass spectrometry**. *The Analyst*, 108, 159-165, 1983.
- ³⁰ Gray A. L., Date A. R.; **Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction**. *The Analyst*, 108, 1033-1050, 1983.
- ³¹ Date A. R., Gray A. L.; **Progress in plasma source mass spectrometry**. *Spectrochimica Acta Part B*, 38 (1-2), 29-37, 1993.
- ³² Evans E. H., Giglio J. J.; **Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review**. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8 (1), 1-18, 1993.
- ³³ Guide Software – Elan 6000 Inductively Coupled Plasma Spectrometer.
- ³⁴ Welz B., Sperling M.; **Atomic Absorption Spectrometry**, 3^o Ed, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- ³⁵ Montaser A., Golightly D., W.; **Inductively Coupled plasmas in Analytical Atomic Spectrometry**, 2^o Ed., VHC publishers, N.Y., 1992.
- ³⁶ Winge R. K., Crain J. S., Houk R. S.; **High speed photographic study of plasma fluctuations and intact aerosol particles or droplets in inductively coupled plasma mass spectrometry**. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 6, 601-604, 1991.
- ³⁷ Olesik J. W., Smith L. J., Williamsen E. J.; **Signal fluctuations due individual droplets in coupled plasma atomic emission – spectrometry**. *Journal of Analytical Chemistry*, 61 (18), 2002-2008, 1989.
- ³⁸ Pozebon D., Dressler V. L., Curtius A. J.; **Determination of copper, cadmium, lead, bismuth and selenium (IV) in sea-water by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation**. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13 (5), 363-369, 1998.
- ³⁹ Horn M.; **Applications of ICP-MS in semi-conductor industry**. *Fresenius' Journal of Analytical chemistry*, 364, 385-390, 1999.
- ⁴⁰ Dressler V. L., Pozebon D., Curtius A. J.; **Introduction of alcohols in inductively coupled plasma mass spectrometry by a flow injection system**. *Analytica Chimica Acta*, 379 (1-2), 175-183, 1999.
- ⁴¹ Duyck C. B. **Determinação de elementos traço em petróleo bruto e frações por USN-ICP-MN de soluções orgânicas visando aplicações geoquímicas**. Tese (Doutorado em química) PUC-Rio, Rio de Janeiro – RJ, Brasil, 2001.

- ⁴² Boorn A. W., Browner R. F.; **Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** *Analytical Chemistry*, 54 (8), 1402-1410, 1982.
- ⁴³ Molinero A. L., Castillo J. R., Chamorro P., Moniozguen J. M.; **Multivariate statistical characterization of the tolerance of argon inductively coupled plasmas to organic solvents.** *Spectrochimica Acta Part B*, 52 (1), 103-112, 1997.
- ⁴⁴ Blades M. W., Caughlin B. L.; **Excitation temperature and electron density in the inductively coupled plasma - aqueous vs organic solvent introduction.** *Spectrochimica Acta Part B*, 40 (4), 579-591, 1985.
- ⁴⁵ Kreuning G., Maessen F. J. M. J.; **Effects of the solvent plasma load of various solvents on the excitation conditions in medium power inductively coupled plasmas,** *Spectrochimica Acta Part B*, 44 (4), 567-584, 1989.
- ⁴⁶ Evans E. H., Ebdon L.; **Effect Of organic solvents and molecular gas on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 5 (6), 425-430, 1990.
- ⁴⁷ Hu Z., Hu S., Gao S., Liu Y., Lin S.; **Volatile organic solvent-induced signal enhancements in inductively coupled plasma-mass spectrometry: a case study of methanol and acetone,** *Spectrochimica Acta Part B*, 59 (9), 1463-1470, 2004.
- ⁴⁸ Hausler D.; **Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Spectrochimica Acta Part B*, 42 (1-2), 63-73, 1987.
- ⁴⁹ Evans E. H., Ebdon L.; **Effect Of organic solvents and molecular gas on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 5 (6), 425-430, 1990.
- ⁵⁰ Hill S. J., Ford M. J., Ebdon L.; **Investigations into the application of methane addition to the nebulizer gas in inductively coupled plasma mass spectrometry for the removal of polyatomic interferences.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7 1157-1165, 1992.
- ⁵¹ Botto R. I.; **Applications of ultrasonic nebulization in the analysis of petroleum and petrochemicals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, 51-57, 1993.
- ⁵² Brenner I. B., Dorfman E.; **Application of conventional and low-flow torches for the analysis of xylene- and tetralin-based petroliferous materials by argon and oxygen-argon ICP-AES.** *Microchemical Journal*, 52, 81-95, 1995.
- ⁵³ Mora J., Maestre S., Hernandis V., Todolí J. L.; **Liquid simple introduction in plasma spectrometry.** *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (3), 123-132, 2003.
- ⁵⁴ McLean J. A., Minnich M. G., Iacone L. A., Liu H., Montaser A.; **Nebulizer diagnostics: fundamental parameters, challenges, and techniques on the horizon.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 829-842, 1998.

- ⁵⁵ Mora J., Todolí J. L., Canals A., Hernandis V.; **Comparative study of several nebulizers in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: low-pressure versus high-pressure nebulization.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 445-451, 1997.
- ⁵⁶ Cano J. M., Todolí J. L., Hernandis V., Mora J.; **The role of the nebulizer interferent effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 57-63, 2002.
- ⁵⁷ Thomas R., Andreau C.; **Evaluation of an ultrasonic nebulizer using Perkin-Elmer sequential ICP instrumentation.** *Atomic Spectrometry*, 10 (2), 71-73, 1989.
- ⁵⁸ Gammelgaard B., Jons O.; **Comparison of an ultrasonic nebulizer with a cross-flow nebulizer for selenium speciation by ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 499-505, 2000.
- ⁵⁹ Castellano T. M., Vela N. P., Caruso J. A.; **Evaluation of an ultrasonic nebulizer for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 807-811, 1992.
- ⁶⁰ Todoli J. L., Mermet J. M.; **Sample introduction system for analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS.** *Spectrochimica Acta Part B*, 61, 240-283, 2006.
- ⁶¹ <http://www.cetac.com>.2007.
- ⁶² Polec K., Szpunar J., Palácios O., Gonzáles-Duarte P., Atrian S., Lobinski R.; **Investigation of metal binding by recombinant and native metallothioneins by capillary zone electrophoresis coupled with inductively plasma mass spectrometry via a self-aspirating total consumption micronebulizer.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 567-574, 2001.
- ⁶³ Koellensperger G., Nurmi J., Hann S., Stingeder G., Fitz W.J., Wenzel W.W.; **CE-ICP-SFMS and HPLC-ICP-SFMS for arsenic speciation in soil solution and soil water extracts.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 1042-1047, 2002.
- ⁶⁴ Zheng J., Hiltemann H.; **Hyphenation of high performance liquid chromatography with sector field inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of ultra-trace level anionic and cationic arsenic compounds in freshwater fish.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 19, 191-195, 2004.
- ⁶⁵ Gammlegaard B., Bemdahl L., Sidenius U., Jons O.; **Selenium speciation in urine by ion-pairing chromatography with perfluorinated carboxylic acids and ICP-MS detection.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 570-575, 2002.
- ⁶⁶ Nam S. H., Lim J. S., Montaser A.; **High-efficiency nebulizer for argon inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9, 1357-1362, 1994.
- ⁶⁷ Field M. P., Cullen J. T., Sherrell R. M.; **Direct determination of 10 trace metals in 50 µL samples of coastal seawater using desolvating micronebulization sector field ICP-MS.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 1425-1431, 1999.

- ⁶⁸ Westphal C. S., McLean J. A., Acon B. W., Allen L. A., Montaser A.; **Axial inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry using direct liquid sample introduction.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 669–675, 2002.
- ⁶⁹ Liu H., Montaser A., Dolan S. P., Schwartz R. S.; **Evaluation of a low sample consumption high-efficiency nebulizer for elemental analysis of biological samples using inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 11, 307–311, 1996.
- ⁷⁰ Prohaska T., Kollensperger G., Krachler M., De Winne K., Stingeder G., Moens L.; **Determination of trace elements in human milk by inductively coupled plasma sector field mass spectrometry (ICP-SFMS).** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15, 335–340, 2000.
- ⁷¹ Wang J., Hansen E. H.; **Interfacing sequential injection on-line preconcentration using a renewable micro-column incorporated in a ‘lab-on-valve’ system with direct injection nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16, 1349–1355, 2001.
- ⁷² Schaldach G., Berndt H., Sharp B. L.; **An application of computational fluid dynamics (CFD) to the characterisation and optimisation of a cyclonic spray chamber for ICP-AES.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 742–750, 2003.
- ⁷³ Maestre S., Mora J., Todolí J. L., Canals A.; **Evaluation of several commercially available spray chambers for use in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 61–67, 1999.
- ⁷⁴ Beres S. A., Brückner P. H., Denoyer E. R.; **Performance evaluation of a cyclonic spray chamber for ICP-MS.** *Atomic Spectroscopy*, 15, 96–99, 1994.
- ⁷⁵ Pozebon D., Dressler V. L., Curtius A. J.; **Diluição isotópica em espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado.** *Anais Associação Brasileira de Química*, 47, 145, 1998.
- ⁷⁶ Lide D. R.; **Handbook of Chemistry and Physics**, 84^o edição, CRC Press, 2003–2004.
- ⁷⁷ Matousek T., Sturgeon R. E.; **Surfactant assisted chemical vapour generation of silver for AAS and ICP-OES: a mechanistic study.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 18, 487–494, 2003.
- ⁷⁸ Hettipathirana T. D., Davey D. E.; **Evaluation of a microconcentric nebulizer cyclonic spray chamber for flow injection simultaneous multielement inductively coupled plasma optical emission spectrometry.** *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 13, 483–488, 1998.
- ⁷⁹ Al-Ammar A., Reitznerova E., Barnes R. M.; **Feasibility of using beryllium as internal reference to reduce non-spectroscopic carbon species matrix effect in the inductively coupled mass spectrometry determination of boron in biological samples.** *Spectrochimica Acta Part B*, 54, 1813–1820, 1999.

⁸⁰ <http://www.who.int/en/>. World Health Organization (WHO). **Guidelines for Drinking Water Quality**. Acessado em 17/01/2008 as 15:12.