

CURSO EM ANÁLISE QUÍMICA

PLASMAS EM QUÍMICA ANALÍTICA E PREPARO DE AMOSTRAS

16 a 18 de Maio de 2001

VARIAN

**PPG-Q
DQ/UFSCar**

**GUIA PRÁTICO DE PERGUNTAS E RESPOSTAS SOBRE
ICP-OES, ICP-MS e PREPARO DE AMOSTRAS**

Francisco J. Krug
Joaquim A. Nóbrega
Ana Rita A. Nogueira
Pedro V. Oliveira

Sumário

- 1. Introdução às Técnicas de Espectrometria de Emissão Ótica e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido**
- 2. Instrumentação em Espectrometria de Emissão Ótica e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido**
- 3. Aspectos Práticos: Uso de Espectrometria de Emissão Ótica e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido em Análises Químicas**
- 4. Preparo de Amostras**
- 5. Análise Direta de Sólidos e Suspensões**
- 6. Estudo de Caso: Fluidos e Tecidos Biológicos**
- 7. Estudo de Caso: Materiais Agronômicos**

Prefácio

A intenção deste guia é transmitir de uma maneira simples conhecimentos básicos envolvendo espectrometria de emissão ótica com plasma induzido (ICP-OES), espectrometria de massas acoplada a plasma induzido (ICP-MS) e preparo de amostras considerando determinações multielementares empregando essas técnicas analíticas. O objetivo principal foi gerar um material de consulta que possibilitasse respostas rápidas a questões práticas envolvendo o uso de plasmas em química analítica. Recomenda-se que este texto seja lido integralmente ou consultando-se o índice remissivo para localização de questões que abordam interesses específicos. Os autores pretendem ampliar o número de questões e aprofundar aspectos tratados em algumas questões, sem entretanto converter estas notas em um texto acadêmico de leitura mais árida. Novas questões sugeridas pelos leitores são bem-vindas e certamente colaborarão para o contínuo aperfeiçoamento e aprofundamento do texto. Sugerimos que comentários sejam enviados por correio eletrônico (joaquim@ua.br, Joaquim A. Nóbrega) e agradecemos antecipadamente todas as sugestões para melhoria deste trabalho. Entendemos que este tipo de abordagem é útil e possibilita obter ou consolidar conhecimentos práticos sobre técnicas instrumentais. Para leitores que desejam uma complementação de informações e um maior detalhamento das questões discutidas recomenda-se a consulta a duas obras fundamentais na área:

1. A. Montaser e D. W. Golightly, eds., *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. 2ª ed., Berlim, VCH Publishers, 1992.
2. A. Montaser, ed., *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York, Wiley-VCH, 1998.

Os tópicos sobre preparo de amostra podem ser devidamente complementados pela apostila fornecida como material de apoio ao curso.

1. Introdução às Técnicas de Espectrometria de Emissão Ótica e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido

1.1. Qual o princípio fundamental da espectrometria de emissão ótica?

A espectrometria de emissão ótica (OES) está inserida no universo das técnicas espectroanalíticas. As informações analíticas são geradas a partir do espectro eletromagnético com radiações nas regiões do ultravioleta, visível e infra-vermelho próximo. O espectro eletromagnético nessa região se origina a partir das transições eletrônicas que ocorrem na camada externa de átomos e íons excitados.

Na espectrometria de emissão ótica uma fonte de alta energia é usada para converter as espécies de interesse presentes na amostra em átomos e íons que sofrerão transições eletrônicas, gerando um espectro de emissão que é formado por fótons de luz com frequência específica e, portanto, diferentes energias ($E = h c / \lambda$, sendo que h = constante de Planck, c = velocidade da luz no vácuo e λ = comprimento de onda). Esse feixe de radiação é direcionado para um polícromador, ocorrendo a separação em comprimentos de onda discretos que são focalizados no plano focal e quantificados por um sistema de detecção.

1.2. Como ocorreu a evolução histórica da técnica de espectrometria de emissão ótica?

No início dos anos 60, dois grupos de pesquisadores, um americano, liderado por V. A. Fassel, e outro inglês, liderado por S. Greenfield utilizaram pela primeira vez uma fonte de plasma com acoplamento indutivo (ICP) para fins analíticos. Considerando os aspectos históricos, naquele período a espectrometria de absorção atômica com chama iniciava uma fase de crescimento devido sua aceitação como uma técnica analítica e comercialização dos primeiros equipamentos. Ao mesmo tempo, a emissão atômica com fonte de excitação por arco ou faísca, que já era uma técnica espectroscópica bem estabelecida, passava por um período de menor interesse.

Ao longo de uma década a nova técnica, que utilizava uma fonte de plasma para produzir espectros de emissão a partir da excitação e decaimento de átomos e íons de

interesse, tornou-se gradativamente atraente para a comunidade científica da área quando, em 1975 foi introduzido no mercado o primeiro espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma induzido (ICP-OES). Desde então a técnica se transformou numa poderosa ferramenta analítica para a determinação de metais, semi-metais e não-metais em diversos tipos de amostras. Atualmente, há pelo menos uma dezena de diferentes marcas disponíveis no mercado com custos que variam de US\$ 60,000 a 120,000.

1.3. Por-quê usar um plasma induzido em emissão ótica?

Diversas são as fontes de excitação utilizadas em espectrometria de emissão ótica: arcos com corrente direta (DC) ou corrente alternada (AC), faíscas, lasers, chamas, plasmas induzidos (ICP's), plasmas com corrente direta (DCP), plasmas de microondas com acoplamento capacitivo (MCP), plasmas induzidos de microondas (MIP) e fornos eletrotérmicos. Os plasmas induzidos estão entre os mais utilizados para fins analíticos. Os ICP's de argônio são reconhecidamente as fontes de excitação mais utilizadas para análises multielementares seqüenciais ou simultâneas.

O plasma é um gás parcialmente ionizado com elevada temperatura. Os plasmas eletricamente gerados são amplamente utilizados em espectrometria de emissão ótica. As fontes produzem plasmas com elevada temperatura (8000 - 10000 K) e alta densidade eletrônica ($1 - 3 \times 10^{15} \text{ e}^- / \text{cm}^3$). Nessas temperaturas, em que normalmente operam as fontes de ICP, há energia suficiente para dissociação de compostos com elevada energia de dissociação, e.g. óxidos refratários, carbetos etc., gerando os átomos e ions necessários para que ocorram as transições eletrônicas. Outro aspecto a ser considerado é que o plasma possui energia suficiente para promover a excitação da maioria dos elementos químicos, proporcionando alta sensibilidade com ampla faixa linear de trabalho e estabilidade temporal satisfatória.

1.4. Quais os argumentos que justificam o uso de argônio para formação do plasma?

O gás argônio possui um elevado potencial de ionização, superior à maioria dos elementos químicos (15,8 eV). A alta temperatura do plasma e o tempo de residência

relativamente longo são suficientes para que os processos de vaporização do solvente, dissociação e atomização ocorram eficientemente. Efeitos matriciais e interações interelementares são atenuados. A quantidade de espécies moleculares também é reduzida.

A elevada densidade eletrônica dos plasmas de argônio (ICP) diminui a ocorrência de interferências de ionização. Entretanto, em alguns casos, a adição de um elemento facilmente ionizável, como por exemplo Na ou K, pode provocar alterações no perfil espacial de emissão dos átomos e íons.

Além disso, o custo do argônio é mais atrativo que o custo de outros gases nobres, por exemplo o custo do He é 50 vezes superior ao custo do Ar (exceto nos EUA que possuem grandes reservas de He). A eficiência de ionização e a condutividade térmica também são propriedades físicas que favorecem a escolha do Ar. Apesar de gases com maior condutividade térmica transferirem calor mais facilmente para os analitos, a troca de calor com a atmosfera também é acentuada e torna-se mais difícil a manutenção do plasma. As propriedades térmica do plasma de argônio podem ser modificadas introduzindo-se um fluxo de H₂ (até 5% da vazão total) sem necessidade de modificar a potência fornecida ao plasma e as características da fonte de rádio-frequência. Essa adição de H₂ melhora as trocas de calor entre o plasma e os analitos e gera um plasma mais adequado para compostos mais refratários, principalmente quando esses compostos são introduzidos como sólidos ou suspensões. O H₂ pode ser adicionado ao fluxo do gás intermediário.

1.5. Como o plasma de argônio é gerado?

O plasma é formado em um fluxo de argônio, usualmente 8 - 20 L/min, que flui através de três tubos concêntricos de quartzo (15 a 30 mm de diâmetro) que combinados formam a tocha. A tocha de quartzo é posicionada concêntrica à bobina de indução, que por sua vez está acoplada a um gerador de rádio-frequência. O gerador opera em frequências que variam de 4 a 50 MHz (as frequências mais comuns são 27 e 40 MHz) e potências de 1 a 2 kW. Os fluxos de argônio através da tocha mantêm o plasma, refrigeram as paredes e transportam o aerossol da amostra.

Para formar o plasma uma bobina Tesla é usada para semear os primeiros elétrons e gerar íons na região da bobina de indução. Quando esses elétrons e íons alcançam a região

na altura da bobina de indução, o plasma é gerado e mantido pelo movimento caótico das partículas carregadas em um campo eletromagnético que oscila em alta frequência. Pode-se interpretar o processo como uma eficiente conversão de energia cinética em energia térmica devido às múltiplas colisões de partículas carregadas. A temperatura do plasma atinge valores de até 8000 K. A bobina de indução é construída com um tubo de cobre e é resfriada com um fluxo de água refrigerada.

1.6. Qual o princípio fundamental da espectrometria de massas inorgânica?

A espectrometria de massas baseia-se na separação de íons com base na razão massa/carga. Os íons gasosos são gerados e introduzidos no espectrômetro de massas que opera sob vácuo que varia de 10^{-4} a 10^{-9} torr. Em função da ação dos campos elétricos e magnéticos sobre os íons com distintas razões massa/carga, cada íon descreve uma trajetória e ocorre uma seleção da espécie que atingirá o detector a cada momento.

1.7. Como ocorreu a evolução histórica da técnica de espectrometria de massas com fonte de plasma?

No segunda metade dos anos 70 o pesquisador britânico A. Gray observou que quando soluções são nebulizadas em um plasma, íons são formados e a introdução desses íons em um espectrômetro de massas permite um novo método para análise elementar. Em seguida, a viabilidade da técnica para aplicações analíticas foi demonstrada por S. Houk e colaboradores introduzindo-se então a espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS). Em 1983 foi lançado o primeiro equipamento comercial (SCIEX, Canadá). Desde então a técnica se transformou em uma poderosa ferramenta analítica para a determinação de metais, semi-metais e não-metais em concentrações da ordem de $\mu\text{g/L}$ até ng/L . Atualmente, há mais de uma dezena de diferentes fabricantes e os equipamentos têm custos que variam de US\$ 180,000 a 500,000.

1.8. Por-quê usar um plasma induzido como fonte de ions em espectrometria de massas?

O plasma induzido de argônio tem temperaturas de até 8000 K e essa elevada energia térmica é suficiente para causar a excitação e ionização da maioria dos elementos químicos. Considerando-se uma temperatura de 7500 K e uma concentração de elétrons de $10^{15} \text{ e}^- / \text{cm}^3$ pode-se demonstrar que mais de 50% dos elementos químicos usualmente determinados estão predominantemente ($> 90\%$) presentes na forma iônica monovalente ($M^+_{(g)}$). Além disso, com exceção dos lantanídeos, a formação de ions divalentes ($M^{2+}_{(g)}$) é baixa e, conseqüentemente, o espectro de massas é simplificado.

1.9. Como essas técnicas se situam dentro da moderna instrumentação em espectroanalítica?

A tendência atual em análise instrumental é o uso de técnicas multielementares com capacidade para a determinação de elementos presentes em baixas concentrações. Tanto a espectrometria de emissão ótica (ICP-OES) como a espectrometria de massas com fonte de plasma induzido (ICP-MS) são técnicas multielementares, ou seja, podem determinar mais de um elemento simultaneamente ou seqüencialmente. O ICP-MS é mais adequado que o ICP-OES para a determinação de baixas concentrações, entretanto a aplicabilidade de ICP-OES's foi ampliada com o desenvolvimento de equipamentos com tocha em posição axial (horizontal). O programa de controle desses instrumentos geralmente também possibilita uma rápida análise semi-quantitativa utilizando-se uma única solução de referência para calibração do equipamento. Essa estratégia possibilita uma rápida avaliação de características matriciais de amostras desconhecidas.

1.10. Qual a capacidade dessas técnicas para a especiação química?

A especiação química envolve a determinação de espécies químicas de interesse nas diferentes formas iônicas livres ou associadas a outras espécies presentes em uma amostra. Em geral, os procedimentos envolvem a separação das espécies de interesse com posterior determinação por uma técnica analítica apropriada. As técnicas de separação mais usuais são a cromatografia a gás (GC), a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), os

sistemas de fluxo com colunas de separação ou os sistemas de geração de vapor. Em geral, as técnicas analíticas para determinação que permitem o acoplamento direto com as técnicas analíticas de separação são apropriadas para a realização dessas tarefas. Nesse sentido, tanto a espectrometria de emissão ótica como a espectrometria de massas com plasma induzido são apropriadas para a especiação química porque permitem a introdução contínua das amostras ou do eluente proveniente de uma coluna cromatográfica.

Na maioria das vezes, as concentrações totais dos elementos de interesse para especiação química encontram-se em baixas concentrações, o que torna mais difícil a separação, e a determinação das espécies individuais, que estão presentes em uma concentração ainda mais baixa.

1.11. Quais elementos podem ser determinados e qual a faixa de concentração de trabalho típica?

Em princípio todos os elementos metálicos, semi-metálicos e alguns não-metálicos podem ser determinados por ICP-OES ou por ICP-MS. Os halogênios têm elevada energia de excitação-ionização e não são normalmente determinados por ICP-OES. Além disso, algumas linhas de emissão importantes desses elementos ocorrem na região do ultravioleta distante (vácuo). Usando-se ICP-MS pode-se determinar iodo sem dificuldades apesar da baixa formação de íons I^+ (29%), sendo que esse é um procedimento adequado para a determinação direta de iodo em leite. A faixa de trabalho típica é de mg/L e $\mu\text{g/L}$ para ICP-OES e ICP-MS, respectivamente.

1.12. Por-quê a sensibilidade de um ICP-MS é significativamente melhor que aquela tipicamente obtida com um ICP-OES?

Um dos parâmetros em ICP-OES que compromete a sensibilidade é a radiação de fundo gerada pela emissão do argônio, espécies derivadas e processos de recombinação íon-elétron. Essa radiação de fundo se apresenta como um espectro contínuo que dificulta a medida dos sinais líquidos de intensidade de emissão de cada elemento.

No caso do ICP-MS, a radiação de fundo praticamente não existe pois o espectro de massas gerado pela separação de espécies em função da razão massa/carga é

significativamente mais simples que o espectro de emissão gerado por espécies excitadas em um plasma.

Essas afirmações podem ser exemplificadas lembrando-se que o número de linhas emitidas por átomos e íons de cada elemento químico varia de 8 (H) até 2532 (Cs), sendo que o número médio de linhas emitidas é de 294. Por outro lado, quando se consideram os isótopos de um elemento químico, tem-se que existem espécies monoisotópicas e espécies que possuem de 2 até 6 isótopos estáveis. Pode-se inferir desses dados a maior complexidade do espectro de emissão.

Deve-se ressaltar que a formação de íons moleculares, tais como $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, pode causar interferências isobáricas e gerar espectros de massa mais complexos, porém a formação dessas espécies é bem conhecida e seus efeitos podem ser devidamente considerados na obtenção dos sinais.

2. Instrumentação em Espectrometria de Emissão Ótica e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido

2.1. Quais os componentes de um espectrômetro de emissão ótica com plasma induzido?

Os espectrômetros de emissão ótica com plasma induzido são compostos basicamente de um sistema de introdução de amostras, geralmente formado pelo conjunto nebulizador-câmara de nebulização, tocha de quartzo para geração do plasma, fonte de rádio-freqüência, sistema ótico para permitir a eficiente separação dos diferentes comprimentos de onda e o sistema de detecção.

2.2. Quais os componentes de um espectrômetro de massas com plasma induzido?

Os espectrômetros de massas com plasma induzido (ICP-MS) são constituídos basicamente pelos seguintes componentes:

- sistema de introdução de amostras;
- fonte de rádio-freqüência e tocha de quartzo;
- interface;
- espectrômetro de massa;
- detector.

Um dos componentes críticos do sistema é a interface que deve promover a transferência de íons formados no plasma para o espectrômetro de massas. A dificuldade desse acoplamento está no fato de que o plasma é mantido em pressão atmosférica e o espectrômetro de massas e detector são mantidos sob vácuo. Assim, a pressão é gradativamente reduzida ao longo da interface para viabilizar o acoplamento. A interface é formada pelo cones de amostragem, "skimmer" e lentes eletrostáticas. O cone de amostragem e o "skimmer" são construídos em Pt (ou Ni) e refrigerados com água para evitar que sejam fundidos. O diâmetro dos orifícios desses cones geralmente é de 1 mm e reflete um compromisso entre a necessidade de evitar sua obstrução física e a necessidade de manutenção do vácuo no espectrômetro de massas.

2.3. Quais são os aspectos básicos de um sistema de introdução de amostras?

Os sistemas de introdução de amostras mais usuais em ICP's envolvem a introdução de soluções e o parâmetro crítico para avaliação de sua eficiência é a medida da eficiência de transferência dos analitos presentes na amostra para o plasma. Quanto maior a eficiência de transferência, tanto melhor será a sensibilidade.

Idealmente o sistema de introdução de amostra não deve afetar a estabilidade do plasma de argônio, o que ocorreria por exemplo se um volume excessivo de água fosse introduzido no plasma, deve ter repetibilidade e reprodutibilidade adequadas, e não deve sofrer efeitos pronunciados causados por propriedades físicas e químicas da solução da amostra, como por exemplo viscosidade, tensão superficial e teor de sólidos dissolvidos.

Mesmo não atendendo todos esses requisitos nebulizadores concêntricos associados a câmaras de nebulização com diferentes desenhos, e.g. ciclônica, duplo passo etc., são os sistemas mais utilizados para a introdução de soluções em plasmas. A eficiência desses dispositivos é baixa (< 2%), porém a precisão obtida é plenamente satisfatória sob condições adequadas de trabalho. Nebulizadores concêntricos não podem ser utilizados para a introdução de suspensões pois ocorreria um rápido (imediate) bloqueio do tubo central de aspiração da amostra. Suspensões são introduzidas utilizando-se nebulizadores tipo Babington ou com ranhura em V.

Em aplicações especiais, fornos eletrotérmicos podem ser acoplados a plasmas para a vaporização de amostras líquidas e até mesmo amostras sólidas.

A introdução de amostras sólidas é mais difícil e pode ser executada usando sistemas de ablação por laser, que é um acessório de custo elevado, ou sistemas que se baseiam no transporte da amostra pulverizada por um fluxo de gás.

2.4. Quais são os dispositivos mais empregados para a introdução de soluções?

Além dos nebulizadores concêntricos discutidos na questão anterior também se utilizam nebulizadores com fluxo cruzado e nebulizadores ultrasônicos para a introdução de soluções. Os nebulizadores com fluxo cruzado dependem de um ajuste crítico do posicionamento do tubo através do qual flui o gás argônio e do tubo através do qual flui a amostra. Por outro lado, nebulizadores ultrasônicos são acessórios disponíveis

comercialmente com custo relativamente elevado e que causam um apreciável aumento da eficiência de nebulização pois geram uma maior população de gotículas com diâmetro inferior a 5 μm , que é o diâmetro máximo para nebulização eficiente. Entretanto, nebulizadores ultrasônicos exigem o emprego de um sistema de dessolvatação para evitar a introdução no plasma de um elevado volume de solvente, que poderia inclusive extinguir o plasma, e são mais adequados para amostras com baixa concentração de sólidos dissolvidos.

2.5. Quais são os dispositivos mais empregados para a introdução de suspensões?

As suspensões são formadas pela dispersão de partículas sólidas em um líquido adequado. Nebulizadores concêntricos não são adequados para a introdução de suspensões em ICP-OES e ICP-MS. Nebulizadores com ranhura em V e nebulizadores tipo Babington são adequados para a introdução de suspensões. Além da dificuldade para introdução da suspensão, a calibração também é dificultada pois em geral não se podem utilizar soluções de referência pois a eficiência de nebulização das soluções e das suspensões somente são similares para suspensões contendo partículas inferiores a 10 μm .

2.6. Como são os dispositivos para introdução de amostras sólidas?

Amostras sólidas condutoras podem ser introduzidas vaporizando uma fração da amostra com aplicação de arco ou faísca elétrica. O material vaporizado é transportado em direção ao plasma por um fluxo de gás argônio. Amostras sólidas não condutoras de corrente elétrica podem ser vaporizadas usando um sistema de ablação por laser. A ablação por laser já foi aplicada com sucesso para análises químicas de materiais vítreos de difícil decomposição.

Também existem dispositivos que usam um fluxo de gás argônio para transportar amostras sólidas pulverizadas em direção ao plasma.

Tal como ocorre para suspensões, a calibração da análise direta de sólidos é difícil e pode afetar severamente a exatidão dos resultados.

2.7. Em que consiste e quais as características da vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras em ICP's?

A vaporização eletrotérmica consiste no uso de um forno de grafite ou metal refratário, e.g. tungstênio, para gradativo aquecimento de um volume de amostra entre 10-100 μL de tal forma a possibilitar a remoção do solvente e matriz previamente à vaporização dos analitos. O forno eletrotérmico é acoplado de tal forma que os produtos volatilizados durante a secagem e pirólise (água e matriz) não são introduzidos no plasma e são arrastados por um fluxo de gás. Na etapa de vaporização do analito, o gás de arraste é desviado e transportado em direção ao plasma e geram-se sinais transientes. Comparativamente à introdução de soluções, o processo de transporte é mais eficiente e obtém-se um ganho de sensibilidade de até 3 ordens de grandeza. A seletividade também é melhorada pois interferentes podem ser termicamente separados. Entretanto, o caráter transiente da nuvem atômica implica que poucos elementos poderão ser determinados dependendo do tempo de leitura do equipamento. Essa desvantagem pode ser atenuada utilizando-se uma câmara de diluição gasosa entre o forno eletrotérmico e o plasma.

2.8. Em que consiste a tocha de quartzo?

A tocha de quartzo é formada por três cilindros de quartzo concêntricos através dos quais são introduzidos os fluxos de argônio para geração e manutenção do plasma. O argônio também resfria as paredes do tubo de quartzo e transporta o aerossol da amostra. O tubo central é o percurso através do qual o aerossol da amostra é transportado em direção ao plasma. O diâmetro de saída do tubo central é importante pois afeta a velocidade do aerossol no plasma e o tempo de residência das partículas no plasma. Quando se necessita de um maior tempo de residência para aumentar a probabilidade de formação de espécies excitadas deve-se trabalhar com um tubo central com maior orifício (i.e. por volta de 2 mm). Além disso, o tubo central também pode ser construído com materiais resistentes ao ácido fluorídrico (e.g. alumina) e, dessa forma, amostras decompostas com esse ácido podem ser introduzidas no plasma sem adição de ácido bórico o que evita um aumento do sinal de fundo. Dependendo da acidez das soluções, o

tubo central é gradativamente degradado e ocorre aumento do sinal do branco para alguns analitos, tais como Al e Si.

2.9. Qual a posição da tocha de quartzo em ICP-OES e ICP-MS?

Em ICP-OES a tocha de quartzo pode ser colocada em posição horizontal ou vertical. Dependendo da posição de observação observa-se um aumento de sensibilidade, aumento de interferências espectrais e variação dos comprimentos de onda utilizados para execução das medidas.

Em ICP-MS a tocha de quartzo é posicionada horizontalmente para auxiliar a transferência de íons em direção à interface que focalizará os íons no espectrômetro de massas.

Dependendo da quantidade de sólidos dissolvidos na amostra e da vazão dos gases, a colocação da tocha de quartzo em posição horizontal possibilita o acúmulo de sais nas paredes da tocha de quartzo, que acelerará processos de cristalização e reduzirá a vida útil da tocha de quartzo.

2.10. Como comparar arranjos com visão axial ou radial?

A noção geralmente difundida é que equipamentos com visão axial (tocha de quartzo posicionada horizontalmente) se caracterizam por possibilitarem medidas com maior sensibilidade, porém com maior ocorrência de interferências espectrais quando comparados aos equipamentos com visão radial (tocha de quartzo posicionada verticalmente). Isso se deve à maior quantidade de radiação incidente que penetra no sistema ótico e a existência de uma zona fria no plasma que gera processos de recombinação e reabsorção. Entretanto, sistemas modernos utilizam uma interface com um fluxo de gás para remoção dessa zona de recombinação e a ocorrência de interferências não é acentuadamente modificada. Dessa forma, o senso comum de que o arranjo radial é útil para determinação de analitos em amostras complexas, enquanto que o arranjo axial teria seu emprego restrito à amostras com matrizes mais simples, e.g. águas interiores, deve ser revisto e, eventualmente, esses dois arranjos têm desempenhos similares, com ligeiros aumentos de sensibilidade e interferências para o arranjo axial.

2.11. Como as várias linhas emitidas por diferentes analitos são separadas?

O espectro de emissão em um plasma de argônio é complexo devido à elevada temperatura da fonte. O espectro de emissão é gerado por átomos excitados, ions excitados, moléculas excitadas e por processos de recombinação ion-elétron.

A separação das linhas emitidas é feita utilizando um policromador que contém uma (ou até duas) rede(s) de difração. Para sistemas óticos com arranjo Czerny-Turner ou Ebert, a resolução espectral, i.e. capacidade de separação de comprimentos de onda, aumenta com o aumento da densidade da rede de difração, i.e. número de raias por mm, e do percurso ótico e diminuição da fenda do policromador. Esse último parâmetro causa perda de sensibilidade. Por sua vez, o aumento da densidade ótica causa redução da faixa espectral de medida. Em um sistema ótico com arranjo Echelle utiliza-se uma rede de difração com alto ângulo de incidência e baixa densidade ótica e um prisma para a separação bidimensional de comprimentos de onda que incidirão no detector de estado sólido.

2.12. O quê caracteriza ICP-OES's simultâneos ou seqüenciais?

Espectrômetros de emissão ótica com plasma induzido podem ter arranjos óticos e de detectores que possibilitam a determinação simultânea ou seqüencial de elementos químicos.

Equipamentos simultâneos baseados em arranjo ótico tipo círculo de Rowland e detecção com fotomultiplicadores posicionados nas fendas de saída do policromador se caracterizam pelo pré-estabelecimento dos comprimentos de onda que podem ser medidos. Dessa forma, esses equipamentos possibilitam uma rápida leitura simultânea de vários comprimentos de onda, porém quaisquer comprimentos de onda não pré-estabelecidos não podem ser medidos, o que elimina a versatilidade do instrumento e gerou a noção que equipamentos simultâneos são adequados para laboratórios de rotina, mas limitados para laboratórios de pesquisa. Atualmente, o desenvolvimento de equipamentos com arranjo ótico Echelle e detectores de estado sólido possibilita o pré-estabelecimento de 4-6 comprimentos de onda para medida de cada elemento devido à disponibilidade de um elevado número de elementos sensores (1024 x 128). Assim, esse

arranjo une a velocidade de leitura com a versatilidade da determinação de um elevado número de elementos em diferentes comprimentos de onda.

Equipamentos seqüenciais se caracterizam pelo uso de uma rede de difração móvel que possibilita selecionar o comprimento de onda que atinge a fenda de saída do policromador. Esses equipamentos se caracterizam pela versatilidade de execução de medidas em quaisquer regiões de comprimentos de onda, contudo o contínuo reposicionamento da rede de difração, apesar de reprodutível, implica em consumo de tempo que dificulta a determinação de um elevado número de analitos e requer a disponibilidade de um elevado volume de solução.

2.13. Como ocorre a separação de íons em um espectrômetro de massas?

A separação de íons é feita em função da razão massa / carga através do transporte de íons sob ação de campos elétricos e magnéticos que modificam suas trajetórias.

2.14. O que caracteriza ICP-MS's de baixa e alta resolução?

Espectrômetros de massas acoplados a plasmas induzidos com baixa resolução se caracterizam pelo uso de um quadropolo como filtro de massas; enquanto que equipamentos de alta resolução possuem um setor elétrico e um setor magnético posicionados seqüencialmente para a separação de íons em função da razão massa/carga.

Espectrômetros de baixa resolução separam íons com diferença de massa atômica de 1 u.m.a. e são utilizados na maioria das aplicações em química analítica. Equipamentos de alta resolução são mais caros, menos utilizados e suas aplicações se restringem principalmente a determinações analíticas que envolvem medidas de razões isotópicas.

2.15. Quais são os tipos de detectores geralmente empregados em ICP-OES?

Os detectores usuais em ICP-OES são fotomultiplicadores e detectores de estado sólido

Fotomultiplicadores se caracterizam por ótima razão sinal/ruído e resposta linear em uma ampla faixa de comprimentos de onda. A maior limitação para o emprego desses dispositivos são suas dimensões físicas que dificultam o posicionamento de um número

elevado de fotomultiplicadores para detecção simultânea de múltiplos comprimentos de onda para distintos elementos.

Detectores de estado sólido são dispositivos de dimensão física reduzida (e.g. 1 x 1 cm para 1024 x 128 elementos sensores), não apresentam uma razão sinal/ruído tão favoráveis quanto fotomultiplicadores e devem ser operados em baixa temperatura em uma célula Peltier. Entretanto, o desempenho desses dispositivos está sendo continuamente aperfeiçoado e seu uso está se disseminando em espectrômetros com arranjo ótico Echelle pela possibilidade de medida praticamente simultânea de múltiplos comprimentos de onda. Esse arranjo possibilita a determinação multielementar em tempos inferiores a 30 s.

2.16. Quais são os tipos de detectores geralmente empregados em ICP-MS?

A magnitude do sinal a ser medido é da ordem de 0,1 ion/s para elementos-traço e 10^{10} íons/s para constituintes majoritários. Os detectores usualmente empregados são: dinodos multiplicadores de elétrons (contínuos e discretos) e coletor de Faraday. Esse último se caracteriza pela robustez e possibilidade de medidas de amostras desconhecidas sem riscos de danos causados por elementos presentes em altas concentrações, porém a velocidade de leitura é mais baixa.

3. Aspectos Práticos: Uso de Espectrometria de Emissão Ótica e Espectrometria de Massas com Fonte de Plasma Induzido em Análises Químicas

3.1. Qual o efeito de diferentes tipos e concentrações de ácidos em ICP-OES e ICP-MS?

Os ácidos comumente empregados para a decomposição de amostras e preparo de soluções são HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , HClO_4 e H_3PO_4 . Misturas desses ácidos também podem ser empregadas para o preparo de amostras. Esses ácidos podem afetar os processos de nebulização, de excitação-nebulização e as espécies presentes no plasma.

Considerando-se interferências de transporte deve-se considerar como as propriedades físicas, e.g. viscosidade e tensão superficial, afetam a formação do aerossol envolvendo gotículas da solução dispersas no gás argônio (processo de nebulização). O HNO_3 é o ácido com as propriedades físicas mais adequadas para evitar problemas no processo de nebulização e deve ser usado sempre que possível. Concentrações ácidas entre 0,1 e 1% v/v são adequadas para evitar perda de eficiência no processo de nebulização e ataque à componentes metálicos do sistema de introdução de amostras. O uso de bombeamento com bomba peristáltica também auxilia a correção de efeitos causados por viscosidade elevada, porém a velocidade de rotação deve ser rigorosamente constante de tal forma a gerar uma vazão constante da solução da amostra. Vazões típicas de bombeamento estão ao redor de 1 ml min^{-1} .

Por outro lado, apesar da elevada temperatura do plasma de argônio, a presença de ânions sulfato e fosfato pode causar a formação de espécies que diminuem a concentração do analito na forma de átomos, átomos excitados, íons ou íons excitados. Esses efeitos são mais pronunciados em ICP-MS, ocorrendo a formação de íons moleculares que causam interferências isobáricas, tais como $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^-$ sobre $^{75}\text{As}^+$. Nesse caso, o uso de HNO_3 também se constitui na melhor alternativa para evitar a formação de espécies químicas indesejáveis no plasma, uma vez que esse ácido não introduz no plasma nenhum elemento químico que já não esteja presente proveniente da água ou da atmosfera.

Pelos efeitos salientados pode-se concluir que sempre que possível a melhor escolha está no uso de HNO_3 . Essa estratégia é viabilizada pela decomposição de amostras

orgânicas em frascos fechados sob altas pressões e, conseqüentemente, elevadas temperaturas. Para amostras inorgânicas a escolha do ácido ou da mistura ácida é mais complexa e dependendo da complexidade da amostra outros ácidos deverão ser empregados.

Deve-se evitar a introdução de soluções no plasma com pH superior a 8 pois soluções alcalinas aceleram a cristalização da tocha de quartzo e diminuem sua vida útil. A cristalização do tubo de quartzo gera SiO_2 com diferentes estruturas cristalinas e menor coeficiente de dilatação térmica.

3.2. Qual a faixa de concentração típica das soluções introduzidas em ICP-OES e ICP-MS?

Essas duas técnicas analíticas são caracterizadas pelo caráter multielementar e pela ampla faixa linear da curva de calibração (até 3-5 ordens de grandeza).

Em ICP-OES a diluição da solução da amostra visa evitar a introdução de soluções com elevadas concentrações ácidas, porém deve-se evitar uma diluição acentuada para evitar a perda de intensidade de sinal de emissão para elementos presentes em menores concentrações. Deve-se evitar a introdução de soluções contendo elevadas concentrações de metais alcalinos ou de elementos com elevado número de linhas de emissão intensas. Os metais alcalinos são facilmente ionizáveis e podem causar interferências de ionização apesar da elevada concentração de elétrons que caracteriza plasmas induzidos de argônio ($10^{15} \text{ e}^- / \text{cm}^3$). Por outro lado, elementos ricos em linhas de emissão, tais como alguns elementos de transição e os lantanídeos, podem causar interferências espectrais.

Em ICP-MS o efeito é ainda mais crítico e qualquer elemento presente em elevada concentração (mg L^{-1}) perturba a medida de elementos presentes em menores concentrações ($\mu\text{g L}^{-1}$). Esse efeito é conhecido como efeito de carga espacial e é mais pronunciado quando o elemento presente em elevada concentração também tem elevada massa atômica. Dessa forma, a concentração total de íons dissolvidos em soluções introduzidas no ICP-MS deve ser inferior a 0.1% m/v (i.e. 1000 mg L^{-1}). Além do efeito de carga espacial, concentrações elevadas também podem causar uma saturação do detector e diminuir acentuadamente sua vida útil.

3.3. Qual a potência típica empregada em plasmas de argônio?

Para soluções aquosas a potência típica de operação está na faixa de 1,0 a 1,3 kW; enquanto que para soluções orgânicas esse valor é mais elevado podendo atingir até 1,7 kW. Condições robustas de operação, que implicam na minimização ou eliminação de interferências matriciais, exigem o uso de potências superiores a 1,5 kW. A condição de operação pode ser checada medindo-se a razão $\text{Mg II } 280 \text{ nm} / \text{Mg I } 285 \text{ nm}$, que se for superior a 10 indica que o plasma está sendo operado em condições robustas.

(II – indica linha de emissão iônica e I indica linha de emissão atômica)

3.4. Qual rádio-freqüência utilizar: 27 ou 40 MHz?

Equipamentos operando com freqüência de 27 ou 40 MHz apresentam desempenho similar. A temperatura do plasma e a densidade eletrônica diminuem quando se aumenta a rádio-freqüência. Para ICP-OES a operação do plasma sob maior freqüência aumenta a estabilidade e diminui sinais de fundo, o que melhora os limites de detecção. Para ICP-MS as razões M^{2+}/M^+ e MO^+/M^+ são menores quando se emprega uma rádio-freqüência de 27 MHz, o que melhora os limites de detecção. Assim, de forma geral pode-se afirmar que considerando-se a formação de átomos, átomos excitados, ions, ions excitados e óxidos recomenda-se o uso de 27 MHz para ICP-MS e 40 MHz para ICP-OES. Entretanto, o desempenho do instrumento não pode ser avaliado somente por esse parâmetro e equipamentos operando sob 27 ou 40 MHz podem apresentar similares figuras de mérito, tais como precisão, razão MO^+/M^+ e sensibilidade.

3.5. Quais são as interferências tipicamente observadas em ICP-OES?

As interferências mais usuais em ICP-OES são:

1. interferências de transporte que afetam o processo de nebulização e são causadas por variações de propriedades físicas das soluções das amostras (como por exemplo viscosidade e tensão superficial);
2. interferências de ionização: ocorrem quando são introduzidas amostras contendo uma elevada concentração de ions facilmente ionizáveis, tais como Na^+ e K^+ ;

3. interferências espectrais: são causadas pela complexidade do espectro de emissão dos elementos introduzidos no plasma devido à alta temperatura. O elemento com espectro de emissão mais simples é o hidrogênio (8 linhas de emissão) e o mais complexo é o cério (2532 linhas de emissão); o número médio de linhas de emissão é 294.

Interferências causadas pela formação de espécies refratárias não são usuais devido à elevada temperatura.

3.6. Quais são as interferências tipicamente observadas em ICP-MS?

As interferências mais usuais em ICP-MS são:

1. interferências de carga espacial: trata-se de um processo geral que ocorre na região da interface e é causado por quaisquer elementos presentes na amostra em elevada concentração; esses efeitos são tanto mais severos quanto maior a massa atômica do elemento interferente e menor a massa atômica do analito. O efeito de carga espacial não está completamente compreendido mas é gerado por efeitos de repulsão eletrostática na nuvem de íons que está sendo transferida do plasma para o espectrômetro de massas;
2. interferências isobáricas: são causadas por íons e íons moleculares que têm massa atômica ou molecular igual à massa atômica do isótopo que está sendo determinado. Interferências isobáricas podem ser corrigidas instrumentalmente empregando equipamentos que possuam interface com câmara dinâmica de reações (dynamic reaction cell) ou, em alguns casos, usando equações que possibilitam descontar a contribuição do interferente.

3.7. Como detectar problemas na atuação de um nebulizador concêntrico?

Problemas com nebulizadores concêntricos podem ser indicados por uma repetibilidade insatisfatória, e.g. desvio padrão relativo superior a 5-10%, que geralmente é causada por uma queda gradativa e contínua na intensidade do sinal de emissão devido à diminuição da vazão de aspiração da solução da amostra. Essa variação de vazão geralmente é causada por um entupimento parcial e acumulativo do

canal central do nebulizador. O desempenho do nebulizador pode ser avaliado medindo-se a repetibilidade de sinal de intensidade de emissão do elemento Mg I 285 nm ao longo da sessão de trabalho (solução 1 mg L⁻¹).

Problemas de acúmulo da solução na câmara de nebulização também podem ocorrer e são indicados pelo aumento do tempo de limpeza do sistema, i.e. o sinal de intensidade de emissão para elementos em uma amostra persiste mesmo após interrupção da aspiração da amostra. Esses problemas geralmente estão relacionados com obstrução no dreno de descarte de solução da câmara de nebulização. Ressalta-se que a eficiência de nebulização de nebulizadores concêntricos tipicamente usados em ICP's é da ordem de 1%; portanto 99% da solução aspirada é direcionada para descarte. A vazão típica de introdução de amostra é de 1 ml min⁻¹.

3.8. Como resolver problemas típicos apresentados por nebulizadores concêntricos?

Nebulizadores concêntricos podem ser limpos usando soluções que tendam a dissolver o precipitado acumulado, por exemplo acúmulo de sais pode ser removido com soluções ácidas diluídas e aquecimento suave.

Deve-se evitar introduzir quaisquer dispositivos no tubo central do nebulizador para remoção física do precipitado pois devido ao reduzido diâmetro do tubo de vidro (0,22 a 0,32 µm) essa estratégia poderá causar sua ruptura. Por outro lado, a limpeza em banhos ultra-sônicos gera tensões no vidro que reduzirão sua vida útil.

Entupimentos podem ser minimizados utilizando nebulizadores concêntricos com tubo central e tubo externo não coplanares na extremidade final. Nebulizadores com essa construção são disponíveis comercialmente.

3.7. Como introduzir solventes orgânicos em plasmas de argônio?

Solventes orgânicos podem ser introduzidos aplicando-se uma maior potência de rádio-freqüência para formação e manutenção do plasma, tipicamente entre 1,5 e 1,7 kW. A tubulação do sistema de introdução de amostras e todos os dispositivos que entram em contato com a solução da amostra devem ser resistentes ao solvente orgânico. Além disso, recomenda-se a adição de um fluxo de oxigênio ao plasma para evitar o acúmulo de

resíduos de carbono na tocha de quartzo e na região da interface. Essa estratégia requer o emprego de um acessório disponível comercialmente.

3.10. Como evitar a degradação da vida útil da tocha de quartzo?

A vida útil da tocha de quartzo pode ser preservada adotando-se as seguintes precauções:

1. evitar a introdução de soluções com pH superior a 8. Soluções altamente alcalinas favorecem a cristalização do quartzo e conseqüente variação de propriedades térmicas;
2. evitar a introdução de soluções contendo elevadas concentrações de Na e K, que aceleram a cristalização do quartzo. Esse efeito é mais crítico com a tocha posicionada axialmente pois esse arranjo favorece a deposição e acúmulo de sais na tocha;
3. ajustar a posição da tocha de quartzo considerando a concentricidade com a bobina de radio-freqüência e a extensão da extremidade da tocha com relação à essa mesma bobina;
4. evitar a introdução de soluções contendo HF. Se isso não for possível o efeito do HF pode ser eliminado adicionando-se 12 ml de H_3BO_3 4% m/v para cada 1 ml HF conc. usado para decomposição da amostra. Esse recurso impede o ataque do HF ao quartzo, porém aumenta o sinal de fundo;
5. intercalar a aspiração de solução ácida diluída, e.g. 0,1% v/v, entre as amostras;
6. evitar excessiva manipulação da tocha de quartzo durante sua colocação para não contaminar suas paredes com Na e K.

3.11. Quais as vazões típicas para geração e manutenção do plasma de argônio?

As vazões típicas de operação de um plasma induzido de argônio são:

1. vazão do gás do plasma (externo): 7- 15 L min^{-1} ;
2. vazão do gás intermediário: 1 - 3 L min^{-1} ;
3. vazão do gás central: 1 L min^{-1} .

As vazões são ligeiramente diferentes quando se introduzem soluções aquosas ou soluções de solventes orgânicos.

3.12. Qual a pureza do gás argônio utilizado? Qual o custo típico de operação de um plasma induzido considerando o consumo de argônio?

Pode-se utilizar argônio gasoso padrão industrial comercializado em cilindros de 8 m³ (99,996 % de pureza, teor provável de H₂O < 14 mg/kg e teor provável de O₂ < 7 mg/kg). Não é necessário utilizar Ar 4.8 (99,998 % de pureza, teor certificado de H₂O < 3 mg/kg e teor certificado de O₂ < 3 mg/kg). Uma opção mais barata é o uso de argônio líquido disponível em recipientes contendo 120 m³. Apesar da maior pureza, o custo do argônio líquido é significativamente inferior ao custo do argônio gasoso, porém seu emprego requer um consumo elevado para compensar as perdas que ocorrem por alívio de pressão do cilindro XL-45. Essas perdas são mais acentuadas durante dias quentes. O uso de argônio líquido é economicamente competitivo se seu conteúdo é totalmente consumido em um período de 3 a 4 semanas. O consumo típico de um plasma induzido de argônio é de 1 m³ de argônio para cada hora de operação. Calma! Não se assuste. Não se esqueça que equipamentos modernos de ICP's podem medir ao redor de 30 elementos em menos de 60 s.

3.13. Como avaliar a capacidade de separação (resolução) de linhas de emissão do sistema ótico?

A resolução pode ser determinada experimentalmente medindo-se a largura e a meia-altura da linha de Ba II 233 nm. Essa medida pode ser feita usando-se uma solução contendo 1 mg L⁻¹ Ba. Quanto menor esse valor, maior a resolução do equipamento. Os valores típicos são:

- elevada resolução: < 5 pm;
- excelente resolução: 5 - 7 pm;
- boa resolução: 7 - 11 pm;
- aceitável resolução: 11 - 16 pm;
- resolução insatisfatória: > 16 pm.

3.14. O que é o sinal de fundo?

O sinal de fundo sempre existe em ICP's. Em ICP-OES o sinal de fundo é elevado e é um dos fatores que limitam a sensibilidade do instrumento. Em ICP-MS o sinal de fundo é baixo.

Em um ICP-OES o sinal de fundo é gerado pela emissão de um contínuo causada por processos de recombinação íon-elétron e pela desaceleração e mudança de trajetória de partículas carregadas. A excitação do argônio também gera linhas de emissão.

O sinal de fundo em ICP-OES também é causado por constituintes da matriz que afetam a distribuição de espécies formadas no plasma ou que formam novas espécies excitadas. Assim, observa-se também a presença de bandas de emissão de OH e outras espécies moleculares.

Deve-se escolher para execução de medidas uma região de observação no plasma que esteja mais isenta de bandas de emissão geradas por processos secundários. Essa região de medida é ajustada automaticamente pelo programa de controle do instrumento sendo possível reduzir em várias ordens de grandeza o sinal de fundo.

Em um ICP-MS o sinal de fundo é baixo devido ao reduzido número de isótopos com massas atômicas coincidentes e pela possibilidade de destruir íons moleculares gerados em câmaras dinâmicas de reações. Além disso, o ajuste da distância entre o plasma e o orifício da interface é um parâmetro crítico para minimizar a introdução de espécies MO^+ no espectrômetro de massas.

3.15. Como o sinal de fundo é corrigido instrumentalmente?

A correção do sinal de fundo em ICP-OES é parte do programa de controle do equipamento e o operador pode selecionar diferentes opções para implementação da correção. Geralmente a leitura de sinal de fundo pode ser feita em ambos os lados do sinal de emissão atômica, em apenas um dos lados ou empregando-se um algoritmo que possibilita calcular uma função matemática que representa a variação do sinal de fundo na região de comprimentos de onda que engloba o sinal de emissão atômica que está sendo medido.

Para ICP-MS o sinal de fundo geralmente não é um problema devido à menor quantidade de espécies com razão massa / carga que coincidem com a razão massa / carga dos analitos.

3.16. Como é feita a calibração de um ICP-OES?

A calibração de um ICP-OES é feita usando soluções multielementares contendo todos os elementos que estão sendo determinados. Devido à elevada faixa linear de resposta, i.e. intensidade do sinal de emissão em função da concentração do analito, é suficiente usar 3 soluções de referência para calibração. Essas soluções podem ser preparadas a partir da diluição de soluções estoque multielementares disponíveis comercialmente. É importante que as soluções de referência tenham a mesma acidez que as soluções das amostras. Além disso, recomenda-se que as soluções contenham quaisquer íons que estejam presentes em concentrações elevadas nas amostras (compatibilização de matriz). Por exemplo, soluções de referência para calibração do equipamento visando a análise química de aços devem conter o mesmo teor de Fe que aquele esperado para as amostras diluídas.

Além disso, quando se inicia a operação do instrumento recomenda-se a introdução de uma solução multielementar que contenha elementos que emitam em toda a faixa espectral de medida (normalmente de 160 a 770 nm) para realinhamento do sistema ótico.

3.17. Como é feita a calibração de um ICP-MS?

São válidos todos os comentários apresentados na questão anterior sobre a calibração de um ICP-OES. Devido à maior sensibilidade da técnica de ICP-MS recomenda-se a introdução de soluções mais diluídas para evitar problemas com a interface e com o detector. A concentração total de sólidos dissolvidos deve ser inferior a 0,1% m/v. Além disso, a compatibilização de matriz ou o método das adições de analito devem ser adotados para corrigir interferências de carga espacial. Esse último aspecto é absolutamente essencial para a obtenção de exatidão nas medidas.

De forma análoga à operação de um ICP-OES, quando se inicia a operação de um ICP-MS recomenda-se a introdução de uma solução multielementar que contenha elementos com baixa, média e alta massas moleculares visando o reajuste de polarização das lentes eletrostáticas da interface e do espectrômetro de massa.

3.18. Em que consiste e quando se recomenda a aplicação do método das adições de analito?

O método das adições de analito consiste na adição de alíquotas crescentes de uma solução estoque do analito a volumes idênticos de solução da amostra visando a obtenção da curva de calibração em um meio exatamente idêntico à amostra. Três ou quatro adições são suficientes e todas as soluções são diluídas para um mesmo volume final. O teor do analito na amostra original é obtido por extrapolação da reta obtida graficando-se a intensidade do sinal de emissão medido em função do teor de analito adicionado. É essencial uma perfeita linearidade para minimizar erros causados por extrapolação. O comportamento linear deve ser avaliado estimando-se o coeficiente de correlação linear.

A adoção dessa estratégia de calibração é essencial sempre que se trabalha com amostras complexas e sempre que a técnica de medida pode ser afetada por efeitos matriciais. Frequentemente essa é a situação em ICP-MS. Para ICP-OES apenas a compatibilização de matriz é suficiente para resolver a maioria das tarefas analíticas.

3.19. O que é e quando se utiliza um padrão interno?

Padrão interno é um elemento que é adicionado em concentração constante em todas as amostras e que será medido de tal forma a obter valores da razão do sinal do analito sobre o sinal do padrão interno. Geralmente o padrão interno é um elemento não presente entre os constituintes da amostra e que não seria usualmente determinado. A adição do padrão interno e a medida da razão de sinais deve possibilitar a correção de interferências de transporte (ICP-OES e ICP-MS), interferências de carga espacial (ICP-MS) e flutuações instrumentais que afetem a repetibilidade da medida dos sinais analíticos (ICP-OES e ICP-MS).

Apesar da escolha de um padrão interno não ser simples, pode-se generalizar afirmando que em ICP-OES busca-se utilizar como padrões internos elementos que emitam em comprimentos de onda próximos aos comprimentos de onda dos analitos e que tenham energias de excitação similares às daquelas dos analitos. Por outro lado, em ICP-MS a escolha dos padrões internos privilegia elementos que sejam monoisotópicos e que tenham massas atômicas próximas às massas atômicas dos analitos. Entre os elementos que são utilizados como padrão interno podem ser citados Sc e Y em ICP-OES e Be, Rh e Y em ICP-MS.

3.20. Como avaliar a exatidão de medidas executadas usando ICP-OES ou ICP-MS?

Existem 3 alternativas gerais para avaliação da exatidão de medidas em química analítica:

1. uso de materiais de referência certificados;
2. execução de medidas usando outra técnica analítica;
3. medidas interlaboratoriais.

A estratégia adotada deve obedecer essa seqüência mostrada, i.e. sempre que possível a melhor forma de atestar a exatidão de um procedimento é o emprego de materiais de referência certificados.

3.21. Como avaliar a precisão de medidas executadas usando ICP-OES ou ICP-MS?

A precisão das medidas pode ser avaliada determinando-se a repetibilidade. A repetibilidade reflete a precisão das medidas executadas em um curto período de tempo em um mesmo equipamento por um mesmo operador. Estatisticamente a repetibilidade é expressa como o desvio padrão (s) ou desvio padrão relativo das medidas ($\text{rsd}\% = s / \text{média aritmética} \times 100$). Para ICP-OES e ICP-MS em condições usuais de operação, o rsd é tipicamente inferior a 2% e dificilmente superior a 5%. A obtenção de um gráfico de Shewhart expressando como varia o desvio padrão ao longo de dias ou semanas

consecutivas de trabalho possibilita avaliar a precisão do instrumento em períodos mais longos de operação.

3.22. Como evitar a degradação da vida útil de um detector?

Um dos aspectos essenciais para não diminuir a vida útil do detector é evitar que concentrações elevadas do analito causem a saturação do mesmo com radiação (ICP-OES) ou com íons (ICP-MS). Assim, deve-se evitar a introdução no plasma de soluções não diluídas que contenham concentrações excessivas de matriz (e.g. > 0,1% m/v para ICP-MS).

3.23. Quais as estratégias que poderiam ser adotadas para obter aumento de sensibilidade e a seletividade de ICP-OES?

A sensibilidade de medidas em ICP-OES pode ser aumentada adotando-se estratégias que envolvam o preparo de amostra, tais como etapas de separação e pré-concentração, ou alterações de condições instrumentais. A alteração das condições instrumentais pode meramente envolver mudança de parâmetros operacionais, como por exemplo aumento do tempo de integração, ou pode envolver alteração da constituição física do instrumento, e.g. uso de um nebulizador ultra-sônico para introdução de amostras.

A seletividade também pode ser aperfeiçoada alterando-se parâmetros relacionados ao sistema ótico, como por exemplo a escolha de um equipamento com uma rede de difração com maior densidade ótica, i.e. maior número de riscas por mm, entretanto isso reduzirá a faixa espectral de medida do instrumento. A redução das fendas de entrada e saída do policromador também aperfeiçoa a seletividade, porém reduz a razão sinal/ruído.

3.24. Quais as estratégias que poderiam ser adotadas para obter aumento de sensibilidade e seletividade em ICP-MS?

De forma análoga ao ICP-OES o aumento de sensibilidade e seletividade pode ser implementado na etapa de preparo da amostra ou nas condições instrumentais. Com relação a esse último aspecto, deve-se atentar que o estabelecimento de condições operacionais em ICP-MS que favoreçam a seletividade geralmente causam perda de

sensibilidade. Uma estratégia instrumental que pode ser implementada em ICP-MS para ganho de sensibilidade é o uso de uma interface com uma câmara dinâmica de reações, que promoverá reações químicas que favorecerão a destruição de espécies químicas indesejáveis. Entretanto, nem todo equipamento de ICP-MS pode receber esse acessório e essa opção deve ser definida na fase de aquisição do instrumento.

3.25. Em que consistem condições robustas de operação de um ICP-OES?

A operação de um ICP-OES em condições robustas visa minimizar a ocorrência de interferências devido a processos que ocorrem no plasma e são estabelecidas ajustando-se três parâmetros operacionais: elevada potência aplicada para manutenção do plasma ($> 1,4$ kW), baixa vazão do gás de nebulização ($< 1,0$ L min^{-1}) e tubo central do injetor com maior diâmetro (d.i. 2,0 mm). A adoção conjunta desses parâmetros redundará em um maior tempo de residência dos constituintes da amostra em uma plasma ainda mais aquecido. A avaliação de que um plasma está sendo operado em condições robustas é feita pela medida da razão Mg II 280 nm / Mg I 285 nm, que deve ser superior a 10 em equipamentos com fotomultiplicadores como detectores e superior a 6 em equipamentos com detectores de estado sólido.

3.26. Quais parâmetros devem ser considerados para aquisição de um ICP-OES?

Entre os aspectos que devem ser considerados ao selecionar um ICP-OES destacam-se:

- elementos que serão determinados e quais tipos de amostras e, conseqüentemente, a sensibilidade e a seletividade necessárias;
- número de amostras e de analitos que deverão ser processados diariamente para estabelecer qual a velocidade de medida desejável para o equipamento;
- tipo de detector: fotomultiplicador(es) ou detector de estado sólido;
- arranjo da tocha de quartzo: plasma axial (posição horizontal) ou plasma radial (posição vertical);
- para equipamentos com arranjo axial: interface utilizada para eliminar a zona de recombinação do plasma;

- custo de material de consumo, como tochas de quartzo e nebulizadores,
- acessórios que podem ser acoplados ou técnicas que podem ser hifenadas conforme estratégias previstas pelo fabricante.

Finalmente, não se esqueça de consultar usuários dos equipamentos pré-selecionados para ter uma idéia da confiabilidade do equipamento a longo prazo e da qualidade e custos da assistência técnica.

3.27. Quais parâmetros devem ser considerados para aquisição de um ICP-MS?

Entre os aspectos que devem ser considerados ao selecionar um ICP-MS destacam-se:

- elementos que serão determinados e quais tipos de amostras e, conseqüentemente, a sensibilidade e a seletividade necessárias;
- características da interface: avaliar a necessidade de empregar um equipamento com câmara dinâmica de reações e/ou com filtro de massas;
- se a seletividade é um parâmetro crítico, avaliar a possibilidade de aquisição de um equipamento de alta resolução, i.e. com setor elétrico e setor magnético;
- custo de material de consumo, como tochas de quartzo, nebulizadores e detector;
- acessórios que podem ser acoplados ou técnicas que podem ser hifenadas conforme estratégias previstas pelo fabricante.

Finalmente, não se esqueça de consultar usuários dos equipamentos pré-selecionados para ter uma idéia da confiabilidade do equipamento a longo prazo e da qualidade e custos da assistência técnica.

3.28. Como estabelecer se um laboratório deveria migrar da técnica de espectrofotometria de absorção atômica com chama para ICP-OES?

Os principais aspectos que devem ser considerados são o número de elementos que devem ser determinados, o número de amostras e a faixa de concentração esperada para os analitos. Quanto maior o número de analitos e amostras, tanto mais vantajoso e menor o custo do emprego de técnicas multielementares.

3.29. Como estabelecer se um laboratório deveria migrar da técnica de espectrofotometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite para ICP-OES ou ICP-MS?

Tal como na questão anterior, os principais aspectos que devem ser considerados são o número de elementos que devem ser determinados, o número de amostras e a faixa de concentração esperada para os analitos. Quanto maior o número de analitos e amostras, tanto mais vantajoso o uso de técnicas multielementares. Entretanto, não se pode esquecer que o tubo de grafite pode ser visto como um reator químico capaz de enfrentar amostras complexas sem nenhum tratamento prévio. Assim, o tempo dispendido pela análise monoelementar seria compensado pelo tempo economizado no preparo das amostras. Considerando-se a sensibilidade, GF-AAS é superior ao ICP-OES com arranjo radial e equivalente ao ICP-OES com arranjo axial e ao ICP-MS. Não se pode negligenciar o fato de que executar determinações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ implica em manter uma infra-estrutura laboratorial adequada.

4. Preparo de Amostras

4.1. Como podem ser classificadas as estratégias para preparo de amostras?

A amostra que se deseja analisar normalmente apresenta-se na forma líquida ou sólida, sendo que no primeiro caso frequentemente uma simples filtração é suficiente. No entanto, mesmo nesses casos, quando se deseja a determinação de elementos presentes em baixas concentrações geralmente é necessário o emprego de técnicas de pré-concentração. A evaporação da água por aquecimento é a maneira mais simples para se obter essa pré-concentração, devendo ser tomados cuidados quanto à volatilidade dos analitos. Outras alternativas para a pré-concentração dos elementos são a troca iônica e a extração por solventes.

Por outro lado, se a amostra é sólida, existem alguns procedimentos e equipamentos que permitem a análise direta de sólidos e suspensões (ver Capítulo 5). No entanto, o procedimento normal é a conversão do material sólido em uma forma líquida, visando promover a solubilização de todos os analitos de interesse e a destruição da matriz orgânica.

Dentre as estratégias empregadas para o preparo de amostras sólidas para determinação por ICP podem ser citadas a dissolução direta em água sem mudança química e a dissolução em ácido, ou mistura de ácidos, com mudança química (mudança no estado de oxidação do elemento a ser determinado), que pode ser classificada conforme o esquema abaixo:

- a) Decomposição por via úmida
 - a.1. em sistemas abertos
 - a.2. em sistemas fechados
 - com aquecimento convencional
 - com aquecimento por microondas
- b) Combustão
 - b.1. em sistemas abertos
 - via seca
 - b.2. em sistemas fechados

- frascos de combustão
 - b.3. em sistema dinâmico
- c) Fusão
 - dissolução após fusão da amostra com fundente apropriado (envolvendo mudanças químicas)

O desenvolvimento de uma técnica de preparo de amostras que resulte em completa solubilização, retenção de elementos voláteis, redução das contaminações causadas pelo frasco e pela atmosfera, baixos valores de branco dos reagentes e rapidez é um dos pontos mais críticos de uma análise empregando ICP. Atualmente, não existe uma técnica de preparo de amostra que seja universal. Devem ser observados, prioritariamente, os requerimentos do elemento a ser determinado, da amostra e das condições da solução final (concentração ácida, viscosidade etc.).

4.2. Qual a aplicabilidade da via seca para o preparo de amostras visando determinações por ICP-OES e ICP-MS?

A decomposição por via seca é provavelmente o procedimento mais simples de todos os tipos de decomposição. Envolve o aquecimento da amostra em um forno tipo mufla na presença de ar a 400-800°C causando a destruição da matéria orgânica. Após a decomposição, o resíduo é dissolvido em ácido e transferido para um frasco volumétrico. Esse procedimento é interessante em função da possibilidade de se trabalhar com uma elevada massa de amostra, para posteriormente ser dissolvida em pequeno volume de ácido antes da determinação, o que diminui a diluição e possibilita a determinação de elementos presentes em baixas concentrações. Outras vantagens são a não necessidade de emprego de reagentes e o baixo tempo de atenção exigido do operador. Entretanto, o procedimento pode causar perdas de elementos voláteis, como As, B, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Pb, Sb, Te e Zn. Apesar de haver a possibilidade de adição de compostos que eliminem as perdas desses elementos (e.g., adição de ácido sulfúrico - os cloretos relativamente voláteis, tais como $PbCl_2$, $CdCl_2$ e $NaCl$ são convertidos em sulfatos não voláteis; óxidos ou hidróxidos de metais alcalinos ou alcalino terrosos, carbonatos de alcalinos, nitrato de alcalinos terroso e acetato de magnésio são adicionados para evitar

perdas de ânions que contêm As, P ou B), existem outros inconvenientes que limitam o emprego mais freqüente desse procedimento, tais como morosidade para a queima de alguns materiais, alto consumo de energia, dificuldade na dissolução dos materiais após a queima e possibilidade de contaminação. Por outro lado, é possível o preparo de um elevado número de amostras simultaneamente, sem continua atenção do operador.

4.3. Qual a aplicabilidade da fusão para o preparo de amostras visando determinações por ICP-OES e ICP-MS?

Alguns compostos, tais como silicatos ou óxidos, não são normalmente decompostos pela ação de ácidos. Nessa situação, é necessário o emprego de procedimento alternativo. A fusão envolve a adição de um excesso de reagente (variando de 1:2 a 1:50) à amostra finamente moída, colocada em um cadinho de platina ou grafite (em alguns casos de níquel ou zircônio), seguindo-se aquecimento em forno mufla (300 – 1200°C). Após aquecimento por um período de tempo (de alguns minutos a várias horas), o mineral original ou suas fases refratárias são convertidos em formas sólidas diferentes, que são facilmente dissolvidas em soluções ácidas diluídas ou em água. Os reagentes normalmente empregados incluem carbonato de sódio (800°C, dissolvido com HCl), meta ou tetraborato de Li (aquecimento a 900-1000°C, dissolvido com HF), e pirossulfato de K (aquecimento a 900°C, dissolvido em H₂SO₄). A adição de excesso de reagentes causa um alto risco de contaminação. Além disso, as altas temperaturas empregadas aumentam as possibilidades de perdas por volatilização e os altos teores salinos da solução final podem causar problemas na nebulização das amostras durante as análises. Dependendo do material do cadinho, podem ocorrer interferências espectrais em ICP-OES (e.g. cadinho de Ni – As, Cr, La, Pb e Zr; cadinho de Zr – As, Ba, Ca, Cr, La, Pb e V). Essas desvantagens inviabilizam o emprego da fusão para a determinação de elementos-traço, no entanto para a determinação de elementos maiores e menores e em alguns tipos de matrizes, tais como ligas metálicas, minérios, cerâmicas, silicatos e cimentos, resultados satisfatórios podem ser obtidos, pois os eletrólitos inorgânicos fundidos são solventes poderosos, que, em altas temperaturas, agem como ácidos ou bases de Lewis.

4.4. Quais os ácidos geralmente usados e quais suas propriedades no preparo de amostras por via úmida?

Os ácidos mais comumente empregados para decomposição por via úmida são:

- a) Nítrico (HNO_3), ponto de ebulição - 122 °C - agente oxidante mais utilizado na digestão de amostras orgânicas, libera os elementos na forma de nitratos solúveis e é normalmente comercializado como uma solução pura contendo 65 - 69% v/v (> 69%, HNO_3 "fumegante"). Em concentrações inferiores a 2,0 mol l^{-1} comporta-se como um oxidante fraco. No entanto, quando combinado com ácidos como HCl ou H_2O_2 , ou pelo aumento da pressão e da temperatura, ocorre um significativo aumento do poder oxidante. Bastante empregado na dissolução de metais, ligas e materiais biológicos. Não dissolve Au e Pt, e alguns metais são passivados, sendo no entanto facilmente dissolvidos em HNO_3 diluído ou quando combinado com outros ácidos. É totalmente compatível com as técnicas por ICP;
- b) Clorídrico (HCl), ponto de ebulição, 110 °C, comercializado com alto grau de pureza a 36 - 38% v/v (11,6 a 12,4 mol L^{-1}). Apesar de ser um ácido forte, não possui propriedades oxidantes e reage com a maioria dos cátions metálicos de transição, formando complexos estáveis com Au, Tl e Hg e menos estáveis com Fe, Ga, In e Sn. Os cloretos metálicos são solúveis em água, exceto Hg_2Cl_2 e AgCl . É empregado na dissolução de metais, ligas metálicas, sais de carbonatos, fosfatos, alguns óxidos e alguns sulfatos. Quando em misturas com HNO_3 (3:1 v/v - água régia), é empregado na dissolução de materiais geológicos e amostras ambientais. Não é normalmente empregado para dissolução de matéria orgânica. Em concentrações baixas, é adequado para uso com ICP-OES, mas inadequado para ICP-MS (CI);
- c) Sulfúrico (H_2SO_4), ponto de ebulição 338°C, comercializado como 98% v/v, apresenta o ponto de ebulição mais alto entre os ácidos minerais concentrados mais comuns. Útil para o desprendimento de produtos voláteis, apresenta propriedades desidratantes (reduz-se para SO_2 , S^0 e H_2S) e oxidantes para ligas, metais, óxidos, hidróxidos e sulfatos insolúveis. Frequentemente é empregado juntamente com HNO_3 , elevando o ponto de ebulição da mistura, além de agilizar o processo de oxidação, agindo como oxidante inicial das misturas ácidas. Também é usado para remoção de HF e/ou

solubilização dos fluorcomplexos. Metais em estado de oxidação mais elevado, como Cr^{3+} , Al^{3+} e terras raras, podem formar sulfatos duplos com sulfato de potássio, de difícil solubilização. Por outro lado, os sulfatos de metais apresentam baixa volatilidade, o que impede perdas por volatilização. **Cuidado:** H_2SO_4 não deve ser empregado em frascos de PTFE (ponto de fusão desses frascos = 327°C , se deformando a partir de 260°C). Além disso, causa interferências de transporte em ICP's durante a nebulização devido à alta viscosidade;

- d) Perclórico (HClO_4), ponto de ebulição 203°C , comercializado a 60 - 72% v/v (nunca se deve utilizar em concentrações superiores) – em altas temperaturas é um forte agente oxidante para matéria orgânica. Apresenta baixo poder complexante. Quando utilizado isoladamente, torna-se perigoso devido ao risco de explosão pela formação de percloratos instáveis. **Cuidado:** quando se trabalha com esse tipo de ácido, as amostras são normalmente pré-tratadas com HNO_3 , antes da adição de HClO_4 ;
- e) Fluorídrico – HF, ponto de ebulição 112°C , ácido fraco, não oxidante, comercializado entre 38 – 48% v/v, é empregado para a dissolução de silicatos, pois o F^- é um poderoso ânion complexante. Reage com elementos que formam óxidos refratários difíceis de serem dissolvidos. Necessidade da adição de ácido bórico para mascarar o HF e dissolver os fluoretos precipitados. Há perdas de Si como SiF_6 após aquecimento e requer a complexação do F^- livre com H_3BO_3 . Também não se deve usar vidraria (borossilicatos são atacados pelo HF) e tomar bastante cuidado com o contato com a pele (em caso de queimadura, como primeiro socorro deve-se usar gel de gluconato de cálcio).

Na prática, a maioria dos métodos de decomposição de amostras inorgânicas é executada com o emprego de 2 ou 3 ácidos, pois diferentes propriedades úteis podem ser combinadas (e.g. 1 ácido oxidante + 1 ácido complexante); 2 ácidos podem reagir, formando produtos com maior reatividade do que qualquer um deles separadamente (e.g. formação de NOCl em água régia, mistura bastante empregada para dissolução de ligas metálicas e silicatos, dissolvendo inclusive Au, Pt e Pd. Para um melhor rendimento, é aconselhável o preparo da solução *ca.* 10 min antes do uso). Uma propriedade indesejável

de um determinado ácido pode ser moderada pela presença de outro ácido e a amostra pode ser dissolvida com um ácido que a seguir pode ser separado da mistura com outro ácido ($\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$).

4.5. Quais os aspectos que devem ser considerados quando se determinam elementos na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$?

O maior problema no preparo de uma amostra para análises na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ é o risco de contaminação, devido a diferentes causas, como a pureza do reagente empregado, os frascos empregados para estocagem, digestão ou diluição das amostras ou aos erros relacionados à coleta e manipulação da amostra. Uma técnica de decomposição adequada deverá evitar erros sistemáticos provenientes de contaminação, sendo importante o uso de reagentes de alta pureza (incluindo a água utilizada nas diluições), perdas por volatilização ou digestão incompleta, ser reprodutível, apresentar baixos limites de detecção (baixos valores do branco), ser segura (quanto aos reagentes usados, manuseio e equipamentos) e, sempre que possível, ser simples e rápida, com mínima manipulação da amostra. O uso de uma amostra como "branco" que sofra todos os tratamentos dados a amostra é essencial em todos os procedimentos. A natureza dos frascos empregados durante as análises e para estocagem das soluções também deve ser observada. Recomenda-se que toda vidraria seja previamente deixada em banho ácido (10% v/v HNO_3) por no mínimo 24 horas antes de ser utilizada. Sempre que possível, toda manipulação da amostra até a medida deve ser conduzida em um mesmo frasco (princípio do frasco único).

4.6. Como purificar ácidos concentrados?

Os métodos de decomposição para análises de elementos na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$ requerem o uso de ácidos com valores de branco negligenciáveis. Com o objetivo de se evitar contaminação dos ácidos devido à longa estocagem, recomenda-se o preparo de quantidades de ácido livre de contaminantes imediatamente antes do uso. Isso é possível com o emprego de sistemas de subdestilação, construídos em quartzo ou PTFE. Os ácidos são destilados a temperaturas abaixo do ponto de ebulição, o que evita o arraste de contaminantes. Como exemplo, o total de impurezas encontrado em um ácido grau ACS*

é $\leq 2800 \mu\text{g L}^{-1}$, sendo que em um ácido sub-distilado esse valor é $\leq 39 \mu\text{g L}^{-1}$ e quando 2 vezes sub-distilado pode chegar a $\leq 2,2 \mu\text{g L}^{-1}$. O rendimento típico do HNO_3 em um sub-distilador aplicando-se 200 W é de 51 mL / h, sendo que a 1000 W esse rendimento pode chegar a 420 mL / h, no entanto com menor pureza. Esse procedimento é indicado, pois resulta em soluções com pureza superior aos ácidos ultra-puros, além de permitir o emprego de ácidos comerciais, o que diminui os custos da análise. O consumo de 2 litros de ácido por semana pode resultar em gastos da ordem de US\$ 5,000 / mês, sendo que com o uso de ácido sub-distilado esse gasto pode ser reduzido cerca de 10 vezes (US\$ 566/mês).

*American Chemical Society

4.7. Quais os tipos de frascos empregados em via úmida?

Em sistemas abertos podem ser empregados frascos de vidro borossilicato. Em sistemas fechados, deve-se observar que as máximas temperaturas possíveis durante a digestão estarão limitadas pelo tipo de frasco utilizado, além da resistência química, capacidade para extrusão (termoplasticidade), capacidade para usinagem, densidade e transparência às microondas (no aquecimento por microondas). Frascos construídos em PTFE (politetrafluoretileno – Teflon[®]) podem apresentar problemas de contaminação (efeito de memória causado por gradativo aumento de porosidade). Por outro lado, frascos de PFA -perfluoralcóxi, fluorplástico processável- apresentam limitação com relação à temperatura máxima de trabalho ($< 260^\circ\text{C}$). No entanto, quando são empregados sistemas fechados, são obtidas diversas vantagens na dissolução da amostra, como aceleração da digestão, possibilidade de uso de HF ou água régia sem problemas, dissolução das amostras sem perdas por volatilização e diminuição dos valores do branco, devido às diminuições das contaminações. Esses frascos apresentam-se mais resistentes às altas pressões típicas das digestões por microondas, podendo resistir a até 110 atm, enquanto que os frascos de PTFE originais resistiam a no máximo 7 atm. O uso de uma camisa construída em tereftalato, também transparente às microondas, apresenta-se como um componente importante para evitar a deformidade dos frascos de digestão. Frascos de

quartzo são utilizados quando altas temperatura são necessárias, sendo também, dependendo da espessura do frasco, bastante resistentes às altas pressões.

4.8. Quais as alternativas para aquecimento empregadas em via úmida?

Dentre os procedimentos a altas temperaturas empregados em via úmida destacam-se o aquecimento por convecção (blocos digestores, chama ou fornos convencionais) e por microondas, normalmente empregando ácidos minerais oxidantes e peróxido de hidrogênio. Métodos em via úmida a baixas temperaturas também são empregados, como método de Fenton (formação de radical a partir da reação entre Fe^{2-} e H_2O_2), métodos enzimáticos, decomposição com surfactantes e irradiação por ultravioleta.

4.9. Quais são as características do aquecimento assistido por microondas?

As microondas são ondas eletromagnéticas que cobrem uma faixa de frequência do espectro eletromagnético que varia de 300 a 300.000 MHz. Quando um material não transparente às microondas absorve este tipo de radiação, sofre um aumento considerável na sua temperatura, devido, principalmente, à interação da radiação eletromagnética com os íons dissolvidos e com o solvente, provocando *migração iônica e rotação de dipolos*. A ocorrência desses dois processos, causados pela interação das microondas com a solução ácida aquosa (ou mistura de ácidos) usado para a digestão da amostra, resulta em um movimento molecular no material, que também contribui para o aquecimento do mesmo.

4.10. Como fornos de microondas podem ser classificados e quais os fabricantes/representantes?

Os fornos de microondas são constituídos basicamente de um gerador de microondas, um guia de ondas, uma cavidade ressonante, uma fonte, um sensor e um controlador. Atualmente existem no mercado sistemas fechados, os chamados sistemas de digestão tipo cavidade, e o sistema com microondas focalizadas, que trabalha com frascos abertos em pressões próximas à ambiente. Os principais fabricantes são:

- Anton Paar, representado no Brasil pela Anton Paar do Brasil e pela Perkin Elmer;

- CEM Corporation, representada no Brasil pela Superlab, atualmente o único fabricante dos sistemas focalizados, além de também fabricar modelo tipo cavidade;
- Milestone, representado no Brasil pela Anacom;
- Único fabricante nacional: Provecto (Campinas, SP).

A escolha do melhor forno de microondas deve considerar os frascos de digestão oferecidos (desenho, capacidade, durabilidade e custo), os sensores de temperatura e de pressão (custo, durabilidade e tempo de resposta), os programas para controle e aquisição de dados, a opção para secagem dos digeridos e os dispositivos de segurança.

4.11. Quais as aplicações típicas de um forno de microondas com cavidade?

Os fornos de microondas com cavidade, por operarem com recipientes fechados apresentam como potencialidades:

- maior eficiência na decomposição sob altas temperaturas;
- possibilidade de utilização de somente ácido nítrico para a decomposição da amostra;
- reduzido risco de perdas de analitos por volatilização;
- risco reduzido de contaminações causadas pelo ambiente de trabalho;
- menor consumo de reagentes de alta pureza.

Porém, devem ser observadas as seguintes limitações:

- as massas de amostras devem ser reduzidas (< 1 g para materiais inorgânicos e < 0,5 g para materiais orgânicos), devido à possibilidade de aumento da pressão interna gerada pelos produtos gasosos nas reações de decomposição (principalmente amostras cujos produtos gasosos são CO_x e NO_x);
- atenção deve ser dada quanto à homogeneidade das amostras, para evitar diferenças entre os frascos durante a decomposição;
- a decomposição de ligas metálicas e metais pode gerar H_2 , o que aumenta o risco de explosão;
- necessidade de resfriamento e despressurização dos frascos para adição de reagentes durante o ciclo de aquecimento.

4.12. Quais as aplicações típicas de um forno de microondas com radiação focalizada?

O emprego de microondas com radiação focalizada é interessante do ponto de vista de segurança, pois opera à pressão ambiente, permite a adição seqüencial de reagentes, podem ser usados frascos de PTFE, vidro ou quartzo, possibilidade de uso de H_2SO_4 e possibilidade de empregar de massas de até 10 g de amostra. Porém, podem ocorrer perdas por volatilização de alguns elementos. Seu uso é vantajoso quando se necessita trabalhar com massas elevadas de amostras contendo altos teores de orgânicos (e.g. óleo). Também pode ser usado em procedimento de extração.

4.13. Como diferir fornos de microondas de uso doméstico e de uso laboratorial?

A principal característica são os aspectos relacionados à segurança. Se uma possível explosão ocorrer, a porta do equipamento para uso em laboratório é fabricada de maneira a amortecer essa explosão e resistir ao impacto. Os frascos de decomposição empregados em laboratório apresentam dispositivos que permitem um "alívio" da pressão resultante da decomposição da amostra quando essa é excedida além de um certo limite tolerável. Os equipamentos também possuem sensores de gás que alertam sobre a ocorrência de vazamentos. Outro aspecto a ser considerado é que a potência fornecida é controlada por um "ciclo" do magnetron. Por exemplo, um tempo de 5 s com uma base de tempo de 10 s resulta em um ciclo líquido de 0,5. A base de tempo do magnetron em sistema de microondas utilizados para o preparo de amostras é 1 s. Então, para obter a metade da potência de 600 W o magnetron deve estar ligado durante 0,5 s e desligado durante 0,5 s. Os fornos de microondas caseiros apresentam uma base de tempo de 10 s, que é longo para aplicações analíticas, pois como se utilizam massas reduzidas de amostra, as perdas de calor podem ser significativas durante o tempo que o magnetron permanece desligado (5 s para um ciclo líquido de 0,5).

4.14. A radiação ultravioleta pode ser empregada para o preparo de amostras?

Sim, mas somente para soluções aquosas com baixas concentrações de compostos orgânicos. O tempo para digestão também é relativamente longo, podendo chegar até a

várias horas. Apresenta como vantagem o emprego de pequenas quantidade de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, o que resulta em pequenos níveis de branco. Uma alternativa recente é o emprego de microondas como fonte de energia para aquecimento simultâneo da mistura de reação e para a geração de radiação UV, pelo aquecimento de uma lâmpada com antena absorvedora. Assim, o aquecimento com microondas acelera o processo de rompimento de ligações orgânicas promovido pela radiação UV. Devido à sua alta frequência (3×10^{10} MHz) e, conseqüentemente, alta energia, as ligações da moléculas orgânicas são quebradas pelos radicais OH formados.

4.15. Em que consistem os procedimentos de extração? Qual procedimento poderia ser apontado?

Dentre os princípios básicos de uma decomposição, o emprego de uma mínima quantidade de reagente deve ser sempre observada, assim como, quando aceitável, a decomposição pode ser incompleta. Neste caso se inclui a extração ácida, que consiste na extração de ions metálicos da matriz a partir de uma solução ácida diluída (normalmente $1,0 \text{ mol L}^{-1}$) a temperaturas relativamente baixas ($40\text{-}50^\circ\text{C}$). A decomposição da matéria orgânica não é completa, porém essa extração apresenta alta correlação na determinação de alguns elementos (B, Ca, Cu, K, Mg, Mn, Na, P, Zn e NO_3^-) quando comparado com outros métodos nos quais a decomposição da matéria orgânica é total, como a decomposição por via seca ou úmida (exceções são o Al, Fe e S).

O ácido utilizado para extração não deve apresentar interferências no método analítico, sendo recomendado o emprego de HNO_3 . A extração apresenta uma série de vantagens, como menor poluição do ambiente do laboratório com gases e vapores tóxicos ou corrosivos, não necessidade de aparelhagem específica, simplicidade, rapidez e facilidade de adaptação em análises de rotina e de baixo custo. Além da extração ácida, também podem ser citadas a extração utilizando banhos ultra-sônicos. Também são utilizados agentes quelantes, como DTPA para extração de micronutrientes em amostras de solo ou extração por troca-iônica dos macro constituintes do solo para análises com fins de fertilidade (ver também 7.3). Quando reagentes orgânicos são utilizados, deve-se observar possíveis problemas devido às diferenças de viscosidade, que podem causar

problemas na nebulização das soluções, sendo recomendável o emprego de padrão interno (ver também 3.1).

5. Análise Direta de Sólidos e Suspensões

5.1. Quais as vantagens e desvantagens da análise direta de sólidos?

A análise direta de sólidos pode ser enfocada considerando duas abordagens distintas:

1. materiais sólidos compactos que serão analisados sem alteração da forma física: nesse caso, materiais condutores ou não condutores podem ser analisados acoplando um sistema de ablação por laser a um espectrômetro com plasma. As maiores limitações para a disseminação do uso desse acoplamento são o custo do sistema de ablação e as dificuldades para calibração;
2. materiais sólidos disponíveis como pós ou que podem ser pulverizados: nesse caso as maiores dificuldades residem na moagem da amostra até um tamanho de partícula adequado, que por sua vez dependerá do sistema empregado para introdução da amostra, do transporte do material pulverizado para o plasma e, novamente, da calibração do equipamento.

De uma forma geral as principais vantagens da análise direta de sólidos são:

- menor consumo de tempo para preparo da amostra;
- menor consumo de reagentes químicos;
- menor possibilidade de contaminação principalmente quando não se requer uma longa etapa de moagem;
- menor periculosidade pois não envolve operações em altas pressões e temperaturas;
- possibilidade de avaliação de homogeneidade da amostra considerando-se a pequena massa de amostra que é introduzida;

E as principais desvantagens da análise direta de sólidos são:

- dificuldade de representatividade na amostragem;
- dificuldade de introdução da amostra que impossibilita o uso de sistemas convencionais de introdução de amostras, tais como os nebulizadores concêntricos;
- dificuldade de calibração: o uso de soluções analíticas para calibração não é geralmente aplicável devido a diferenças nas eficiências de transporte e atomização-excitação; por outro lado a disponibilidade de materiais de referência certificados que tenham

composição similar às amostras ainda é limitado e, quando disponíveis, o certificado de análise frequentemente não é válido para massas de amostras inferiores a 250 mg;

- efeito mais pronunciado de partículas com diferentes tamanhos: ao contrário de soluções que são por definição sistemas homogêneos, amostras sólidas podem conter partículas de diferentes tamanhos que afetarão criticamente os processos de transporte e de excitação-nebulização. Esses processos também serão afetados pela distribuição de um elemento químico em diferentes compostos com distintos comportamentos termoquímicos.

5.2. Em quais situações a análise direta de sólidos seria recomendada?

A amostra direta de sólidos é indicada nas seguintes situações:

- materiais de difícil decomposição (e.g. óxidos de zircônio e nióbio);
- amostras com reduzida massa disponível;
- materiais nos quais se pretende avaliar a distribuição de determinados constituintes (e.g. mapeamento da distribuição de Cd, Pb e Hg em penas de pássaros);
- análise de superfícies visando determinação de dopantes e contaminantes (e.g. semicondutores).

5.3. Quais estratégias poderiam ser empregadas para a análise direta de sólidos?

Dependendo das características das amostras e da instrumentação disponível a análise direta de amostras sólidas pode ser implementada usando diferentes estratégias.

Amostras sólidas condutoras de eletricidade podem ser desgastadas aplicando-se pulsos de tensão ou corrente elétrica elevados e o material particulado volatilizado pode ser transportado em direção ao plasma. Além disso, amostras sólidas condutoras ou isolantes também podem ser desgastadas aplicando-se pulsos de laser. Essa segunda opção é mais atual e tem aplicação mais geral.

Amostras sólidas pulverizadas podem ser transportadas por um fluxo de gás em direção ao plasma (direct powder injection) ou podem ser introduzidas diretamente no plasma usando um recipiente refratário de amostra que é movido mecanicamente através do tubo central da tocha de quartzo.

Todas essas estratégias apresentam dificuldades para calibração.

5.4. Quais as vantagens e desvantagens da análise de suspensões?

A análise de suspensões pode ser vista como uma alternativa intermediária entre a análise convencional de soluções e a análise menos usual de sólidos. A análise de suspensões compartilha com a análise direta de sólidos a vantagem de requerer uma menor manipulação da amostra, o que diminui a probabilidade de ocorrência de contaminação e perdas. Por outro lado, dependendo do comportamento termoquímico dos constituintes da amostra e controlando-se adequadamente a distribuição do tamanho de partículas na suspensão a calibração pode ser mais simples que àquela adotada para análise direta de sólidos. Para suspensões com tamanhos de partículas inferior a 5 μm , mesmo a calibração com soluções de referência preparadas em meio de ácido diluído pode ser adequada. Além disso, suspensões contendo até 1% m/v de sólidos suspensos podem ser introduzidas usando nebulizadores tipo Babington ou com ranhura em V (i.e. V-groove), que são dispositivos disponíveis comercialmente e de custo compatível com nebulizadores concêntricos convencionais.

Como desvantagens da análise de suspensões, podem-se citar a necessidade de moagem rigorosa para atingir tamanhos de partícula adequados para introdução por nebulização e a necessidade de agentes tensoativos para evitar a aglomeração de partículas hidrofóbicas. Além disso, geralmente é necessária a agitação da suspensão previamente à aspiração para evitar problemas de representatividade causados por decantação das partículas mais pesadas.

Deve-se ressaltar que suspensões podem ser introduzidas sem danos à interface do sistema mesmo em espectrômetros de emissão ótica com tocha em posição axial e espectrômetros de massa acoplados a plasma induzidos. Contudo, a tocha em posição axial favorece uma maior deposição de cristais que poderão acelerar a velocidade de cristalização do tubo externo da tocha de quartzo e conseqüente redução da vida útil. A deposição de sólidos na interface também poderá afetar a repetibilidade e a sensibilidade das medidas. Esses problemas podem ser atenuados adotando-se uma maior vazão para o gás externo e aspirando-se solução ácida diluída entre as amostras.

5.5. Como preparar suspensões a partir de amostras inorgânicas?

O aspecto mais crítico está na moagem do material visando atingir uma distribuição de tamanho de partículas adequada, i.e. o diâmetro de partículas de um material refratário deve ser menor que 5 μm para a introdução eficiente e condições de excitação-atomização compatíveis com o tempo de residência da partícula no plasma. A presença de partículas menores que 5 μm também é necessária para viabilizar a calibração com soluções de referência preparadas em meio aquoso. Além disso, a exatidão será melhorada se o tamanho de partículas apresentar uma distribuição unimodal, pois distribuição bimodal dificulta o transporte e a calibração.

Assim, o procedimento de moagem ideal é aquele que gera partículas nessa faixa de tamanho sem requerer uma moagem longa (> 60 min). Ressalta-se que a decomposição de amostras por via úmida usando reações com ácidos oxidantes em elevadas temperaturas também requer pulverização da amostra, porém o tamanho de partícula não precisa ser tão diminuto e também não se requer um controle tão rígido da distribuição de partículas.

Tendo-se o material pulverizado, suspende-se uma massa representativa da amostra de tal forma a obter uma suspensão contendo até 1% m/v de sólidos dispersos. Maior concentração de sólidos dispersos dificultará a introdução da amostra e a calibração. A repetibilidade e a exatidão também poderão ser afetadas pela gradativa e contínua deposição de sólidos na interface. Esse efeito é mais crítico em ICP-MS que requer a transferência de íons gerados no plasma para o espectrômetro de massa; enquanto que em ICP-OES apenas se requer a transmissão do feixe de radiação emitido pelos átomos e íons excitados.

Freqüentemente requerem-se agentes surfactantes para a estabilização das suspensões evitando uma rápida aglomeração de partículas e conseqüente deposição. Os agentes surfactantes são escolhidos dependendo das propriedades das partículas da amostras: amônia é utilizada para argilas e Triton X-100 pode ser utilizado para carvão, solos, sedimentos, tecidos botânicos etc.

5.6. Quais são as estratégias usuais para a moagem de amostras inorgânicas?

A moagem de amostras inorgânicas pode ser efetuada em diferentes tipos de equipamentos:

1. Moinho de bolas: procedimento pode ser moroso e pode contaminar amostras com elevada dureza. As bolas do moinho podem ter distintas composições, e.g. polietileno, carbeto de tungstênio etc., dependendo da dureza requerida;
2. Moinho vibratório: tal como o moinho de bolas, o procedimento também é lento e pode gerar contaminação;
3. Moinho criogênico: executada em banho de nitrogênio líquido sob temperatura que torna quebradiço a maioria dos materiais (- 196°C). O recipiente de amostra é de policarbonato e a barra metálica para choques mecânicos com a amostra sólida é de aço inoxidável;
4. Moagem manual com almofariz e pistilo: os maiores obstáculos são a lentidão e o difícil controle sobre o tamanho de partículas.

Existem poucos dados sistemáticos sobre a distribuição de tamanho de partículas gerada por diferentes moinhos com diferentes materiais.

Todos os moinhos são limitados pelo número de amostras que pode ser tratado simultaneamente, que varia de 1 a 4 amostras.

5.7. Como preparar suspensões a partir de amostras com elevados conteúdo orgânico e teor de água?

Amostras com elevado teor de água devem ser secas a 105°C. Amostras com elevado teor de compostos orgânicos podem ser decompostas a 550°C previamente à moagem, atentando-se para eventuais perdas de elementos voláteis. Após remoção da água e dos compostos orgânicos, o material remanescente pode ser pulverizado usando um moinho de bolas ou um moinho de facas. Amostras desidratadas e com elevado conteúdo de fibras, que dificulta a moagem, podem ser pulverizadas por moagem criogênica. Se não se dispõe de um equipamento adequado para moagem criogênica, pode-se com as devidas precauções de segurança congelar o material em um almofariz com nitrogênio líquido (CUIDADO!!) e triturá-lo com um pistilo.

5.8. Como determinar a distribuição do tamanho de partículas?

Entre outras técnicas freqüentemente empregadas, a determinação da distribuição de tamanho de partículas pode ser feita por difração de laser ou com base no efeito Coulter. A difração de laser permite a execução de medidas mais rápidas para suspensões contendo uma ampla faixa de tamanho de partículas, e.g. de 3 a 1000 μm . Por outro lado, equipamentos com base no efeito Coulter são mais úteis para medidas de tamanho de partículas em uma faixa estreita, como por exemplo de 20 a 50 μm , porém a resolução é melhor.

5.9. Como introduzir suspensões em ICP-OES e ICP-MS?

Suspensões são introduzidas em ICP's usando nebulizadores tipo Babington ou com ranhura em V. Esses nebulizadores são projetados para evitar a passagem da suspensão por orifícios que podem ser bloqueados e são facilmente adaptados no sistema de nebulização substituindo nebulizadores concêntricos convencionais.

Também é preciso considerar o tipo de câmara de nebulização empregado, preferindo-se o uso de câmaras de nebulização com menores obstáculos físicos para o transporte de partículas suspensas em um aerossol, tal como a câmara de nebulização de duplo passo.

As suspensões devem ser agitadas previamente à aspiração para o nebulizador por atuação da bomba peristáltica. A homogeneização pode ser feita por agitação com barra magnética, agitação com ondas ultra-sônicas ou efeito vórtex.

5.10. Como calibrar o equipamento ao trabalhar com suspensões?

A calibração é tanto mais difícil quanto maiores os tamanhos de partícula e mais refratários os constituintes. As dificuldades de calibração são causadas pelos efeitos das partículas sólidas sobre os processos de nebulização e atomização-excitação. Assim, suspensões de materiais refratários contendo elevado teor de partículas maiores que 5 μm dificultam acentuadamente a calibração e exigem o uso de suspensões de materiais certificados com composição química e distribuição de tamanho de partículas similares. Além disso, compostos contendo diferentes fases com distintos comportamentos termoquímicos afetarão o processo de atomização-excitação no plasma com tempos de

residência da ordem de 5 ms. Materiais certificados com similares composição química e estrutura física dificilmente estarão disponíveis. Supondo-se que se disponha de materiais certificados com diferentes teores de cada constituinte, podem-se obter curvas analíticas para cada analito. Essa é uma situação que não representa os desafios típicos vividos por profissionais em laboratórios de análise química. Como exemplo de material que contém elevados teores de partículas de óxidos com diferentes volatilidades e tamanhos podem ser citadas as argilas. Nesse caso, as diferentes fases de um mesmo constituinte inviabiliza até mesmo a calibração a partir de materiais certificados contendo diferentes teores de cada constituinte.

A calibração da análise de suspensões de materiais com partículas menores que 5 μm pode ser feita com soluções de referência preparadas em meio aquoso. Por um lado, isso implica em calibração tão simples quanto àquela usualmente empregada no trabalho com soluções. Por outro lado, pode ser difícil e moroso pulverizar a amostra até esse tamanho de partícula.

A aplicação do método das adições de analito também não é usual pois frequentemente a fração adicionada tem um comportamento diferente daquela fração originalmente presente na amostra e o sinal analítico gerado para cada uma dessas frações pode não estar facilmente correlacionado com as concentrações do analito. Esse efeito ocorre tanto para a adição de material sólido com concentrações conhecidas à suspensão quanto para a adição de soluções estoque de cada analito à suspensão.

6. Estudo de Caso: Fluidos e Tecidos Biológicos

6.1. Qual a composição típica de fluidos e tecidos biológicos?

A composição dos fluidos e tecidos biológicos é variável. Alguns fluidos biológicos, tais como sangue, soro sanguíneo, saliva e fluido cérebro-espinal, podem apresentar na sua composição uma elevada concentração de materiais orgânicos; enquanto que em outros, *e.g.* suor e lágrima, a concentração de materiais inorgânicos pode prevalecer. Da mesma forma, alguns tecidos biológicos são formados quase que exclusivamente por materiais orgânicos, *e.g.* fígado, músculos, cérebro, ou quase que exclusivamente por materiais inorgânicos, *e.g.* ossos, dentes, unha. Frequentemente o interesse é a determinação de constituintes presentes em baixas concentrações e deve-se atentar para interferências causadas pelos constituintes majoritários, geralmente, Na, K, Ca e Mg.

6.2. É possível a análise direta de fluidos biológicos por ICP-OES ou ICP-MS?

A análise direta de fluidos biológicos por ICP-OES ou ICP-MS é possível com ou sem diluição. Em geral, as amostras são diluídas de 1 a 10 vezes com água de alta pureza ou com uma solução diluída de ácido nítrico + Triton X-100. O fator de diluição deve ser escolhido respeitando-se a seguinte condição de compromisso: não deve ser baixo a ponto de não promover a diluição necessária para evitar interferências físicas e espectrais e ao mesmo tempo não deve ser elevado para que a concentração dos elementos de interesse na solução diluída resultante não se torne inferior ao limite de quantificação estabelecido. É importante considerar que dependendo do tipo de condição de excitação-manutenção do plasma em ICP-OES ou ICP-MS, o plasma pode ser extinto com a introdução de soluções ou suspensões com alto teor de material orgânico. Em geral esse comportamento é verificado em ICP-OES's com fonte de radio-frequência de 27 MHz. Um outro problema que pode ser verificado quando altas concentrações de materiais orgânicos são introduzidos no ICP-MS é a formação de resíduos carbonáceos no cone de amostragem, exigindo periódica limpeza do mesmo.

6.3. É possível a análise direta de tecidos biológicos por ICP-OES ou ICP-MS?

A análise direta de tecidos biológicos por ICP-OES ou ICP-MS é possível utilizando-se um sistema de amostragem que permita a introdução direta da amostra na forma de suspensões. As amostras dos tecidos podem ser previamente secas e moídas, e posteriormente prepara-se uma suspensão desse material. É importante considerar que a eficiência do amostrador não deve ser comprometida pelas partículas sólidas presentes na suspensão, uma vez que, em geral a calibração do equipamento é feita com soluções aquosas. Para que a exatidão não seja comprometida é preciso que a suspensão contenha partículas com diâmetros inferiores a 10 μm . Esse limite é menos rígido que aquele observado para amostras refratárias. As amostras de tecidos biológicos podem ser pulverizadas por moagem criogênica. Em geral, os nebulizadores com ranhura em V ou Babington são os mais adequados. Os sistemas de introdução de amostra utilizando vaporizadores eletrotérmicos são adequados para suspensões com tamanhos de partículas maiores.

6.4. Quais são os elementos tipicamente determinados em fluidos e tecidos biológicos?

A determinação de elementos inorgânicos em fluidos e tecidos biológicos é importante devido ao caráter essencial, toxicológico e terapêutico que vários dos elementos exercem sobre os organismos vivos. Em geral Ca, Co, Cr, Cu, Fe, I, Mg, Mn, Mo, Se, Si, V e Zn devem ser determinados considerando o papel como elementos essenciais; Au, Bi, Ga, Li e Pt pelo uso terapêutico e Ag, Al, As, Be, Cd, Hg, Ni, Pb, Sb, Te e Tl pelo aspecto toxicológico.

Dos elementos essenciais, Co, Cr, Cu, I, Mn, Mo, Se, Si, V e Zn encontram-se em níveis de traços nos fluidos e tecidos biológicos, ou seja, menos de 7 g em um indivíduo de 70 Kg.

6.5. A sensibilidade da técnica de ICP-OES é adequada para a análise de fluidos e tecidos biológicos?

Em geral a sensibilidade da técnica de ICP-OES não é adequada para a determinação de vários dos elementos de interesse encontrados nos fluidos e tecidos biológicos, sobretudo aqueles em níveis de traços. Em geral, quando a sensibilidade não é adequada, procedimentos de pré-concentração podem ser utilizados. A introdução de suspensões usando vaporizadores eletrotérmicos é adequada nesses casos porque permite um ganho considerável de sensibilidade. Outra alternativa é o uso de um ICP-OES com tocha em posição axial, porém deve-se estar atento à ocorrência de interferências matriciais. Por outro lado, a operação do plasma em condições robustas pode causar perda de sensibilidade.

6.6. A sensibilidade da técnica de ICP-MS é adequada para a análise de fluidos e tecidos biológicos?

A técnica de ICP-MS é reconhecidamente uma técnica com excelente sensibilidade, possibilitando a determinação de elementos nas amostras biológicas em níveis de concentração que pode alcançar até partes por trilhão (ng/L). Por isso, praticamente todos os elementos de interesse para análises clínicas podem ser determinados por ICP-MS. É importante ressaltar que alguns elementos podem ser afetados por interferências isobáricas e, nessas situações, o limite de detecção e a sensibilidade ficam comprometidos. Interferências isobáricas afetam por exemplo a determinação do íon monoisotópico $^{75}\text{As}^-$ em urina (interferente: $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^-$) e a determinação de $^{52}\text{Cr}^-$ em sangue (interferente: $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^-$).

6.7. Quais procedimentos de preparo poderiam ser adotados para fluidos biológicos?

As soluções analíticas das amostras de fluidos biológicos podem ser preparadas a partir de diluição, desproteinização, extração ácida e decomposição total com ácidos. Esses procedimentos podem ser utilizados tanto para ICP-OES como para ICP-MS (ver também Cap. 4).

6.8. Quais procedimentos de preparo poderiam ser adotados para tecidos biológicos?

Em geral as amostras de tecidos biológicos são analisadas a partir da decomposição total ou parcial com ácidos ou a partir de suspensões. Tecidos biológicos também podem ser dissolvidos com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) mesmo à temperatura ambiente. Essa dissolução pode ser acelerada promovendo-se aquecimento a 60°C e a solução resultante é estável por até 4 dias. A instabilidade é causada pela hidrólise de cátions em pH alcalino. Esses procedimentos podem ser utilizados tanto para ICP-OES como para ICP-MS (ver também Cap. 4).

6.9. Existem materiais de referência certificados disponíveis para fluidos e tecidos biológicos?

Existem diversos fornecedores de materiais de referência certificados para fluidos e tecidos biológicos:

SERO AS: [http:// www.sero.no](http://www.sero.no)

NIST Standard Reference Materials: <http://ois.nist.gov/srmcatalog> ; E-mail: srminfo@nist.gov

BCR – Community Bureau of Reference

IAEA International Agency of Energy Atomic

7. Estudo de Caso: Materiais Agronômicos

7.1. Quais os tipos mais usuais de amostras de materiais agronômicos?

Normalmente uma grande variabilidade de amostras orgânicas, como plantas, frutos e solos, além dos adubos e fertilizantes são considerados como materiais agronômicos. O desenvolvimento de técnicas de preservação também vêm promovendo a necessidade de um aumento do controle das amostras de silagem, envolvendo técnicas de fermentação, desaeração etc. Os subprodutos de origem animal, como leite e tecidos animais também devem ser considerados.

7.2. Quais são os elementos geralmente determinados em amostras de materiais agronômicos?

Nas amostras de tecido vegetal, dentre as análises referentes à qualidade nutricional, como proteína, fibra, digestibilidade e gordura, normalmente são determinados os macro constituintes, como N, Ca, Mg, P, S e K e os micro constituintes, como Cu, Fe, Mn, Zn e Co. Outros metais que podem vir a ser tóxicos, como Cd e Pb também são freqüentemente solicitados.

7.3. Como amostras de solos são preparadas? Quais as implicações para a introdução em ICP-OES e ICP-MS?

Para fins de fertilidade, normalmente são feitas extrações com soluções salinas (e.g. $1,0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$), quelatos orgânicos (e.g. DTPA, dietilenotriamonietaacético), ácidos diluídos (e.g. solução de Mehlich 1 – $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} + 0,0125 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$), água (e.g. extração de B com água quente) ou resinas trocadoras de íons (e.g. Amberlite[®]). Também se usa uma solução extratora denominada de Mehlich 3 composta por HNO_3 ($0,025$ a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) + $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ NH}_4\text{F}$ + EDTA para a determinação de Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, P e Zn.

Em todos os métodos, o propósito final é uma simulação do que ocorre no solo na tentativa de serem determinados os elementos realmente disponíveis às plantas, que estariam presentes na dupla camada externa do solo. Para a obtenção de resultados que

possam ser comparados busca-se a padronização dos procedimentos a partir de protocolos específicos. No Brasil existem diversos programas colaborativos que se dedicam ao estabelecimento e avaliação desses protocolos, sendo que no estado de São Paulo o Instituto Agrônomo de Campinas coordena programa que reúne cerca de 150 laboratórios nacionais. Outros programa importantes são os coordenados pela Embrapa Solos (Rio de Janeiro) e ROLAS (Rede Oficial de Laboratórios de Análise de Solo, que envolve Rio Grande do Sul e Santa Catarina).

Por outro lado, para a obtenção de teores totais de analitos em amostras de solo, necessário quando se deseja conhecer as características minerais, digestões empregando HF são necessárias, para a quebra dos compostos silicatados. Nesse caso, como já comentado (ver questões 2.8 e 4.4), ocorrem perdas do Si como SiF_6 e o uso de HF durante o preparo deve ser precedido dos cuidados no manuseio desse ácido. Durante as determinações, deve-se atentar para a não existência de resíduos de HF, o que exigiria o uso de tocha especial com tubo central de alumina, havendo a necessidade de complexação do F^- livre com H_3BO_3 . Alternativa para determinações totais dos elementos em solos é a determinação em suspensões, devendo ser observados os problemas relacionados à calibração e às diferenças de fases devido às diferentes ligações existentes na amostra (ver também questão 5.10).

Independente da técnica de extração, a técnica de detecção utilizada depende das condições do laboratório, não havendo restrições, desde que esteja sendo empregada de maneira correta. Quando as determinações são feitas em ICP, deve-se sempre observar os limites de detecção e quantificação, os possíveis problemas de nebulização devido às diferenças de viscosidade e tensão superficial entre as amostras e as soluções analíticas, além de possíveis interferências espectrais e de ionização (ver também questão 3.2), recomendando-se o uso de padrão interno.

7.4. Como amostras de folhas de plantas são preparadas? Quais as implicações para a introdução em ICP-OES e ICP-MS?

Ao contrário das amostras de solo, normalmente são determinados os teores totais dos elementos nas amostras de plantas, sendo os procedimentos por via úmida os mais

utilizados para decomposição de material vegetal. As amostras são solubilizadas com ácidos oxidantes concentrados ou mistura desses com peróxido de hidrogênio. Os ácidos ou misturas mais utilizados são: HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HClO_4 , $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$, $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$. A maioria das amostras é totalmente oxidada, deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e apropriadas para análise. A utilização individual do ácido ou da mistura depende da natureza da amostra e do elemento a ser determinado, sendo a mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ a mais recomendada para determinações empregando ICP's. Esse método é recomendado para determinação dentre outros, dos elementos Al, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, V e Zn. Pode também ser usado para a determinação de P e S, entre os não metais. Alguns elementos podem ser perdidos completa ou parcialmente por volatilização, aqui podendo ser incluídos os halogênios, além de As, B, Hg, Se e Sb, se forem empregados sistemas abertos de decomposição (bloco digestor ou sistema com radiação microondas focalizada), sendo nesses casos recomendado o uso de fornos de microondas com cavidade. Após secagem e moagem da amostra são realizadas as digestões, resultando em soluções ácidas diluídas. Deve-se atentar para as concentrações finais dessas soluções, para se evitar interferências físicas e químicas nas determinações.

ÍNDICE REMISSIVO (organizado considerando a numeração das questões, sendo que o primeiro número indica o capítulo e o segundo número indica a questão)

Ácidos – propriedades 3.1; 4.4

Ácidos – purificação 4.6

Adição de analito 3.18

Amostras – introdução 2.3; 2.4; 3.7; 3.8; 3.9

Amostras – preparo 4 (ver preparo de amostras)

Argônio 1.4; 1.5; 3.3

Argônio – plasma 3.3; 3.11; 3.12

Calibração 3.2; 3.18; 3.19; 3.20; 3.21

Condições de robustez 3.27

Detecção multielementar 1.9; 1.11

Detectores 2.15; 2.16; 3.24

Detectores – vida útil 3.22

Elementos traço 4.5

Especiação 1.10

Exatidão 3.20

Faixa de concentração 3.2

Fluidos biológicos – análise direta 6.2

Fluidos biológicos – composição 6.1

Fluidos biológicos – elementos determinados 6.4

ICP's – concentração ácida 3.1

ICP's – concentração de analitos 3.2

ICP's - parâmetros para aquisição de 3.28; 3.29

ICP's – potência 3.3

ICP-MS – calibração 3.17

ICP-MS – componentes 2.2

ICP-MS – detectores 2.16

ICP-MS – determinação 1.11
ICP-MS – fundamentos 1.6
ICP-MS – histórico 1.7; 1.9
ICP-MS – instrumentação 2.2
ICP-MS – interferências 3.6
ICP-MS – resolução 2.14
ICP-MS - seletividade 3.24
ICP-MS - sensibilidade 3.24; 6.6
ICP-OES - componentes 2.1
ICP-OES – calibração 3.16
ICP-OES – detectores 2.15
ICP-OES – determinação 1.11
ICP-OES - fundamentos 1.1
ICP-OES - histórico 1.2; 1.9
ICP-OES – instrumentação 2.1
ICP-OES – interferências 3.5; 3.6
ICP-OES - seletividade 3.23
ICP-OES - sensibilidade 3.23, 6.5
ICP-OES – seqüencial 2.12
ICP-OES – simultâneo 2.12
Íons – formação 1.8
Íons – separação 2.13
Materiais agronômicos – aspectos gerais 7.1; 7.2
Materiais de referência certificados 6.9
Microondas – aspectos gerais 4.9
Microondas – cavidade 4.11
Microondas – classificação 4.10
Microondas – radiação focalizada 4.12
Microondas – segurança 4.13
Moagem de amostras 5.6

Nebulizador concêntrico 3.7; 3.8

Padrão interno 3.19

Plasma – formação 1.5; 3.4; 3.11; 3.12

Plasma – seqüencial 2.12

Plasma – simultâneo 2.12

Plasmas induzidos 1.3

Preparo de amostras – aspectos gerais 4.1

Preparo de amostras – extração 4.15

Preparo de amostras – fluidos biológicos 6.7

Preparo de amostras – frascos 4.7

Preparo de amostras – fusão 4.3

Preparo de amostras – moagem 5.6

Preparo de amostras – plantas 7.4

Preparo de amostras – sólidas 4.1

Preparo de amostras – solos 7.3

Preparo de amostras – suspensões 5.5; 5.7

Preparo de amostras – tecidos biológicos 6.8

Preparo de amostras – via seca 4.2

Preparo de amostras – via úmida 4.1; 4.7; 4.8; 7.4

Radiação ultravioleta 4.14

Rádio-freqüência 3.4

Resolução 2.11; 3.14; 3.25; 3.26

Robustez 3.25

Sensibilidade 1.11; 1.12; 3.25; 3.26

Separação – massas 2.13; 2.14

Sinal de fundo 3.14; 3.15

Sistema ótico – 3.13

Sólidos – análise direta – aspectos gerais 5.1

Sólidos – análise direta – recomendações 5.2; 5.3

Sólidos – introdução 2.6



13516-1

Solvente orgânicos – introdução 3.9
Suspensões – análise direta 5.4
Suspensões – calibração 5.10
Suspensões – introdução 2.5; 5.9
Suspensões – preparo 5.5; 5.7
Tamanho de partículas 5.7
Tecidos biológicos – análise direta 6.3
Tecidos biológicos – composição 6.1
Tecidos biológicos – elementos determinados 6.4
Técnica – seleção 3.28; 3.29
Tocha de quartzo 2.8; 2.9; 3.10
Vaporização eletrotérmica 2.7
Visão – axial 2.10
Visão – radial 2.10