

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**ESTUDOS ENVOLVENDO ADIÇÃO DE N₂ NO PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO EM ICP OES E SUAS
APLICAÇÕES**

Guilherme Luiz Scheffler

Porto Alegre, dezembro de 2017.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GUILHERME LUIZ SCHEFFLER

Tese elaborada sob orientação da Prof. Dra. Dirce Pozebon, apresentada ao Instituto de Química da UFRGS como requisito final à obtenção do título de Doutor em Química.

Prof. Dra Dirce Pozebon
Orientadora

Porto Alegre, dezembro de 2017.

Le savant n'est pas l'homme qui fournit de vraies réponses; c'est celui qui pose les vraies questions.

O sábio não é o homem que dá as respostas certas, é aquele que faz as perguntas certas.

Claude Lévi-Strauss

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

Todo o trabalho apresentado nesta tese foi realizado integralmente pelo doutorando no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil ou no Departamento de Química da Queen's University, Kingston, ON, Canadá, entre janeiro de 2014 e novembro de 2017, que consistiu na aquisição dos dados experimentais e desenvolvimento das hipóteses científicas no período supracitado. Parte deste conteúdo foi (ou será) publicado (ou apresentado) em periódicos científicos indexados ou eventos a nível nacional e internacional, como detalhado a seguir, além de publicações adicionais ou colaborações no período. Qualquer idéia/técnica, publicada ou não, está indicada de acordo com as práticas de referência adequadas e, por isso, nenhuma autorização para reprodução das figuras ou texto é formalmente requerida, sendo, então, apenas necessário indicar o manuscrito original (www.rsc.org/journals-books-databases/journal-authors-reviewers/licences-copyright-permissions/).

Artigos publicados no período de doutorado e relacionados com a tese

G.L. Scheffler and D. Pozebon, *Advantages, drawbacks and applications of mixed Ar-N₂ sources in inductively coupled plasma-based techniques: an overview*, Anal. Methods, 2014, 6, 6170-6182.

G.L. Scheffler and D. Pozebon, *Effect of N₂ on the emission profile and excitation temperatures in axially viewed plasma-ICP OES*, J. Anal. At. Spectrom., 2015, 30, 468-478.

G.L. Scheffler and D. Pozebon, *Straightforward way to enhance robustness in ultrasonic nebulization-axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry via an additional N₂ flow*, Spectrochimica Acta Part B, 2015, 113, 84-92.

G.L. Scheffler, C.A. Martins and D. Pozebon, *Experimental evidence of enhanced water dissociation and spatially dependent charge-transfer reactions in a mix-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 2016, 31, 1141-1149. Este trabalho foi desenvolvido em conjunto com a mestranda C.A. Martins no Instituto de Química/UFRGS.

G.L. Scheffler, A. Brooks, Z. Yao, M. Daymond, D. Pozebon and D. Beauchemin, *Direct determination of trace elements in austenitic stainless steel samples by ETV-ICPOES*, J. Anal. At. Spectrom., 2016, 31, 2434-2440. Este artigo foi elaborado em cooperação com pesquisadores e alunos do departamento de engenharia de materiais e mecânica da Queen's University. Parte deste artigo pode ser encontrado na dissertação de A. Brooks.

G.L. Scheffler, D. Pozebon and D. Beauchemin, *Improving the analytical performance of ETV-ICP OES via a mixed-gas plasma*. Este artigo está sendo elaborado para submissão.

G.L. Scheffler, N.W. Sadiq, D. Pozebon and D. Beauchemin, *Direct analysis of air filters for toxic elements screening by a mixed-gs plasma ETV-ICP OES and their bioaccessibility using simulated saliva, gastric and lung fluids*. Este artigo está sendo elaborado para submissão. Este trabalho foi desenvolvido em conjunto com N.W. Sadiq no Departamento de Química da Queen's University.

G.L. Scheffler, D. Pozebon and D. Beauchemin, *A comparative study of sheathing devices to increase energy transfer in inductively coupled plasma optical emission spectrometry via a nitrogen flow*. Este artigo está sendo elaborado para submissão.

Apresentações de trabalhos em congressos

G.L. Scheffler and D. Pozebon, *Emission profiles of analyte signal intensity and excitation temperature in mixed-gas Ar-N₂ plasma axially-viewed ICP OES*, 16^o European Winter Conference on Plasma Spectrometry, Münster, Alemanha, 2015.

G.L. Scheffler, C.A. Martins and D. Pozebon, *Simple means to enhance robustness in ultrasonic nebulization-axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry via an additional N₂ flow*, European Symposium on Atomic Spectrometry, Eger, Hungria, 2016.

G.L. Scheffler, N. Sadiq, D. Pozebon and D. Beauchemin, *Direct analysis of air filters for toxic elements screening using a mixed-gas plasma and ETV-ICP OES*, 61th ICASS, Quebec City, Canada, 2017.

G.L. Scheffler, C.A. Martins and D. Pozebon, *Straightforward determination of U, Th, and Hf at trace levels using ultrasonic nebulization and axial view ICP OES*, European Symposium on Atomic Spectrometry, Eger, Hungria, 2016. Este trabalho foi apresentado na forma de pôster e premiado.

G.L. Scheffler, N. Sadiq, D. Pozebon and D. Beauchemin, *Direct analysis of air filters for toxic elements screening by mix-gas plasma and ETV-ICP OES*, 14th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Vitória/ES, 2017.

G.L. Scheffler, D. Pozebon and D. Beauchemin, *Improving the analytical performance of ETV-ICP OES via a mix-gas plasma*, 14th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2017.

Demais trabalhos publicados no período

D. Pozebon, G.L. Scheffler, V.L. Dressler and M.A.G. Nunes, *Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples*, J. Anal. At. Spectrom., 2014, 29, 2204-2228.

D. Pozebon, G.L. Scheffler and V.L. Dressler, *Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: a follow-up review*, J. Anal. At. Spectrom., 2017, 32, 890-919.


D. Pozebon, G.L. Scheffler and V.L. Dressler, *Elemental hair analysis: a critical review of procedures and applications*, Anal. Chim. Acta, 2017, 992, 1-23. Esse artigo foi capa do volume 992 da revista Analytica Chimica Acta.

G.L. Scheffler and D. Pozebon, *Trace element determination in leather samples using on-line internal standardization, ultrasonic nebulization and axial view-ICP OES*, Anal. Methods, 2015, 7, 5180-5185.

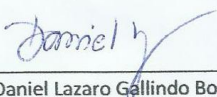
C.A. Martins, G.L. Scheffler and D. Pozebon, *Straightforward determination of U, Th, and Hf at trace levels using ultrasonic nebulization and axial view ICP OES*, Anal. Methods, 2016, 8, 504-509.

G.L. Scheffler, Y. Makonnen, D. Pozebon and D. Beauchemin, *Solid Sampling analysis of a Mg alloy using electrothermal vapourization inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, J. Anal. At. Spectrom., 2017, 32, 2041-2045.

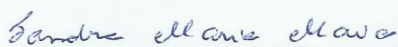
A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações, no período entre março/2014 e dezembro/2017, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Dirce Pozebon, ou no Departamento de Química da Queen's University, sob supervisão da Professora Doutora Diane Beauchemin. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:



Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler – UFSM




Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges – UFSC



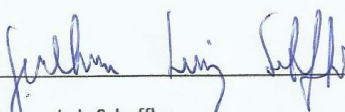
Profa. Dra. Sandra Maria Maia – PPGQ/UFRGS



Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos – PPGQ/UFRGS



Profa. Dra. Dirce Pozebon



Guilherme Luiz Scheffler

AGRADECIMENTOS

"The sun never shines behind closed doors. By this, we mean that if you don't make it a practice to keep your doors open to life, you will miss many wonderful opportunities to meet and make new friends and embrace the world around you. Letting the sun shine in requires opening your doors to the people around you and welcoming opportunities to connect with them in a meaningful way. Keep your doors open and you will never experience a shortage of friendships—or joy—in your life."

*The Art of Friendship: 70 Simple Rules for Making Meaningful Connections - by
Roger Horchow and Sally Horchow*

Reconhecer que para ir mais longe, devemos caminhar acompanhados é essencial ao final de uma produção e carrega muitas recordações; seja de construção de interações, partilha de idéias ou conflitos superados. Por isso agradeço:

À minha família pelo suporte, motivação e cuidado ao longo da vida. Sem o apoio deles, eu não teria ido tão longe e desenvolvido este trabalho.

À Prof. Dra. Dirce Pozebon, que forneceu a liberdade e os recursos para desenvolver este trabalho além da parceria científica durante vários anos e compromisso, tenho certeza que ambos aprenderam muito durante o período.

À Prof. Dra. Diane Beauchemin, por me receber e abrir seu laboratório em Kingston, ON, CA. Pela forma como conduz o grupo de pesquisa e por proporcionar um grande suporte com questionamentos astutos durante o período que desenvolvi o trabalho.

Aos professores da banca de qualificação e defesa da tese, Prof. Dra. Sandra Maria Maia, Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos, Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler, Prof. Dra. Fernanda dos Santos Depoi e Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges pelas correções, leitura atenta, sugestões e elogios.

Aos meus companheiros de laboratório, seja pelos primeiros ensinamentos na Química Analítica ou parcerias e auxílios no trabalho do laboratório. Principalmente àqueles que me ajudaram durante minha estadia em Kingston, com certeza, foi um grande ano.

À CAPES pela bolsa de doutorado no país e ao CNPq pela bolsa concedida para desenvolver parte do trabalho no exterior.

Ao PPGQ-UFRGS, principalmente pelos inúmeros auxílios financeiros, inclusive para divulgar o trabalho a nível nacional e internacional.

DEDICATÓRIA

Àqueles que estão realmente na arena.

“It is not the critic who counts; not the man who points out how the strong man stumbles, or where the doer of deeds could have done them better. The credit belongs to the man who is actually in the arena, whose face is marred by dust and sweat and blood; who strives valiantly; who errs, who comes short again and again, because there is no effort without error and shortcoming; but who does actually strive to do the deeds; who knows great enthusiasms, the great devotions; who spends himself in a worthy cause; who at the best knows in the end the triumph of high achievement, and who at the worst, if he fails, at least fails while daring greatly, so that his place shall never be with those cold and timid souls who neither know victory nor defeat.”

Theodore Roosevelt

Sumário

Lista de Figuras	XII
Lista de Tabelas.....	XVII
Lista de Abreviaturas	XX
Resumo.....	XXII
Abstract	XXIV
1. O PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Aspectos gerais envolvendo plasma indutivamente acoplado do tipo Ar-N ₂	6
2.2 Adição de N ₂ ao ICP em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	10
2.3 Adição de N ₂ ao ICP em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	15
2.4 Adição de N ₂ em ablação a laser (LA)-ICP-MS	22
2.5 Vaporização eletrotérmica (ETV) como sistema de introdução da amostra no ICP.....	24
3. OBJETIVO.....	26
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
4.1 Instrumentação, acessórios e equipamentos para medições em ICP OES	27
4.2 Reagentes e soluções.....	29
4.3 Amostras e respectivo preparo	29
4.4 Perfil de intensidade de emissão e temperatura de excitação.....	30
4.5 Instrumentação, reagentes e amostras de aço inoxidável ou solos analisadas por ETV-ICP OES.....	31
4.6 Análise de filtros de ar atmosférico	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
5.1 Uso de nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol.....	35
5.1.1 Perfis de emissão coletados.....	35
5.1.2 Efeitos da matriz água do mar.....	41
5.1.3 Temperatura de excitação.....	43
5.1.4 Parâmetros de mérito e exatidão	45
5.1.5 Investigações através de espécies de diagnóstico	50
5.2 Estudos relacionados com o uso de nebulizador ultrassônico (USN).....	54
5.2.1 Condições operacionais do nebulizador e robustez do plasma	54

5.2.2	Adição de N ₂ e perfis de intensidade de emissão.....	58
5.2.3	Efeito combinado do N ₂ e da água introduzidos no ICP.....	61
5.2.4	Efeitos induzidos pela matriz água do mar	62
5.2.5	Efeito do N ₂ sobre espécies de argônio metaestáveis	65
5.2.6	Efeito do N ₂ sobre espécies de Cd e Zn	67
5.2.7	Reações de transferência de carga espacialmente dependentes entre N ₂ e Ar	68
5.2.8	Análise de materiais de referência certificados e parâmetros de mérito	72
5.3	Sistema de nebulização pneumático de alta eficiência associado à membrana de dessolvatação.....	76
5.3.1	Adição de N ₂ combinada com membrana de dessolvatação	76
5.3.2	Razões da intensidade de emissão de espécies de diagnóstico	79
5.3.3	Dependência espacial das reações de transferência de carga envolvendo Ar e espécies de nitrogênio	84
5.3.4	Parâmetros de mérito e análise dos materiais de referência.....	86
5.4	Análise de aço inoxidável (austenítico 310) por ETV-ICP OES e PN-ICP OES	90
5.4.1	Seleção das condições do ETV	90
5.4.2	Padronização interna com Ar	92
5.4.3	Sensibilidade, limites de quantificação e exatidão.....	93
5.4.4	Análise direta de aço inoxidável por ETV-ICP OES	97
5.4.5	Análise de aço inoxidável por PN-ICP OES com adição de N ₂ ao ICP	97
5.5	Efeito do N ₂ na técnica ETV-ICP OES	101
5.5.1	Otimização da vazão do modificador químico.....	101
5.5.2	Otimização do gás carreador e <i>by-pass</i>	103
5.5.3	Perfil dos sinais de emissão em ETV-ICP OES.....	106
5.5.4	Eficiência da padronização interna com argônio em ETV-ICP OES.....	107
5.5.5	Sensibilidade, limites de detecção e exatidão	109
5.6	Efeito dos dispositivos utilizados para introdução do N ₂ como <i>sheathing</i> gás e difusão do N ₂ no ICP.....	114
5.6.1	Otimização das condições instrumentais (vazão do gás do plasma, gás auxiliar e nebulizador) para Ar-N ₂ ICP	114
5.6.2	Avaliação dos dispositivos	115
5.6.3	Razão das intensidades de espécies iônicas e atômicas ao longo do canal central do ICP quando o dispositivo 1 foi usado para adicionar 20 mL min ⁻¹ de N ₂ no canal central do ICP.....	118
5.7	Análise direta de filtros de ar atmosférico por Ar-N ₂ ETV-ICP OES	121

5.7.1 Otimização das condições para ETV	121
5.7.2 Otimização multivariada dos principais parâmetros do ETV, aumento da sensibilidade causado pelo N ₂ e validação dos resultados obtidos	124
6. CONCLUSÕES.....	129
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	132
ANEXO A.....	139
ANEXO B	140
ANEXO B	140
ANEXO C	142
ANEXO D.....	143
ANEXO E	144
ANEXO F.....	145
ANEXO G.....	147
ANEXO H.....	148
ANEXO I.....	149
ANEXO J	150
ANEXO K.....	151
ANEXO L	152

Lista de Figuras

- Figura 1.** Perfil de intensidade de emissão para Mg(I), Mg(II) e Ar(I) coletada transversalmente no ICP, sem e com adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. O ponto 0 identifica o centro do plasma focado axialmente. 36
- Figura 2.** Perfil da intensidade de emissão para Mg(I), Mg(II) e Ar(I) coletada ao longo do canal central no ICP, sem e com adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. O ponto 0 identifica a posição da bobina de indução. 38
- Figura 3.** Perfil da robustez do plasma (Mg(II)/Mg(I)) ao longo (a) e transversalmente (b) ao canal central do ICP, sem e com adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. O ICP foi focado lateralmente em (a) e axialmente em (b). O ponto 0 identifica a bobina de indução em (a) ou o centro do plasma em (b). As condições de operação do ICP são apresentadas na Tabela IV. 40
- Figura 4.** Efeitos da matriz água do mar, diluída e fortificada com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos indicados no ANEXO B, sem e com adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. A intensidade de emissão relativa é a razão intensidade do analito na matriz/intensidade do analito em HNO_3 5% (v/v). Razões próximas a 1,0 identificam ausência de efeitos de matriz. A intensidade relativa é plotada em função da energia total (indicadas no ANEXO B). As barras de erros são o desvio padrão de 3 replicatas sendo o plasma focado axialmente. Os fatores de diluição da água do mar (2 a 500 vezes) são indicados nas figuras pelos números no interior das mesmas. Para introduzir a água do mar no ICP foi utilizada nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (sistema APEX-Q). 42
- Figura 5.** Temperatura de excitação no canal central do ICP, calculada em função da quantidade de N_2 adicionada ao gás nebulizador. As barras de erro são para três determinações e representam o desvio padrão do coeficiente angular da reta obtida de acordo com o método de Boltzmann. O Fe foi a espécie termométrica ($0,5 \text{ mg L}^{-1}$), sendo a solução de Fe introduzida no ICP mediante nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (sistema APEX-Q). 45
- Figura 6.** Efeito do N_2 adicionado (20 mL min^{-1}) ao gás nebulizador introduzido no Ar-ICP, sobre as intensidades de linhas atômicas e iônicas de Mg. Os números acima das barras representam as respectivas energias de excitação, em eV. As barras de erro correspondem ao desvio padrão de três determinações, sendo o plasma focado 50

axialmente.

Figura 7. Efeito do N₂ sobre a emissão de O(I) e radicais OH. Os números acima das barras são as energias de excitação, em eV. A intensidade de emissão relativa representa a razão emissão em Ar-N₂ ICP/emissão em Ar-ICP. O desvio padrão é a incerteza de três medidas, sendo o ICP focado axialmente. 52

Figura 8. Efeito do N₂ no aumento do sinal de emissão do Ar, para diversas linhas do elemento, com energias de excitação variando de 13,28 a 15,35 eV, indicadas acima das barras. A emissão relativa representa a razão das intensidades em Ar-N₂ ICP/Ar-ICP e as barras de erro correspondem ao desvio padrão de três medidas. 54

Figura 9. Efeito da potência aplicada, vazão do gás carreador e vazão da amostra sobre a robustez do ICP, utilizando USN, focado axialmente; (a) gás carreador: 0,6 L min⁻¹ e vazão da amostra: 2,5 mL min⁻¹; (b) potência aplicada: 1300 W e vazão amostra: 2,5 mL min⁻¹; (c) potência aplicada: 1300 W e vazão gás carreador: 0,6 L min⁻¹. A solução de Mg foi introduzida no ICP mediante USN. 56

Figura 10. Efeito das temperaturas de aquecimento e resfriamento no USN, sobre a robustez do ICP focado axialmente; potência aplicada: 1300 W, vazão gás carreador: 0,6 L min⁻¹ e vazão da amostra: 2,5 mL min⁻¹. 57

Figura 11. Efeito do N₂ sobre a robustez do plasma e intensidade de emissão correspondentes às linhas Mg(II)-280,270 nm, Mg(I)-285,213 nm e Ar(I)-420,069 nm. A USN foi usada como sistema de introdução da amostra no ICP focado axialmente; Potência aplicada: 1300 W, vazão do gás carreador: 0,6 L min⁻¹ e vazão da amostra: 2,5 mL min⁻¹. As barras de erro são o desvio padrão de 3 medidas (n = 3). 59

Figura 12. Perfis de intensidade de emissão para Ar(I), Mg(I) e Mg(II) na ausência e presença de N₂ (20 mL min⁻¹) adicionado ao canal central do ICP. O N₂ foi adicionado ao aerossol gerado por USN, antes de ambos serem introduzidos no ICP. O ponto 0 identifica a posição da bobina de indução. 60

Figura 13. Perfil da robustez do plasma (Mg(II)/Mg(I)), para nebulização pneumática convencional (PN) e ultrassônica (USN), com e sem a adição de N₂ (20 mL min⁻¹) no canal central do ICP. O ponto 0 identifica a posição da bobina de indução em (a) e (c), e o centro do plasma em (b) e (d). 62

Figura 14. Efeitos de matriz induzidos pela água do mar diluída (10, 5 e 2 vezes, como indicado pelos números nas figuras) e fortificada com 100 µg L⁻¹ dos analitos, com e sem adição de N₂ (20 mL min⁻¹) ao aerossol gerado por USN. A razão 1,0 indica 64

ausência de efeitos de matriz. A intensidade normalizada é plotada em função da energia total (energia de excitação + energia de ionização). As barras de erro são o desvio padrão de três medidas independentes para ICP focado axialmente.

Figura 15. Efeito do N₂ sobre as intensidades de emissão do Ba(II) e Ar(I). O ponto 0 identifica a posição da bobina de indução ou o centro do plasma. A USN foi usada para introdução das soluções no ICP, sendo o N₂ adicionado (20 mL min⁻¹) ao aerossol antes da sua entrada no tubo injetor na tocha. 66

Figura 16. Efeito do N₂ sobre a intensidade de linhas atômicas ou iônicas de Cd e Zn. O ponto 0 identifica o centro do plasma focado axialmente. A energia de cada linha espectral, em eV, é informada na respectiva figura. A USN foi usada para introdução das soluções no plasma, sendo o N₂ adicionado (20 mL min⁻¹) ao aerossol antes da sua entrada no tubo injetor na tocha. 68

Figura 17. Efeito do N₂ sobre a razão das intensidades de linhas iônicas de Mn e Cu. A USN foi usada para introdução das soluções no plasma, sendo o N₂ adicionado (20 mL min⁻¹) ao aerossol antes da sua entrada no tubo injetor na tocha. A energia total (eV) do Cu(II) 224,70; Cu(II) 213,50; Cu(II) 219,20; Mn(II) 258,90; Mn(II) 265,50; Mn(II) 267,20 e Mn(II) 270,50 nm é 15,95; 16,24; 16,20; 16,28; 16,17; 15,77 e 15,42 eV, respectivamente. 71

Figura 18. Efeito do N₂ (20 mL min⁻¹, adicionado ao gás nebulizador) no perfil da robustez do ICP, quando foi utilizado nebulizador pneumático de alta eficiência (APEX-Q) associado com membrana dessolvadora microporosa para introduzir a solução no ICP, focado axialmente. 77

Figura 19. Efeito do N₂ (20 mL min⁻¹, adicionado ao gás nebulizador) sobre linhas atômicas e iônicas do Fe, Zn e Cu a diferentes distâncias da bobina de indução ao longo do ICP. As linhas espectrais e os respectivos potenciais de excitação estão detalhados no ANEXO E. As energias de dissociação das espécies OH e H-OH são 4,4 eV e 5,1 eV, respectivamente. 79

Figura 20. Razão íon/átomo para linhas de Mg, Cd, Cr e In, em Ar-ICP e Ar-N₂ ICP, utilizando-se sistema de nebulização pneumática com alta eficiência (APEX-Q) associado a uma membrana de dessolvatação microporosa para introduzir a solução no ICP. O Ar-N₂ ICP refere-se ao obtido mediante adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ ao gás nebulizador. 80

Figura 21. Razão íon/átomo para linhas espectrais de Cu, Ni e Pb, em Ar-ICP e Ar-N₂ 82

ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência (APEX-Q) associado a uma membrana de dessolvatação foi utilizado para introduzir a solução no ICP. O Ar-N₂ ICP refere-se ao obtido mediante adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ ao gás nebulizador.

Figura 22. Razão átomo/átomo ou íon/íon para linhas espectrais de Al, Ga, Co, Fe e Zn em Ar-ICP e Ar-N₂ ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência associado a uma membrana dessolvadora microporosa, foi utilizado para introduzir a solução no ICP. O Ar-N₂ ICP refere-se ao obtido mediante adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ ao gás nebulizador. 83

Figura 23. Efeito do N₂ (20 mL min⁻¹, adicionado ao gás nebulizador) sobre as intensidades de linhas de emissão do Ar, sendo a radiação do plasma coletada axialmente em (a) ou lateralmente em (b) a diferentes distâncias da bobina de indução. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência (APEX-Q), associado a uma membrana dessolvadora microporosa, foi utilizado para introduzir a solução no ICP. As linhas de argônio e respectivas energias estão citadas no ANEXO F. 86

Figura 24. Sinais transientes brutos (sem padronização com Ar) do V, Pb e S na análise direta de 5,20 mg da amostra de aço inoxidável por ETV-ICP OES. 91

Figura 25. Supressão da intensidade da linha Ar(I) 415,859 nm causadas pelos constituintes da matriz material particulado (NIST 1648a) e aço quando analisados diretamente por ETV-ICP OES. 92

Figura 26. Efeito da padronização interna com Ar(I) 415,859 nm sobre o sinal transiente do Co (228,616 nm) em material particulado (NIST 1648a) e respectivo branco; (a) sem padronização interna e (b) com padronização interna. 93

Figura 27. Efeito do freon (R-23, CHF₃) na área dos picos (sinais transientes dos elementos) para 3,17 ± 0.11 mg de solo contaminado (CRM SS-2). As vazões dos gases carreador e *by-pass* foram 0,2 e 0,3 L min⁻¹, respectivamente. Os sinais foram normalizados com Ar(I) 763,511 nm. As linhas espectrais são informadas no ANEXO H. 102

Figura 28. Efeito da vazão do gás carreador na área dos picos (sinais transientes dos elementos) para 3,23 ± 0.10 mg de solo contaminado (CRM SS-2). Condições: 8 mL min⁻¹ de freon como gás de reação e 0,3 L min⁻¹ de Ar como gás *by pass*. Os sinais foram normalizados com Ar(I) 763,511 nm. As linhas espectrais dos analitos são informadas no ANEXO H. 104

Figura 29. Efeito da vazão do gás *by-pass* na área dos picos (sinais transientes dos elementos) para $3,37 \pm 0,09$ mg de solo contaminado (CRM SS-2). Condições: 8 mL min^{-1} de freon como modificador e $0,15 \text{ L min}^{-1}$ de Ar como gás carreador. Os sinais dos analitos foram normalizados com Ar(I) 763,511 nm. As linhas espectrais são informadas no ANEXO H. 105

Figura 30. Perfis dos sinais transientes de As, P, Cu, Sr, Pb e Cr na análise direta de $3,0 \pm 0,1$ mg de solo SS-2 por ETV-ICP OES, para diferentes plasmas. N_2 sheathing: $20 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$; N_2 plasma: $0,40 \text{ L min}^{-1} \text{ N}_2$; *full mix-gas*: $20 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$ como *sheathing* gás + $0,4 \text{ L min}^{-1} \text{ N}_2$ adicionado ao gás do plasma. A intensidade do analito foi normalizada com a do Ar(I) 763,511 nm e corresponde à área do pico informada no eixo y. 107

Figura 31. Sinais das linhas de Ar selecionadas para padronização interna e respectivos níveis de energia dos estados fundamental e excitados. 109

Figura 32. Razão da intensidade de emissão de espécies iônicas e atômicas de Mg, Cd, Cu, Ba e Mn ao longo do canal central do ICP, usando-se o dispositivo 1 (ANEXO K) para introdução de 20 mL min^{-1} de N_2 no canal central do ICP. 119

Figura 33. Efeitos da vazão do modificador (CHF_3) sobre a intensidade de emissão do As, Cr, Mo e Pb em filtro de ar atmosférico ($11,33 \pm 1,30$ mg). Os filtros foram analisados por ETV-ICP OES. A intensidade medida foi normalizada com a do Ar(I) 763,511 nm. 121

Figura 34. Efeito da temperatura de pirólise sobre a intensidade de emissão de Cr e Sb e perfil dos sinais transientes para subamostras de filtro de ar atmosférico ($10,88 \pm 1,40$ mg) analisadas por ETV-ICP OES. A temperatura de vaporização foi $2200 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo as demais condições do programa de temperatura e tempo do ETV informadas no ANEXO I. 122

Figura 35. Efeito da temperatura de vaporização sobre a intensidade de emissão de Cr e Sb e perfil dos sinais transientes para subamostras de filtro de ar atmosférico ($11,81 \pm 1,84$ mg) analisadas por ETV-ICP OES. A temperatura de pirólise foi $400 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo as demais condições do programa de temperatura e tempo do ETV informadas no ANEXO I. 123

Figura 36. Perfil do sinal transiente para Ar-ICP e Ar- N_2 em ETV-ICP OES. Os sinais correspondem a $10,30 \pm 1,20$ mg de filtro de ar atmosférico analisados conforme o programa de temperatura e tempo informado no ANEXO I. 126

Lista de Tabelas

Tabela I. Propriedades físico-químicas e composição isotópicas do Ar e do N ₂ . Extraído da Ref. [1].	7
Tabela II. Possíveis interferências causadas por íons poliatômicos de N ₂ em ICP-MS. Extraído da referência 8.	17
Tabela III. Principais Aplicações Analíticas de Ar-N ₂ ICP em ICP-MS.	20
Tabela IV. Parâmetros instrumentais e acessórios utilizados nas medições por ICP OES (equipamento Optima 2000DV).	28
Tabela V. Limites de detecção (LDs, µg L ⁻¹) e parâmetros das curvas de calibração. A razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração é identificada como Ar-N ₂ ICP/Ar-ICP. O plasma foi focado axialmente e a calibração foi externa. r ² : coeficiente de determinação. As soluções foram introduzidas no ICP mediante nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (sistema APEX-Q).	47
Tabela VI. Resultados da análise de água natural certificada (NIST 1640a). Os valores encontrados são a média e o desvio padrão de quatro replicatas independentes. A nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol foi utilizada para introduzir a amostra no ICP, focado axialmente. Os valores entre parênteses foram calculados segundo o teste t de "Student" ao nível de confiança de 95% (t _{crítico} = 3,182)	48
Tabela VII. Análise de solo e sedimento certificados. As concentrações representam a média e desvio padrão de três replicatas (n = 3). A nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol foi utilizado para introduzir a amostra no ICP, sendo o plasma focado axialmente. A concentração é expressa em µg g ⁻¹ . Os valores entre parênteses são apenas indicados no certificado do CRM.	49
Tabela VIII. Parâmetros da curva de calibração e limites de detecção (LDs) para Ar-ICP e Ar-N ₂ ICP. A USN foi usada para introduzir a solução (HNO ₃ 5% v/v) no ICP.	73
Tabela IX. Resultados da análise de água certificada (NIST 1640a) mediante USN-ICP OES, com adição de N ₂ ao Ar-ICP. Os valores obtidos correspondem à média e o desvio padrão de três determinações independentes (n = 3). Os valores entre parênteses são resultados do teste t de <i>Student</i> , t _{crítico} = 4,303).	74
Tabela X. Resultados da análise de solo e sedimento certificados mediante USN-ICP OES, com adição de N ₂ ao Ar-ICP. As concentrações são expressas em µg g ⁻¹ a menos que outra unidade esteja indicada. Os valores encontrados são a média e o desvio	75

padrão de três determinações independentes ($n = 3$). Valores não certificados (apenas informados) são escritos entre parênteses. Valores precedidos por $<$ são o LQ do método.

Tabela XI. Parâmetros da curva de calibração e limites de detecção (LD, $\mu\text{g L}^{-1}$) 88
instrumental, utilizando-se nebulizador pneumático de alta eficiência (sistema APEX-Q), associado ou não a uma membrana de dessolvatação microporosa, para introduzir a solução (HNO_3 5% v/v) no ICP, na presença e ausência de N_2 (20 mL min^{-1} , adicionado ao gás nebulizador). A radiação do plasma foi coletada axialmente e a temperatura de aquecimento foi $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabela XII. Análise de materiais de referência certificados mediante Ar- N_2 ICP 89
(obtido pela adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador). As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$, a menos que outra unidade esteja especificada. Os valores em parêntese são o resultados do teste t de *Student* (95% de confiança, $t_{\text{critico}} = 2,3534$), aplicado à média e ao desvio padrão de três determinações independentes ($n = 3$). Um nebulizador de alta eficiência (APEX-Q) associado à membrana de dessolvatação microporosa foi utilizado para introduzir as soluções das amostras no ICP. Os valores precedidos por $<$ correspondem ao LD do método.

Tabela XIII. Sensibilidade (coeficiente angular da curva de calibração), LQ e 94
coeficiente de regressão linear (r) das curvas de calibração para ETV-ICP OES e PN-ICP OES. No cálculo do LQ para ETV-ICP OES foram considerados 5 mg de amostra e para PN-ICP OES foram considerados 0,10 g amostra em 20 mL solução.

Tabela XIV. Resultados (média \pm desvio padrão) da análise do aço BCS 152/3 por 96
PN-ICP OES e ETV-ICP OES. Material particulado urbano (NIST 1648) foi usado para calibração. Os resultados foram comparados segundo o teste t de *Student*, ao nível de confiança de 95%; para $n = 4$ o t_{critico} é 3,18 e para $n = 8$ é 2,36.

Tabela XV. Determinação de elementos majoritários e traços em amostras de aço 98
inoxidável austenítico por PN-ICP OES e ETV-ICP OES. Os resultados informados são a média e o desvio padrão de 4 determinações por PN-ICP OES e 8 por ETV-ICP OES. Material particulado urbano (NIST 1648a) foi usado para calibração na análise direta do aço por ETV-ICP OES.

Tabela XVI. Resultados da análise do aço BCS 152/3 por PN-ICP OES, com adição 100
de N_2 ao ICP e comparação dos parâmetros de mérito para ambos os plasmas. As concentrações encontradas são a média e o desvio padrão de 4 determinações ($n = 4$).

Os resultados foram comparados segundo o teste *t de Student*, ao nível de confiança de 95%; $t_{\text{crítico}} = 3,18$.

Tabela XVII. Sensibilidade e LD para 3 mg de solo analisados diretamente por ETV-ICP OES, mediante Ar-ICP e Ar-N₂ ICP. O Ar-N₂ ICP foi gerado com adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ como *sheathing* gás e 0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma. 111

Tabela XVIII. Análise de solos certificados por ETV-ICP OES, mediante Ar-N₂ ICP e calibração com padrão sólido de solo. Os resultados apresentados são a média e o desvio padrão de três medidas independentes, sendo as concentrações expressas em µg g⁻¹, salvo quando outra unidade é informada. Os valores em negrito indicam que os resultados encontrados concordam estatisticamente com os certificados, segundo o teste *t de Student* (nível de confiança 95%, $t_{\text{crit}} = 2,776$). 113

Tabela XIX. Efeito da vazão do gás principal sobre a intensidade de linhas atômicas e iônicas medidas por ICP OES, mediante Ar-N₂ ICP (adição de 0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma e 20 mL min⁻¹ de N₂ como *sheathing* gás). Uma solução contendo 5 mg L⁻¹ dos elementos foi introduzida no ICP mediante PN. 116

Tabela XX. Robustez (Mg-II 280,270 nm/Mg-I 285,213 nm) do plasma para diferentes dispositivos usados para introdução do *sheathing* gás no canal central do Ar-ICP. O Ar-N₂ ICP refere-se ao obtido quando 20 mL min⁻¹ de N₂ são adicionados ao Ar-ICP através dos diferentes dispositivos. 117

Tabela XXI. Análise de solo certificado por PN-ICP OES. As amostras foram decompostas com água régia e os valores de concentração correspondentes à média e o desvio padrão de 6 determinações (n = 6). As concentrações são em µg g⁻¹, exceto quando outra unidade é informada; $t_{\text{crit}} = 2,571$ ao nível de confiança de 95%. Os valores em negrito indicam que os resultados encontrados concordam estatisticamente com os certificados. 120

Tabela XXII. Otimização multivariada das vazões do modificador químico (freon-R23), gás carreador e gás *by-pass* em ETV-ICP OES; n = 2 (15,40 ± 1,98 mg), sendo adicionados 0,45 L min⁻¹ de N₂ ao gás do plasma. 125

Tabela XXIII. Resultados da análise de filtros de ar atmosférico por ETV-ICP OES (n = 9) e PN-ICP OES (n = 8). As concentrações são expressas em µg g⁻¹ e representam a média e o desvio padrão das medidas, sendo o RSD indicado entre parênteses. 128

Lista de Abreviaturas

ALC, do inglês, *above the load coil*;

Ar-ICP, plasma indutivamente acoplado de argônio, do inglês, *argon inductively coupled plasma*;

Ar-N₂ ICP, do inglês, *argon-nitrogen inductively coupled plasma*;

CRM, material de referência certificado, do inglês, *certified reference material*;

d.i., diâmetro interno;

ETV, do inglês, *electrothermal vaporization*;

ETV-ICP OES, do inglês, *electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry*;

ICP, plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma*;

ICP-MS, espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*;

ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*;

IS, do inglês, *internal standard*;

IRZ, zona de irradiação inicial, do inglês, *initial radiation zone*;

LA, do inglês, *laser ablation*;

LA-ICP-MS, do inglês, *laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry*;

LD, limite de detecção;

LQ, limite de quantificação;

LTE, do inglês, *local thermodynamic equilibrium*;

MS, espectrometria de massa, do inglês, *mass spectrometry*;

NAZ, zona analítica normal, do inglês, *normal analytical zone*;

NIST, em inglês, *National Institute of Standards and Technology*;

NRZ, zona de radiação normal, do inglês, *normal radiation zone*;

OES, espectrometria de emissão óptica, do inglês, *optical emission spectrometry*;

PFA, perfluoralcóxi;

PI, padrão interno;

PN, nebulização pneumática, do inglês, *pneumatic nebulization*;

PN-ICP OES, nebulização pneumática convencional-espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado;

PTFE, politetrafluoretileno;

REEs, elementos terras-raras, do inglês, *rare earth elements*;

rpm, rotações por minuto

RSD, do inglês, *relative standard deviation*;

US, nebulizador ultrassônico

USN, nebulização ultrassônica, do inglês, *ultrasonic nebulization*;

USN-ICP OES, nebulização ultrassônica associada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *ultrasonic nebulization inductively coupled plasma optical emission spectrometry*;

Resumo

Estudos relacionados com a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) foram realizados para investigar os efeitos e benefícios da adição de N₂ ao ICP, através de diferentes sistemas de introdução da amostra no ICP. Perfis das intensidades de emissão de Mg(I) 285,213 nm, Mg(II) 280,270 nm e Ar(I) 420,069 nm foram coletados ao longo e transversalmente ao eixo do ICP em ambas as atmosferas (Ar e Ar-N₂). Estes perfis indicaram um plasma mais energético próximo e acima da bobina de indução e um canal central mais largo e uniforme quando N₂ foi adicionado ao gás nebulizador. Medindo-se a robustez (Mg(II) 280,270/Mg(I) 285,213) transversalmente ao eixo do ICP foi observada baixa eficiência de acoplamento, que foi significativamente melhorada com adição do N₂. Os perfis também sugeriram que o N₂ adicionado possui baixa probabilidade de difusão para fora do canal central do ICP. As melhores condições de excitação foram confirmadas pelo cálculo da temperatura de excitação ao longo do canal central do ICP mediante a intensidade de emissão de várias linhas iônicas do Fe, que indicaram um aumento de 7480 K para 7910 K. A efetividade da maior robustez conferida pelo N₂ foi demonstrada pela análise de água do mar em diferentes diluições, sendo a supressão do sinal do analito minimizada com a adição de N₂. A robustez revelou ainda que em condições de plasma parcialmente seco a dissociação do N₂ ocorre a distâncias próximas da bobina de indução, o que não é observado em condições de plasma úmido, onde esse gás permanece em sua forma molecular por uma distância maior. Através dos sinais de emissão do Ba, demonstrou-se que existe uma sobrepopulação de espécies metaestáveis de argônio (Ar^m) na presença da vazão de N₂. Reações de transferência de carga entre Ar e espécies N⁺/N₂⁺ mostraram ser seletivas, sendo a última espacialmente dependente, evidenciada experimentalmente. A exatidão foi avaliada através de análise de materiais de referência certificados (água, solo e sedimentos), com concordância entre os valores certificados e obtidos experimentalmente, demonstrando que as espécies moleculares geradas a partir do N₂ adicionado não afetam a exatidão dos resultados. Os limites de detecção (LDs) computados para ambos os plasmas (Ar-ICP e Ar-N₂ ICP) foram comparáveis e com isso concluiu-se que a adição de uma pequena vazão de N₂ (20 mL min⁻¹ no gás nebulizador) é um modo simples de aumentar a robustez do Ar-ICP, sem sacrificar a sensibilidade e exatidão. Além disso, resultados mais exatos foram obtidos na análise direta de solos por vaporização eletrotérmica espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ETV-ICP OES),

enquanto que a adição de N₂ (0,40 L min⁻¹) no gás principal, conjuntamente com 20 mL min⁻¹ N₂ como *sheathing* gás. Com isso, a área dos sinais transientes aumentou 3 vezes e os LDs diminuíram 10 vezes, melhorando o desempenho da técnica de ETV-ICP OES. Foi observado que para diferentes linhas espectrais de Ar avaliadas, aquelas com energia de 11,55 eV são as mais adequadas para padronização interna em ETV-ICP OES. Melhorias proporcionadas pelo N₂ adicionado foram também observadas na análise direta de filtros de ar atmosférico pela mesma técnica, com otimização multivariada dos principais parâmetros (freon, gás *by-pass* e gás carreador), resultando em sinais transientes mais estreitos e LDs cerca de uma ordem de magnitude melhores.

Abstract

Investigations related to inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) were conducted to compute the effects and benefits of adding N₂ to the ICP using different sample introduction systems. Emission profiles of Mg(I) 285.213 nm, Mg(II) 280.270 nm and Ar(I) 420.069 nm intensities were collected along and transverse to the ICP axis in both atmospheres (Ar and Ar-N₂). These profiles indicated a more energetic ICP near and above the induction coil and a wider and uniform central channel when N₂ was added to the nebulizer gas. By measuring the robustness (Mg(II) 280.270/Mg(I) 285.213) across the ICP axis, low coupling efficiency was observed, which was significantly improved with addition of N₂. The profiles also suggested that the N₂ added has a low probability of diffusion outside the ICP axis. The best excitation conditions were confirmed by accessing excitation temperature along the central channel of the ICP. To this end, the intensities of several Fe(II) lines were measured, which indicated the temperature increased from 7480 K to 7910 K by adding a low flow of N₂ in the central channel of the ICP. The effectiveness of the greater robustness conferred by the N₂ was demonstrated by the analysis of seawater at different dilutions, with decreasing of the analyte signal suppression with the addition of N₂. The robustness also revealed that the dissociation of N₂ in partially dry plasma occurs at distances near the induction coil, which is not observed in humid plasma. In this case, the gas remains in its molecular form by a greater distance in the ICP. By means of the emission signals of Ba, it has been shown that there is an overpopulation of metastable Ar species (Ar^m) in the presence of the N₂ flow rate. Charge transfer reactions between Ar and N⁺/N²⁺ species were presumed to be selective where the latter is spatially dependent as experimentally evidenced. The accuracy was evaluated by analysis of certified reference materials (water, soil and sediments), with agreement between the certified and experimental values, indicating that molecular nitrogen species induced by N₂ do not affect the accuracy of the results. The limits of detection (LDs) for both plasmas (Ar-ICP and Ar-N₂ ICP) were comparable and it was concluded that the addition of a small N₂ flow (20 mL min⁻¹ in the nebulizer gas) is a simple way to increase the robustness of the Ar-ICP without sacrificing sensitivity and accuracy. In addition, more accurate results were obtained in solid sampling analysis of stainless steel by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ETV-ICP OES) when 0.40 L min⁻¹ of N₂ were added to the principal gas, together with 20 mL min⁻¹ of N₂ as sheathing gas. As a result, the transient signals increased 3-fold whereas the LDs decreased 10-fold, improving the performance of the technique. It was observed that for

different Ar spectral lines evaluated, those with ground state energy of 11.55 eV are the most adequate for internal standardization in ETV-ICP OES. Improvements provided by the N₂ added were also observed in solid sampling analysis of atmospheric air filters by the same technique, with multivariate optimization of the main parameters (freon, by-pass gas and carrier gas), resulting in narrower transient signals and LDs *circa* an order of magnitude better.

1. O PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

O plasma indutivamente acoplado (ICP) operado à pressão atmosférica em composição de Ar puro é a fonte de excitação/ionização mais aceita, popular e utilizada na área de espectrometria atômica para análise elementar. A alta energia de ionização e característica inerte do ICP faz com que a maioria dos elementos químicos sejam facilmente excitados/ionizados com baixa reatividade química, minimizando, por consequência, interferências. O Ar-ICP é utilizado como fonte de radiação ou ionização para as técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), com o campo de aplicação destas técnicas muito amplo (área médica, biológica, geológica, industrial, materiais, ambiental, farmacológica, alimentar, forense, toxicológica etc).¹ Usualmente, o ICP é um plasma operado a 1-2,5 kW, gerado por campos eletromagnéticos de radiofrequência (RF) em uma atmosfera de Ar, onde o Ar está parcialmente (cerca de 1 a 2%) ionizado, mas que macroscopicamente é considerado neutro. A indução ocorre a partir de uma bobina de cobre, que serve como antena posicionada em torno da tocha de quartzo que configura e confina o plasma.¹⁻³ Uma vez que nenhum eletrodo está envolvido, a transferência energética é então chamada indutivamente acoplada.²

Para a manutenção do ICP, um dispositivo chamado de tocha é utilizado, que consiste de tubos concêntricos com diâmetro otimizado, de quartzo, que acomodam três fluxos de argônio. O fluxo principal (11-15 L min⁻¹) possui a função de sustentar e evitar deformação da tocha. O segundo tubo contém um fluxo intermediário ou auxiliar (0,5-2 L min⁻¹) que previne danos na ponta do injetor mantendo o plasma afastado deste e estabilizando o ICP. O fluxo interno (0,5-1,5 L min⁻¹) chamada nebulizador ou carreador simplesmente injeta a amostra. Além de conter o plasma e auxiliar a sua configuração, a tocha é fabricada por um material transparente à radiação de RF. Usualmente, uma bobina de cobre (duas a cinco voltas) envolve a tocha, induzindo uma corrente alternada de alta frequência (RF) que sustenta o plasma. Essa frequência forma campos magnéticos oscilantes que induzem correntes elétricas em sentido contrário ao fluxo de argônio.⁴ Para inicializar o plasma, uma descarga elétrica é produzida por uma fonte externa que libera elétrons, sendo que estes trapeados em caminhos circulares, iniciando a ionização de uma parte dos átomos de Ar, liberando mais elétrons e Ar⁺, criando assim reações em cascata e formando o gás parcialmente ionizado ou plasma (uma vez que o caminho livre dos elétrons é estimado em 1

μm antes da próxima colisão).⁴ Para operar o ICP, dois tipos de circuitos podem ser utilizados para produzir a energia de RF, são eles: osciladores *crystal controlled* em frequência fixa ou osciladores *free-running* de frequência variável.⁵ Ambos são adequados para produzir e operar ICPs de forma simples, apenas produzindo correntes alternadas em uma frequência específica. Enquanto osciladores do primeiro tipo operam em 27,1 MHz de frequência no plasma, os do segundo tipo não controlam a frequência por cristal, dificultando o acoplamento. Mais recentes são os geradores de semicondutores no estado sólido, que são operados em 27,1 ou 40,6 MHz, mas produzem plasmas menos eficientes, de menor potência e conseqüentemente menos robustos. A potência aplicada em geral varia de 950 a 1500 W. Recentemente, a empresa PerkinElmer lançou a tecnologia chamada *flat plate* que utiliza placas ao invés de uma bobina de cobre, produzindo um campo magnético mais simétrico melhorando a estabilidade do ICP com metade da vazão de Ar quando comparado com a convencional bobina de cobre. Essa bobina consiste em tubos de 3 mm de diâmetro, com espiral de duas a três voltas, com 3 cm de distância entre elas. Geralmente, ela é resfriada com água ou gás para evitar deformação térmica e é aterrada para prevenir a descarga secundária que impacta na formação de óxidos e espécies de carga dupla.² Por outro lado, o que resfria a tocha é o conjunto de gases, principalmente o gás do plasma que possui a função de isolar a zona de indução da tocha de quartzo e auxiliar na formação anular do plasma. A vazão do gás auxiliar apenas ajuda na formação anular do plasma e minimiza danos na ponta do tubo injetor, enquanto que o gás nebulizador injeta a amostra no centro do ICP.

As principais características do ICP são a alta temperatura (10000 K) do gás e densidade eletrônica ($n_e \sim 10^{16} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$), estrutura anular (com zona de indução e canal central definidos) e longo tempo de interação plasma-partícula no canal central (aproximadamente 2 a 3 ms) o que minimiza interferências químicas no ICP,^{3,5} e facilita a excitação/ionização de vários elementos da tabela periódica. Estas propriedades, além de diminuir interferências quando comparado com outras fontes de atomização, resultam em boa precisão (1-3 %) e maior robustez. A estrutura anular do plasma oferece diversas vantagens, como uniformidade de temperatura ao longo do canal central, o confinamento do aerosol majoritariamente no canal central e maior controle das condições de excitação, por meio de precisos medidores de vazão do gás nebulizador e gás principal.² Isso proporciona ao Ar-ICP a propriedade de ser uma fonte de radiação/átomos/íons mais robusta quando comparada à outras fontes de excitação, o que significa que as propriedades fundamentais do plasma (densidade eletrônica, temperatura de excitação, ionização e rotacional, distribuição da população de íons/átomos)¹ não são consideravelmente modificadas quando é alterada a composição da amostra, ou seja,

o sinal analítico permanece constante com a variação dos concomitantes. Isso forneceu popularidade para que ambas as técnicas (ICP OES e ICP-MS) passassem a ser utilizadas na determinação de um grande número de elementos químicos em variadas composições de amostras, sendo que elas lideram as aplicações envolvendo a determinação elementar de baixas concentrações ao nível de traço, com alta produtividade. Outras características que tornam o ICP popular também incluem: ampla faixa linear de resposta, reduzidas interferências químicas, precisão e exatidão adequadas, capacidade de análise multielementar e isotópica com alta sensibilidade (no caso de ICP-MS), alta velocidade de análise, versatilidade e relativo baixo consumo de amostra.⁵

As principais vantagens relacionadas à técnica de ICP OES consistem no alto número de fótons emitidos por elemento, espectro de emissão rico em linhas e possibilidade de seleção de linhas atômicas/iônicas, coleta de emissão média (que diminui o ruído e aumenta a precisão), possibilidade de avaliar o plasma através de convenientes critérios de diagnóstico (temperatura do gás, temperatura de excitação, densidade eletrônica, robustez, além de outros parâmetros). Entre as desvantagens cita-se a sobreposição de linhas espectrais, ruído e sinal de fundo, seja pelo sinal contínuo ou bandas moleculares, ruído do detector, possibilidade de quantificação de espécies mono-ionizadas somente, e na maioria dos espectrômetros, impossibilidade de medição de isótopos.⁵

Por outro lado, pela técnica de ICP-MS é possível obter a informação isotópica e esta é a principal vantagem da técnica, acompanhada de espectro mais simples e baixo ruído. As clássicas desvantagens da técnica de ICP-MS incluem: medida sequencial dos isótopos na maioria dos instrumentos, limitada velocidade para coleta dos sinais dos isótopos, baixa contagem por átomo, baixa eficiência de transmissão dos íons, não detecção de espécies neutras, informação apenas local no ICP (à determinada altura de amostragem), maior complexidade instrumental e efeitos de matriz maiores, além dos custos mais altos.²⁻⁵ Pelas vantagens acima citadas, ambas as técnicas têm se estabelecido com grande preferência (demonstrado pelo aumento das vendas de equipamentos de ICP OES e ICP-MS ao longo dos anos), sendo muito adequadas para laboratórios de análise de rotina que realizam análise elementar e/ou isotópica. Evidentemente que com as amplas aplicações as limitações das técnicas de plasma tornaram-se então mais claras. Estas compreendem, principalmente, aspectos relacionados com o plasma em si e incluem: ruído e instabilidade do ICP, limitada produção de sinais, interferências espectrais e não espectrais (efeitos de matriz), custos de operação, energia insuficiente para excitação de elementos com energia de ionização superior a do Ar - 16 eV (halogênios, enxofre e fósforo), interferência espectral do argônio (em ICP

OES) ou íons poliatômicos deste elemento (em ICP-MS), limitações para amostras com solventes orgânicos e baixa condutividade térmica e elétrica do argônio.⁵ Ainda, a baixa eficiência (2-3%) dos sistemas de introdução da amostra no ICP, principalmente os nebulizadores pneumáticos associados a câmaras de nebulização convencionais, apesar da aceitabilidade dos mesmos, também é um desafio a superar.⁶ Junto a isso, a limitada carga de solvente que pode ser processada no canal central do ICP também é uma desvantagem, pois leva ao aumento dos efeitos de matriz. Estas limitações encorajaram investigações sobre a substituição parcial ou total do Ar por outros gases para aumentar a robustez ou diminuir interferências ou ainda, o uso de fluxos adicionais (de gases atômicos ou moleculares), formando, assim, plasmas com composição mista (*mixed-gas plasmas*).⁶⁻¹⁰

Diversas vantagens podem ser enumeradas aos plasmas mistos do tipo Ar-N₂ ou também chamados alternativos quando comparados ao clássico Ar-ICP: o aumento da razão sinal/ruído ou sinal do analito/sinal de fundo, a redução de interferências espectrais ou não-espectrais em ambas as técnicas de ICP (especialmente óxidos e íons poliatômicos de Ar em ICP-MS), aumento da exatidão, além da tolerância a amostras com matriz de maior complexidade (alto teor de sólidos dissolvidos ou compostos orgânicos), ampliando a gama de amostras que podem ser analisadas pelas técnicas de ICP.⁷⁻¹⁰ Além disso, estudos envolvendo o deslocamento de equilíbrio nos processos de excitação ou ionização no ICP, simplesmente variando a composição gasosa também são possíveis, utilizando espécies ou critérios de diagnóstico para então aprimorar o desempenho das técnicas. Da mesma forma algumas desvantagens devem ser mencionadas: um aumento da potência e dos fluxos de Ar é necessário para operar o Ar-N₂ ICP normalmente e evitar deformações na tocha, algumas interferências espectrais ocorrem devido a espécies moleculares de CN e NO em ICP OES, ou íons poliatômicos derivados do N₂ em ICP-MS. Além disso, uma perda de sensibilidade pode ocorrer para ambas as técnicas e deve ser considerada.

Vários gases alternativos podem ser introduzidos no ICP, onde o N₂ é o mais popular, pela disponibilidade que resulta em menor custo e similaridade das propriedades físicas e químicas em relação ao Ar (próxima energia de ionização e capacidades térmica e elétrica maiores). A adição de N₂ ao Ar-ICP foi amplamente investigada para a redução de interferências espectrais específicas e efeitos de matriz em ICP OES ou ICP-MS. Porém, o seu efeito e eficiência na remoção destes interferentes é dependente da forma como é adicionado ao Ar-ICP (canal de adição e quantidade proporcional), o que pode originar resultados relativamente inconsistentes, variáveis e não comparáveis.^{2,7} Por outro lado, diversas vantagens, já relatadas na literatura específica,⁷⁻¹⁰ evidenciam que investigações

neste campo conduzem a progressos úteis e universais, fornecendo contribuições verdadeiras, seja na pesquisas fundamental (para entendimento e melhora das propriedades do ICP) ou em aplicações na análise de matrizes complexas. Isso justifica a adição de N₂ em nebulizadores especiais, produção de tochas em formato especial ou equipamentos onde canais já estão disponíveis para adição de outros gases, fornecendo confiabilidade aos benefícios dos plasmas alternativos na área de espectrometria com ICP. Nesta tese será discutida o efeito da adição de N₂ ao Ar-ICP em ambas as técnicas (ICP OES e ICP-MS), adicionado em variadas proporções, destacando aspectos fundamentais dos plasmas Ar-N₂ e respectiva melhora do desempenho das técnicas de ICP. Desse modo, foram realizados estudos fundamentais a fim de investigar os efeitos da adição de N₂ nos diversas composições possíveis no Ar-ICP em ICP OES, especialmente para elucidar aspectos ainda não abordados na área, como a coleta de perfil de emissão, efeito combinado do N₂ com água no ICP, efeito sobre espécies metaestáveis (Ar^m) no plasma e reações de transferência de carga espacialmente dependentes, além da melhora da capacidade analítica quando combinado com sistemas de introdução da amostras no ICP que deixam o plasma seco, como no caso do ETV, ou estudo de diferentes dispositivos para melhora das transferências energéticas no canal central do ICP.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais envolvendo plasma indutivamente acoplado do tipo Ar-N₂

Mixed-gas é uma terminologia usada para definir a adição de N₂ (ou outros gases distintos do Ar) ao plasma de argônio (Ar-ICP), criando, por consequência, uma atmosfera de mistura gasosa. Plasmas mistos de Ar-N₂ são produzidos quando uma, duas ou os três fluxos de argônio (principal, auxiliar, ou nebulizador) é/são substituída(s) parcialmente ou totalmente por N₂, ou ainda quando o N₂ é apenas adicionado para acréscimo de uma vazão adicional (*sheathing flow*).^{2,5,7} Assim, uma ampla variedade de composições gasosas com diferentes proporções (através de três canais distintos) podem ser produzidas e várias tipos de otimização podem ser seguidas para a introdução de N₂ no Ar-ICP, sejam elas multi ou univariadas.⁸ Devido à ampla variedade de composições e canais de introdução possíveis para N₂ no ICP, a *performance* analítica de plasmas Ar-N₂ quando comparados com Ar-ICP pode não ser apropriada, se re-otimizações dos diversos parâmetros do plasma não forem realizadas. Isso inclui, principalmente, as condições de operação do ICP. Basicamente, as vazões de Ar (gás principal e nebulizador), o diâmetro interno do tubo injetor, a altura de observação do plasma (para a vista lateral), profundidade de amostragem (para ICP-MS), potência aplicada, os potenciais das lentes iônicas (em ICP-MS) e a magnitude do sinal de fundo devem ser avaliados,² utilizando como resposta então a razão sinal ruído, os limites de detecção (LDs) e a sensibilidade.^{1-5,7,10-12} Em geral, podem ser seguidos os seguintes critérios: maximização da razão sinal-ruído ou sinal-fundo, robustez, eliminação dos efeitos de matriz, maximização do sinal analítico/ruído ou sinal analítico/fundo, redução do sinal de óxidos e íons poliatômicos, ou isótopos/linhas espectrais específicas. Em ICP OES, a altura de observação ótima geralmente varia de 5 a 10 mm da bobina de indução (ALC), acima da bobina de indução, para amostras aquosas (aerossol), sendo que a introdução de sólidos desloca essa zona máxima de emissão para 12 a 15 mm, que depende do tamanho das partículas da amostra sólida e composição da matriz. Para ICP-MS, a adição de N₂ no gás principal altera a região ótima de amostragem do plasma, cuja profundidade deve ser reduzida.² Em oposição, a adição de N₂ no gás nebulizador conduz a uma redução deste e um aumento da profundidade de amostragem. Isso é atribuído a mudanças na dimensão do plasma.² O canal central se torna reduzido, causando aumento da interação entre a zona de indução e a amostra. O canal central, no entanto, expande-se com a adição de N₂ no gás

nebulizador. Por isso, para qualquer composição de plasma misto, o analista não pode assumir as mesmas condições de operação para diferentes composições do plasma; para qualquer alteração da composição do mesmo, novas otimizações devem ser realizadas, para aumentar a sensibilidade ou diminuir interferências.^{2,5,6,8}

As propriedades físico-químicas dos gases utilizados para a produção do plasma impacta diretamente nas suas características e propriedades que depende também da sua composição volumétrica. Uma vez que o Ar é monoatômico, apenas movimentos de rotação e translação são responsáveis pela capacidades calorífica deste gás, o que torna fácil a formação e manutenção do Ar-ICP com os geradores atuais. Para o N₂ existem transições rotacionais, translacionais e vibracionais que atuam armazenando energia.⁸ Assim, o aumento da transferência energética e robustez é devido a forma molecular deste gás, sendo que a forma atômica possui capacidade térmica semelhante ao Ar. Isso justifica a compressão em volume dos plasmas Ar-N₂ em altura e/ou comprimento levando em conta a manutenção da potência dos geradores atuais, dificultando a operação com Ar-N₂. Na Tabela I são comparadas as propriedades químicas e físicas do Ar e N₂ (293 K) além da composição isotópicas dos gases.

Tabela I. Propriedades físico-químicas e composição isotópicas do Ar e do N₂. Extraído da Ref. [1].

Gás	Energia de ionização (eV)	Condutividade térmica (J K ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹ , a 293 K)	Abundância isotópica
Ar	15,76	0,0162	³⁶ Ar (0,34%), ³⁸ Ar (0,06%), ⁴⁰ Ar (99,60%)
N ₂	14,53	0,0237	¹⁴ N (99,64%), ¹⁵ N (0,36)

Uma vez que as propriedades acima citadas referem-se a temperatura ambiente, é estimado que essa diferença seja de 40 vezes na temperatura de 8000 K no ICP.^{2,5} Dessa forma, plasmas de Ar-N₂ fornecem como a principal vantagem a maior transferência energética da zona de indução para as partículas do aerossol quando comparados ao Ar-ICP. Isso leva a melhora em alguns casos dos LDs para linhas de emissão ou isótopos específicos em uma ordem de magnitude, geralmente, pela aumento da robustez e densidade de potência, além da maior interação da amostras com o plasma. Uma vez que a densidade eletrônica diminui na periferia do plasma, um canal central mais estreito e de maior temperatura é obtido, sendo estes efeitos responsáveis pela melhora do desempenho analítico. A diminuição da densidade eletrônica explica assim o visível fenômeno de encolhimento do plasma (*thermal pinch* ou *plasma shrink*). Também maior potência aplicada e maior vazão de Ar são necessárias para manter estável o plasma Ar-N₂, o que facilita a análise de sólidos ou

amostras orgânicas, decompondo partículas refratárias mais eficientemente e tolerando maiores quantidades de solvente sem extinção do plasma, o que amplia o campo de aplicação das técnicas, com menores interferências.²

Quando introduzido pelo gás principal uma fração volumétrica maior (de 5 a 10% v/v) de N₂ é requerida quando comparado a adição ao gás central (1 a 5 % v/v) para observar os mesmos efeitos, ou seja, a adição ao canal central é mais efetiva.⁴ Entretanto, a observação visual do ICP indica que o diâmetro do canal central e seu volume diminuem aumentando a interação amostra-plasma, reduzindo interferências e aumentando a vaporização/atomização/ionização dos analitos no canal central quando N₂ é adicionado ao gás principal. Além disso, a densidade eletrônica é alterada significativamente, levando a uma redução deste parâmetro na periferia do plasma. Quando a densidade eletrônica é muito baixa para desencadear a excitação do Ar, o plasma torna-se então, comprimido, com volume menor e maior densidade de potência.² Para frações volumétricas acima de 10% (v/v) de N₂ no gás principal, uma diminuição da temperatura do ICP é computada,⁸ isso porque energia é requerida para dissociação do N₂, que diminui a densidade eletrônica. Consequentemente, o plasma comprime-se em altura e tamanho, desestabilizando-se e extinguindo-se quando uma quantidade acima de 10% (v/v) de N₂ é adicionada. Quando N₂ é adicionado no canal central, este se alarga, além de uma diminuição da temperatura de excitação se um excesso de N₂ estiver presente. Mesmo assim, reações competitivas para remoção de interferentes são mais efetivas no canal central.⁸

Uma vez que os fluxos de Ar são controlados por computador nos instrumentos de ICP modernos, canais para introdução de outros gases dificilmente estão disponíveis. Então o N₂ é comumente introduzido no canal central do plasma através do gás nebulizador.^{1,2,5,8,11} O diâmetro do canal central do ICP aumenta com a quantidade de N₂ introduzida, pois energia da vizinhança é usada para dissociar a molécula de N₂, o que se traduz em um aumento do diâmetro do canal central. Além disso, a alta condutividade térmica do N₂ facilita a desolvatação do aerossol úmido e vaporização das partículas, que ocorrem mais cedo, refletindo-se na mudança da posição da zona analítica normal (NAZ) em direção à bobina de indução.¹¹ Entretanto, como o plasma é comprimido em comprimento, mas não em diâmetro, uma maior densidade de potência também é esperada, considerando-se constante esse parâmetro.

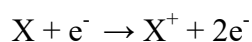
Outra maneira de melhorar o desempenho do ICP é adicionar um dispositivo denominado *sheathing device* que modifica as transferências energéticas no canal central. Esses dispositivos foram desenvolvidos primeiramente para evitar deposição de sólidos no

tubo injetor, além de melhorar a sensibilidade em ICP-MS, por focalizar o aerosol e diminuir a difusão dos íons no feixe. Se o gás adicional for Ar, uma camada é formada entre a zona de indução e o canal central do ICP, não contribuindo para a melhora das transferências energéticas. Isso é diferente quando N₂ ou H₂ é adicionado, observando-se um aumento da temperatura de excitação e intensidade de emissão.² De forma alternativa, um T pode também ser inserido entre a câmara de nebulização e a tocha, para introdução de gases adicionais, gerando diferentes eficiências de mistura com o aerosol e distintas transferências energéticas no plasma.²

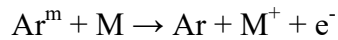
A ignição dos plasmas Ar-N₂ raramente acontece diretamente. Primeiro o Ar-ICP é iniciado normalmente e após um período de estabilização, o N₂ é adicionado vagorosamente para evitar a extinção do plasma pela transição do Ar-ICP para Ar-N₂ ICP e o efeito de encolhimento, devido às diferentes capacidades térmicas dos gases. Na verdade, a primeira adição de N₂ deve ser cuidadosamente realizada, justamente pela diferença de pressão ou possível alargamento do canal central do ICP que, então, diminui a densidade eletrônica e causa a extinção repentina do mesmo. De qualquer maneira, uma vazão maior de N₂ pode ser tolerada no gás do plasma quando comparado ao gás nebulizador, mantendo o ICP estável. Quando adicionado no gás do plasma ou auxiliar, a vazão de Ar deve ser aumentada para proporcionar um aumento da refrigeração e evitar o derretimento/deformação da tocha, ainda que a quantidade de N₂ possa ser reprodutível e proporcional.

Alguns processos de ionização que ocorrem dentro do ICP podem ser generalizados em três mecanismos principais, como exemplificado abaixo. O conhecimento e a identificação destes processos são adequados tanto para Ar-ICP quanto para plasma mistos, pois o último é tratado como desvio do Ar-ICP (tomado como padrão). Assim, esses deslocamentos em relação ao Ar-ICP podem ser utilizados para planejar um aumento da *performance* das técnicas que usam ICP como fonte de excitação/ionização, seja pela grande variação de energia das linhas espectrais em ICP OES ou ampla faixa de energia de ionização das espécies em ICP-MS. Uma vez que o ICP é uma atmosfera que opera a altas temperaturas (10000 K) elevando em conta a relativa alta energia de ionização do Ar, estima-se que somente cerca de 1 a 2% do argônio esteja na forma ionizada.² Após introdução no ICP, as espécies podem seguir três mecanismos de ionização genéricos:

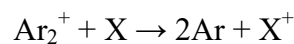
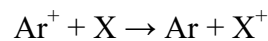
- Ionização térmica: ocorre pela troca energética por colisão entre átomos, íons ou elétrons. A principal vantagem é a alta energia cinética dos elétrons na colisão.



-Ionização Penning: causada pela colisão entre átomos no estado fundamental e espécies de argônio em estado metaestável (Ar^m), que são muito abundantes em densidade com longa meia-vida.



- Ionização por transferência de carga: ocorre pela reação de transferência de carga entre íons e átomos. São processos específicos que ocorrem em determinadas faixas energéticas e respeitam geralmente as regras de seleção (conservação) de spin. Este mecanismo de ionização pode ser favorecido para eventualmente aumentar a sensibilidade de determinados analitos.



É importante identificar esses mecanismos para explicar os deslocamentos no equilíbrio termodinâmico do plasma, favorecendo um processo de excitação em relação a outro, entendendo-se assim sua heterogeneia espacial, não somente pelo gradiente de temperatura mas também pelos processos de excitação envolvidos.^{1,12} Uma vez que o N_2 altera a densidade eletrônica do ICP, o processo de ionização térmico é visivelmente alterado. Além disso, espécies como N_2^+ , NO^+ , N^+ , NH^+ , entre outras, são mais abundantes, contribuindo para mecanismos de ionização adicionais em plasmas do tipo Ar- N_2 . O efeito do N_2 sobre as espécies Ar^m ainda é pouco conhecido.^{8,9,11,12}

2.2 Adição de N_2 ao ICP em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A popularidade da introdução de N_2 ao gás principal em ICP OES se deve principalmente para redução de custos e possibilidades de substituição do Ar por N_2 . Isso é especialmente importante para locais onde o Ar ainda não pode ser facilmente encontrado. Por isso, foi/tem sido adicionado geralmente ao gás principal do plasma e a maioria dos estudos relatam resultados para essa forma de adição majoritariamente.¹²⁻³³ Com a aceitabilidade das tochas de Fassel, mediante as quais utiliza-se um volume menor de gás, a tolerância do Ar-ICP ao N_2 tem sido menor, pois a potência dos geradores envolvidos também diminuiu. Ainda, muitos equipamentos são desenvolvidos para operar em modo padrão - somente com Ar-ICP - e não possuem válvulas ou canais adicionais, inviabilizando a adição de N_2 ao ICP e a realização de estudos a respeito do assunto. Uma revisão crítica e

aprofundada sobre este tópico foi publicada por Montaser e Van Hoven, abordando apenas plasmas focados radialmente.¹⁶

Montaser e colaboradores¹⁶⁻²² foram os pioneiros a verificar o desempenho analítico dos plasmas Ar-ICP e Ar-N₂ ICP, reportando que a intensidade do sinal analítico de emissão e a intensidade do sinal de fundo aumentaram na mesma proporção, o que não gerou melhora no limite de detecção (LD) quando N₂ foi adicionado na proporção de 5 a 15% no gás principal, sendo a nebulização pneumática convencional (PN) usada para introduzir a amostra no ICP.^{19,20} Entretanto, a maior razão sinal/fundo foi obtida com proporções de 5 a 10% (v/v) de N₂ no gás principal, onde linhas iônicas sofrem aumento do sinal enquanto que linhas atômicas sofrem supressão, indicando diferentes mecanismos de excitação no Ar-N₂ ICP. Esses pesquisadores também sinalaram um alto sinal de fundo, principalmente por bandas de CN e NO, o que restringiu a aplicação analítica do plasma misto para várias linhas espectrais. No entanto, para comprimentos de onda abaixo de 300 nm, o fundo mostrou-se semelhante em ambos os plasmas. Já para o intervalo entre 370 e 440 nm o espectro de emissão do Ar-N₂ apresentou grande complexidade de bandas, evidenciando a limitada utilidade analítica.¹⁶ Enquanto linhas iônicas sofreram aumento de sinal com adição de N₂, linhas atômicas sofreram supressão, justificado pela aumento da temperatura do plasma no canal central.²⁰ A intensidade de linhas espectrais selecionadas depende, então, dos variados mecanismos de excitação e respectivas energias das linhas de emissão, seja por impacto eletrônico ou transferência de carga com espécies de Ar. Para o Ar-ICP as linhas espectrais mais proeminentes encontram-se abaixo de 300 nm e para plasmas Ar-N₂ essas linhas estão acima de 300 nm. Entretanto, para baixas quantidades de N₂, em geral menor que 10% de N₂ no gás do plasma, a intensidade absoluta das linhas é aumentada, assim como a razão sinal-ruído. É esperado, entretanto, que os LDs sejam prejudicados com a introdução de N₂ no plasma, seja através do gás nebulizador ou principal, pelo aumento do ruído (tem-se uma mistura binária de gases). No entanto, a vantagem aparece quando matrizes complexas são analisadas, uma vez que a supressão do sinal do analito é menor no Ar-N₂ ICP.

Considerando que a introdução dos plasmas focados axialmente ocorreu após os focados lateralmente, as aplicações envolvendo adição N₂ são em menor número. Scheffler e Pozebon⁹ demonstraram que a adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ no canal central do ICP através de um nebulizador pneumático de alta eficiência com dessolvatação do aerossol, melhorou a robustez do ICP e diminuiu efeitos de matriz causados por Na, Ca e K. A nebulização de suspensões de arroz e farinha também foi realizada com a obtenção de resultados mais exatos para o Ar-N₂ ICP.¹¹ Essa melhora se deve a um aumento de 400 K na temperatura de

excitação no canal central,¹² além do aumento das espécies de argônio no estado metaestável (Ar^m)¹⁵ que facilitam a ionização *Penning*. Outros autores descrevem melhora de 5 a 10 vezes nos LDs para adição de N_2 na proporção de 6,6% (v/v) através do gás principal^{13,14} e um aumento de 25 vezes nas intensidades dos sinais dos analitos em relação ao convencional Ar-ICP, ligado ao potencial de excitação ou ionização da linha. Enquanto baixas vazões, isto é, até 5-10% (v/v) no gás do plasma ou gás nebulizador, trazem benefícios, vazões excessivas degradam a capacidade analítica do ICP. Isso claramente está relacionado com a quantidade de N_2 tolerada pelo ICP para ambos os modos de adição do gás e a quantidade de energia suportada pelos geradores desenvolvidos para Ar. Ainda, quando o N_2 é adicionado através do gás nebulizador, o plasma Ar- N_2 parece operar em condições próximas do equilíbrio termodinâmico local (LTE), o que facilita o diagnóstico e estudos dos parâmetros fundamentais do ICP.⁵

A melhora da vaporização das partículas no canal central é o principal benefício de plasmas Ar- N_2 ICP, por isso, Long e Brenner²⁵ reportam a nebulização de suspensões (1% m/v) para estes plasmas, utilizando o nebulizador Babington, para amostras de metais, óxidos e carbetos, com detecção do analito por ICP OES, sendo o plasma focado radialmente. Apesar da melhora na vaporização das suspensões, a constrição do volume diminuiu o tempo de residência, resultando assim em menor sensibilidade (uma vez que a potência foi mantida constante).

Montaser e colaboradores¹⁶⁻²² estudaram os parâmetros fundamentais do ICP, aplicaram e compararam criticamente plasmas Ar- N_2 com Ar-ICP. Simulações computacionais indicaram que ocorre um aumento da temperatura do plasma quando 5 a 20% de N_2 está presente na composição volumétrica total do gás do plasma, o que foi confirmado experimentalmente,¹⁸ com a necessidade destes plasmas serem focados ou amostrados a distâncias menores da bobina de indução que o convencional Ar-ICP, devido ao aumento da densidade de potência. Entretanto, em outro trabalho²⁰ estes autores afirmam que quando os dois plasmas foram comparados criticamente, eles observaram que o Ar- N_2 ICP não levou a melhorias significativas em relação ao Ar-ICP; os LDs foram semelhantes ou piores.

Choot e Horlick³⁰⁻³³ publicaram três trabalhos em série abordando plasmas Ar- N_2 para uso em ICP OES. O perfil espacial de emissão da intensidade de diversos analitos em várias alturas da bobina de indução foi computado para diferentes distâncias da bobina de indução. Novamente foi observado que na presença de N_2 (10% (v/v) no gás principal) a intensidade de emissão aumentada com a diminuição da bobina de indução, enquanto que a densidade eletrônica no canal central aumentava em 30%, levando a um plasma com tamanho reduzido

(maior densidade de potência). Foi com esta proporção de N₂ no gás principal que a maior razão sinal-ruído foi também obtida, mas o sinal de fundo aumentou, como observado em certas regiões do espectro de emissão, devido à emissão do NO, sendo que a substituição total do Ar por N₂ piorou o desempenho da técnica de ICP OES. Entretanto, os efeitos de matriz induzidos por fosfato foram reduzidos e a adição de N₂ ao Ar-ICP não piorou a linearidade.

Wiltse e colegas²⁷ testaram a frequência de resposta de um gerador do tipo *free running*, para obter informações de diagnóstico do ICP, inserindo uma bobina e um medidor de frequência sobre a tocha. Com a introdução de N₂ no canal central do ICP, uma relação linear entre a frequência e a vazão de N₂ foi observada para até 40 mL min⁻¹, ocorrendo então a extinção do ICP para vazões maiores (sugerindo uma baixa tolerância ao N₂). A robustez do ICP aumentou de 7,5 para 12,0 indicando que o aumento da temperatura de excitação varia segundo o equipamento de ICP OES; o equipamento utilizado no estudo foi da Spectro (modelo ARCOS) e os resultados foram diferentes dos obtidos em outros estudos em que foi utilizado equipamento da PerkinElmer. Assim, os autores concluíram que a variação se deve à atmosfera do ICP resultante e não a um processo específico do gerador (descarga secundária, impedância, *tuning* etc.) ou da parte óptica do instrumento.

Sesi e colegas²⁸ realizaram estudos dos parâmetros fundamentais do ICP, adicionando N₂ ao gás nebulizador ou ao gás auxiliar, restritivamente. Para construção de imagens, um espectrômetro de espalhamento Thompson-Rayleigh foi utilizado, mediante o qual a temperatura e densidade eletrônica puderam ser mapeadas eficientemente ao redor do eixo do ICP. Eles concluíram que a adição de N₂ no centro do plasma alarga o seu canal central e diminui o seu volume, não modificando o diâmetro total do plasma, mas diminuindo a densidade eletrônica e aumentando a densidade de potência no canal central, isso para uma composição de 16% (v/v) de N₂ no gás nebulizador.

Chan e Hieftje²⁹ foram os primeiros a investigar reações de transferência de carga entre N₂ e diversos elementos, quando este gás era adicionado no canal central do ICP. Nenhuma evidência foi encontrada por eles através da específica metodologia, mas reações de transferência de carga entre Ar e espécies de N₂ altamente prováveis não foram descartadas, mas também não foram confirmadas. Isto foi objeto de estudo neste trabalho.

O nebulizador de alta eficiência com injeção direta (DIHEN) pode degradar as características do ICP devido à baixa carga de solvente introduzida nele, além do aerossol ser mais polidisperso porque não é utilizada câmara de nebulização para a seleção das gotículas. Montaser e colaboradores²² adicionaram N₂ através do gás principal e observaram a

diminuição dos efeitos de matriz e aumento da estabilidade do ICP especialmente em casos onde o volume de amostra é limitado e o uso do DIHEN vantajoso.

A variação da temperatura de excitação do ICP com adição de N₂ foi avaliada por Ishii e colaboradores²¹, medindo a intensidade de linhas de emissão de Fe(II) para o cálculo da temperatura, sendo a radiação focada radialmente. Com 10% (v/v) de N₂ no gás principal o aumento máximo da temperatura foi 1000 K, em relação ao Ar-ICP. Por outro lado, a substituição total do Ar por N₂ causou uma diminuição da temperatura de excitação, confirmando que os plasmas Ar-N₂, com pequena composição de N₂ no gás principal, possuem temperatura maior (que o Ar-ICP) e são fontes de vaporização/atomização/ionização/excitação mais eficientes para as técnicas de ICP. Na verdade, para esta composição do gás principal, um aumento de 30% na densidade eletrônica no canal central do ICP foi observado por outros autores,³⁰⁻³³ o que pode explicar os menores efeitos de matriz para o Ar-N₂ ICP (ocorre aumento da excitação por impacto eletrônico).

Mais recentemente, Makonnen⁷ observou que a sensibilidade aumentou 1 a 4 vezes para 3,7% (v/v) de N₂ no gás principal e 1,1% (v/v) de H₂ como *sheathing* gás no canal central do ICP. Os LDs foram similares aos obtidos mediante o Ar-ICP, mas a temperatura aumentou em 717 K, reduzindo os efeitos de matriz para 5% (m/v) Na. Isto possibilitou a determinação de diversos elementos em sedimento, mediante calibração externa.

2.3 Adição de N₂ ao ICP em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

As interferências relacionadas com a técnica de ICP-MS são classificadas em espectrais (por íons poliatômicos com a mesma massa nominal do analito) e não espectrais (efeitos de matriz) e, com isso, o uso de plasmas mistos pode ser útil para redução de ambas as interferências.² As interferências isobáricas podem ser causadas por isótopos (de elementos diferentes) que possuem a mesma massa do isótopo mensurado, mas isso pode ser mais facilmente contornado pela medição de isótopos alternativos, para elementos não monoisotópicos. Os principais contribuintes para a formação de íons poliatômicos são a água, o ar, ácidos, o Ar e concomitantes da matriz da amostra, que contém Ar, Cl, H, O, N, P e S. Celas onde são introduzidos gases que promovem reações ou induzem colisões no feixe de íons ou emprego de instrumentos de ICP-MS com alta resolução são os meios mais utilizados para reduzir e eliminar essas interferências de forma rotineira,⁴ apesar da diminuição da sensibilidade e custos mais altos, principalmente dos instrumentos de alta resolução. Cabe citar que instrumentos de ICP-MS com cela de reação ou colisão são já comercializados e a adição de gases que induzam reações e colisões seguem metodologias já conhecidas para redução/eliminação de íons poliatômicos específicos.

Por outro lado, para contornar os efeitos de matriz, inúmeros procedimentos podem ser empregados, entre eles, o tratamento da amostra (diluição, separação da matriz e pré-concentração do analito, entre outros), a calibração (adição de padrão, padronização interna, ajuste da matriz ou diluição isotópica), uso de sistemas alternativos de introdução da amostra no ICP (ETV, ablação a laser, injeção direta) e ajuste dos parâmetros instrumentais para aumentar a robustez do ICP.² Além disso, a adição de gases moleculares com alta condutividade térmica, como o N₂, pode aumentar a capacidade de ionização do plasma e reduzir efeitos de matriz.³⁴⁻⁶¹ Esse é um procedimento que pode ser aplicado para uma ampla variedade de amostras com matriz complexa, sendo um avanço real para a técnica. Entretanto, algumas possíveis interferências por íons poliatômicos constituídos por isótopos de N₂ podem ocorrer como exemplificado na Tabela II.⁸ Esta vantagem universal do N₂ é a razão principal para alguns fabricantes disponibilizarem sistemas especiais para introdução de gases diferentes do Ar em seus equipamentos, além de acessórios que possibilitem a introdução desses gases através de diferentes nebulizadores.

Aplicações envolvendo plasmas mistos tem ocorrido em número reduzido quando comparados com aquelas envolvendo Ar-ICP. A Tabela III resume os principais estudos e

conclusões relevantes a respeito de plasmas Ar-N₂. Por questões de conveniência, serão discutidos alguns artigos que foram selecionados por causa da respectiva relevância dos mesmos, separando a discussão entre a adição de N₂ ao gás principal e gás nebulizador para facilitar a discussão. Desse modo, os diferentes efeitos sobre a capacidade analítica dos plasmas mistos formados poderão ser melhor esclarecidos, ainda que haja desacordo entre as conclusões dos autores dos trabalhos publicados. Em geral, observando-se a Tabela III fica claro que para 5-10% de N₂ no gás principal, ocorre a redução de ArO, ArOH, ClO, ArCl e Ar₂. Isto é devido, principalmente, ao aumento da temperatura no canal central do ICP e posterior decomposição destas espécies poliatômicas ou reações competitivas entre N₂ e Ar, ocorrendo sequestro do O, Cl e H presentes no plasma. Assim, ocorre uma redução significativa de íons poliatômicos de Ar (ArC⁺, ArN⁺, ArO⁺, ArOH⁺, ArCl⁺, Ar₂⁺), que interferem na determinação de K, Ca, V, Fe, As e Se.

Tabela II. Possíveis interferências causadas por íons poliatômicos de N₂ em ICP-MS. Extraído da referência 8.

Isótopo	Íons poliatômicos interferentes
²⁸ Si ⁺	¹⁴ N ¹⁴ N ⁺
²⁹ Si ⁺	¹⁴ N ¹⁴ NH ⁺ , ¹⁴ N ¹⁵ N ⁺
³⁰ Si ⁺	¹⁴ N ¹⁶ O ⁺
³¹ P ⁺	¹⁵ N ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁶ OH ⁺ , ¹⁵ N ¹⁵ NH ⁺
⁴² Ca ⁺	¹⁴ N ¹⁴ N ¹⁴ N ⁺ , ¹² C ¹⁴ N ¹⁴ O ⁺
⁴⁶ Ti ⁺ , ⁴⁶ Ca ⁺	¹⁴ N ¹⁶ O ¹⁶ O ⁺ , ³² S ¹⁴ N ⁺
⁴⁹ Ti ⁺	³⁵ Cl ¹⁴ N ⁺
⁵⁰ Ti ⁺ , ⁵⁰ Cr ⁺ , ⁵⁰ V ⁺	³⁶ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁵ N ⁺
⁵¹ V ⁺	³⁶ Ar ¹⁵ N ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴ NH ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁴ N ⁺
⁵² Cr ⁺	³⁸ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁵ NH ⁺
⁵⁴ Fe ⁺ , ⁵⁴ Cr ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁵ N ⁺
⁵⁵ Mn ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁵ N ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁴ NH ⁺
⁵⁶ Fe ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁵ NH ⁺
⁶⁴ Zn ⁺	³⁶ Ar ¹⁴ N ₂ ⁺
⁶⁸ Zn ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ₂ ⁺
⁷⁰ Ge ⁺ , ⁷⁰ Zn ⁺	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹⁶ O ⁺

A adição de N₂, na proporção de 5% (v/v) no gás principal, foi relatada por Lam e Horlick,⁴⁰ sendo que o sinal dos analitos (Zn, Ge, As, Sr, Y, Zr, Ru, Te, Cs, Ba e Ce) aumentou 4 vezes, com diminuição significativa dos óxidos (MO, LaO e CeO) e íons poliatômicos (ArO⁺, ArOH⁺, Ar⁺, ClO⁺). Nesse estudo, a vazão do gás nebulizador foi aumentada e a profundidade de amostragem diminuída devido ao deslocamento da NAZ. O aumento do sinal foi dependente da energia de ligação dos óxidos avaliados e do potencial de ionização dos elementos em estudo, o que sugere que o aumento da temperatura do plasma está envolvido no processo, além das espécies NO⁺, as quais promovem reações de transferência de carga com elementos cujo potencial de ionização é próximo daqueles das espécies de nitrogênio. Utilizando um plasma misto de composição similar, Beauchemin and Craig³⁹ reportam que os efeitos de matriz induzidos por 0,01 mol L⁻¹ de Na sobre ⁵⁶Fe, ⁵⁷Fe, ⁷⁶Se e ⁷⁸Se foram superados, ou seja, não ocorreu supressão do sinal destes isótopos na presença do Na. A precisão e exatidão das razões ⁵⁷Fe/⁵⁶Fe e ⁷⁶Se/⁷⁸Se foi melhorada e, apesar da sensibilidade ser reduzida 5 vezes, a estabilidade do ICP aumentou, com a diminuição de íons poliatômicos e do ruído, resultando em LDs menores. Para 2 a 10% de N₂ no gás principal, os LDs de Cr, Fe e Se foram melhorados, enquanto a discriminação de massa e os efeitos de matriz (0,01 mol L⁻¹ de K) foram completamente eliminados. Os mesmos autores⁴⁸ investigaram os efeitos do K (0,01 mol L⁻¹) sobre Al, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se, Cd e Pb, usando a mesma proporção de N₂ previamente investigada. Apesar da sensibilidade ter

diminuído, assim como a razão sinal/ruído, os LDs dos isótopos que sofrem interferência por íons poliatômicos de Ar (Cr, Fe e Se) melhoraram. Os sinais de outros elementos não completamente ionizados no plasma (Cd, Zn e Se) aumentaram e a discriminação de massa para m/z 51 a 78 foi reduzida. Em outro estudo, Holliday and Beauchemin^{38,57} sugerem, através do perfil espacial de intensidade dos sinais de íons, que o mecanismo de ionização por impacto eletrônico é reduzido e a ionização por espécies Ar^+ se torna significativa, por causa da semelhança dos perfis das intensidades dos sinais de Ar_2^+ e dos analitos. A transferência de carga poderia ocorrer entre NO^+ , N^+ e Ar^+ , estes se originando na zona de indução e, então, migrando para o canal central do ICP. A otimização multivariada de parâmetros do plasma foi utilizada por Agatemor e Beauchemin⁵⁸ em uma tentativa de encontrar condições robustas que maximizassem a sensibilidade para diversos elementos (Al, Be, Bi, Co, Ir, Li, Mo, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Th, Tl, U e V), com ampla faixa de razão m/z . Os efeitos de matriz foram reduzidos para soluções de Na $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com 0,13% de N_2 no gás principal e 0,11% de N_2 no gás nebulizador. Este plasma se mostrou muito robusto, sendo que os LDs do Al, Co, Pd e V melhoraram com adição de N_2 . O perfil de intensidade do sinal do Pd em torno do canal central do plasma apenas indicou uma melhor transferência energética.

A adição de N_2 ao canal central do ICP, geralmente, gerou efeitos similares, segundo diversos estudos realizados, salientando-se que uma quantidade menor de N_2 é suficiente nessa região do ICP. Evans e Ebdon^{46,53} revelaram que houve redução de $ArCl^+$, ArO^+ , Ar_2^+ e Cl_2^+ com adição de apenas 30 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. Newman e colegas⁴⁸ sugeriram que a formação de NdO^+ na zona de expansão supersônica do plasma foi suprimida, o que acarretou numa melhorou a precisão da razão isotópica $^{x}Nd/^{144}Nd$ medida, com a adição de apenas 5 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. Hill^{43,47,54} observou que as interferências de $ArCl$ sobre As (em 1000 mg L^{-1} NaCl) e ClO sobre V (em 10000 mg L^{-1} NaCl) foram eliminadas quando N_2 (5% (v/v)) foi adicionado ao gás nebulizador.

Holliday e Beauchemin⁵¹ avaliaram a adição de 60 a 120 mL min^{-1} de N_2 no canal central do ICP e por meio do perfil das intensidades dos sinais coletados radialmente no ICP observaram semelhanças entre os plasmas assim obtidos e o Ar-ICP operado em condições "frias". Aparentemente, um excesso de N_2 diminuiu a temperatura no canal central do ICP e a espécie NO^+ tornou-se abundante em ambos os plasmas. O mesmo grupo de pesquisa⁴⁷ também relata que a interferência dos íons poliatômicos Ar_2^+ e $ArCl^+$ sobre $^{75}As^+$ e $^{78}Se^+$, respectivamente, foi reduzida, com adição de apenas 30 mL min^{-1} de N_2 ao ICP através do gás nebulizador. Ford e colegas⁴⁷ concluíram, após otimização multivariada da potência, potencial das lentes iônicas e vazão do gás nebulizador, que a adição de 8% (v/v) de N_2 no gás

nebulizador não conduziu a melhorias consideráveis. Contrariamente, Durrant⁶¹ observou aumento dos sinais de diversos elementos, enquanto que os níveis de Ba^{2+} , Ce^{2+} , BaO^+ , CeO^+ , MoO^+ , TiO^+ , WO^+ e ZrO^+ foram mantidos abaixo de 3%, sob adição de 35 mL min^{-1} de N_2 no gás nebulizador. De acordo com Lam e McLaren⁵⁹, o efeito da adição de N_2 pode ser mais benéfico quando combinado com uma redução da carga de solvente que atinge o ICP. Por esse motivo, alguns sistemas de introdução de solução no ICP combinam a dessolvatação por membrana com uma baixa vazão de N_2 , auxiliando no transporte do aerossol, na transferência energética no canal central do ICP e diminuição do teor de óxidos. O efeito combinado do N_2 e redução da quantidade de água ou vapor introduzido no ICP ainda é pouco conhecido. Da mesma forma, o uso do nebulizador ultrassônico (US) em conjunto com o N_2 ainda não foi reportada.

Assim, fica clara, a necessidade de otimização cuidadosa das condições de operação (vazões de Ar no gás do plasma, gás auxiliar e nebulizador, quantidade de N_2 , potência do plasma e profundidade de amostragem) para obtenção de uma condição de compromisso entre sensibilidade, robustez, nível de óxidos e espécies poliatômicas interferentes. Entretanto, uma vez otimizadas estas condições, interferências espectrais e não espectrais podem ser reduzidas (ou eliminadas) em comparação com Ar-ICP, sendo isso válido para uma ampla gama de matrizes. Além disso, pelas condições mais robustas do ICP, a análise de sólidos pode ser realizada com menos interferências, sendo isso válido também para amostras orgânicas.

Tabela III. Principais Aplicações Analíticas de Ar-N₂ ICP em ICP-MS.

Analito	Amostra	Adição de N ₂	Comentários	Referência
Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, U	Água do mar, com pré-concentração do analito/separação da matriz	8% (v/v) no gás do plasma	A adição de N ₂ possibilitou a medição do ⁵⁶ Fe, por reduzir a formação de ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	[34]
⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ¹¹⁴ Cd, ²⁰⁸ Pb	Água do mar, com pré-concentração do analito/separação da matriz	8% (v/v), no gás do plasma	A adição de N ₂ possibilitou a determinação de ⁵⁶ Fe, pois minimizou a formação do ion poliatômico ⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	[35]
⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁷⁶ Se, ⁷⁸ Se	Soluções padrão e matrizes sintéticas	0 – 10% (v/v) no gás do plasma	A adição de N ₂ 5% (v/v) eliminou efeitos de matriz causados por 0,01 mol L ⁻¹ de Na e, além disso, aumentou a precisão e exatidão das medidas de razão isotópica	[36]
²⁷ Al, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶⁵ Zn, ⁶⁵ Cu, ⁷⁵ As, ⁷⁶ Se, ⁷⁸ Se, ⁹⁸ Mo, ¹¹⁴ Cd, ¹²¹ Sb, ²⁰⁸ Pb	Matriz sintética de Na (0,1 e 0,01M)	2 – 10% (v/v) N ₂ no gás do plasma	A adição de N ₂ diminui a supressão do sinal analítico para uma ampla faixa de razões m/z, diminuindo assim os efeitos do Na	[37]
⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁹ Co, ⁵⁸ Ni, ⁶⁵ Cu, ⁶⁴ Zn, ⁷⁵ As, ⁹⁸ Mo, ²⁰⁸ Pb	Água do mar certificada, 2x diluída (50 µL foram introduzidos no ICP)	4% (v/v) no gás do plasma	Resultados exatos foram obtidos para Mo. A profundidade de amostragem foi reduzida para 5,0 mm adiante da bobina de indução	[38]
²⁷ Al, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁶ Fe, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷⁶ Se, ⁷⁸ Se, ¹¹⁴ Cd, ²⁰⁸ Pb	Matriz de K (0,1 e 0,01 mol L ⁻¹)	2-10% (v/v) no gás do plasma	Redução da sensibilidade pelo deslocamento da IRZ. Os LDs de Cr, Fe e Se melhoraram. A discriminação de massa foi reduzida e o efeito de matriz (0,01 mol L ⁻¹ de K) foi eliminado	[48]
Zn, Ge, As, Sr, Y, Zr, Ru, Te, Cs, Ba, Ce	Soluções padrão	5% (v/v) no gás do plasma ou 5% (v/v) no gás nebulizador	Os sinais dos analitos aumentaram 4 vezes e os óxidos e íons poliatômicos de argônio diminuíram	[40]
Li, Ti, Co, Ba, Ce, Pb, U	Urina certificada	1% (v/v) no gás do plasma ou 3% (v/v) no gás de nebulização	A adição de N ₂ melhorou a exatidão para V, As e Se, além de melhorar os LDs e diminuir interferências por íons poliatômicos	[41]
⁷⁵ As	Urina	1% (v/v) no gás do plasma ou 3% do gás nebulizador	A adição de N ₂ melhorou a precisão e exatidão e reduziu a interferência de íons poliatômicos no ⁷⁵ As	[42]
Be, Ce, Co, La, Pb, U; CeO, LaO e UO; ClO ⁺ /NCl ⁺ , ArN ⁺ , ArO ⁺ , ArCl ⁺ , Ar ₂ ⁺	Farinha de arroz, folhas de citrus, fígado de peixe e água do mar	0-8% (v/v) no gás nebulizador; 2% (v/v) de N ₂ no gás auxiliar; 200 mL min ⁻¹ no gás do plasma	Para 4,5% (v/v) de N ₂ , interferências por íons poliatômicos de Cl (1000 µg L ⁻¹) sobre V, As e Se foram contornadas	[43]
⁷⁵ As	Urina, folhas de tomate e músculo de peixe	32 mL min ⁻¹ através do gás nebulizador	A adição de N ₂ proporcionou uma redução das interferências por íons poliatômicos (de Ar ou Cl) no ⁷⁵ As, melhorando a exatidão e sensibilidade. Interferências por íons poliatômicos de N foram observadas para m/z 49 e 51	[44]
²⁰² Hg/ ¹⁹⁹ Hg	Solo	0,5% (v/v) do gás nebulizador (Ar)	Aumento da sensibilidade em 4 vezes	[45]

Continuação Tabela III				
Várias razões m/z (115, 75, 76...)	Padrões de In	30 mL min ⁻¹ adicionado ao gás nebulizador	A introdução do N ₂ reduziu a formação dos íons poliatômicos ArCl ⁺ , ArO ⁺ , ArAr ⁺ e ClCl ⁺	[46]
⁷⁵ As	Farinha de arroz, folhas de citrus e fígado de peixe	4-5 % no gás nebulizador	A adição de N ₂ reduziu a formação do íon poliatômico ArCl ⁺ em presença de até 1000 mg L ⁻¹ de Cl ⁻	[47]
Nd e NdO	Soluções padrão	0 – 5 mL min ⁻¹ no gás nebulizador	A adição de N ₂ aumentou a precisão da razão isotópica medida	[48]
⁵⁸ Ni, ⁵⁵ Mn, ⁵⁹ Co, ⁶³ Cu, ⁶⁴ Zn, ²⁰⁸ Pb	Água do mar	0,8%, no gás nebulizador	O N ₂ eliminou a interferência por ArNa ⁺ na razão m/z 63, mas diminuiu a sensibilidade. Os LDs melhoraram porque o ruído diminuiu	[49]
⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵³ Cr, ⁵⁸ Ni, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁶⁸ Zn, ⁷⁵ As, ⁸² Se, ¹¹⁵ In(IS)	Matrizes sintéticas de Na ⁺ , Ca ⁺² , Cl ⁻ e SO ₄ ⁻²	0 – 50 mL min ⁻¹ no gás nebulizador	Vazões até 10 mL min ⁻¹ de N ₂ reduziram interferências por íons poliatômicos. Para 20 mL min ⁻¹ , a razão BaO ⁺ /Ba ⁺ e íons Ba ⁺² aumentaram e o sinal do ¹¹⁵ In (como PI) diminuiu a metade	[50]
Vários isótopos e íons poliatômicos	Matriz sintética de Na (0,1 e 0,01M)	60 - 120 mL min ⁻¹ no gás nebulizador	Foi avaliada a distribuição radial dos íons em plasma frio e Ar-N ₂ ICP (com e sem a presença da matriz), revelando que o canal central era semelhante em Ar-ICP e Ar-N ₂ -ICP, sendo a espécie NO ⁺ abundante e responsável por reações de transferência de carga	[51]
Vários isótopos (m/z 11 – 238)	Matriz sintética de Ca, Mg e Na CRMs (folha de pêssego, tecido de ostra e dieta mista)	8% (v/v) no gás nebulizador	O N ₂ diminuiu as interferências por íons poliatômicos e melhorou a exatidão dos resultados. O aumento dos LDs não inviabilizou as determinações	[52]
⁷⁵ As, ⁷⁷ Se e ⁷⁸ Se	Soluções padrão	30 mL min ⁻¹ no gás nebulizador	Melhorias na exatidão e diminuição de interferências por íons poliatômicos (Ar ₂ ⁺ e ArCl ⁺) sobre ⁷⁵ As e ⁸⁰ Se foram observadas	[53]
⁷ Li, ⁹ Be, ⁵⁹ Co, ⁸⁵ Rb, ¹¹⁵ In, ¹³⁰ Te, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁹⁷ Au, ²⁰⁹ Bi, ²³⁸ U	Soluções padrão	0-8% (v/v) no gás nebulizador	Quando cuidadosamente otimizada, a potência de RF, o potencial das lentes iônicas e as vazões de Ar, a adição de N ₂ não melhorou a razão sinal ruído e os LDs	[54]
REEs	Água (preconcentração por coprecipitação)	120 mL min ⁻¹ no gás auxiliar	Redução de óxidos e interferências por íons poliatômicos (razão UO/U < 1,0) e aumento da sensibilidade para U (de 5x10 ⁵ para 3x10 ⁶ contagens/s)	[55]

2.4 Adição de N₂ em LA-ICP-MS

O uso da ablação a laser (LA) associada com ICP-MS cresceu exponencialmente nos últimos anos, por combinar as conveniências da análise direta de sólidos com a alta sensibilidade da técnica ICP-MS. Isso inclui baixa quantidade de amostra, pouca manipulação da mesma, baixo risco de contaminação, redução de íons poliatômicos pelas condições de plasma seco, e possibilidade de obter informação espacial com respeito à distribuição de elementos na amostra. Entretanto, a necessidade de padrões de calibração de composição similar às amostras e o fracionamento de massa ainda restringem o uso da técnica LA-ICP-MS em análise de rotina. Outras dificuldades que tornam a análise por LA-ICP-MS ainda não estabelecida incluem: heterogeneidade da amostra, complexa interação laser-amostra, fracionamento na ablação e no transporte do aerossol, flutuações do plasma, deposição de partículas oriundas da amostra sólida, amostragem não reprodutível e discriminação de massa no ICP-MS.

A adição de N₂ ao Ar-ICP demonstrou benefícios na análise por LA-ICP-MS, tais como aumento da sensibilidade, diminuição da discriminação de massa e de íons poliatômicos e óxidos.⁶²⁻⁷⁴ Isso se deve à menor quantidade de água que é introduzida no ICP mediante LA e os possíveis efeitos do N₂ se mostram, então, pronunciados. Além disso, a transferência energética no canal central do ICP, entre a atmosfera gasosa e as partículas decorrentes da ablação, é aumentada com uso de N₂, o que pode melhorar a vaporização das partículas do aerossol no ICP. Nenhum estudo abordou os efeitos da adição de N₂ ao gás carreador antes ou após a cela de ablação e nenhuma conclusão clara existe até agora sobre a ação deste gás, se ela ocorre no processo de ablação ou somente na atmosfera do ICP. Certamente, estudos adicionais são necessários nesta área. A maioria dos estudos consistiu na análise de vidro certificado ou silicatos,^{62-66,69,73} zircônia^{64,65,70,71} ou outros minerais. A seguir são discutidos algumas aplicações e estudos envolvendo adição de N₂ ao Ar-ICP utilizado em LA-ICP-MS, destacando-se os efeitos do N₂ observados no ICP e respectivos benefício. Uma versão compilada, mais completa e detalhada sobre o assunto pode ser encontrada em Scheffler e Pozebon.⁸

Um estudo comparativo sobre as origens dos íons poliatômicos em LA-ICP-MS com a adição de 0-20 mL min⁻¹ de N₂ ao gás carreador foi realizado por Witte e Houk⁷⁰, os quais demonstraram que a temperatura cinética do plasma aumenta em 400 K. Eles também observaram que a intensidade do íon Y⁺ aumentou (possibilitando a observação visual das zonas do ICP), o que sugeriu, então, uma NAZ mais estreita e compacta (resultado do efeito

thermal pinch), pois com adição de N₂ uma menor vazão de gás carreador foi necessária. Com isso, diminuem os desvios dos isótopos por difusão, sendo essa uma explicação possível para a menor discriminação de massa observada nos outros trabalhos comparando a razão m/z dos gases envolvidos (N₂ - m/z 28 e Ar - m/z 40), além de reduzir a formação de íons poliatômicos devido a condições mais robustas. Ainda, quando estes autores acionaram o aterramento da bobina de indução (no Element 1, fabricado pela ThermoScientific), nenhum aumento de sensibilidade foi observado, o que sugere a descarga secundária e *tuning* não apropriado como fatores para o aumento da sensibilidade com adição de N₂.

Hu e colegas⁷⁴ adicionaram 5 a 10 mL min⁻¹ de N₂ ao canal central do ICP (no instrumento Agilent 7500a) após a cela de ablação e também observaram redução de óxidos e hidretos, 10 e 3 vezes, respectivamente. Além disso, houve aumento da sensibilidade para 65 elementos, que foi dependente do primeiro potencial de ionização dos mesmos, ocorrendo também aumento de íons com carga dupla e da intensidade do Ar⁺, evidenciando assim o aumento da temperatura do ICP e a melhora da transferência energética proporcionadas pelo N₂. Isso resultou em uma distribuição mais uniforme dos íons com diferentes propriedades físicas e químicas. Além disso, o perfil espacial da intensidade dos íons (*ion profiling*) entorno da região de amostragem do plasma sugeriu, novamente, um canal central mais largo com a adição de N₂. Uma limitação observada foi o aumento do sinal de fundo sobre ²⁹Si, ³¹P, ⁴²Ca, ⁵¹V, ⁵²Cr e ⁵⁵Mn, devido a íons poliatômicos de N₂, como já destacado na Tabela II. O mesmo grupo de pesquisa⁷⁵ também observou que o fracionamento de massa induzido no ICP pode ser reduzido sem perda da sensibilidade, ainda que a altura de amostragem do plasma deva ser cuidadosamente avaliada, para amostrar íons na região de máxima sensibilidade, caso contrário, essa vantagem não é observada. Muitas aplicações ainda se beneficiam deste aumento de transferência energética e melhora da precisão isotópica (U-Pb e Hf) para estudos de natureza geológica, minimizando incertezas. Com a redução do tamanho da cratera, para aumento da resolução, diminui a quantidade de material vaporizado e transportado para o ICP. Assim, a adição de N₂ traz benefícios adicionais por aumentar a sensibilidade.⁶⁸ Os perfis radial e axial dos sinais de isótopos de La, Zr, Nb, Rb, As e Li demonstraram que o efeito do N₂ se assemelha ao causado pelo aumento do gás nebulizador (de 0,9 L min⁻¹ para 1,0 L min⁻¹) que corresponderia a uma diminuição da temperatura do plasma.⁷² Entretanto o maior sinal do Ar e intensidade absoluta dos íons testados sugere que outro mecanismo age na ionização, provavelmente o aumento das espécies Ar^m esteja envolvido e foi desconsiderado pelos autores.

2.5 Vaporização eletrotérmica (ETV) como sistema de introdução da amostra no ICP

A introdução direta de baixos volumes de amostras (10-100 μL) ou sólidos (alguns mg) no ICP pode ser feita por meio de um vaporizador eletrotérmico, que é aquecido resistivamente pela passagem de uma corrente elétrica.¹ Através de um programa de temperatura e tempo é possível secar a amostra e eliminar solventes (se ela for líquida) seguindo-se com uma etapa de eliminação da matriz (chamada de pirólise), objetivando-se reduzir os seus efeitos e manter o analito estável para vaporização adequada.^{75,76} A última etapa do programa inclui a vaporização na presença de um modificador químico utilizado para facilitar o transporte do analito que raramente ocorre por átomos no estado livre e sim em núcleos de condensação (micropartículas ou moléculas de vapor), onde uma vazão de Ar adicional auxilia o transporte destes até o plasma (ANEXO A).⁶

As principais vantagens deste método de introdução da amostra no ICP incluem a microamostragem, rápida análise (~ 80 s) de forma multielementar, diminuição do tempo de análise, baixa possibilidade de contaminação e perdas dos analitos, além de mínima manipulação da amostra.⁴ Uma vez que os analitos são introduzidos na forma de vapor no ICP, o que facilita a excitação/ionização no ICP, além da alta eficiência de transporte, os LDs são tipicamente uma ordem de magnitude melhores.⁷⁶ Outra vantagem é a possibilidade de selecionar programas de aquecimento variados, possibilitando eliminar os constituintes da matriz após as etapas de secagem ou pirólise, o que diminui interferências.^{77,78} O modificador químico mais popular - o freon (compostos clorados e fluorados) é misturado com o gás carreador e se dissocia em moderadas temperaturas (~ 500 °C) para produzir compostos halogenados reativos que aumentam a formação de espécies voláteis melhorando, assim, a evaporação e transporte quantitativo dos analitos.^{6, 79-81} A injeção de uma vazão de Ar tangencialmente (*by-pass*) na saída do tubo de grafite assegura o resfriamento do vapor e seu transporte para o ICP, uma vez que a condensação é diminuída (vide ANEXO A).

Várias estratégias de calibração podem ser utilizadas na análise de sólidos por ETV-ICP OES. O uso de simples soluções tem como vantagens a simplicidade, ampla disponibilidade, rapidez, baixo custo e homogeneidade da solução. Entretanto, uma etapa cuidadosa de secagem do solvente é necessária, tornando a calibração mais lenta.⁷⁸ Ainda assim, a exatidão é prejudicada pois as características de vaporização e transporte da matriz da amostra são muitas vezes diferentes daquelas da solução de referência na plataforma de grafite, após a secagem, uma vez que os analitos se encontram em diferentes formas químicas.⁶ Essas diferenças são compensadas quando um padrão sólido de composição

similar à amostra é usado para calibração, caso contrário, pequenas diferenças na composição da matriz podem gerar resultados inexatos. No entanto, a homogeneidade do padrão sólido é determinante, pois mg dele são introduzidos na barqueta de grafite. Em casos onde a composição da matriz é desconhecida ou muito complexa, a adição de padrão (em três níveis de concentração) sobre alíquotas das amostras pode ser uma alternativa de calibração. Contudo, é trabalhosa e diminui o tempo de análise, sem garantia de exatidão devido à possível diferença de vaporização do analito na solução líquida e na amostra analisada. Assim, apesar da simplificação dos sistemas de ETV atuais, que melhoraram a repetibilidade e diminuíram efeitos de memória e problemas de formação de compostos refratários ou carbetos, várias desvantagens devem ainda ser superadas.^{82,83} A limitada massa de amostra introduzida nas barquetas gera também uma imprecisão, de 20-25%.⁵ A alta eficiência de transporte aliada às condições de plasma seco causam um sobrecarregamento de matriz no ICP e uma maximização dos seus efeitos, respectivamente, requerendo geralmente padronização interna. Nesse caso, a padronização interna pode ser com Ar para compensar esses efeitos e melhorar a linearidade das curvas de calibração. O desvio de linearidade se deve principalmente à partículas incompletamente vaporizadas no ICP, sendo o uso de plasmas Ar-N₂ uma alternativa para aumentar a volatilização destas e, por consequência, melhorar o desempenho analítico do sistema ETV.⁵ Para composições toleráveis (até 5% v/v de N₂ no gás do principal) é possível aumentar a densidade de potência no canal central do ICP, com baixo aumento do ruído de fundo, o que aumenta a decomposição das partículas, resultando em áreas de pico maiores, picos mais estreitos e mais reprodutíveis. Assim, a precisão e os LDs podem melhorar, com menores efeitos de matriz, o que acarreta benefícios também na exatidão. Entretanto, aplicações envolvendo plasmas Ar-N₂ em ETV-ICP OES e ETV-ICP-MS não tem sido exploradas, devido a dificuldades relacionadas com a repetibilidade das medidas, pois quando a ETV é associada com plasmas Ar-N₂, geralmente são necessárias modificações no sistema de ignição do ICP e linhas de gases, dificultando ainda mais a combinação do ETV com plasma misto.⁸⁴ Assim, este trabalho também investigou a melhora da capacidade analítica do sistema ETV-ICP OES quando combinado com o plasma Ar-N₂ para computar melhorias no desempenho da técnica.

3. OBJETIVO

O objetivo principal desta tese é investigar benefícios e limitações da operação do Ar-ICP quando a ele é adicionado N_2 , especialmente para elucidar efeitos ou aspectos ainda não relatados para plasmas mistos do tipo Ar- N_2 ICP, com respeito a espécies Ar^m , efeito combinado água e N_2 no ICP, melhora do desempenho da técnica de ETV-ICP OES, e explorar aplicações. Entre os objetivos específicos destacam-se a avaliação de:

- deslocamentos energéticos ou de equilíbrio induzidos pela adição de N_2 , investigando-se possível difusão ou local específico de ação, além de mudanças na densidade eletrônica, população de Ar^+ e espécies OH e O(I);
- deslocamentos de equilíbrio em relação ao Ar-ICP (densidade eletrônica, população de Ar^+ , espécies de OH e O(I));
- reações de transferência de carga seletivas entre espécies de N_2 e Ar e uma possível dependência espacial;
- o efeito do N_2 sobre espécies Ar^m ;
- os efeitos combinados de interação do N_2 com aerossol úmido ou parcialmente seco;
- a melhoria da capacidade analítica do sistema USN-ICP OES, com adição de N_2 ao gás nebulizador;
- a melhoria das propriedades do plasma misto quando uma membrana de dessolvatação é associada a nebulizador pneumático de alta eficiência;
- o uso de razões íon-átomo, íon-íon ou átomo-átomo para diagnóstico dos efeitos do N_2 sobre o canal central do ICP e possíveis mecanismos de excitação;
- a emissão de espécies com energia na faixa de 4 a 5 eV a fim de investigar o efeito do N_2 sobre as espécies OH e H-OH ao longo do canal central do ICP;
- a melhoria da capacidade analítica da técnica de ETV-ICP OES;
- o desempenho de diferentes *sheathing devices* e o efeito de suas dimensões nas transferências energéticas no plasma;
- a aplicação de Ar- N_2 ICP na análise de amostras ambientais, biológicas, vegetais, geológicas, ligas metálicas, solos e filtros de ar atmosférico.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação, acessórios e equipamentos para medições em ICP OES

As medições no Instituto de Química da UFRGS (IQ-UFRGS) foram realizadas usando-se um espectrômetro de ICP OES modelo Optima 2000DV (PerkinElmer, MA, USA), sendo os parâmetros instrumentais e acessórios utilizados detalhados na Tabela IV. Este espectrômetro possibilita a coletar de modo axial ou lateral a radiação emitida no plasma. Os comprimentos de onda monitorados e as respectivas energias de excitação e/ou ionização, as quais foram extraídas da base *NIST Atomic Spectra Database* (<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database>), são informados ao longo do texto ou nos ANEXOS B, D, E, F e H.

Para geração e manutenção do ICP, Ar de alta pureza (99,998%, White Martins/Praxair, Sapucaia do Sul, RS) foi utilizado como gás principal, como gás auxiliar e de nebulização no ICP OES. N₂ (99,996% White Martins/Praxair) foi usado como gás de purga do sistema óptico do espectrômetro. Em um cilindro externo, N₂ (99,996%, Linde Industrial Gases, Canoas, RS) também foi usado para o estudo do efeito deste gás no canal central do ICP. O cilindro separado foi equipado com regulador de pressão (50 psi), o qual foi conectado ao sistema de introdução da amostra no ICP através de um capilar de PTFE, com 0,5 mm d.i. O Ar-ICP foi iniciado convencionalmente e deixado estabilizar por 5 min. Após este período, o N₂ foi adicionado lentamente ao gás de nebulização, sendo a pressão fixada em 50 psi, seguindo-se recomendação do fabricante para a pressão do gás nebulizador. O Ar-N₂ ICP foi ainda submetido a um tempo de estabilização de 10 minutos antes de qualquer medição.

Um nebulizador pneumático de alta eficiência, com dessolvatação do aerossol (APEX-Q, produzido pela ESI, Elemental Scientific, USA), acoplado ou não a uma membrana microporosa dessolvadora do aerossol (ACM) para solventes polares, foi usado como sistema de introdução. O sistema APEX-Q (ANEXO C) é equipado com um nebulizador de PFA, uma câmara de nebulização tipo ciclônica de passo simples aquecida a 140 °C, feita de vidro, seguidos de dois condensadores (um mantido à temperatura ambiente e outro resfriado a 2 °C). O segundo condensador é do tipo multipasso, resfriado por efeito Peltier. No sistema APEX existe um canal para adição de um gás secundário, sendo este canal usado para a adição do N₂. Uma válvula localizada no sistema permite a variação contínua da vazão de entrada do gás secundário, o qual é adicionado ao gás de nebulização (Ar). Um fluxômetro (KEY Instruments, Trevoze, PA, USA) foi adaptado para medida exata da vazão de N₂ no

canal central. Para estudos comparativos, a nebulização pneumática convencional (PN) foi utilizada, mediante um nebulizador GemCone (Perkin Elmer) e uma câmara de nebulização com anteparo de impacto do tipo Jacketed Tracey (Glass Expansion, Austrália) foram utilizados. Essa câmara de nebulização também possui uma entrada para gases secundários. Para introduzir no ICP um aerossol parcialmente seco, foi também utilizado um nebulizador ultrassônico U5000AT⁺ (CETAC, Ohama, Nebraska, USA), com temperaturas de aquecimento e resfriamento fixadas em 140 e 3°C, respectivamente. Uma peça de PTFE em formato de T (ANEXO G) com 3,5 cm de comprimento x 1,5 cm de largura x 0,5 cm de d.i., fornecida pela Elemental Scientific foi adaptada à tocha do ICP por meio de um tubo de PTFE (10 cm de comprimento e 0,5 cm de d.i.). Esse acessório foi usado para adicionar o N₂ ao aerossol parcialmente seco gerado no US, antes de ambos serem conduzidos à tocha do ICP.

Tabela IV. Parâmetros instrumentais e acessórios utilizados nas medições por ICP OES (equipamento Optima 2000DV).

Parâmetros	Condições e Acessórios
Potência de RF (W)	1100 - 1500
Vazão de Ar (L min ⁻¹)	Plasma: 15; Auxiliar: 0,2; Nebulizador: 0,60
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	0,65 para APEX-Q, 2,0 para Gemcone e 2,5 para USN
Vazão de N ₂ (mL min ⁻¹)	0 a 20
Câmara de nebulização	Ciclônica (Jacketed Tracey)
Purga do sistema óptico (N ₂)	Normal, 2,5 L min ⁻¹
Injetor	Alumina (2 mm de d.i.)
Processamento do sinal; resolução	7 pontos por pico; alta
Replicatas	2
Correção de fundo	2 pontos por pico

Um forno de micro-ondas equipado com frascos de PTFE-TFM (Berghof, Speedwave 4, Eningen, Alemanha) foi usado para decomposição das amostras de vegetais, farinha de trigo e fígado bovino certificados. Os referidos frascos suportam 40 bar e 230 °C e possuem volume interno de 60 mL. As amostras de sedimento e solo foram decompostas em um bloco metálico equipado com frascos de PTFE com tampa rosca (capacidade para 50 mL) e com programador de temperatura eletrônico (Tecnal, modelo TE-007D, Piracicaba, SP, Brasil).

4.2 Reagentes e soluções

Água ultrapura (resistividade de 18,2 MΩ cm) foi obtida em um sistema Milli-Q (Millipore Corp., MA, USA) e utilizada em todo trabalho realizado no IQ-UFRGS. Ácido nítrico (65%, m/m), HCl (37%, m/m), HF (48%, m/m) e H₂O₂ (30% m/m), todos da Merck (Darmstadt, Alemanha), foram utilizados. As soluções de calibração foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v) pela diluição adequada de soluções estoque multielementares (Specsol G6, Brasil) ou monoelementares (provenientes da Merck). A calibração externa foi usada nas medições e a concentração das soluções de calibração variou de 5 a 500 µg L⁻¹. Uma solução estoque de Mg (1000 mg L⁻¹, da Merck) foi diluída para obter 50 µg L⁻¹ de Mg, a qual foi usada para investigar a robustez do plasma. Outra solução contendo 10 mg L⁻¹ de Mg foi usada para investigação dos mecanismos de excitação. Para calcular a temperatura de excitação no ICP, uma solução monoelementar de Fe (0,5 mg L⁻¹) foi analisada e a intensidade de emissão em comprimentos de onda específicos coletada. Para o estudo dos efeitos de matriz, água do mar certificada (NASS-4 do *National Research Council Canada - NRCC*) foi diluída em várias proporções e fortificada com 100 µg L⁻¹ dos analitos, a fim de simular matrizes simples e complexas e verificar seus efeitos no ICP em condições robustas.

4.3 Amostras e respectivo preparo

Amostras dos seguintes materiais de referência certificados (CRMs) foram analisadas: *Trace elements in natural water* (SRM 1640a), *Wheat Flour* (SRM 1567a), *Pine Needles* (SRM 1575a), *Bovine Liver* (SRM 1577c), *Montana Soil* (SRM 2710a), do NIST (*Nacional Institute of Standards and Technology, USA*); *Marine Sediment* (PACS-2), do NRCC (*Nacional Research Council of Canada, Canada*); *Tibet Sediment* (NCS-GBW07319) e *Bush Branches and Leaves* (NIM-GBW07602), do IGGE (*Institute of Geophysical and Geochemical Explorations, China*); *Pond Sediment* (NIES-2) do NIES (*Nacional Institute for Environmental Studies, Japão*), e *Trace elements in River Sediment* (BCR-320) do IRMM (*Institute for Reference Materials and Measurements, Bélgica*). Para a quantificação dos elementos, a água certificada foi simplesmente diluída com HNO₃ 5% (v/v), enquanto que as amostras biológicas ou de vegetais foram digeridas em forno micro-ondas. Neste caso, 500 mg da amostra foram pesados e transferidos para frasco de PTFE-TFM ao qual 5 mL de HNO₃ + 3 mL de H₂O₂ foram adicionados. As amostras foram decompostas de acordo com o

programa a seguir: rampa por 10 min até atingir 700 W/30 bar/150 °C (com 5 min de permanência nesta condição). A etapa seguinte consistiu de outra rampa de aquecimento de 5 min a 1400 W/35 bar/210 °C e permanência nesta temperatura (210 °C) por 15 min. Depois da etapa de resfriamento por 25 min, as soluções obtidas foram transferidas para frascos graduados e o volume da solução ajustado para 25 mL, com água ultra-pura. A digestão dos sedimentos foi conduzida conforme o procedimento que segue: 200 mg da amostra foram pesados e transferidos para frascos de PTFE, onde foram adicionados 6 mL de HNO₃ + 2 mL de HCl + 2 mL HF. Após 30 min de repouso, 1 mL de H₂O₂ foi adicionado lentamente e o frasco foi fechado. Em seguida, o frasco foi colocado em um bloco metálico e aquecido até 160 °C, mantendo-se esta temperatura por 6 h. Após resfriamento, a solução obtida da amostra foi transferida para frasco graduado e o volume elevado a 50 mL com água. As soluções das amostras foram diluídas com água ou HNO₃ 5% (v/v) para ajustar a concentração de ácido entre amostra e soluções de calibração. Os fatores de diluição variaram de 2 a 100 vezes, geralmente, dependendo da concentração do analito na amostra.

4.4 Perfil de intensidade de emissão e temperatura de excitação

Os perfis foram obtidos pela medida da intensidade de emissão em diferentes distâncias da bobina de indução (0 a 30 mm, com intervalos de 1 mm) e transversalmente ao eixo do ICP (-15 mm a + 15 mm do centro do plasma, com 1 mm de intervalo, sendo 0 mm o centro do plasma). A intensidade de emissão foi medida em Ar ICP e Ar-N₂ ICP para comparações. Os dados obtidos não foram matematicamente tratados de acordo com a inversão de Abel,⁸⁶ a fim de compensar assimetrias do plasma, pois esse tratamento matemático introduz incertezas. Ainda, esse procedimento requer grandes modificações do instrumento comercial de ICP OES. As intensidades de emissão absoluta (I) de linhas iônicas do Fe foram usadas para calcular a temperatura de excitação (T_{ex}) no canal central do ICP. O comprimento de onda (λ), a energia de excitação (eV) e a probabilidade de transição (A) multiplicada pelos pesos estatísticos dos respectivos níveis de emissão (g) são indicados no ANEXO D.⁸⁶ Foi assumido que ambos os plasmas seguiram o equilíbrio termodinâmico local (LTE) e a população de átomos e íons seguiram a distribuição de Boltzmann ($k = 8,617 \times 10^{-5}$ eV/K). Dessa maneira, plotando-se $\ln(I\lambda/gA)$ versus a energia de excitação correspondente a cada linha do Fe, uma relação linear é obtida onde o coeficiente angular = $-1/kT_{ex}$. O Fe foi selecionado como espécie termométrica tendo em vista o seu espectro de emissão rico em linhas, com ampla faixa energética em um intervalo pequeno de comprimento de onda

(evitando correções para resposta do detector), intensidade de emissão e razão sinal/ruído adequadas. Além disso, as probabilidades de transição para o Fe já são bem conhecidas.

Os dados experimentais obtidos no Instituto de Química/UFRGS são apresentados e discutidos nas seções 5.1 a 5.3.

4.5 Instrumentação, reagentes e amostras de aço inoxidável ou solos analisadas por ETV-ICP OES

Todos os materiais reagentes, padrões e instrumentos citados nos itens 4.5 e 4.6 foram utilizados no Departamento de Química da Queen's University, Kingston, ON, Canadá. Foi usado um espectrômetro de ICP OES, cujo plasma pode ser focado apenas lateralmente (ARCOS, Spectro Analytical Instruments, Kleve, Alemanha) equipado com câmara de nebulização ciclônica com anteparo ("baffled") e um nebulizador de fluxo paralelo (T2100 Burgener Research, Mississauga, ON, CA), para análise de amostras de aço digeridas. Neste equipamento a radiação pode ser coletada apenas lateralmente. Para análise por ETV-ICP OES o mesmo espectrômetro foi utilizado, mas o sistema de nebulização foi substituído por um sistema de vaporização eletrotérmica (ETV 4000c, Spectral Systems, Fürstfeldbruck, Alemanha), equipado com um autoamostrador (AD30) para inserção de barquetas de grafite dentro do tubo de grafite, ambos recobertos com grafite pirolítico. A saída do sistema de ETV foi conectada com a tocha do ICP através de um tubo de PTFE (100 cm de comprimento e 5 mm de d.i.). Barquetas de grafite com uma cavidade hemi-esférica foram usadas, para um aquecimento mais uniforme da superfície do grafite, o qual facilita a liberação dos analitos da matriz e reduz o aparecimento de picos duplos, especialmente para materiais como ligas metálicas. O gás de reação (também denominado modificador), trifluormetano (CHF_3 - freon R23, fornecido pela MEGS Specialty Gases, Ottawa, Canada), foi adicionado a uma vazão de 8 mL min^{-1} . As condições operacionais do equipamento de ICP OES estão resumidas no ANEXO H. Todos os sinais transientes foram adquiridos através do *software* Smart Analyser Vision (versão 6.01.0948) e foram exportados para uma planilha Excel para integração da área do sinal transiente.

Água ultra-pura, obtida em um sistema de purificação (Arian Pro, UV/DI, Sartorium Stedim Biotech, Göttingen, Alemanha) foi usada para preparar amostras e soluções de calibração. Soluções estoque mono-elementares (10000 mg L^{-1} , SCP Science, Baie d'Urfé, QC, Canada) foram usadas para preparar uma solução intermediária contendo 100 mg L^{-1} de

diversos elementos (Al, As, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Si, Se, Sr, Ti, V, Y, Zn, Zr) em 5% (v/v) HNO₃, que foi posteriormente diluída para conter até 20 mg L⁻¹ dos mesmos. Curvas de calibração foram preparadas a partir destas soluções finais, para determinar as concentrações dos elementos por ICP OES. O HNO₃ e HCl (grau ACS, Fisher Scientific, Ottawa, Canadá) usados no preparo das amostras e soluções foram purificados por destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador (DST-1000, Savillex, Minnetonka, USA).

Foram analisadas 5 amostras de aço inoxidável austenítico 310 (matrix Fe, 100-300 µm) passaram por um processo chamado *oxide dispersion strengthened* (ODS) com Y₂O₃ 0,35% (m/m) e Ti 0,5% (m/m) através de moagem em moinho de bolas. Na matriz de Fe havia nanopartículas de Y-Ti-O na matriz de Fe, que proporcionam excelentes propriedades mecânicas e resistência para aplicações nucleares. As amostras foram genericamente nomeadas A, B, C, D e F. A amostra F foi o material de partida, sem moagem. A moagem foi realizada a 380 rpm, sendo a razão 10:1 selecionada para massa de esfera:massa de amostra. O tempo de moagem 10 h para A e C e 30 h para B e D. Além disso, uma amostra certificada de aço, BCS152/3 (Bureau of Analysed Samples, Newby, Middlesbrough, UK), cedida pelo Departamento de Ciência e Engenharia Geológica da Queen's University, foi analisada diretamente por ETV-ICP OES e por PN-ICP OES. No último caso, a amostra foi digerida e os resultados comparados para verificar a exatidão do método de análise por ETV-ICP OES. Diferentes CRMs procedentes do NIST foram testados para calibração na análise direta de sólidos por ETV-ICP OES: material particulado urbano (NIST 1648a), elementos traço em cinzas de carvão (NIST 1633c) e Montana Soil (NIST 2710). No último caso, a amostra foi digerida e os resultados comparados para verificar a exatidão do método de análise por ETV-ICP OES.

Para avaliar a exatidão dos resultados, as amostras também foram submetidas ao processo de digestão ácida. Para isso, HNO₃ e HCl (ambos de grau ACS; Fisher Scientific, Ottawa, Canada) foram misturados em proporções adequadas para obtenção de água régia, seguindo tempo de repouso de 30 min antes do uso. Cerca de 0,10 g de amostra foram pesados (4 replicatas) em frascos de vidro (com tampa rosca e capacidade para 5 mL) e 1 mL de água régia for adicionado cuidadosamente para evitar reação vigorosa. Após 60 min, a mistura foi aquecida a 150 °C por 4 h para assegurar a decomposição completa da liga em bloco de aquecimento, para assegurar a decomposição completa da amostra. Após o resfriamento, a mistura for transferida quantitativamente para um frasco volumétrico e o volume elevado a 20 mL com água. Para decompor o aço BCS 152/3, 1 mL de HNO₃ foi

inicialmente adicionado para decompor parcialmente a amostra e evitar a precipitação de compostos coloração marrom-avermelhada (possivelmente FeCl_3). Em seguida, foi cuidadosamente adicionado 1 mL de água régia como descrito previamente. Todas as soluções foram diluídas conforme necessário para a quantificação do analito. As amostras foram preparadas em quadruplicata.

Cinco linhas do Ar foram investigadas para padronização interna (404,442; 415,859; 420,067; 430,010 e 763,511 nm). Em cada caso, a razão do sinal do analito/sinal do Ar foi computada ponto-a-ponto e, então, a área do pico integrada. A calibração com soluções de referência não foi testada, pois através da inspeção visual do ICP na etapa de vaporização conclui-se que havia um grande efeito da matriz aço inoxidável. A calibração foi então realizada variando-se a massa dos CRMs (1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 mg), sendo todos eles testados individualmente. Para prova em branco, foram usadas barquetas vazias, submetidas ao mesmo tratamento dado às amostras no sistema ETV-ICP OES. Para calcular os LDs e LQs, os critérios 3s e 10s foram seguidos, sendo *s* o desvio padrão de 10 determinações consecutivas do analito no branco. Para expressar o LD e o LQ em massa foi considerada a massa de amostra analisada para ETV-ICP OES; para PN-ICP OES foram consideradas a massa de amostra e as diluições envolvidas.

Para experimentos envolvendo Ar- N_2 ICP em ETV-ICP OES, foram analisadas alíquotas dos CRMs NIST 2710 e NIST 2711 (Montana Soil contendo altas e moderadas concentrações de contaminantes), SS-1 e SS-2 (SCP Science, Baie d'Urfé, QC, Canada), sendo os dois últimos solos contaminados. A calibração foi realizada pela pesagem (em uma microbalança com 0,01 mg de precisão, GR Series, A&D Company, Mississauga, Canadá) de alíquotas (0,5 a 5,0 mg) do CRM SS-2 para obter curvas de calibração com 6 pontos. A linha de gases foi modificada com a inserção de um Y (ANEXO I) para adição de 0,40 L min^{-1} de N_2 (99,996% pureza, fornecido pela MEGS, Canada) ao gás principal na formação de Ar- N_2 ICP. Dispositivos (ANEXO J) feitos de vidro foram avaliados para adição de 20 mL min^{-1} de N_2 (99,996% de pureza), como sheathing gás, tangencialmente ao gás nebulizador. Cada dispositivo foi inserido entre a câmara de nebulização e o tubo injetor na tocha (ANEXO I), sendo o dispositivo 1 selecionado. Para o controle das vazões de N_2 dois controladores de vazão foram utilizados (Modelo 1259C-01000SV, MKS Instruments, Andover, MA, USA).

4.6 Análise de filtros de ar atmosférico

Para a análise das amostras de filtro de ar atmosférico por ETV-ICP OES e PN-ICP OES os mesmos instrumentos, condições, acessórios e reagentes citados no item 4.5 foram utilizados, com algumas exceções. Para as determinações mediante PN-ICP OES, amostras dos filtros foram cortadas em retângulos de 5 cm x 2 cm (~ 0,30 g), totalizando 10 cm² de área. Elas foram digeridas com 1 mL de HNO₃ concentrado e aquecimento a 90 °C por 24 h em frascos de PTFE fechados. Após resfriamento, as soluções foram transferidas para frascos volumétricos e o volume elevado para para 25 mL com água. Na análise direta por ETV-ICP OES, amostras dos filtros foram pesadas e diretamente analisadas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dados citados e discutidos nos itens 5.1 a 5.4, que seguem, foram todos obtidos no IQ-UFRGS entre março de 2014 e novembro de 2015. Parte destes dados está publicada nos artigos com DOI: 10.1039/C4JA00431K; DOI:10.1016/j.sab.2015.09.004 e DOI: 10.1039/C6JA00058D.

5.1 Uso de nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol

5.1.1 Perfis de emissão coletados

Perfis das intensidades de emissão coletados transversalmente ao eixo do ICP são úteis para indicar possíveis mudanças das características do plasma e/ou mecanismos de excitação que ocorrem no mesmo. Na verdade, coletar fótons pela técnica de ICP OES é considerado um processo passivo quando comparado à coleta de íons, como no caso da técnica de ICP-MS, pois a interface deste geralmente altera a distribuição da população dos íons amostrados para o espectrômetro de massa.⁵⁶ Entretanto, as intensidades dos sinais coletados podem ser distorcidas pela efeito "skin" do ICP, uma vez que a intensidade de emissão no seu canal central pode ser atenuada ou superposta pela zona de indução do plasma. Isso constitui a desvantagem principal na coleta de tais perfis em ICP OES e, além disso, o volume do plasma onde a emissão é coletada representa uma média das zonas de atomização e ionização no ICP quando este é focado axialmente, ou é extremamente fina quando focado lateralmente. Os perfis da intensidade de emissão para Mg(I), Mg(II) e Ar(I) coletada transversalmente no ICP são apresentados na Figura 1. Por comparação, com adição de N₂ é possível concluir que existem mais íons no canal central do ICP, ou seja, existe uma população de íons maior em zonas mais próximas à bobina de indução, sugerindo um canal central mais energético. Esse fenômeno foi observado também para LA-ICP-MS, mediante o perfil de intensidade dos íons.⁷⁴ Isto porque a NAZ no ICP torna-se mais ampla com a adição de N₂, em comparação com a existente no Ar-ICP. Além disso, a Figura 1c indica que o gás adicionado age sobre espécies de Ar, aumentando a sua população. Uma razão poderia ser o aumento da temperatura, ou reações de transferências de carga adicionais entre Ar e N⁺ ou N₂⁺. Apesar do sinal do Mg(I) sofrer supressão, o sinal do Ar(I) aumenta, possivelmente pela diferença entre o primeiro potencial de ionização das espécies de Ar (15,76 eV) e Mg (7,64 eV).

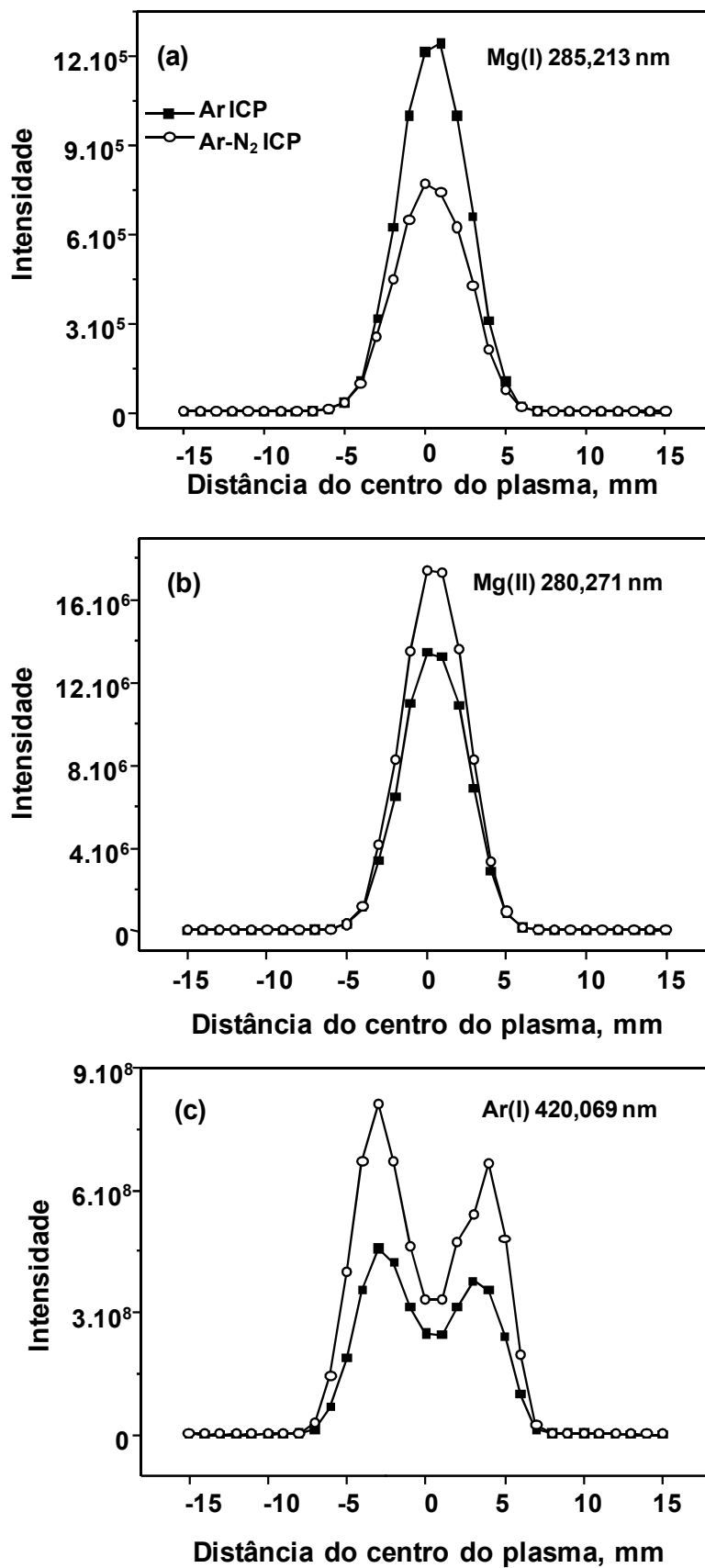


Figura 1. Perfil de intensidade de emissão para Mg(I), Mg(II) e Ar(I) coletada transversalmente no ICP, sem e com adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ ao gás nebulizador. O ponto 0 identifica o centro do plasma focado axialmente.

De outra forma, o perfil de intensidade de emissão coletada ao longo do canal central do ICP pode indicar aspectos relevantes da vaporização, atomização ou ionização das partículas no plasma, assim como efeitos de matriz possíveis na atmosfera do plasma, ionização prematura das espécies ou mudanças nas características do ICP, além de mecanismos de ionização em diferentes zonas do mesmo. A Figura 2 ilustra os perfis obtidos, plotando-se a intensidade de emissão em função da altura de observação do plasma. Em regiões entre 0 e 5 mm de distância da bobina de indução, a zona de irradiação inicial existe e, portanto, nenhum sinal de emissão é detectado, uma vez que as partículas do aerossol estão predominantemente em processo de dessolvatação e vaporização nesta zona. Na Figura 2a, uma intensidade de emissão menor é observada para Mg(I) na presença da vazão de N₂ até 15 mm acima da bobina de indução (considerada a zona analítica). Por outro lado, os perfis de Mg(II) e Ar(I) indicam um aumento significativo do sinal de emissão, sugerindo uma atmosfera mais energética.^{25, 30-33} Estes resultados indicam que o N₂ exerce grande influência na zona analítica do ICP, que pode ser explicada pela alta condutividade térmica deste gás molecular, estimada ser 30 vezes maior que a do Ar a 8000 K, uma vez que as vibrações moleculares dissipam energia no ICP. Nitrogênio na forma molecular é esperado em regiões próximas da bobina de indução, o que aumenta a condutividade térmica nesta região, melhorando a vaporização, atomização e ionização das partículas no ICP, localmente. Nitrogênio iônico (N⁺) é predominante em zonas distantes da bobina de indução e esta espécie possui condutividade térmica similar ao Ar⁺, pois ambas são espécies monoatômicas. Estas observações serão confirmadas pelo perfil da robustez. Outras mudanças no tamanho e forma do canal central do ICP causadas pelo N₂ também podem explicar a maior interação plasma-partícula e justificar, então, a utilidade da atmosfera Ar-N₂ na análise de matrizes complexas. Na Figura 2 é possível observar que em ambos os plasmas a intensidade máxima é obtida a 11 mm da bobina de indução. Para maior quantidade de N₂, uma constrição do plasma ocorre, com diminuição do seu tamanho e redução do tempo de interação efetivo entre o plasma e as partículas do aerossol introduzido. Entretanto, alguns autores citam^{1,2,16,21} que esta interação é aumentada com adição de N₂.

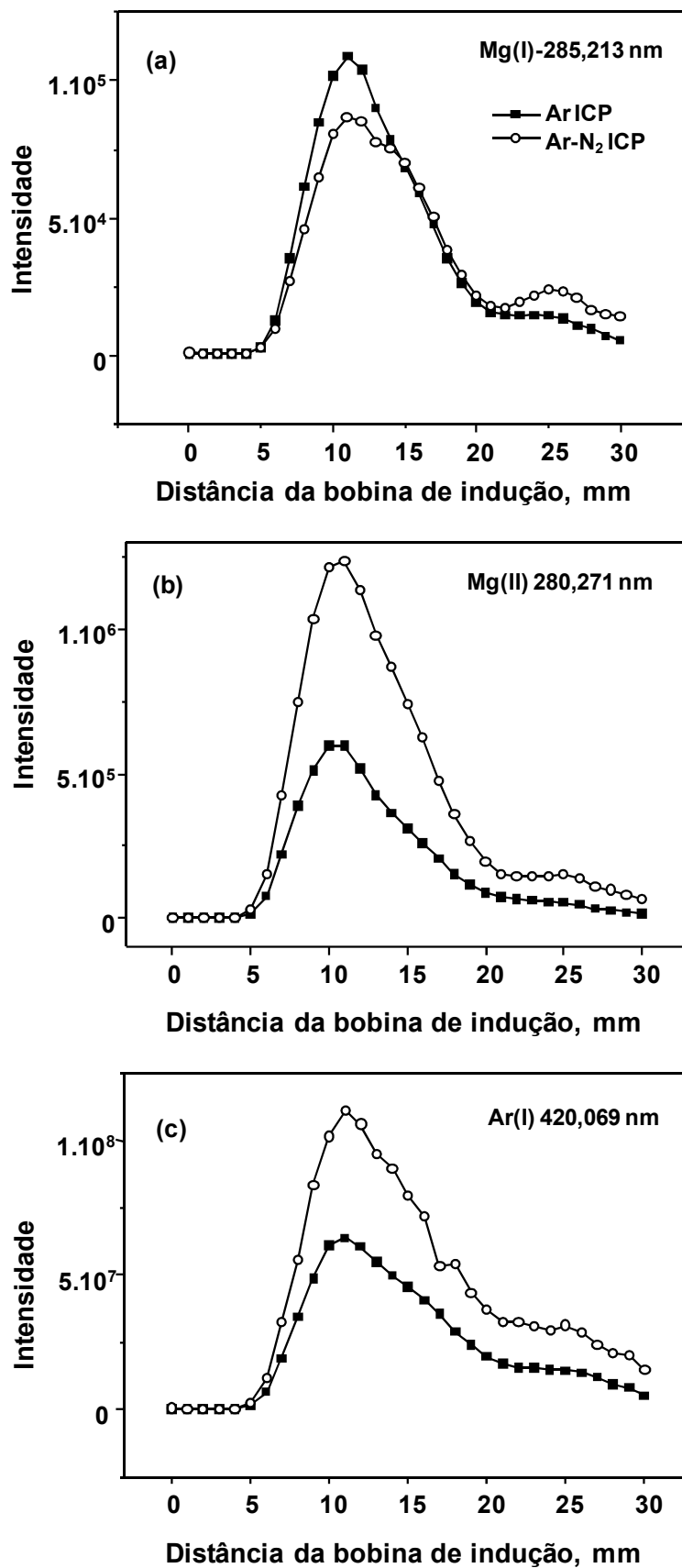


Figura 2. Perfil da intensidade de emissão para Mg(I), Mg(II) e Ar(I) coletada ao longo do canal central no ICP, sem e com adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. O ponto 0 identifica a posição da bobina de indução.

Um modo simples de monitorar a efetividade dos processos de atomização e ionização no ICP é medir a razão $\text{Mg(II)-280,270 nm/Mg(I)-285,213 nm}$ (robustez do plasma), como detalhado por Mermet.¹⁰ Esta razão indica a eficiência da transferência energética entre a região de indução e a região central do ICP, tipicamente mais fria. A medida da razão ainda proporciona informações sobre o equilíbrio termodinâmico local (LTE); razões acima de 10 indicam baixa probabilidade de deslocamentos do LTE quando a amostra é introduzida no ICP, com baixa probabilidade de ocorrerem efeitos de matriz no mesmo. A robustez do plasma foi avaliada para Ar-ICP e Ar-N₂ ICP e os sinais de emissão coletados são ilustrados na Figura 3 (adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ no canal central). Condições não-robustas ($\text{Mg(II)/Mg(I)} < 6$) foram obtidas devido à dessolvatação do aerossol, que afeta a condutividade térmica do ICP. A situação foi favorecida pela adição de N₂, uma vez que a robustez aumentou significativamente. Um decréscimo maior da robustez é observado para Ar-ICP em comparação ao Ar-N₂ ICP. Isso indica que ocorre a predominância de N₂ na forma molecular na região analítica do ICP. Entretanto, a dissociação parcial desta molécula é esperada ao longo do canal central do ICP, o que explica a queda mais brusca de emissão na presença de N₂. Outra possibilidade é a difusão do N₂ para regiões fora do canal central no plasma. Ainda sim, parte do N₂ sobrevive na forma molecular, como indicado pela robustez a distâncias maiores que 20 mm da bobina de indução. Com isso, conclui-se que o efeito deste gás pode não ser limitado somente ao canal central. Este fenômeno é melhor visualizado pelo perfil mostrado na Figura 3b; a zona de indução entre -5 e +5 mm do centro do plasma sofre uma aumento de robustez importante. Isso indica que o N₂ atinge e age na zona mais energética do ICP, pois no canal central o ICP torna-se 2,5 vezes mais robusto com a adição de N₂. É importante destacar que o diâmetro do tubo injetor limita a introdução do aerossol contendo Mg no ICP e, portanto, perfis mais amplos não puderam ser obtidos.

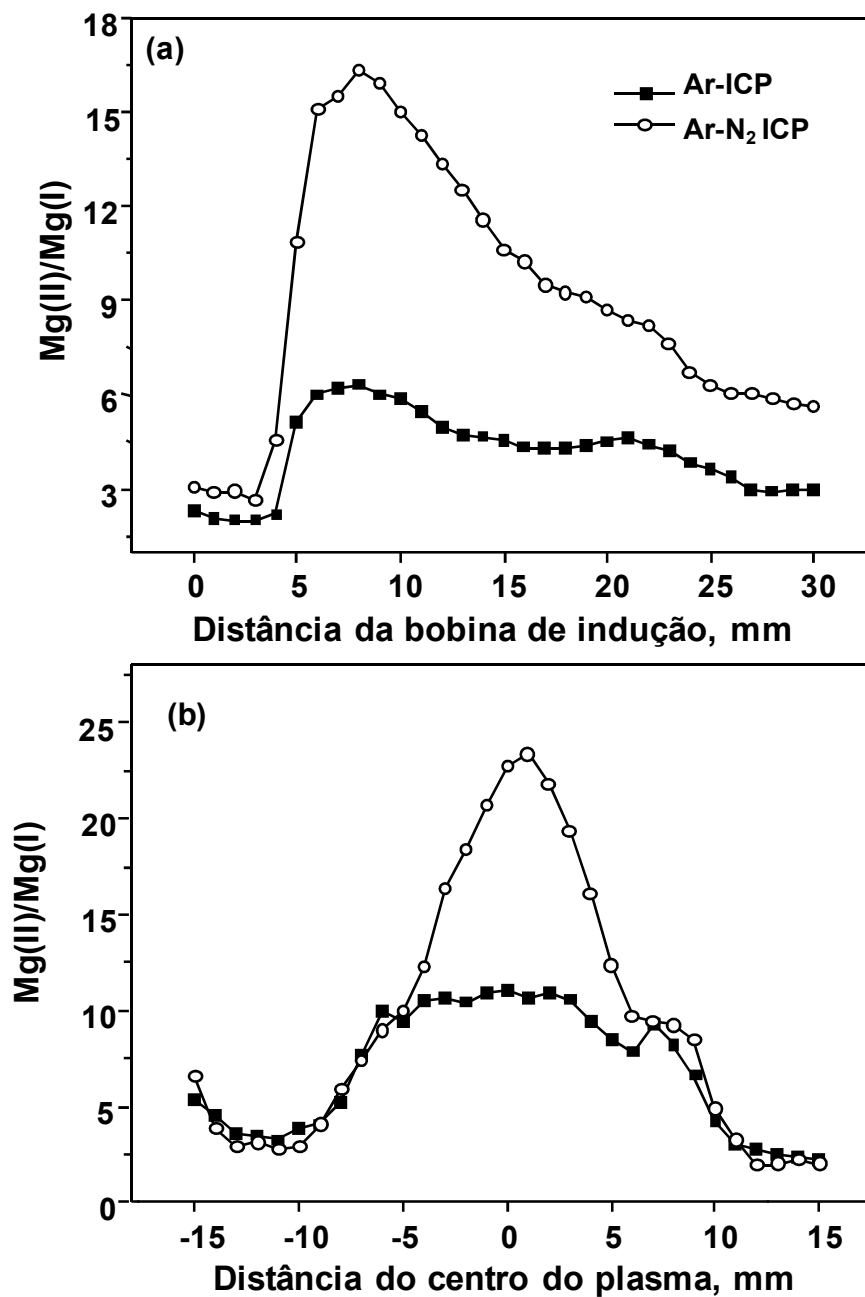


Figura 3. Perfil da robustez do plasma ($Mg(II)/Mg(I)$) ao longo (a) e transversalmente (b) ao canal central do ICP, sem e com adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. O ICP foi focado lateralmente em (a) e axialmente em (b). O ponto 0 identifica a bobina de indução em (a) ou o centro do plasma em (b). As condições de operação do ICP são apresentadas na Tabela IV.

5.1.2 Efeitos da matriz água do mar

Os efeitos de matriz constituem um desafio para as técnicas com ICP, assim como o entendimento de suas origens e sua eliminação, junto a isso a compreensão dos processos de excitação no ICP. Estes efeitos são observados quando a presença de concomitantes da matriz da amostra causa a supressão ou o aumento do sinal analítico, cuja intensidade depende das características do elemento e composição da matriz. Em geral, os efeitos de matriz podem ser categorizados em dois tipos para as técnicas com ICP: efeitos relacionados ao sistema de introdução da amostra ou relacionados à atmosfera do plasma. Enquanto os primeiros podem ser potencialmente corrigidos por estratégias de calibração alternativas (adição de padrão, padronização interna ou ajuste de matriz) ou separação da matriz, os efeitos de matriz no plasma são imprevisíveis. Para avaliar a ação do N_2 na redução destes efeitos, água do mar submetida a diferentes diluições (2 a 500 vezes) foi fortificada (com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos) e as intensidades de emissão dos analitos nas soluções foram medidas subsequentemente. Quanto mais diluída for a água do mar, mais simples torna-se a matriz e menores as chances de efeitos de matriz no plasma ou sistema de nebulização. A Figura 4 ilustra os resultados obtidos (adição de 20 mL min^{-1} de N_2 no canal central), onde observa-se que o N_2 não exerce influência notável para diluições de 50 a 500 vezes. Os efeitos observados para água do mar mais diluída estão relacionados, majoritariamente, ao sistema de introdução da amostra no ICP (geração e seleção do aerossol, além das dimensões reduzidas do nebulizador utilizado), considerando as condições robustas do ICP. As interferências relacionadas com a introdução da amostra no ICP são mais pronunciadas e por isso o efeito do N_2 não é observado. A adição de N_2 não altera a eficiência de nebulização e transporte da amostra para o ICP e por isso os efeitos observados são somente relacionados à atuação do gás na atmosfera do plasma.

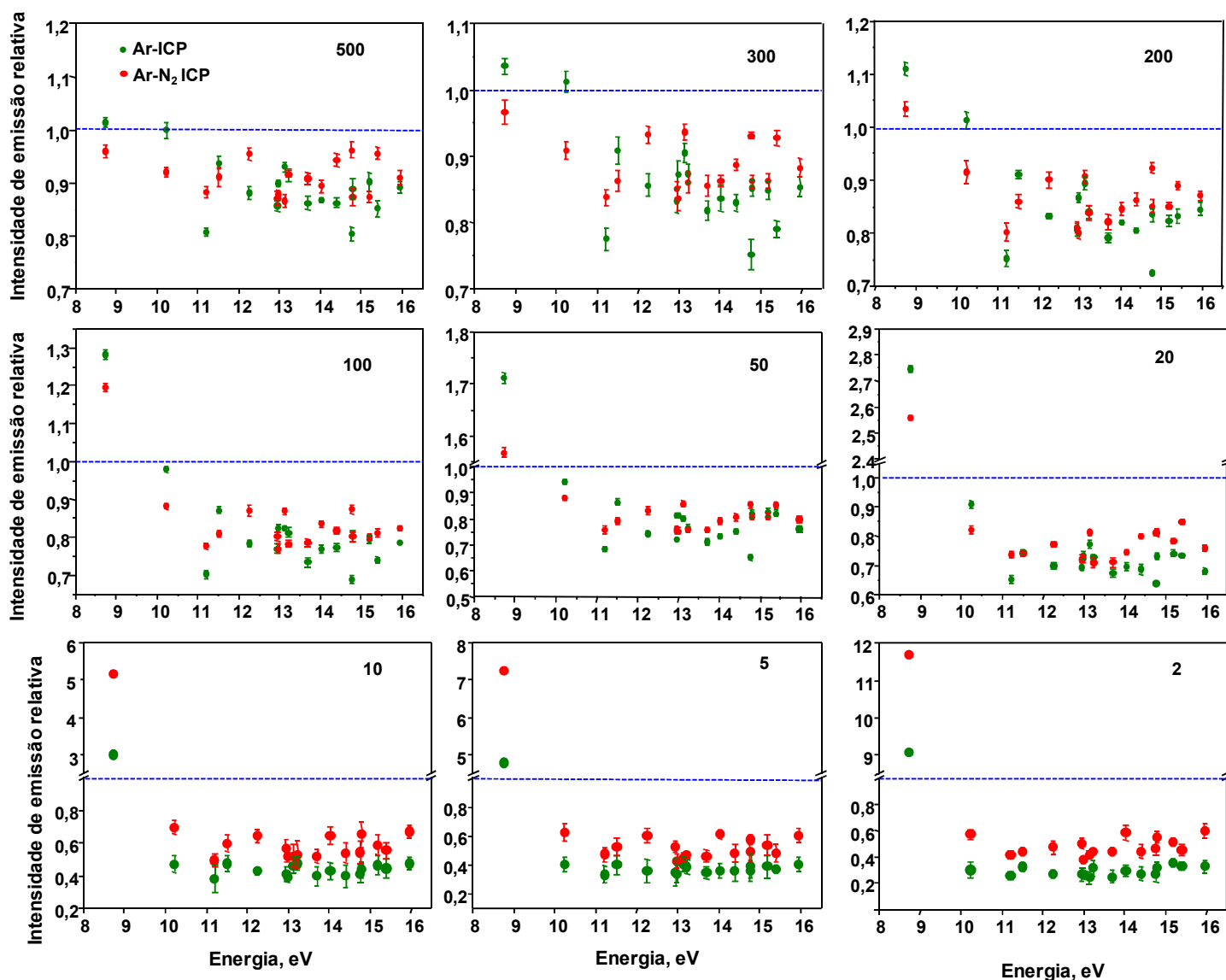


Figura 4. Efeitos da matriz água do mar, diluída e fortificada com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos indicados no ANEXO B, sem e com adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador. A intensidade de emissão relativa é a razão intensidade do analito na matriz/intensidade do analito em HNO_3 5% (v/v). Razões próximas a 1,0 identificam ausência de efeitos de matriz. A intensidade relativa é plotada em função da energia total (indicadas no ANEXO B). As barras de erros são o desvio padrão de 3 replicatas sendo o plasma focado axialmente. Os fatores de diluição da água do mar (2 a 500 vezes) são indicados nas figuras pelos números no interior das mesmas. Para introduzir a água do mar no ICP foi utilizada nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (sistema APEX-Q).

Na Figura 4 é possível observar que o sinal de todos os analitos é suprimido, com exceção do Sr ($E_{\text{excitação}} = 3,04 \text{ eV}$; $E_{\text{ionização}} = 5,70 \text{ eV}$). Este elemento está presente em concentração mais alta (cerca de $8000 \mu\text{g L}^{-1}$ em água do mar não diluída) o que causa uma compensação do sinal suprimido. Ainda se destaca que esse comportamento se deve também à característica da linha iônica medida, que possui baixa energia de excitação e por isso comportar-se como linha atômica. Salienta-se que a diminuição da temperatura do ICP (pela introdução da água do mar) resulta em um aumento de espécies atômicas em relação às iônicas. Mesmo quando a água do mar foi bastante diluída, os efeitos observados ainda ocorreram em certa extensão. Isso ocorreu devido à alta eficiência de transporte da amostra, pois a quantidade dela que atinge o ICP é alta, haja vista o aquecimento/dessolvatação do aerossol. O efeito do N_2 torna-se evidente para a água do mar diluída de 2 a 10 vezes, havendo diminuição da supressão do sinal analítico. Excluindo o Sr, a média da supressão do sinal analítico no Ar-ICP foi 56%, 63% e 71% para água do mar 10, 5 e 2 vezes diluída, respectivamente. No caso do Ar- N_2 ICP a supressão foi 42%, 48% e 52%, respectivamente. Para a água do mar diluída apenas 2 vezes, cuja salinidade é 17,5, a supressão do sinal analítico foi 35% menor na presença do N_2 . A principal razão para a menor supressão é o aumento da condutividade térmica no canal central do ICP que auxilia a vaporização das gotículas da amostra. Outra possibilidade é o aumento da temperatura de excitação e/ou espécies de argônio excitadas que colidem com o analito e/ou matriz. O uso de plasmas mistos do tipo Ar- N_2 já foi explorado para ICP-MS, combinando sistema de injeção em fluxo para redução do tempo de processamento de amostras de água do mar, como detalhado por Beauchemin *et al.*^{38,56,57} Os autores observaram que o N_2 adicionado ao gás do plasma diminuiu a sensibilidade em comparação ao Ar-ICP. Isso pode estar relacionado com o excesso de N_2 adicionado, o qual pode diminuir a temperatura no canal central do ICP e o tempo de interação plasma-partícula, uma vez que uma constrição do plasma ocorre, tornando-se necessário reduzir a profundidade de amostragem. Além disso, uma sobrepopulação de íons com dupla carga é possível, o que poderia explicar a redução da sensibilidade. É possível afirmar que há também aumento das espécies poliatômicas de nitrogênio, aumentando o sinal de fundo para diversos isótopos (vide Tabela II).

5.1.3 Temperatura de excitação

A temperatura de excitação foi estimada medindo-se a intensidade dos sinais de uma série de linhas iônicas do Fe (como espécie termométrica) transversalmente ao canal central

do ICP, ou seja, a temperatura estimada representa uma média da temperatura das zonas de atomização e ionização do plasma. A Figura 5 ilustra o efeito do N₂ na temperatura de excitação, que foi estimada pelo coeficiente angular das retas obtidas segundo o método de plotagem de Boltzmann, cujos coeficientes de correlação foram maiores que 0,99. Discrepâncias significativas podem ocorrer, uma vez que a temperatura no interior do ICP é cerca de 8000 K, assim como as propriedades do Ar, N₂ e Fe, que são conhecidas a 25 °C e extrapoladas para temperaturas do plasma. Todas as intensidades foram medidas sequencialmente e isso pode aumentar o desvio padrão das medidas, como observado pelas barras de erro na Figura 5. A temperatura de excitação aumentou de 7480 K para 7910 K, o que é razoável para condições robustas do plasma. Esse aumento de temperatura confirma o grande efeito do N₂ no canal central do ICP, pela alta condutividade térmica (0,024 W mK⁻¹ para N₂ e 0,016 W mK⁻¹ para Ar) e capacidade calorífica (1,04 kJ kg⁻¹ K⁻¹ para N₂ e 0,52 kJ kg⁻¹ K⁻¹ para Ar). Na verdade, dados já relatados¹ indicam que a 8000 K a condutividade térmica do N₂ é 30 vezes maior que a do Ar, uma vez que a frequência das vibrações aumenta com a temperatura. Isso explica o grande efeito do gás (N₂) mesmo quando adicionado em uma baixa quantidade.

O método usado para calcular a temperatura de excitação no presente trabalho assume que ambos os plasmas seguem o LTE. Com isso, assume-se que as espécies de Fe medidas seguem uma distribuição do tipo Maxwell-Boltzmann para que o modelo seja válido. Isso nem sempre ocorre dentro do ICP, especialmente no canal central, onde a temperatura do gás é menor, o que sugere um grande desvio destas espécies a este tipo de distribuição. Um modo de minimizar as incertezas é operar o plasma em condições robustas para assegurar o ajuste de ambos os plasmas para condições de LTE, minimizando, por conseguinte, essa incerteza. Incertezas adicionais estão relacionadas com a dessolvatação incompleta do aerossol e imprecisão do número de íons responsáveis pela emissão. Outros pesquisadores observaram que para 10% de N₂ no gás principal houve aumento da temperatura do ICP em 1000 K.^{16,32} Witte e Houk⁷⁰ estimaram que a temperatura cinética do gás aumentou em 340 K quando N₂ à vazão de 5 mL min⁻¹ foi adicionado ao canal central do ICP, para o sistema de LA-ICP-MS. Portanto, o aumento de temperatura estimado neste trabalho é consistente com aqueles já publicados.

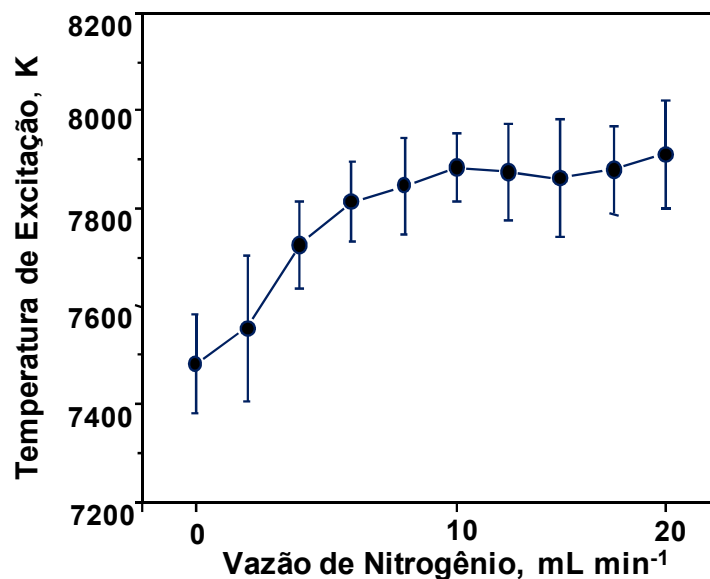


Figura 5. Temperatura de excitação no canal central do ICP, calculada em função da quantidade de N₂ adicionada ao gás nebulizador. As barras de erro são para três determinações e representam o desvio padrão do coeficiente angular da reta obtida de acordo com o método de Boltzmann. O Fe foi a espécie termométrica (0,5 mg L⁻¹), sendo a solução de Fe introduzida no ICP mediante nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (sistema APEX-Q).

5.1.4 Parâmetros de mérito e exatidão

A adição de N₂ ao Ar-ICP pode aumentar o sinal de fundo devido à presença de espécies moleculares como N₂, N₂⁺, NH ou NO no ICP. Na região entre 200 e 280 nm, bandas são observadas devido à emissão de NO e por isso o intervalo de 300 a 350 nm é indicado, por ser relativamente livre de interferências causadas por N₂. Entretanto, as linhas espectrais proeminentes estão localizadas abaixo de 280 nm. Para avaliar o aumento do sinal de fundo causado pela adição do N₂, o sinal do branco foi coletado em ambos os plasmas (Ar-ICP e Ar-N₂ ICP) e subtraído do sinal de fundo. O coeficiente angular das curvas de calibração foi utilizado para avaliar a sensibilidade, cujos resultados obtidos são resumidos na Tabela V. Nesta tabela uma tendência pode ser observada para linhas iônicas, que sofrem aumento do sinal no Ar-N₂ ICP, enquanto linhas atômicas sofrem supressão. Isso confirma uma maior temperatura de excitação no canal central, o que desloca a população para maior quantidade de íons do analito. Alguns casos são exceção, como Sr(II) e Cu(II), que se comportam como linhas atômicas. Em outro caso, um aumento significativo é observado para Zn(II) e Cd(II) cujas energias de ionização são 9,39 eV e 8,99 eV, respectivamente. Estas espécies podem

participar em reações de transferência de carga com a espécie NO^+ , que possui potencial de ionização de 9,26 eV. A temperatura mais alta do plasma Ar- N_2 induz uma sobrepopulação de espécies iônicas, mas reações de transferências de carga podem ocorrer concomitantemente, aumentando ainda mais os sinais do Cd(II) e Zn(II). A linearidade das curvas de calibração não foi afetada pela adição de N_2 , como observado através dos valores do coeficiente de determinação (r^2) na Tabela V. Os LDs foram calculados seguindo-se o critério 3s, onde s é o desvio padrão de dez medições consecutivas do analito na solução do branco. A concentração correspondente foi calculada através da equação de regressão linear da respectiva curva de calibração obtida. Como pode ser observado na Tabela V, os LDs e a sensibilidade (coeficiente angular da curva de calibração) foram semelhantes para os dois tipos de plasma. A partir desses resultados, afirma-se que a adição de uma pequena vazão de N_2 ao Ar-ICP é um modo simples de aumentar a robustez do ICP sem degradação expressiva do seu desempenho.

A exatidão foi verificada pela análise de materiais de referência certificados (água, solo e sedimentos). A Tabela VI resume os resultados obtidos para água certificada, onde verifica-se que valores obtidos para ambos os plasmas são concordantes com os certificados. Isto indica que o N_2 adicionado ao canal central do ICP não limita a determinação exata dos elementos traço investigados. Além disso, fazendo-se a correção com branco, o sinal de fundo resultante por espécies moleculares de N_2 pode ser eficientemente compensado, sem prejudicar a exatidão e com aumento significativo da robustez. Esta observação é válida para uma ampla faixa de comprimentos de onda (202 a 407 nm). Três CRMs sólidos (sedimento e solo), que representam matrizes complexas, foram também analisados para avaliar o efeito do N_2 , cujos resultados da análise são resumidos na Tabela VII. Como pode ser visto nesta tabela, a adição de N_2 ao canal central do ICP também não prejudicou a exatidão, de um modo geral, demonstrando a aplicabilidade analítica do Ar- N_2 ICP.

Tabela V. Limites de detecção (LDs, $\mu\text{g L}^{-1}$) e parâmetros das curvas de calibração. A razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração é identificada como Ar-N₂ ICP/Ar-ICP. O plasma foi focado axialmente e a calibração foi externa. r^2 : coeficiente de determinação. As soluções foram introduzidas no ICP mediante nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (sistema APEX-Q).

Linha espectral	LD		Coef. Angular, cps L μg^{-1}		Razão do coef. angular	r^2	
	(Ar-ICP)	(Ar-N ₂ ICP)	(Ar-ICP)	(Ar-N ₂ ICP)		(Ar-ICP)	(Ar-N ₂ ICP)
Mo II 202,031	1,00	1,20	62	78	1,25	0,9997	0,9994
Ba II 233,527	0,15	0,20	1062	1259	1,18	0,9999	0,9998
Cd I 228,802	0,10	0,20	913	677	0,74	0,9998	0,9998
Cd II 214,440	0,50	0,35	174	315	1,81	0,9998	0,9998
Co II 228,616	0,20	0,20	371	459	1,23	0,9999	0,9998
Cr II 267,716	0,20	0,30	450	572	1,27	0,9999	0,9998
Cr I 357,869	0,15	0,40	1663	825	0,49	0,9999	0,9999
V II 292,464	0,40	0,90	292	324	1,11	0,9999	0,9999
V II 290,880	0,30	0,15	856	935	1,09	0,9999	0,9999
Zn II 206,200	1,40	1,15	74	117	1,59	0,9934	0,9977
Zn I 213,857	0,50	0,40	485	426	0,87	0,9940	0,9922
Pb II 220,353	3,00	3,00	28	28	1,00	0,9997	0,9997
Pb I 217,000	16,0	27,5	5	4	0,71	0,9993	0,9977
Sr II 407,771	0,01	0,01	78610	68700	0,87	0,9999	0,9999
Cu I 327,393	0,11	0,20	1798	1664	0,92	0,9990	0,9987
Cu II 224,700	0,50	2,00	190	128	0,67	0,9990	0,9988
Mn II 257,610	0,02	0,02	6064	6930	1,14	0,9999	0,9999
Ni II 231,604	0,45	0,50	182	228	1,25	0,9997	0,9996
Ni II 232,003	0,90	1,00	84	68	0,81	0,9997	0,9996
Fe II 238,204	0,25	0,20	866	1042	1,21	0,9999	0,9998

Tabela VI. Resultados da análise de água natural certificada (NIST 1640a). Os valores encontrados são a média e o desvio padrão de quatro replicatas independentes. A nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol foi utilizada para introduzir a amostra no ICP, focado axialmente. Os valores entre parênteses foram calculados segundo o teste t de "Student" ao nível de confiança de 95% ($t_{\text{crítico}} = 3,182$).

Linha espectral	Certificado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Valor encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	
		(Ar ICP)	(Ar-N ₂ ICP)
Mo II 202,031	45,60 ± 0,61	46,30 ± 0,65 (2,15)	44,70 ± 1,80 (1,0)
Ba II 233,527	151,80 ± 0,83	149,50 ± 1,20 (3,83)	148,65 ± 2,10 (3,0)
Cd II 228,802	3,992 ± 0,074	3,65 ± 0,40 (1,71)	3,40 ± 0,30 (3,94)
Cd II 214,440	3,992 ± 0,074	3,70 ± 0,30 (1,94)	3,80 ± 0,25 (1,53)
Co II 228,616	20,24 ± 0,24	21,00 ± 0,40 (3,80)	21,20 ± 0,70 (2,74)
Cr II 267,716	40,54 ± 0,30	39,40 ± 0,40 (5,70)	40,20 ± 0,25 (2,72)
Cr I 357,869	40,54 ± 0,30	41,50 ± 0,50 (3,84)	41,25 ± 0,45 (3,15)
V II 292,464	15,05 ± 0,25	16,15 ± 0,20 (11,0)	15,55 ± 0,30 (3,33)
V II 290,880	15,05 ± 0,25	15,80 ± 0,30 (5,0)	15,25 ± 0,20 (2,0)
Zn II 206,200	55,64 ± 0,35	55,20 ± 0,30 (2,39)	53,40 ± 0,40 (11,20)
Zn I 213,857	55,64 ± 0,35	56,60 ± 0,70 (2,74)	47,20 ± 0,80 (21,1)
Pb II 220,353	12,101 ± 0,05	12,40 ± 0,25 (2,39)	13,10 ± 0,15 (13,3)
Pb I 217,000	12,101 ± 0,05	n.d.	n.d.
Sr II 407,771	126,03 ± 0,91	126,30 ± 1,70 (0,31)	125,50 ± 1,90 (0,55)
Cu I 327,393	85,75 ± 0,51	86,50 ± 1,50 (1,0)	84,10 ± 0,70 (4,71)
Cu II 224,700	85,75 ± 0,51	84,30 ± 1,20 (2,41)	86,40 ± 0,65 (2,0)
Mn II 257,610	40,39 ± 0,36	41,50 ± 0,55 (4,03)	40,15 ± 0,25 (1,92)
Ni II 231,604	25,32 ± 0,14	26,10 ± 0,50 (3,12)	25,70 ± 1,20 (0,63)
Ni I 232,003	25,32 ± 0,14	26,80 ± 0,50 (5,92)	25,80 ± 0,85 (1,12)
Fe II 238,204	36,8 ± 1,8	35,40 ± 1,0 (2,80)	34,55 ± 1,20 (3,75)

n.d.= não detectado.

Tabela VII. Análise de solo e sedimento certificados. As concentrações representam a média e desvio padrão de três replicatas (n = 3). A nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol foi utilizada para introduzir a amostra no ICP, sendo o plasma focado axialmente. A concentração é expressa em $\mu\text{g g}^{-1}$. Os valores entre parênteses são apenas indicados no certificado do CRM.

Linha espectral	Solo (NIST 2710a)			Sedimento de Lago (NIES-2)			Sedimento de Rio (BCR-320)		
	Valor certificado	Valor medido		Valor certificado	Valor medido		Valor certificado	Valor medido	
		Ar-N ₂ ICP	Ar ICP		Ar-N ₂ ICP	Ar ICP		Ar-N ₂ ICP	Ar ICP
Ba II 233,527	792 ± 36	773 ± 28	940 ± 50	-	245 ± 20	310 ± 30	(531)	530 ± 25	468 ± 20
Cd II 228,802	12,3 ± 0,3	25 ± 1	51 ± 5	0,82 ± 0,06	nd	nd	0,533 ± 0,026	nd	nd
Cd II 214,440	12,3 ± 0,3	11 ± 1	16 ± 3	0,82 ± 0,06	nd	nd	0,533 ± 0,026	nd	nd
Co II 228,616	5,99 ± 0,14	4,5 ± 0,5	8,6 ± 1,0	27 ± 3	23 ± 2	30,3 ± 1,5	(19,4)	16,5 ± 1,2	20,7 ± 3,5
Cr II 267,716	23 ± 6	19 ± 2	37,6 ± 3,0	75 ± 5	70 ± 4	75,5 ± 3,0	138 ± 7	137 ± 10	139 ± 21
Cr I 357,869	23 ± 6	17,5 ± 1	21,7 ± 1,4	75 ± 5	68 ± 8	48,6 ± 2,0	138 ± 7	139 ± 12	136 ± 2,0
V II 292,464	82 ± 9	75 ± 5	72 ± 8	(250)	230 ± 30	210 ± 15	(104)	45,2 ± 1,8	40,3 ± 3,5
V II 290,880	82 ± 9	72 ± 3	68,3 ± 5,3	(250)	215 ± 25	218 ± 13	(104)	48,5 ± 1,5	42,5 ± 2,0
Zn II 206,200	4180 ± 150	3980 ± 375	4540 ± 350	343 ± 17	325 ± 15	324 ± 11	142 ± 3	138 ± 10	118 ± 16
Zn I 213,857	4180 ± 150	4175 ± 380	4580 ± 240	343 ± 17	320 ± 10	325 ± 9	142 ± 3	135 ± 12	114 ± 10
Pb II 220,353	5550 ± 30	5640 ± 330	5320 ± 150	105 ± 6	103 ± 4	120 ± 4	42,3 ± 1,6	40,3 ± 2,1	28 ± 2
Pb I 217,000	5550 ± 30	5660 ± 530	5240 ± 450	105 ± 6	181 ± 13	334 ± 21	42,3 ± 1,6	45,2 ± 2,3	52 ± 4
Sr II 407,771	255 ± 7	275 ± 15	310 ± 20	(110)	120 ± 23	160 ± 25	(235,2)	240 ± 13	253 ± 27
Cu I 327,393	3420 ± 50	3462 ± 50	3360 ± 190	210 ± 12	220 ± 10	186 ± 20	44,1 ± 1,0	41,5 ± 1,4	42,5 ± 6,0
Cu II 224,700	3420 ± 50	3340 ± 85	3570 ± 250	210 ± 12	218 ± 14	208 ± 15	44,1 ± 1,0	42 ± 3	48,8 ± 3,4
Mn II 257,610	2140 ± 60	1945 ± 125	2180 ± 40	(770)	710 ± 25	760 ± 35	(737)	732 ± 10	603 ± 25
Ni II 231,604	8 ± 1	6,5 ± 1,0	10,5 ± 2,0	40 ± 3	38 ± 4	23,3 ± 2,0	75,2 ± 1,4	70 ± 2	47 ± 4
Ni I 232,003	8 ± 1	6,0 ± 0,8	9,5 ± 1,3	40 ± 3	42 ± 3	40 ± 2	75,2 ± 1,4	78,3 ± 2,2	74,3 ± 4,5
Fe II 238,204*	4,32 ± 0,08	4,26 ± 0,18	4,38 ± 0,06	6,53 ± 0,35	6,39 ± 0,08	6,63 ± 0,27	(4,48)	4,36 ± 0,03	4,13 ± 0,03

nd= não detectado; *valores em % (m/m)

5.1.5 Investigações através de espécies de diagnóstico

Mudanças dos parâmetros fundamentais do plasma (densidade eletrônica, temperatura de excitação ou ionização, distribuição de íons/átomos) que ocorrem no canal central do Ar-ICP, com a adição de N₂, são evidenciadas pela variação da intensidade de determinadas linhas espectrais. Esses efeitos são ilustrados na Figura 6, onde se observa que a intensidade de emissão do Mg(I) diminui enquanto que a do Mg(II) aumenta.

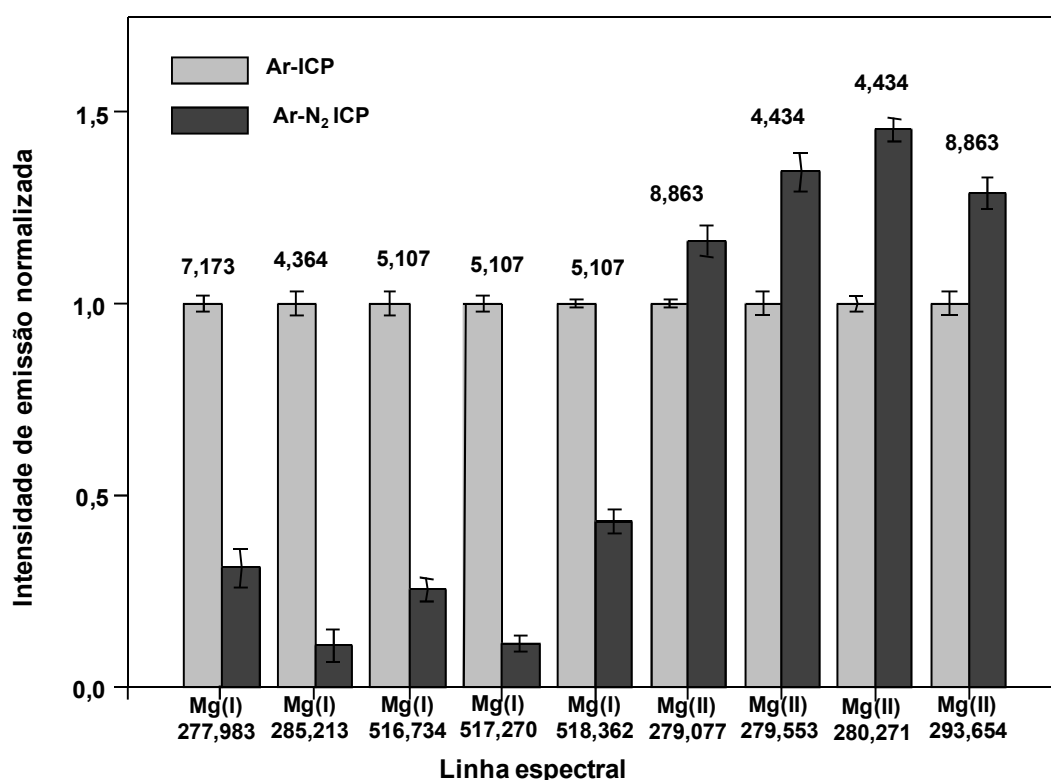


Figura 6. Efeito do N₂ adicionado (20 mL min⁻¹) ao gás nebulizador introduzido no Ar-ICP, sobre as intensidades de linhas atômicas e iônicas de Mg. Os números acima das barras representam as respectivas energias de excitação, em eV. As barras de erro correspondem ao desvio padrão de três determinações, sendo o plasma focado axialmente.

De acordo com Burton e Blades,⁸⁵ para linhas atômicas com baixa energia de excitação esta ocorre majoritariamente por impacto eletrônico. O mesmo não ocorre para linhas de alta-energia, que correspondem à excitação/ionização predominantemente por reações de transferência de carga envolvendo espécies Ar⁺, causando assim uma sobrepopulação de Mg(II). Embora uma mudança na intensidade de emissão seja consequência de uma variação na temperatura do plasma, a supressão dos níveis Mg(I) indica

uma diminuição da densidade eletrônica em todo o canal central do ICP. Uma vez que o ICP foi focado axialmente e a emissão coletada representa uma média de todo o canal central, isso indica uma diminuição média de excitação por impacto eletrônico em todo o canal central. Sesi *et al.*²⁸ demonstraram que uma queda significativa da densidade eletrônica ocorre quando uma baixa vazão de N₂ é introduzida no canal central do ICP. Eles realizaram experimentos com espalhamento Thompson-Rayleigh para construir mapas de densidade eletrônica, temperatura de excitação e rotacional quando diferentes quantidades de N₂ eram introduzidas no gás auxiliar ou gás nebulizador. A diminuição da densidade eletrônica estaria relacionada à alta capacidade calorífica do N₂, que por meio de vibrações moleculares acumula energia, ficando esta disponível em quantidade limitada para a ionização do argônio, o que diminuiria a produção de elétrons como consequência.

O aumento do sinal do Mg(II) no Ar-N₂ ICP, como mostrado na Figura 6, sugere uma possível sobrepopulação de Ar⁺ (seja por reações de transferência de carga com N₂⁺ ou aumento da temperatura do ICP) que ioniza a espécie Mg(II) por consequência. Outra evidência desse mecanismo de ionização adicional foi experimentalmente demonstrada por Holliday e Beauchemin.³⁸ Eles demonstraram que quando N₂ foi adicionado ao gás do plasma, o perfil radial de distribuição dos íons de Ar radialmente no ICP e outros elementos possuía a mesma característica. Isso demonstrou que reações de transferência de carga entre Ar⁺ e o analito é o mecanismo de ionização preponderante no Ar-N₂ ICP, diferentemente do Ar-ICP onde o impacto eletrônico é predominante. No Ar-N₂ ICP o mecanismo de ionização é por transferência de carga com espécies Ar⁺, que aumentam com a adição de N₂. À primeira vista, pode parecer que apesar do mecanismo ser observado para ICP-MS, ele poderia ser estendido também para ICP OES. Entretanto, salienta-se que somente espécies carregadas são de interesse na primeira técnica, o que não ocorre com a segunda, uma vez que espécies atômicas excitadas também emitem radiação.

Investigações adicionais foram conduzidas, monitorando-se o sinal de emissão de O(I) e radicais OH. Estas espécies estão diretamente relacionadas com a quantidade de água introduzida no ICP e podem fornecer informações úteis sobre o efeito do N₂ no Ar-ICP. A Figura 7 mostra o efeito do N₂ sobre a intensidade de O(I) e radicais OH. O aumento da emissão de O(I) indica que a decomposição da água aumenta no canal central do ICP com a adição de N₂. Isto é esperado que ocorra com o aumento da temperatura do plasma e a melhora da transferência energética. Por outro lado, a intensidade dos radicais OH não mostrou variação significativa, o que indica que a quantidade de água introduzida no ICP permaneceu constante. É importante destacar que a baixa vazão do gás adicional não altera a

eficiência de nebulização e isso pode ser confirmado pela intensidade das bandas originadas pela emissão do OH e intensidade de linha Mg(I). Esses sinais podem também indicar possíveis entupimentos ou deformações dos acessórios (nebulizadores) usados para introdução de líquidos no ICP.

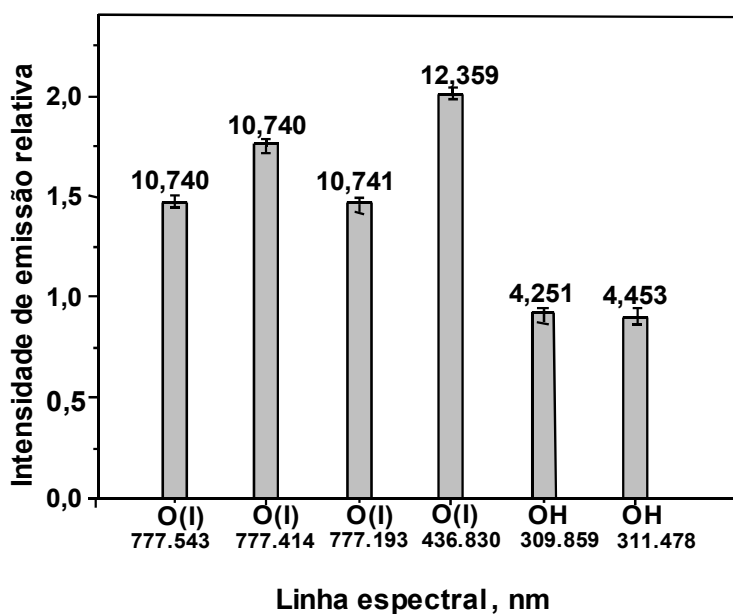


Figura 7. Efeito do N₂ sobre a emissão de O(I) e radicais OH. Os números acima das barras são as energias de excitação, em eV. A intensidade de emissão relativa representa a razão emissão em Ar-N₂ ICP/emissão em Ar-ICP. O desvio padrão é a incerteza de três medidas, sendo o ICP focado axialmente.

Espécies de argônio excitadas desempenham um papel importante na ionização *Penning* e, então, a emissão de Ar pode indicar importantes efeitos do N_2 relacionados a rotas de excitação no ICP. Existem três grupos principais de linhas de emissão de argônio: um grupo com energia próxima a 11-12 eV, que não podem ser acessadas diretamente em alguns instrumentos, pois o comprimento de onda está abaixo de 180 nm. Os outros dois grupos compreendem linhas de emissão de baixa e alta energia, respectivamente, compreendendo 13,25 a 13,50 eV e 14,80 a 15,40 eV (próximo à energia de ionização do Ar). Um problema em monitorar o sinal de linhas do Ar é a alta abundância das espécies, que saturam o detector. Apesar dessa desvantagem ser parcialmente superada pela diminuição do tempo de integração do sinal, o equipamento que foi utilizado no presente estudo limita esse tempo a um mínimo de 0,1 s. Nesta condição, apesar de mais linhas espectrais poderem ser monitoradas, existe a diminuição da precisão, pois o tempo de integração do sinal acaba sendo curto. Entretanto, foi possível monitorar algumas linhas do Ar (Figura 8) em ambos os plasmas e extrair algumas informações úteis com relação a reações envolvendo Ar e espécies de N_2 . Embora um padrão não seja claramente observado (vide Figura 8), a intensidade das linhas de emissão do Ar com alta energia sofrem aumento menor se comparado a linhas de baixa energia. Se um valor de energia de 0,5 eV é considerado como energia de defeito para indicar a ocorrência de reações de transferência de carga, espécies de Ar com energia de 14,03 a 15,03 eV têm uma alta probabilidade de serem diretamente excitadas pela espécie N^+ (14,53 eV). A Figura 8 confirma esta predição teórica. Por outro lado, níveis de energia mais alta do Ar (15,13 a 15,35 eV) podem ser excitados por espécies N_2^+ (15,58 eV). Entretanto, este modo de excitação envolve, provavelmente, duas etapas, uma vez que uma espécie molecular e uma atômica estão envolvidas, o que diminui a possibilidade de ocorrência. Esse fenômeno explica os menores aumentos observados na Figura 8 para linhas espectrais correspondentes a 15,13 a 15,35 eV. Para confirmar esses mecanismos, mais experimentos envolvendo um número maior de níveis de Ar são necessários, assim como realizar estudos a diferentes distâncias da bobina de indução. O perfil de distribuição dos íons obtido por ICP-MS pode também ser utilizado para avaliar os mecanismos de ionização.⁵²

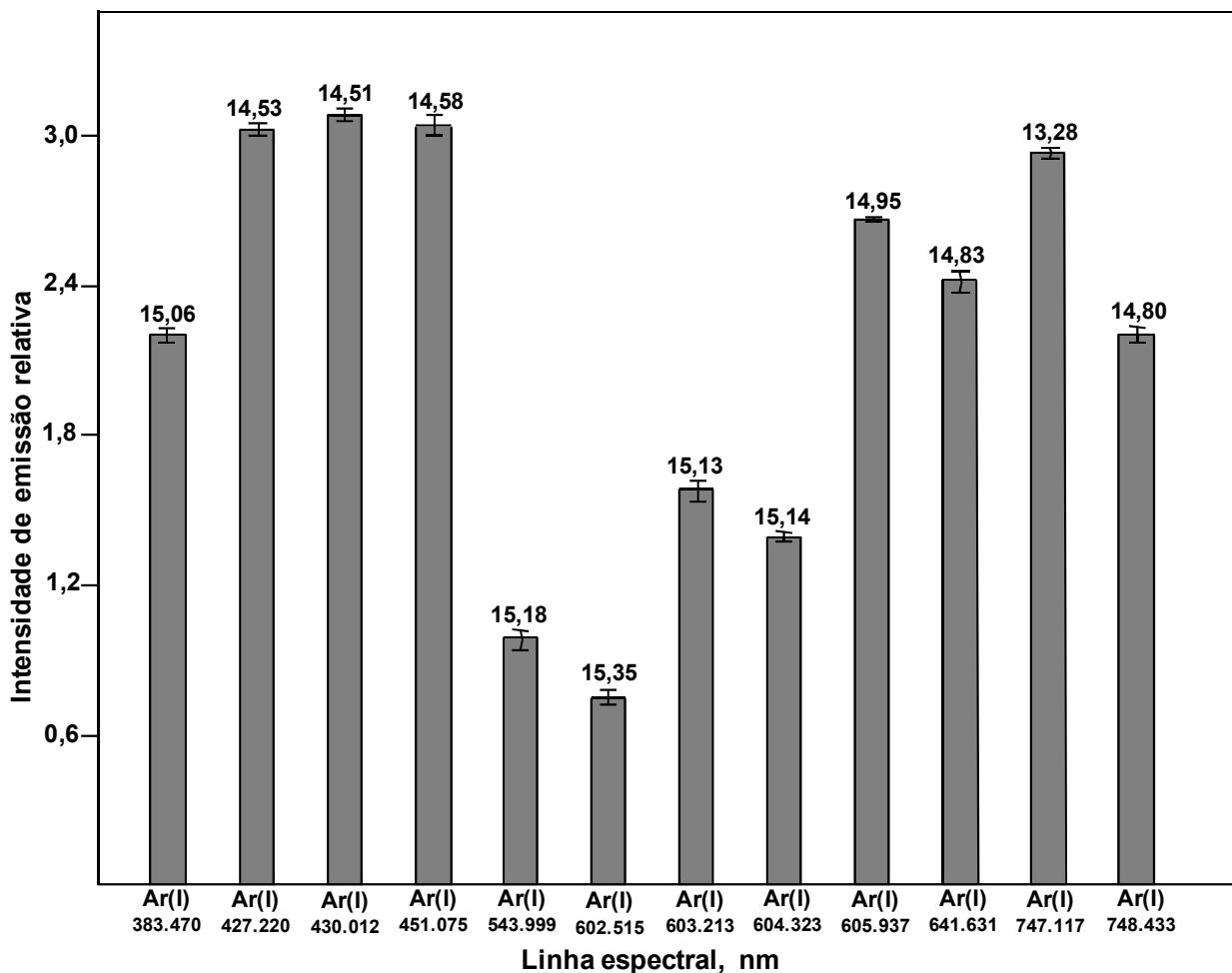


Figura 8. Efeito do N₂ no aumento do sinal de emissão do Ar, para diversas linhas do elemento, com energias de excitação variando de 13,28 a 15,35 eV, indicadas acima das barras. A emissão relativa representa a razão das intensidades em Ar-N₂ ICP/Ar-ICP e as barras de erro correspondem ao desvio padrão de três medidas.

5.2 Estudos relacionados com o uso de nebulizador ultrassônico (US)

5.2.1 Condições operacionais do nebulizador e robustez do plasma

Muitos parâmetros afetam a transferência energética no ICP, principalmente a potência aplicada, o diâmetro interno do tubo injetor, a vazão do gás nebulizador, a presença de água e espécies concomitantes. Isso é de grande relevância quando nebulizadores de alta eficiência como o US são utilizados para introduzir líquidos no ICP, com alta eficiência de transporte do analito/matriz até o ICP é alta; etapas de aquecimento e resfriamento estão envolvidas e a carga de água no ICP é reduzida devido à condensação. Assim, além de conduzir a condições não-robustas ou de plasma parcialmente seco, esse sistema de

nebulização intensifica os efeitos de matriz no plasma. Por isso, simples estratégias para aumentar a robustez do ICP quando nebulizadores de alta eficiência são utilizados constituem um campo de pesquisa de grande importância. Nesse contexto, a introdução de uma vazão adicional de N₂ no ICP é um modo simples de melhorar as características do mesmo.

A robustez foi avaliada com respeito à potência aplicada, vazão do gás carreador e da amostra, cujos resultados obtidos são ilustrados na Figura 9. A robustez do plasma aumentou com o aumento da potência (Figura 9a). Entretanto, o ruído também aumentou porque o aumento da potência aplicada diminui a frequência do campo magnético e propicia o chamado *flicker noise*. Este ruído diminui a precisão das medidas e aumenta o LD. Diminuição da robustez é observada (Figura 9b) para vazões do gás carreador maiores do que 0,6 L min⁻¹ do gás carreador, isto porque o tempo de residência do analito no canal central do ICP diminui e ocorre um aumento da zona de atomização em relação à zona de ionização na referida região. Se uma vazão muito baixa do gás é utilizada, existe a possibilidade de condensação do aerossol na linha de transferência, o que prejudica a sensibilidade. Em relação à vazão da amostra, esta deve ser, no mínimo, 0,5 mL min⁻¹, para produzir um filme líquido apropriado sobre a superfície da membrana (transdutor piezoelétrico) e aumentar a formação de gotículas com tamanho adequado (< 10 μm). Por outro lado, um aumento da vazão da amostra somente aumenta a quantidade de água condensada na linha de transferência do aerossol para o ICP e não melhora a robustez do mesmo (Figura 9c).

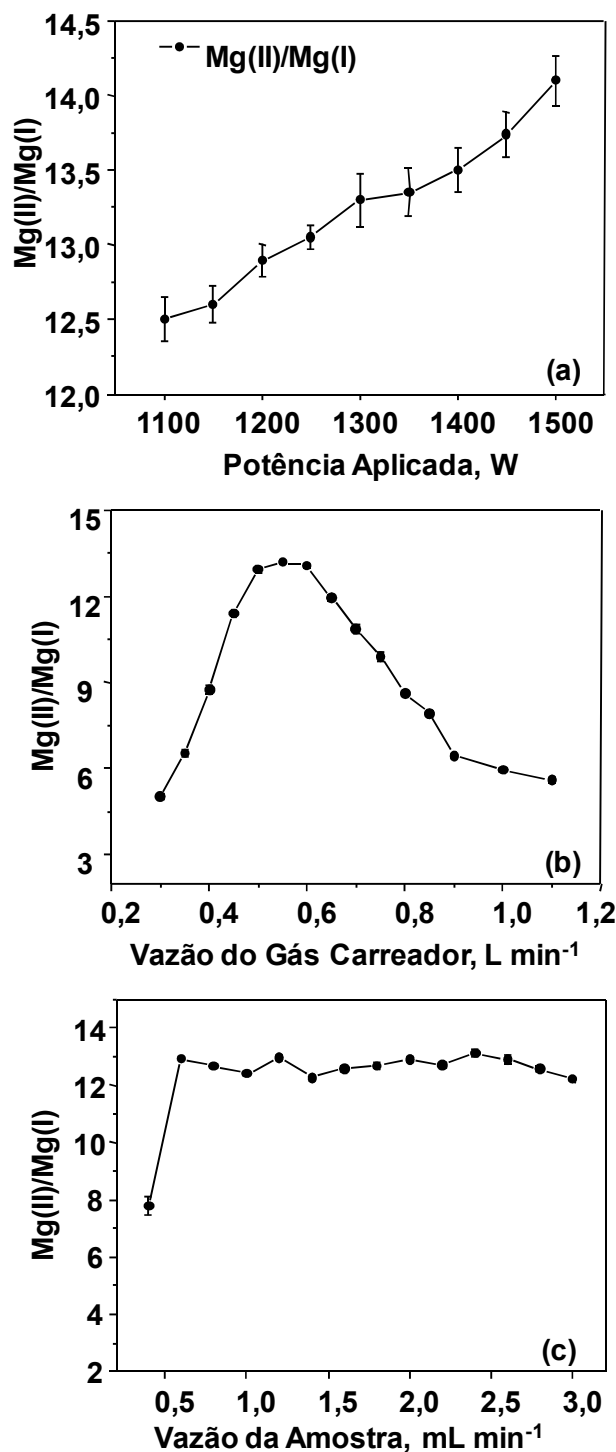


Figura 9. Efeito da potência aplicada, vazão do gás carreador e vazão da amostra sobre a robustez do ICP, focado axialmente; (a) gás carreador: 0,6 L min⁻¹ e vazão da amostra: 2,5 mL min⁻¹; (b) potência aplicada: 1300 W e vazão amostra: 2,5 mL min⁻¹; (c) potência aplicada: 1300 W e vazão gás carreador: 0,6 L min⁻¹. A solução de Mg foi introduzida no ICP mediante USN.

As temperaturas de aquecimento e resfriamento no US impactam as características do plasma e a qualidade do aerossol gerado, cujos efeitos são mostrados na Figura 10. A temperatura de aquecimento exerce menor influência, pois o excesso de aerossol evaporado é condensado posteriormente e não atinge o plasma por consequência. Assim, a quantidade de aerossol que atinge o ICP é limitada pela condensação. Por outro lado, uma temperatura de resfriamento muito baixa pode levar à produção de gelo ou condensação excessiva, diminuindo a sensibilidade. Apesar da alta temperatura do condensador melhorar a robustez, um aerossol mais polidisperso é esperado pelo processo de filtração menos eficiente e isso negativamente afeta a precisão.

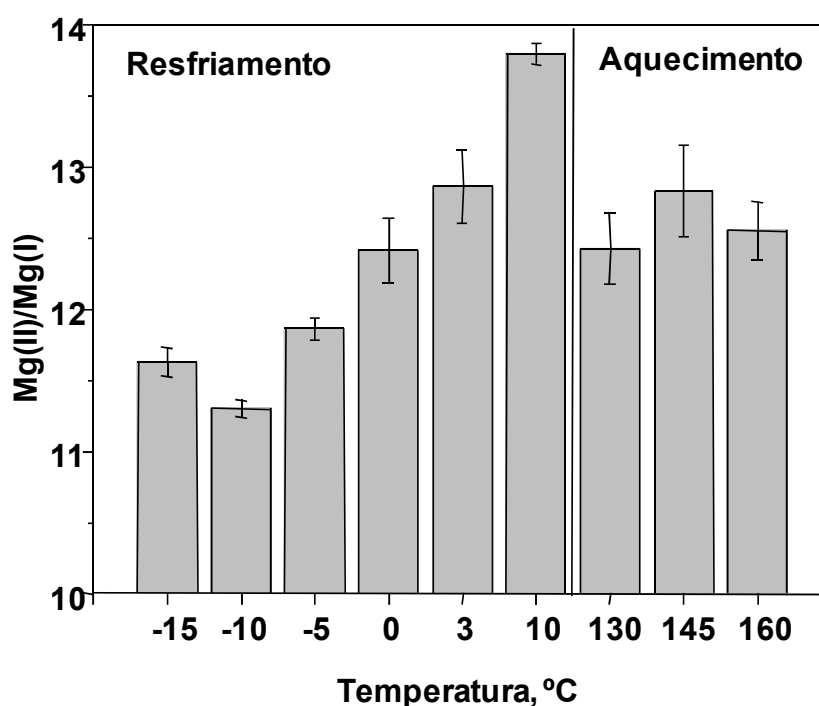


Figura 10. Efeito das temperaturas de aquecimento e resfriamento no US, sobre a robustez do ICP focado axialmente; potência aplicada: 1300 W, vazão gás carreador: 0,6 L min⁻¹ e vazão da amostra: 2,5 mL min⁻¹.

Considerando-se o que foi discutido, a precisão, robustez e sensibilidade observadas, as condições selecionadas e fixadas foram: potência em 1300 W, gás carreador em 0,6 L min⁻¹, vazão da amostra em 2,5 mL min⁻¹ e temperaturas de aquecimento e resfriamento em 140 e 3° C, respectivamente.

5.2.2 Adição de N₂ e perfis de intensidade de emissão

A adição de N₂ ao aerossol gerado mediante USN foi realizada usando-se um dispositivo de PTFE adaptado à saída do US. Neste caso, o N₂ foi adicionado ao aerossol parcialmente seco antes da sua entrada no tubo injetor. O critério Mg(II)/Mg(I) foi usado para avaliar o efeito deste gás sobre as características do plasma. Conforme observado previamente, a quantidade de N₂ tolerado pelo canal central do ICP é baixa. O ICP pode ser dividido genericamente em duas zonas principais: a zona de indução quente e o canal central geralmente mais frio. Assim, apesar da vazão de N₂ ser extremamente baixa, se comparada com a do gás principal (16 L min⁻¹), a adição de N₂ no canal central do ICP afeta consideravelmente suas características. A adição de N₂ afeta mais o canal central, que é a região analiticamente útil, seja para coletar fótons ou íons. A Figura 11 ilustra o efeito do N₂, onde se observa que a robustez atinge um patamar para 10 mL min⁻¹ de N₂, permanecendo constante para vazões maiores do gás. Isso se deve ao aumento da condutividade térmica no canal central e o pequeno diâmetro deste (usualmente 2 mm). O perfil do Ar(I) indica que o N₂ exerce um efeito mais pronunciado em plasmas parcialmente secos, isso devido a menor quantidade de água introduzida. A água introduzida e suas espécies geradas (O₂, OH, H₂) pela interação com o plasma e o N₂, são moleculares, com modos de vibração que aumentam a condutividade térmica do plasma e as transferências energéticas. Os sinais de Mg(I) e Mg(II) também confirmam essa maior influência do N₂ sobre o plasma, pois o Mg(I) foi menos afetado pela ação do N₂.

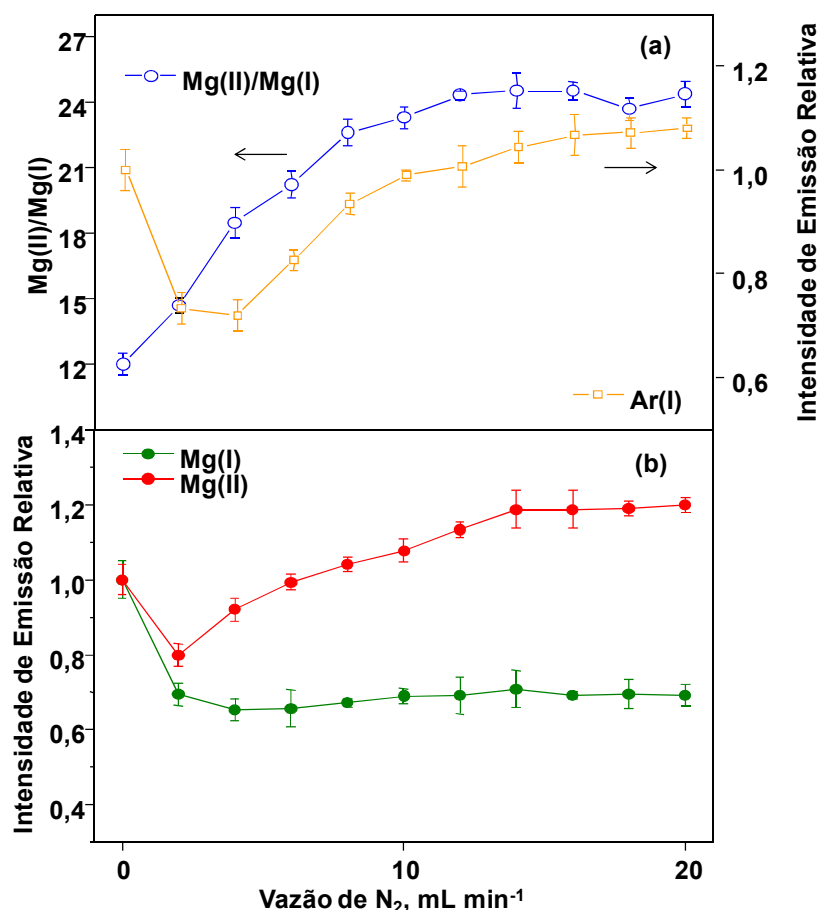


Figura 11. Efeito do N₂ sobre a robustez do plasma e intensidade de emissão correspondentes às linhas Mg(II)-280,270 nm, Mg(I)-285,213 nm e Ar(I)-420,069 nm. A USN foi usada como sistema de introdução da amostra no ICP focado axialmente; Potência aplicada: 1300 W, vazão do gás carreador: 0,6 L min⁻¹ e vazão da amostra: 2,5 mL min⁻¹. As barras de erro são o desvio padrão de 3 medidas (n = 3).

Os perfis de emissão foram coletados também para USN a fim de investigar a diferença das transferências energéticas que ocorrem quando um aerossol parcialmente seco é introduzido concomitantemente com o N₂ no ICP. Os perfis para Mg(I), Mg(II) e Ar(I) são mostrados na Figura 12. A máxima intensidade do Mg(II) ocorre a 8 mm da bobina de indução. Isso indica que um aerossol mais seco é introduzido em comparação ao nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol (ver Figura 2). Além disso, a máxima intensidade do Ar(I) observada a 9 mm também sugere um plasma mais energético próximo à bobina de indução, um pouco diferente do que é observado para nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol (vide Figura 2). Entretanto, a adição de N₂ mediante USN não conduz à supressão do sinal do Mg(I), indicando que o aerossol gerado por USN é mais facilmente vaporizado no plasma e a melhora energética induzida pelo N₂ não faz muita

diferença para o aerossol já dessolvado.⁸⁷ Entretanto, isso não é o caso do nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, quando associado a uma membrana microporosa conforme será discutido adiante.

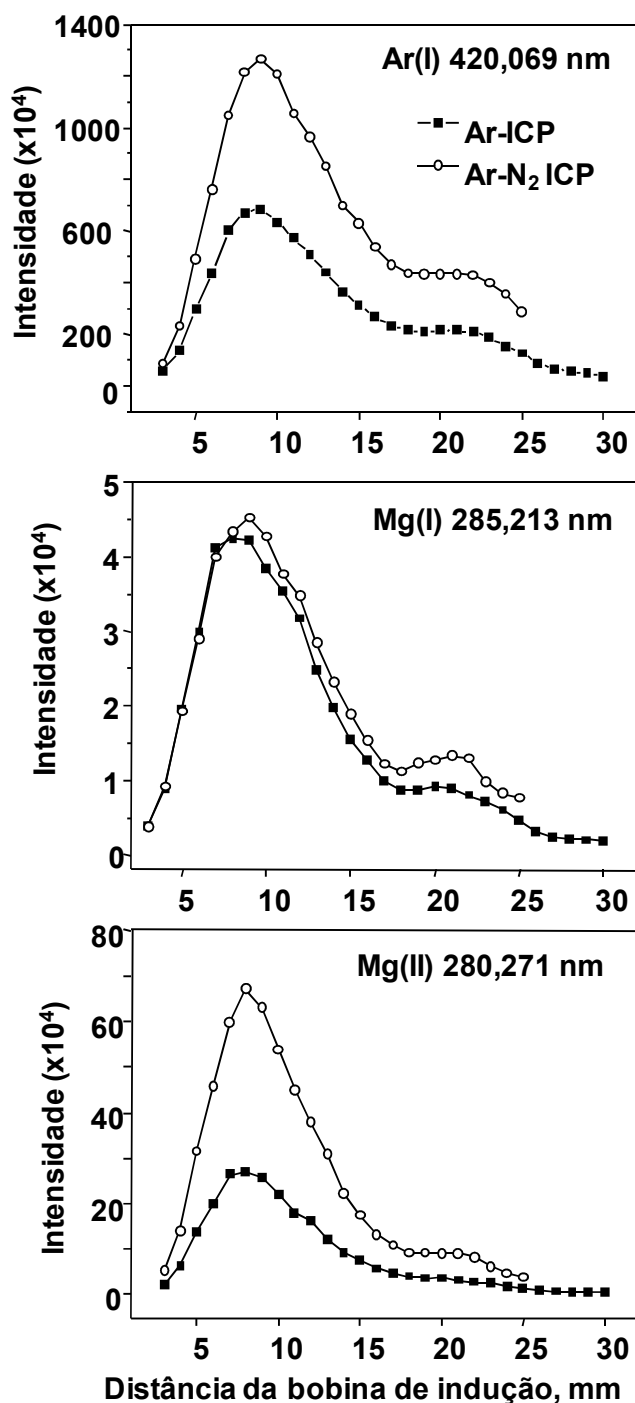


Figura 12. Perfis de intensidade de emissão para Ar(I), Mg(I) e Mg(II) na ausência e presença de N₂ (20 mL min⁻¹) adicionado ao canal central do ICP. O N₂ foi adicionado ao aerossol gerado por USN, antes de ambos serem introduzidos no ICP. O ponto 0 identifica a posição da bobina de indução.

5.2.3 Efeito combinado do N₂ e da água introduzidos no ICP

Para investigar o efeito combinado da água e do N₂ introduzidos no ICP, esta na forma de aerossol úmido ou parcialmente seco, dois sistemas diferentes de introdução da amostra no ICP foram utilizados: o nebulizador GemCone acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica que permite a entrada de gases adicionais e o US. Neste estudo, o plasma foi focado lateralmente e axialmente, possibilitando obter informações sobre a combinação do N₂ adicionado conjuntamente com o aerossol úmido ou seco e seus efeitos espacialmente dependentes. Os perfis obtidos são apresentados na Figura 13, onde pode ser observado que o N₂ aumenta a robustez para ambos os nebulizadores e vistas de observação do ICP, ou seja, a NAZ é robusta com a adição de N₂ para ambos os sistemas de introdução da amostra no ICP, sendo o efeito maior para USN (Figura 13d). Pelo nebulizador pneumático (GemCone), a quantidade de água introduzida no ICP parece "tamponar" parcialmente o efeito do N₂, uma vez que a robustez aumenta mais para o USN (Figuras 13b e 13d).⁸⁸⁻⁹² Isso demonstra o efeito benéfico do N₂ ao ICP quando um aerossol mais seco é introduzido nele.

Macroscopicamente, o efeito da água no ICP se constitui no aumento da sua robustez, principalmente pelas espécies moleculares oriundos da dissociação da água. Para o nebulizador pneumático (PN), condições robustas são observadas em até 10 mm adiante da bobina de indução e a adição de N₂ possibilita condições robustas até 25 mm de distância desta. Para o USN, condições não robustas são observadas ao longo de todo o ICP, o que é melhorado pelo N₂, tornando o plasma robusto até 12 mm de distância da bobina. Estas observações direcionam à conclusão de que uma dissociação antecipada do N₂ ocorre no canal central do plasma mais seco. Por outro lado, a introdução de aerossol úmido, conjuntamente ao N₂, atrasa a dissociação deste gás molecular, deslocando a transferência energética para posições mais afastadas da bobina de indução. Esse fenômeno permite inferir que a introdução de um aerossol úmido diminui consideravelmente a temperatura do ICP a nível microscópico (especialmente no canal central, que possui volume menor) e parte da energia existente no canal central é utilizada para a vaporização da água. Portanto, o efeito do N₂ adicionado é observado a distâncias maiores da bobina de indução. É importante lembrar que o nitrogênio dissociado e na forma atômica ionizada (N⁺) possui condutividade térmica similar ao Ar⁺ e por isso não aumenta a robustez do ICP consideravelmente. Com isso, conclui-se que o ganho da robustez é espacialmente dependente, não somente da quantidade de N₂, mas também da quantidade de água que são introduzidos. Esta é a primeira vez que a

interação aerossol úmido e N_2 no ICP é estudada, podendo-se afirmar que a dissociação do N_2 ocorre em distâncias mais próximas da bobina de indução em plasmas secos.

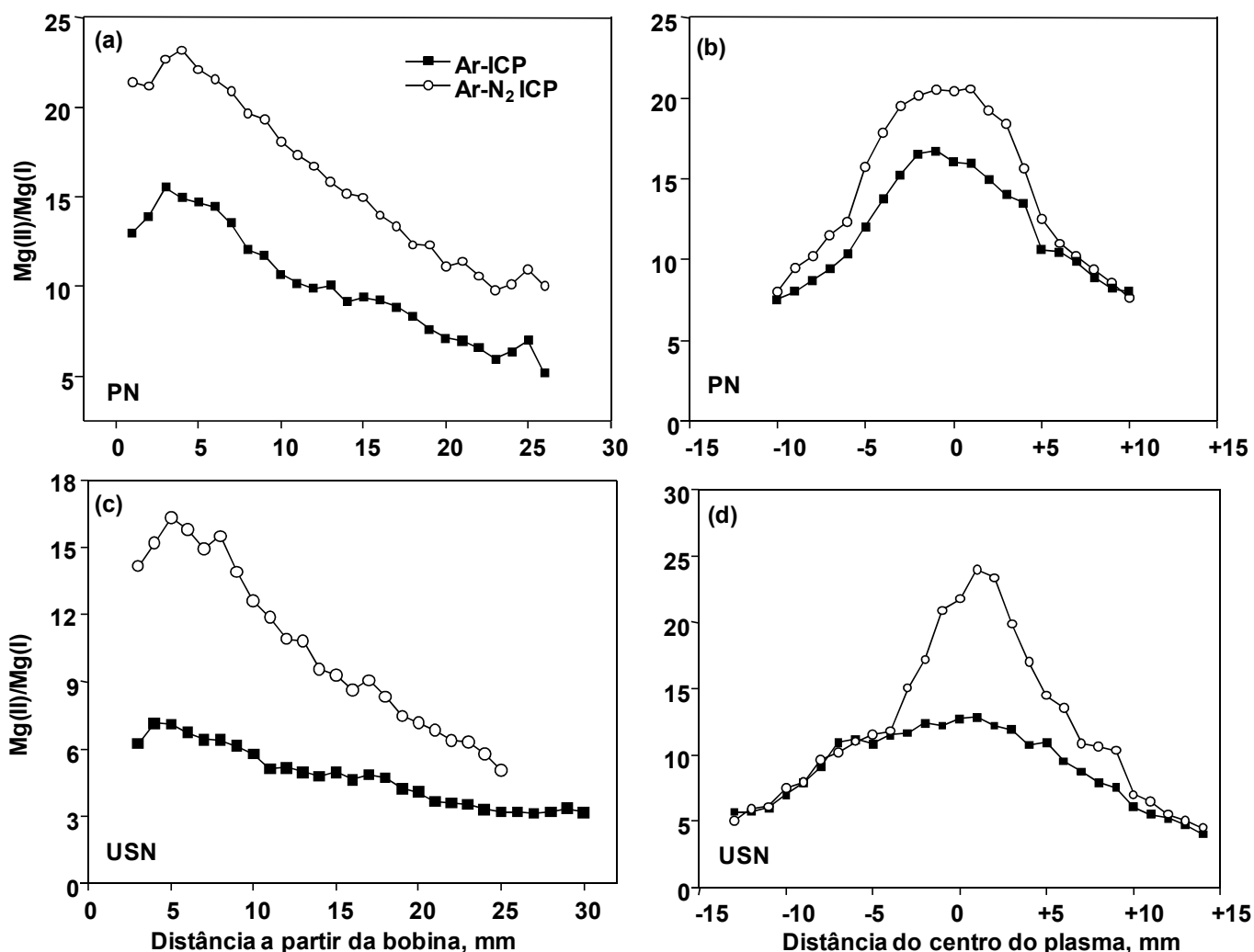


Figura 13. Perfil da robustez do plasma ($Mg(II)/Mg(I)$), para nebulização pneumática convencional (PN) e ultrassônica (USN), com e sem a adição de N_2 (20 mL min^{-1}) no canal central do ICP. O ponto 0 identifica a posição da bobina de indução em (a) e (c), e o centro do plasma em (b) e (d).

5.2.4 Efeitos induzidos pela matriz água do mar

Efeitos de matriz induzidos pela água do mar 10, 5 e 2 vezes diluída foram investigados para ambos os plasmas (Ar-ICP e Ar- N_2 ICP), usando-se USN como sistema de introdução da amostra no ICP. Uma ampla faixa de elementos com energia total (excitação + ionização) variando de 11,21 a 15,96 eV foram selecionados no estudo. A análise de água do

mar não diluída foi evitada para não danificar o transdutor piezoelétrico e a superfície da respectiva membrana do sistema US. Os resultados deste estudo são ilustrados na Figura 14, a qual evidencia que a supressão do sinal do analito é menor com a adição de N₂. Esses resultados sugerem que a maior robustez, o aumento da temperatura do plasma e um canal central mais largo são responsáveis pela diminuição dos efeitos de matriz. Para a água do mar 10 vezes diluída, pouco efeito de matriz é observado, sendo a recuperação dos analitos entre 95-100%. Para o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, a água do mar diluída 10 vezes induziu efeitos significativos (vide Figura 4), possivelmente pela interação do gás nebulizador com o micronebulizador de dimensões reduzidas, mas estes efeitos não são percebidos para o US. Neste sistema, a nebulização ocorre pela interação do líquido com a membrana e os efeitos eletrostáticos no transporte do aerossol pelo longo caminho a ser percorrido até a tocha são menos intensos e pouco observados para a água do mar 10 vezes diluída.⁹³⁻⁹⁶ Para soluções mais concentradas da água do mar (5 e 2 vezes diluída), efeitos mais severos são observados, possivelmente pelo maior efeito da matriz no plasma em comparação aos efeitos relacionados com o sistema de introdução da amostra no ICP.

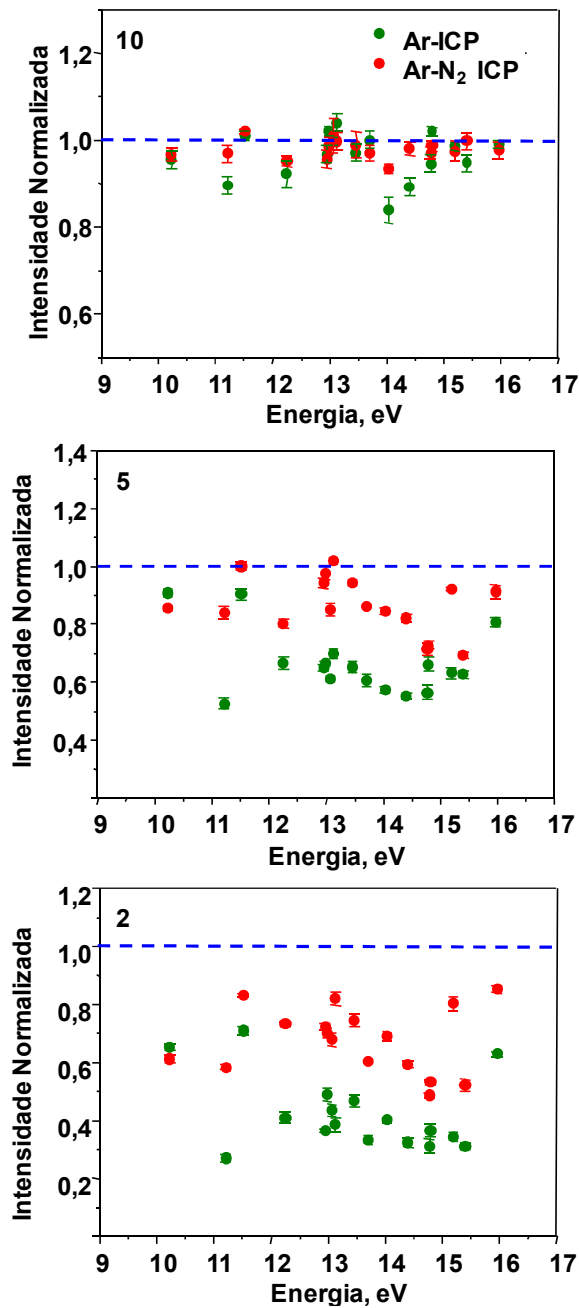


Figura 14. Efeitos de matriz induzidos pela água do mar diluída (10, 5 e 2 vezes, como indicado pelos números nas figuras) e fortificada com $100 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos, com e sem adição de N_2 (20 mL min^{-1}) ao aerossol gerado por USN. A razão 1,0 indica ausência de efeitos de matriz. A intensidade normalizada é plotada em função da energia total (energia de excitação + energia de ionização). As barras de erro são o desvio padrão de três medidas independentes para ICP focado axialmente.

5.2.5 Efeito do N₂ sobre espécies de argônio metaestáveis

As espécies metaestáveis de Ar (Ar^m) possuem energia de 11,55 e 11,71 eV e tempo de meia-vida relativamente longo, podendo existir distantes da zona de indução do ICP. Perfis de intensidade de emissão do Ba e Ar foram obtidos (Figura 15) para avaliar o efeito do N₂ sobre as espécies Ar^m. Quatro linhas espectrais do Ba com baixa energia (7,72 e 7,93 eV) e média energia (10,9 e 11,21 eV) foram monitoradas para elucidar a existência das espécies de Ar^m. Os níveis de energia mais baixos são excitados predominantemente por impacto eletrônico e a adição de N₂ diminui o sinal das linhas de emissão correspondentes (Ba(II) 493 nm e Ba(II) 455 nm), o que confirma uma diminuição da densidade eletrônica no canal central do ICP, já observada previamente. Para espécies de média energia (Ba(II) 486 e Ba(II) 233 nm), que possuem semelhança dos níveis energéticos com Ar^m, o aumento da intensidade de emissão observado pode indicar uma sobrepopulação de Ar^m. Contudo, não se sabe se reações de transferência de carga envolvendo espécies de N₂ seriam responsáveis diretamente pela sobrepopulação de Ar^m. Isso seria pouco provável, pois nenhuma espécie de N₂ ionizada possui energia próxima a 11,55 e 11,71 eV, energia das espécies Ar^m. No caso do Ar(I) 415 nm, o aumento pode ser explicado pela maior temperatura e densidade de potência no canal central do ICP, que aumenta a população de átomos de Ar excitados. Dois comportamentos distintos são observados para o Ba na Figura 15. Ainda que os quatro níveis monitorados sejam relativos à emissão de íons, eles parecem ser excitados por diferentes mecanismos dentro do ICP (por impacto eletrônico e transferência de carga com Ar^m), dependendo da energia. Desse modo, além de se considerar o estado de emissão (átomos ou íons) deve-se levar em conta também a energia das espécies envolvidas, para análises mais conclusivas.

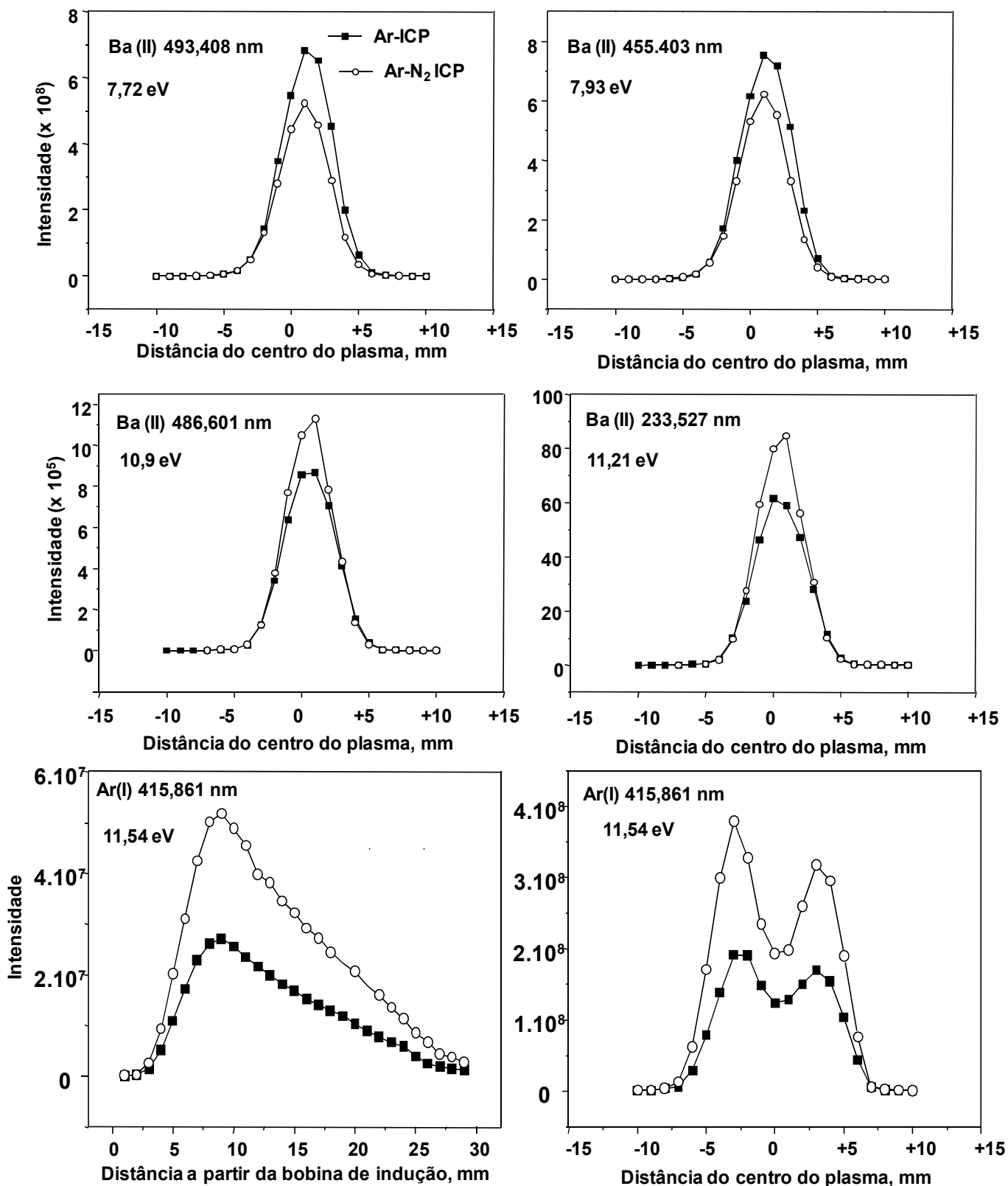


Figura 15. Efeito do N₂ sobre as intensidades de emissão do Ba(II) e Ar(I). O ponto 0 identifica a posição da bobina de indução ou o centro do plasma. A USN foi usada para introdução das soluções no ICP, sendo o N₂ adicionado (20 mL min⁻¹) ao aerossol antes da sua entrada no tubo injetor na tocha.

5.2.6 Efeito do N₂ sobre espécies de Cd e Zn

A adição de N₂ ao Ar-ICP pode aumentar a população de íons específicos, principalmente N₂⁺, NO⁺, N⁺, NH⁺, no canal central do ICP. Essas espécies possuem energia de ionização semelhante àquela do argônio e outras espécies. Assim, essas espécies de N₂ podem gerar mecanismos de ionização adicionais no Ar-N₂ ICP, aumentando a sensibilidade para certos elementos. Os perfis das intensidades de emissão de espécies atômicas e iônicas de Cd e Zn foram usados como modelo, os quais são mostrados na Figura 16. Uma vez que o N₂ induz uma maior temperatura do canal central do plasma, uma sobrepopulação de estados iônicos é esperada. Entretanto, a intensidade de emissão do Zn(I) permanece no mesmo nível enquanto que aquela do Cd(I) é visualmente suprimida. Isso indica que Cd(I) deve ser excitado por impacto eletrônico em maior extensão que o Zn(I), explicado pela energia de excitação menor do Cd(I) em comparação a Zn(I). Com respeito aos estados iônicos, o Zn(II) é excitado de forma semelhante no canal central e na zona de indução (± 3 mm) no Ar-ICP, pois um patamar no perfil é observado. Com a adição de N₂, o perfil muda completamente, indicando a influência do N₂ e a possibilidade de difusão deste. A semelhança de ambos os perfis de (Cd(II) e Zn(II)) indica que algumas espécies de N₂ formadas devem ser responsáveis pela ionização adicional. As espécies de Zn(II) e Cd(II) originadas devem-se ao N₂ adicionado, pois o perfil da robustez (vide Figura 13d) possui o mesmo formato que o observado para Cd(II) e Zn(II) na Figura 16. Esses comportamentos sugerem que, possivelmente, as espécies NO⁺ ou N₂⁺ sejam as responsáveis pelos mecanismos de ionização adicionais.^{49,50,39,53,54} No Ar-ICP, a excitação do Zn(II) ocorre, possivelmente, por transferência de carga do Ar⁺, diferentemente do que ocorre no Ar-N₂ ICP. Neste, é provável que a excitação do Zn(II) ocorra preponderantemente por transferência de carga das espécies de N₂ geradas (NO⁺ ou N₂⁺).

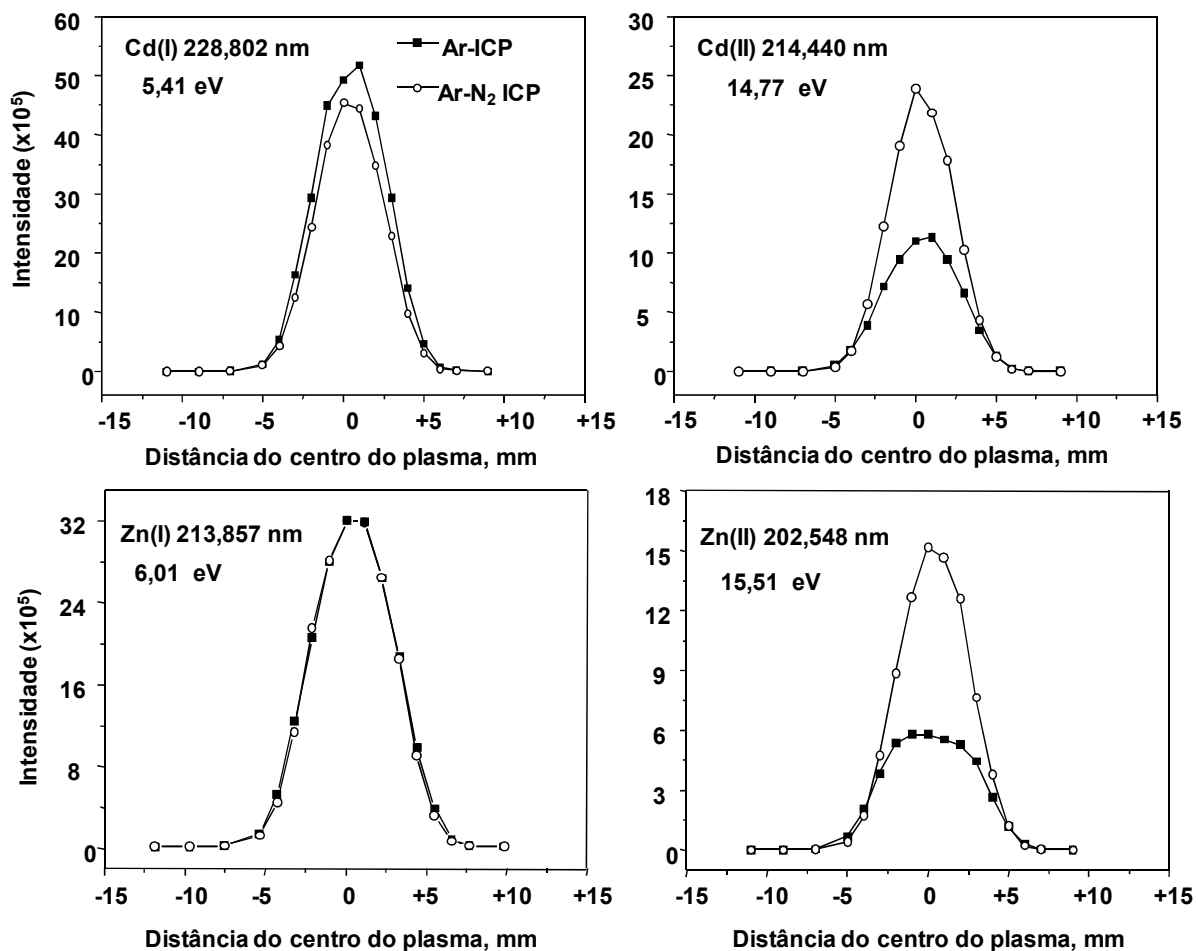


Figura 16. Efeito do N₂ sobre a intensidade de linhas atômicas ou iônicas de Cd e Zn. O ponto 0 identifica o centro do plasma focado axialmente. A energia de cada linha espectral, em eV, é informada na respectiva figura. A USN foi usada para introdução das soluções no plasma, sendo o N₂ adicionado (20 mL min⁻¹) ao aerossol antes da sua entrada no tubo injetor na tocha.

5.2.7 Reações de transferência de carga espacialmente dependentes entre N₂ e Ar

É bem conhecido que o ICP é uma fonte de excitação/ionização heterogênea com respeito à distribuição energética (gradiente de temperatura) e mecanismos de excitação/ionização. A amostra é introduzida no canal central do ICP por uma vazão de argônio frio.⁹⁷⁻⁹⁹ Por consequência, esta região e a zona de indução são considerados locais distintos no ICP. Assim, quando N₂ é adicionado ao Ar-ICP sua forma molecular deve ser predominante em distâncias próximas da bobina de indução e sua dissociação/difusão é esperada ao longo do canal central do ICP. Dessa forma, é razoável esperar que reações de transferência de carga induzidas pelo N₂ sejam, então, espacialmente dependentes.

Goldwasser e Mermet¹⁰⁰ valeram-se da razão da intensidade de linhas espectrais iônicas do Cu e Mn para estudar reações de transferência de carga no ICP e a respectiva dependência espacial. O gradiente de temperatura no canal central do ICP foi estimado em torno de 1000 K, mas isso não seria responsável pelas diferenças observadas para a razão das intensidades dos íons. Assim, os autores selecionaram linhas espectrais com energia na faixa de 15,76 eV (ionização do Ar) para estudar reações de transferência de carga envolvendo a espécie Ar^+ e os elementos teste. No estudo realizado, os sinais de linhas espectrais do Cu e Mn foram medidas a diferentes distâncias da bobina de indução e a respectiva razão computada.

No presente trabalho, experimentos semelhantes foram realizados para investigar o efeito do N_2 espacialmente, sendo os resultados ilustrados na Figura 17. A razão Cu 213,50/219,20 nm não é alterada pela adição de N_2 ao ICP e isso significa que ambas as espécies são excitadas pelo mesmo mecanismo, que provavelmente envolve espécies de Ar^+ , pois os sinais de ambas as linhas não sofreram aumento significativo de intensidade. A situação é diferente quando as linhas 224,70 nm e 213,50 nm são consideradas. Neste caso, o Cu(II) 213,50 nm e o Cu(II) 224,70 nm são excitados por mecanismos diferentes. A razão Cu 213,50/224,70 nm indica uma sobrepopulação de Ar^+ até 20 mm acima da bobina de indução, que está relacionada com a presença de N_2 no canal central do plasma; a população de Ar^+ é abundante em regiões próximas à bobina de indução. O aumento das espécies Ar^+ ocasionado pelo N_2 já foi demonstrado por Beauchemin e colegas^{38,51,56,57} mediante perfis da intensidade de íons. Entretanto, estes autores usaram ICP-MS, com uma profundidade de amostragem fixa (obtendo somente o perfil de espécies distribuídas radialmente no ICP) e a informação ao longo do ICP não foi considerada. Houk e colegas¹⁷ também encontraram experimentalmente evidência do aumento de espécies Ar^+ provocado pelo N_2 . De acordo com a Figura 17, a 25 mm da bobina de indução o efeito do N_2 não é mais observado e o mecanismo de ionização em ambos os plasmas é semelhante. A razão Cu 213,50/224,20 nm revela que o N_2 adicionado altera o mecanismo de excitação, não somente no canal central (0 mm), mas também na zona de indução (± 3 mm) do ICP. Entretanto, não altera regiões externas do ICP, isto é, a ± 10 mm de distância do canal central, o que possibilita concluir que existe uma baixa probabilidade de difusão do N_2 para regiões externas e forte ação na zona de indução.

Linhas de emissão do Mn também foram monitoradas para investigar o efeito do N_2 . Observa-se na Figura 17 que a razão Mn 267,20/270,50 nm é praticamente constante até 10 mm da bobina de indução, mas a 30 mm a razão diminui em torno de 50% com a adição de N_2 . Um perfil diferente é observado para a razão Mn 285,90/265,50, que aumenta com a distância da bobina de indução. Goldwasser e Mermet¹⁰⁰ também discutem o efeito do N_2

sobre a razão das espécies de Mn e Cu, afirmando que as espécies de Cu são mais apropriadas para elucidar as reações de transferência de carga, possivelmente pela intensidade de emissão (probabilidade de transição) e razão sinal ruído muito baixa, como observado experimentalmente no presente estudo.

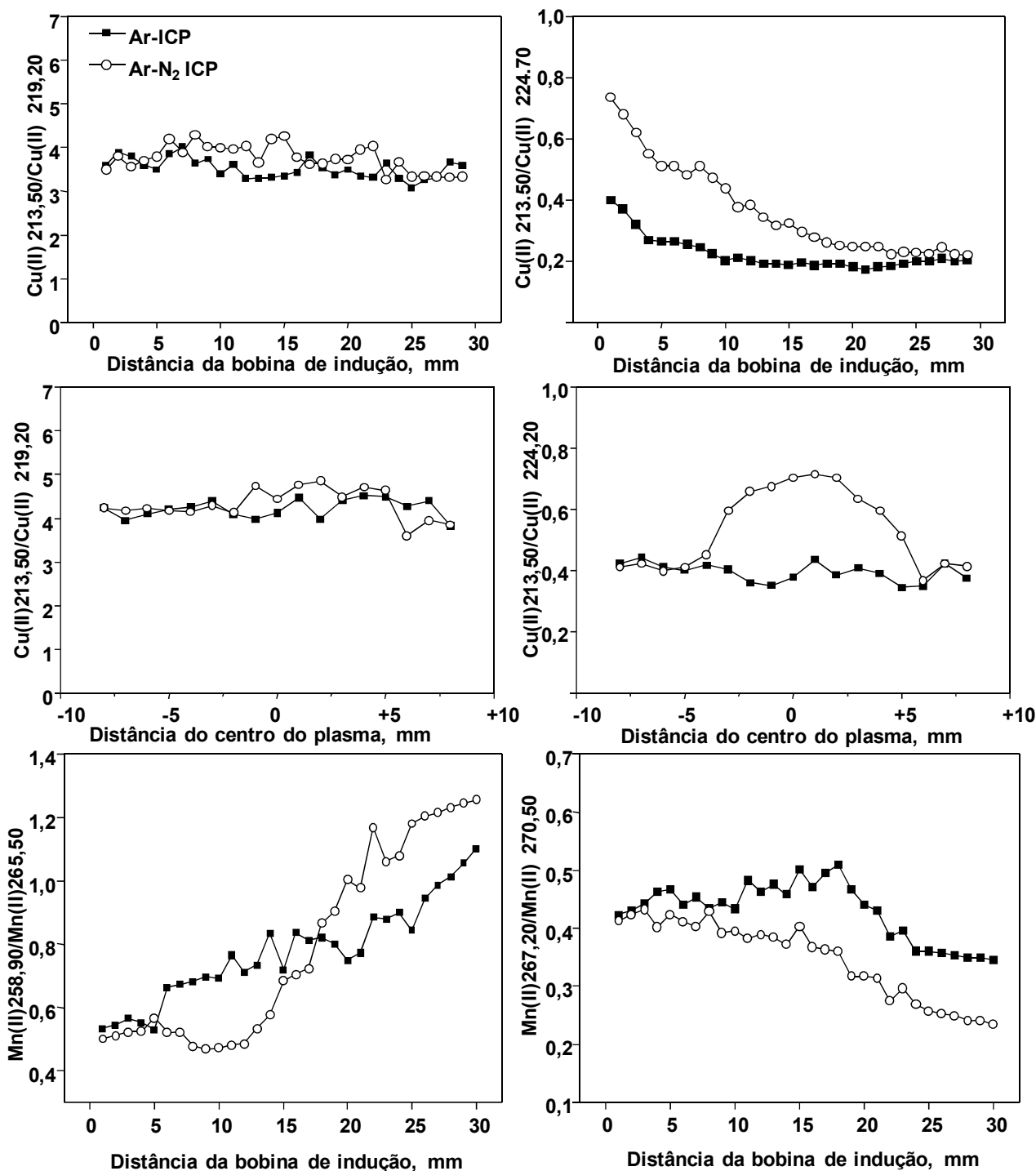


Figura 17. Efeito do N₂ sobre a razão das intensidades de linhas iônicas de Mn e Cu. A USN foi usada para introdução das soluções no plasma, sendo o N₂ adicionado (20 mL min⁻¹) ao aerossol antes da sua entrada no tubo injetor na tocha. A energia total (eV) do Cu(II) 224,70; Cu(II) 213,50; Cu(II) 219,20; Mn(II) 258,90; Mn(II) 265,50; Mn(II) 267,20 e Mn(II) 270,50 nm é 15,95; 16,24; 16,20; 16,28; 16,17; 15,77 e 15,42 eV, respectivamente.

5.2.8 Análise de materiais de referência certificados e parâmetros de mérito

Os parâmetros das curvas de calibração e os LDs para Ar-ICP e Ar-N₂ ICP estão listados na Tabela VIII, onde se observa que ocorre diminuição da intensidade dos sinais das linhas atômicas (com exceção do Zn) e aumento da intensidade das linhas iônicas (com exceção do Sr e Cu). Também pode ser destacado que os LDs para USN são baixos, conforme esperado, pela alta eficiência de transporte promovida pela USN. Apesar da maior sensibilidade (vide os valores do coeficiente angular na Tabela VIII) para o Ar-N₂ ICP, um ruído é introduzido pela adição de N₂ e isso acaba não se tornando um ganho significativo para o LD instrumental, mas apenas na robustez.

Entretanto, com a adição de uma pequena vazão de N₂ é possível obter um plasma mais robusto, quando a USN é usada para introdução de soluções no ICP, sem degradar o desempenho da técnica de ICP OES. Caso uma maior robustez fosse requerida para USN-ICP OES, seria necessário operar com vazões do gás nebulizador abaixo do ponto ótimo (vazões menores que 0,6 L min⁻¹), sacrificando a sensibilidade. Com a adição de N₂ essa desvantagem é claramente contornada, além daquela decorrente da remoção da água na USN e condições não robustas por consequência.

Para verificar a exatidão, água certificada foi analisada (Tabela IX), além de sedimento e solo certificados. Estes possuem matriz complexa e elementos presentes em uma ampla faixa de concentração. Algumas interferências espectrais devem ser destacadas: Co(II) 228,616 nm, Ni(II) 232,003, e Cd(II) 228,802 nm sofrem sobreposição do Fe(II) 228,615 nm, Cr(II) 232,008 nm e As(I) 228,812 nm, respectivamente. Assim, linhas secundárias tais como Ni(II) 231,604 nm, Co(II) 230,786 nm e Cd(I) 214,440 nm foram também monitoradas para se obter resultados exatos. Entretanto, a concentração de Cd determinada no sedimento de lago (NIES-2 Pond Sediment) não foi exata devido à interferência espectral causada pelo Fe(I) 214,458 nm sobre o Cd(II) 214,440 nm. Ainda, para o sedimento marinho (PACS-2) a concentração de Cd encontrada não foi exata para nenhuma linha espectral. A terceira linha espectral mais proeminente do elemento, Cd(II) 226,502 nm, poderia ser monitorada, mas esta é menos sensível e sujeita à interferência pelo Fe(II) 226,505 nm. Assim, conclui-se que os valores inexatos devem-se às interferências pelos constituintes da matriz e não por espécies moleculares adicionais como NO, N₂⁺, ou NH decorrentes da adição de N₂ ao Ar-N₂ ICP.

Tabela VIII. Parâmetros da curva de calibração e limites de detecção (LDs) para Ar-ICP e Ar-N₂ ICP. A USN foi usada para introduzir a solução (HNO₃ 5% v/v) no ICP.

Linha Espectral, nm	LD, $\mu\text{g L}^{-1}$		Coef. angular da curva de calibração, cps L μg^{-1}		r^2	
	Ar ICP	Ar-N ₂ ICP	Ar ICP	Ar-N ₂ ICP	Ar ICP	Ar-N ₂ ICP
Mo(II) 202,031	0,20	0,20	355	497	0,9999	0,9999
Ba(II) 233,527	0,04	0,06	3671	8616	0,9908	0,9999
Cd(I) 228,802	0,06	0,09	4951	4921	0,9997	0,9998
Cd(II) 214,440	0,04	0,05	1730	2945	0,9999	0,9999
Co(II) 228,616	0,03	0,04	1714	3395	0,9982	0,9999
Cr(II) 267,716	0,08	0,08	1683	3836	0,9984	0,9999
Cr(I) 357,869	0,10	0,20	11430	4019	0,9999	0,9996
V(II) 292,464	0,06	0,10	1705	1918	0,9998	0,9999
V(II) 290,880	0,02	0,01	5130	5847	0,9997	0,9999
Zn(II) 206,200	0,15	0,15	212	1390	0,9983	0,9997
Zn(I) 213,857	0,20	0,20	2713	3258	0,9944	0,9998
Pb(II) 220,353	0,65	0,40	135	225	0,9978	0,9999
Pb(I) 217,000	3,5	5,2	36	19	0,9984	0,9994
Sr(II) 407,771	0,02	0,01	453800	363500	0,9996	0,9998
Cu(I) 327,393	0,10	0,20	13740	7371	0,9986	0,9996
Cu(II) 224,700	0,50	1,2	1338	803	0,9992	0,9998
Mn(II) 257,610	0,01	0,01	34780	45910	0,9999	0,9999
Ni(II) 231,604	0,10	0,15	882	1757	0,9998	0,9999
Ni(I) 232,003	0,45	0,60	525	464	0,9999	0,9996
Fe(II) 238,204	0,08	0,08	5420	7587	0,9999	0,9999

Tabela IX. Resultados da análise de água certificada (NIST 1640a) mediante USN-ICP OES, com adição de N₂ ao Ar-ICP. Os valores obtidos correspondem à média e o desvio padrão de três determinações independentes (n = 3). Os valores entre parênteses são resultados do teste t de *Student*, t_{crítico} = 4,303).

Analito, nm	Concentração, µg L ⁻¹	
	Certificado	Obtido
Mo(II) 202,031	45,60 ± 0,61	43,5 ± 1,5 (1,97)
Ba(II) 233,527	151,8 ± 0,83	151,0 ± 1,2 (0,94)
Cd(I) 228,802	3,992 ± 0,074	5,0 ± 0,5 (2,85)
Cd(II) 214,440	3,992 ± 0,074	3,2 ± 0,4 (2,80)
Co(II) 228,616	20,24 ± 0,24	19,1 ± 0,8 (2,01)
Cr(II) 267,716	40,54 ± 0,30	39,2 ± 1,6 (1,18)
Cr(I) 357,869	40,54 ± 0,30	38,5 ± 1,5 (1,92)
V(II) 292,464	15,05 ± 0,25	15,6 ± 0,4 (1,94)
V(II) 290,880	15,05 ± 0,25	15 ± 1 (0,07)
Zn(II) 206,200	55,64 ± 0,35	57,3 ± 1,8 (1,30)
Zn(I) 213,857	55,64 ± 0,35	56,1 ± 0,8 (0,81)
Pb(II) 220,353	12,101 ± 0,050	12,3 ± 0,3 (0,93)
Pb(I) 217,000	12,101 ± 0,050	12,1 ± 0,4 (0,00)
Sr(II) 407,771	126,03 ± 0,91	123 ± 4 (1,07)
Cu(I) 327,393	85,75 ± 0,51	86 ± 1 (0,35)
Cu(II) 224,700	85,75 ± 0,51	87,5 ± 1,5 (1,64)
Mn(II) 257,610	40,39 ± 0,36	39,1 ± 1,7 (1,07)
Ni(II) 231,604	25,32 ± 0,14	25,1 ± 0,6 (0,51)
Ni(I) 232,003	25,32 ± 0,14	25,5 ± 0,4 (0,63)
Fe(II) 238,204	36,8 ± 1,8	38,5 ± 2,0 (1,20)

Tabela X. Resultados da análise de solo e sedimento certificados mediante USN-ICP OES, com adição de N₂ ao Ar-ICP. As concentrações são expressas em µg g⁻¹ a menos que outra unidade esteja indicada. Os valores encontrados são a média e o desvio padrão de três determinações independentes (n = 3). Valores não certificados (apenas informados) são escritos entre parênteses. Valores precedidos por < são o LQ do método.

Linha espectral	Solo (NIST 2710a)		Sedimento de Lago (NIES 2)		Sedimento Marinho (PACS-2)		Sedimento Marinho (MESS-3)		River sediment (BCR-320)		Sedimento do Tibet (NCS-GBW07219)	
	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido	Certificado	Obtido
Mo II 202,031	-	7,2 ± 1,0	-	0,55 ± 0,02	5,43 ± 0,28	4,8 ± 0,50	2,78 ± 0,07	2,5 ± 0,2	(0,64)	0,8 ± 0,1	7 ± 0,3	6,5 ± 0,8
Ba II 233,527	792 ± 36	778 ± 31	-	280 ± 12	-	800 ± 50	-	715 ± 50	(531)	480 ± 26	470 ± 17	469 ± 20
Cd I 228,802	12,3 ± 0,3	41,2 ± 4,0	0,82 ± 0,06	0,85 ± 0,05	2,11 ± 0,15	3,3 ± 0,1	0,24 ± 0,01	<0,70	0,533 ± 0,026	< 0,70	0,19 ± 0,02	<0,70
Cd II 214,440	12,3 ± 0,3	12,5 ± 0,7	0,82 ± 0,06	2,3 ± 0,1	2,11 ± 0,15	3,5 ± 0,1	0,24 ± 0,01	<0,50	0,533 ± 0,026	< 0,50	0,19 ± 0,02	<0,50
Co II 228,616	5,99 ± 0,14	8,85 ± 0,30	27 ± 3	34 ± 1	11,5 ± 0,3	17,2 ± 1,0	14,4 ± 2,0	25 ± 1	(11,5)	23 ± 1	7,6 ± 0,5	11,6 ± 1
Co II 230,786	5,99 ± 0,14	7,6 ± 1,0	27 ± 3	26 ± 2	11,5 ± 0,3	11,7 ± 0,5	14,4 ± 2,0	14,5 ± 0,8	(11,5)	15,2 ± 1,0	7,6 ± 0,5	7,7 ± 0,3
Cr II 267,716	23 ± 6	22,5 ± 1,3	75 ± 5	68 ± 1	90,7 ± 4,6	88 ± 2	105 ± 4	106 ± 5	137 ± 7	136 ± 3	22,6 ± 2,0	22,6 ± 0,9
Cr I 357,869	23 ± 6	25,5 ± 1,0	75 ± 5	73 ± 1	90,7 ± 4,6	92 ± 2	105 ± 4	117 ± 2	137 ± 7	145 ± 3	22,6 ± 2,0	25,6 ± 1
V II 292,464	82 ± 9	79 ± 3	250 ^a	243 ± 8	133 ± 5	139 ± 9	243 ± 10	251 ± 9	(104)	105 ± 4	74,7 ± 2,7	78,6 ± 3,3
V II 290,880	82 ± 9	77 ± 4	250 ^a	250 ± 10	133 ± 5	142 ± 8	243 ± 10	251 ± 5	(104)	111 ± 3	74,7 ± 2,7	80,5 ± 3,0
Zn II 206,200	0,418 ± 0,015%	0,401 ± 0,007%	343 ± 17	334 ± 12	364 ± 23	390 ± 8	159 ± 8	142 ± 6	142 ± 3	133 ± 2	62,9 ± 2,7	62 ± 7
Zn I 213,857	0,418 ± 0,015%	0,407 ± 0,021%	343 ± 17	332 ± 17	364 ± 23	388 ± 9	159 ± 8	148 ± 10	142 ± 3	134 ± 2	62,9 ± 2,7	63 ± 7
Pb II 220,353	0,552 ± 0,003%	0,534 ± 0,023%	105 ± 6	101 ± 3	183 ± 8	190 ± 10	21,1 ± 0,7	20,2 ± 1,4	42,3 ± 1,6	42,2 ± 3,5	46,8 ± 3,5	47,4 ± 5,5
Pb I 217,000	0,552 ± 0,003%	0,569 ± 0,023%	105 ± 6	100 ± 8	183 ± 8	187 ± 9	21,1 ± 0,7	23,0 ± 1,0	42,3 ± 1,6	44,5 ± 4,0	46,8 ± 3,5	48,0 ± 6,0
Sr II 407,771	255 ± 7	242 ± 9	110	102 ± 2	276 ± 30	235 ± 15	129 ± 11	121 ± 4	(235,2)	193 ± 7	256 ± 4	250 ± 3
Cu I 327,393	0,342 ± 0,005%	0,351 ± 0,018%	210 ± 12	216 ± 7	310 ± 12	323 ± 2	33,9 ± 1,6	35,5 ± 2,1	44,1 ± 1,0	47,6 ± 1,0	151 ± 4	182 ± 4
Cu II 224,700	0,342 ± 0,005%	0,362 ± 0,003%	210 ± 12	240 ± 3	310 ± 12	300 ± 6	33,9 ± 1,6	32 ± 4	44,1 ± 1,0	46,5 ± 2	151 ± 4	146 ± 15
Mn II 257,610	0,214 ± 0,006%	0,205 ± 0,006%	770	740 ± 40	440 ± 19	437 ± 14	324 ± 12	306 ± 15	(737)	768 ± 10	527 ± 17	527 ± 36
Ni II 231,604	8 ± 1	8,0 ± 0,3	40 ± 3	38 ± 1	39,5 ± 2,3	41 ± 1	46,9 ± 2,2	45 ± 1	75,2 ± 1,4	73,4 ± 2,0	9,5 ± 0,8	8,5 ± 0,2
Ni I 232,003	8 ± 1	20 ± 0,5	40 ± 3	51 ± 2	39,5 ± 2,3	60 ± 4	46,9 ± 2,2	46 ± 1	75,2 ± 1,4	78 ± 2	9,5 ± 0,8	17 ± 1
Fe II 238,204*	4,32 ± 0,08%	4,40 ± 0,07%	6,53 ± 0,35%	6,81 ± 0,11%	4,09 ± 0,06%	4,26 ± 0,11%	4,34 ± 0,11	4,60 ± 0,80%	(4,48%)	4,59 ± 0,10%	4,11 ± 0,14%	3,18 ± 0,17%

* as concentrações do elemento são expressas em % (m/m).

5.3 Sistema de nebulização pneumático de alta eficiência associado à membrana de dessolvatação

5.3.1 Adição de N₂ combinada com membrana de dessolvatação

O nebulizador concêntrico de PFA que faz parte do sistema APEX-Q utilizado, possui dimensões reduzidas e produz um aerossol com gotículas menores em comparação a nebulizadores pneumáticos para soluções com maior teor de sólidos dissolvidos. Além disso, o aquecimento do aerossol produzido facilita a evaporação parcial das gotículas e o seu subsequente transporte para o ICP.^{101,102} Por causa do aquecimento e subsequente resfriamento a eficiência de transporte aumenta,^{103,104} assim como a carga de solvente que atinge o ICP, podendo degradar as suas propriedades, uma vez que mais energia é necessária para vaporização e dissociação das moléculas do solvente.^{105,106} Isso está ligado diretamente à capacidade tolerante do ICP a diversos solventes, especialmente no canal central, que possui um volume limitado.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ Uma forma de diminuir a quantidade de solvente e melhorar o desempenho de sistemas de nebulização de alta eficiência é a introdução de condensadores e membranas dessolvadoras.¹¹⁰⁻¹¹⁴ Não somente um aerossol mais uniforme chega ao ICP, mas também a instabilidade deste é reduzida significativamente, pois com o caminho mais longo a ser seguido pelo aerossol as pulsações da bomba peristáltica são reduzidas, assim como a polidispersão do aerossol.^{115,116} Uma membrana dessolvadora microporosa (para solventes polares como água, etanol e ácido fórmico) foi também objeto de estudo no presente trabalho, sendo N₂ adicionado ao ICP para melhorar a robustez deste. A robustez do plasma (Mg(II)/Mg(I)) foi usada, novamente, como critério de avaliação da transferência energética. A Figura 18 ilustra o efeito da membrana de dessolvatação e do N₂ na referida robustez.

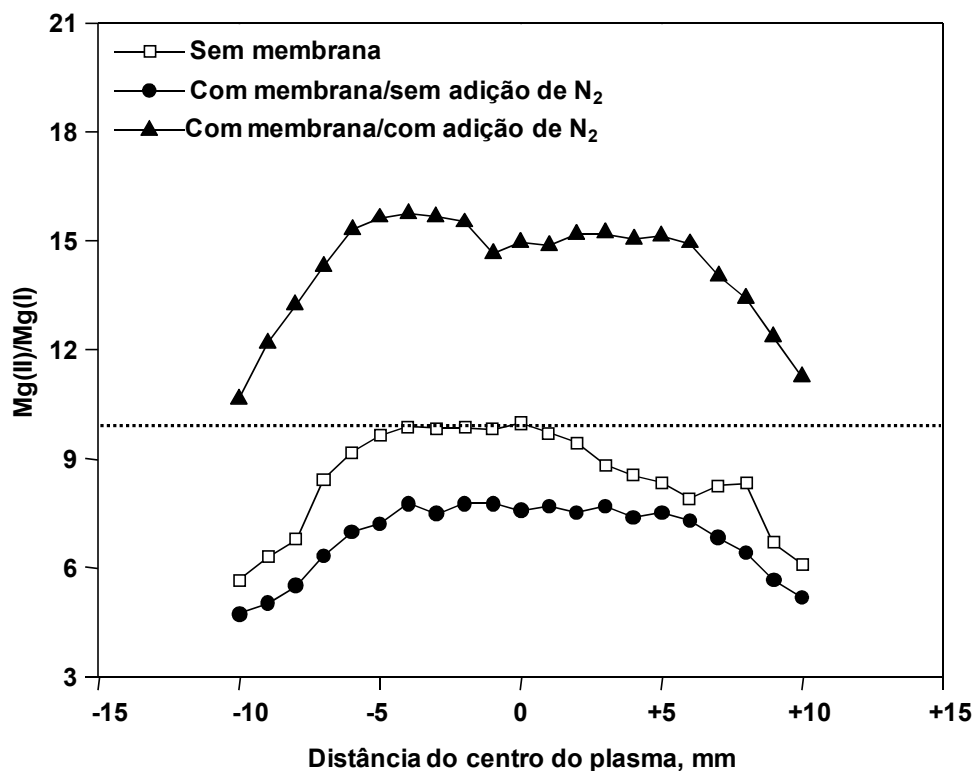


Figura 18. Efeito do N₂ (20 mL min⁻¹, adicionado ao gás nebulizador) no perfil da robustez do ICP, quando foi utilizado nebulizador pneumático de alta eficiência (APEX-Q) associado com membrana dessolvadora microporosa para introduzir a solução no ICP, focado axialmente.

A partir dos perfis mostrados na Figura 18, conclui-se que condições não robustas são obtidas quando a membrana dessolvadora é associada ao sistema de nebulização. A membrana possui o efeito de diminuir a carga de solvente, mas a água, em quantidade apropriada, melhora as características do plasma. Isso é observado quando a membrana não é utilizada. Como esperado, a adição de N₂ melhora notavelmente a robustez do plasma e a adição deste gás pode ser considerada um modo simples de aumentar a capacidade analítica do sistema, melhorando a robustez e diminuindo a possibilidade de efeitos de matriz no ICP.

Investigações adicionais foram realizadas a fim de estudar o efeito do N₂ em conjunto com a água introduzida no ICP. Neste estudo, a membrana dessolvadora foi também utilizada, pois se observou que ao reduzir a quantidade de água introduzida no ICP ocorre uma magnificação do efeito do N₂. Diversas linhas atômicas e iônicas com energias variando de 3,3 a 16,20 eV (ANEXO E) foram monitoradas e a razão das intensidades plotadas a diferentes distâncias da bobina de indução.^{103,104} Os resultados são apresentados na Figura 19 onde pode-se observar que houve maior supressão do sinal das linhas atômicas (2-8 eV) a 5

mm da bobina de indução, o que indica que o efeito do N_2 é grande sobre as propriedades do plasma. Fica evidente que a 20 mm da bobina de indução, houve pouca influência do N_2 para o conjunto de linhas investigadas. Assim, pode-se concluir que a adição de N_2 promove uma maior dissociação das espécies O-H ou H-OH, que possuem energia de dissociação de 4,4 e 5,1 eV, respectivamente, as quais são, possivelmente são abundantes a 5 mm da bobina e estão totalmente dissociadas a 20 mm. Desse modo, a predição teórica corrobora os dados experimentais. Isso poderia explicar a diminuição do sinal do Mg(I), conforme o perfil da robustez observado na Figura 18. No entanto, salienta-se que o ICP foi focado axialmente nos experimentos e, por isso, a diminuição observada corresponde a uma "média" do que ocorre ao longo do canal central do mesmo. Conforme a Figura 19, a intensidade de linhas de emissão com energia em torno de 12 e 15,5 eV aumentou com o aumento da distância da bobina, comportamento típico para linhas iônicas. Diminuição da intensidade do sinal é observada, independentemente da distância da bobina, para linhas espectrais com energia em torno de 16 eV. Estas são duas linhas do Cu, cuja energia dos níveis atômicos é próxima a 11,5 eV, próxima daquela de espécies Ar^m . Como foi discutido anteriormente, as espécies Ar^m aumentam com a adição de N_2 e uma possível rota de desativação das espécies iônicas pode ocorrer; essa anomalia acontece apenas para as espécies de Cu e será discutida na próxima seção.

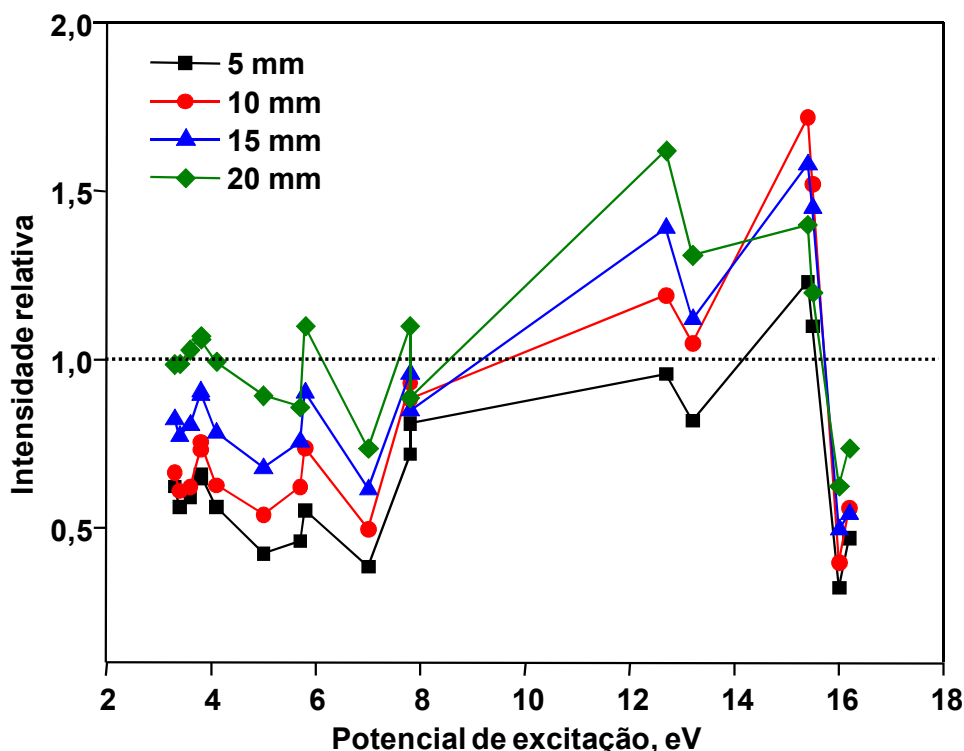


Figura 19. Efeito do N_2 (20 mL min^{-1} , adicionado ao gás nebulizador) sobre linhas atômicas e iônicas do Fe, Zn e Cu a diferentes distâncias da bobina de indução ao longo do ICP. As linhas espectrais e os respectivos potenciais de excitação estão detalhados no ANEXO E. As energias de dissociação das espécies OH e H-OH são 4,4 eV e 5,1 eV, respectivamente.

5.3.2 Razões da intensidade de emissão de espécies de diagnóstico

Simplex experimentos que podem ser conduzidos em qualquer espectrômetro de ICP OES, para diagnóstico do plasma, consistem em medir a razão das intensidades de diferentes linhas espectrais atômicas e/ou iônicas. Dessa forma, mede-se a razão íon-átomo, íon-íon ou átomo-átomo para obter informação sobre possíveis rotas de excitação e variações energéticas ao longo do canal central do ICP. Esses estudos podem trazer relevantes conclusões, quando sinais de linhas espectrais envolvendo uma ampla faixa de energia são medidas.¹⁰³⁻¹⁰⁶ No ANEXO B são citadas as linhas espectrais monitoradas neste estudo, cujas energias associadas variam de 2,72 a 15,96 eV. A Figura 20 ilustra o efeito do N_2 ao longo do canal central do ICP sobre razões íon/átomo de Mg, Cd, Cr e In. A razão Mg(II)/Mg(I) evidencia que a robustez é praticamente constante ao longo do canal central do Ar-ICP, o que não é observado para o Ar- N_2 ICP, no qual uma maior influência do N_2 na zona analítica ocorre, conforme discutido anteriormente. Um perfil mais constante é observado para a razão Cd(II) 226/Cd(I) 228 nm em presença de N_2 , mas não se observa o mesmo para Cd(II) 214/Cd(I) 228

nm, cuja razão varia mais. Isso pode ser explicado pela pouca diferença de energia entre as linhas atômicas e iônicas envolvidas. A distorção do perfil da razão Cd(II) 214/Cd(I) 228 nm pode ser explicada pela presença das espécies NO^+ , que promovem a ionização do Cd. Estas espécies estão presentes no ar e ácidos utilizados e por isso existentes também no Ar-ICP, mas em menor intensidade do que no Ar- N_2 ICP.

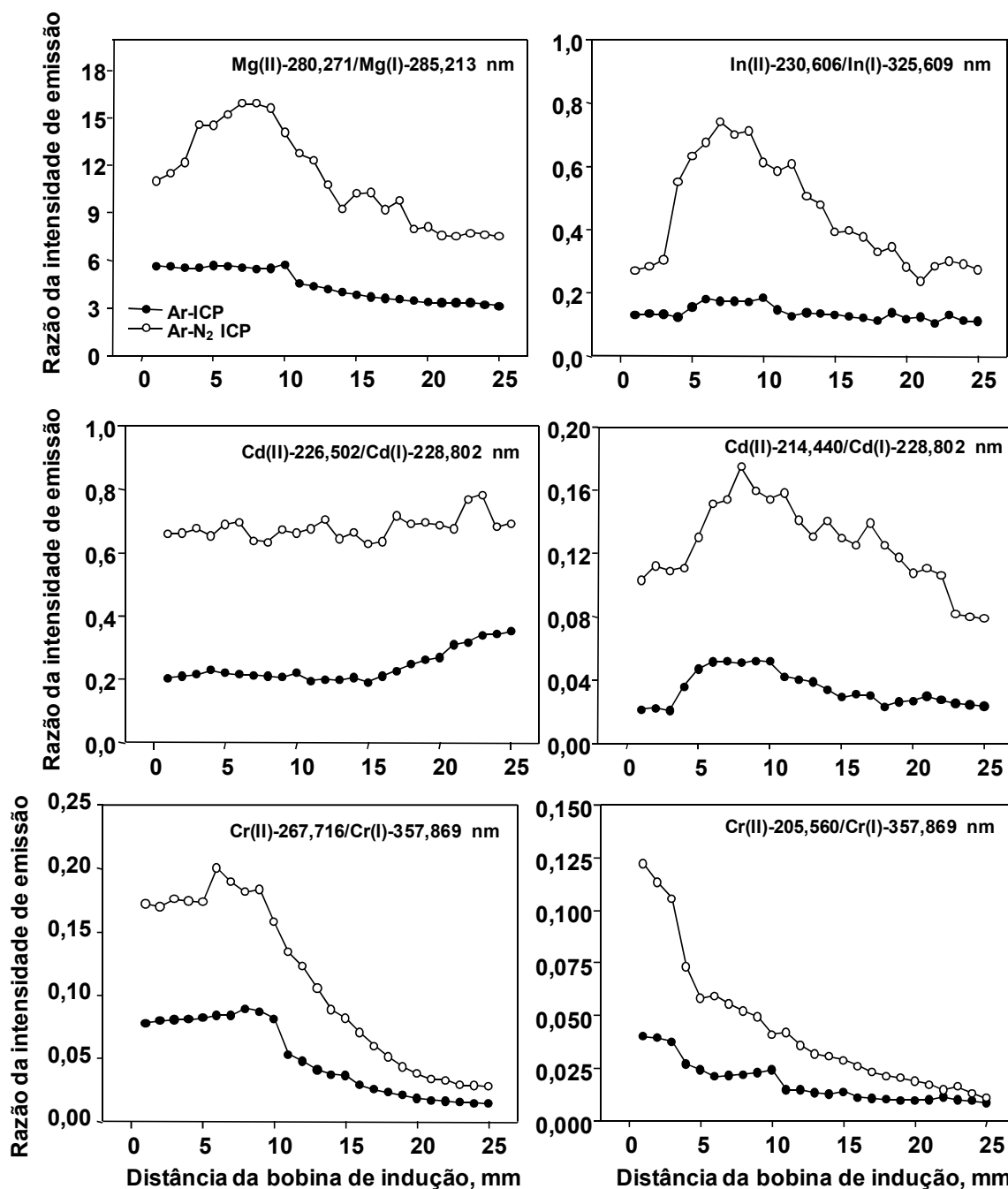


Figura 20. Razão íon/átomo para linhas de Mg, Cd, Cr e In, em Ar-ICP e Ar- N_2 ICP, utilizando-se sistema de nebulização pneumática com alta eficiência (APEX-Q) associado a uma membrana de dessolvatação microporosa para introduzir a solução no ICP. O Ar- N_2 ICP refere-se ao obtido mediante adição de 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador.

As razões Cr(II)/Cr(I) apresentam perfis semelhantes (Figura 20) ocorrendo, possivelmente, maior transferência energética no plasma até 10 mm da bobina de indução. A razão Cr(II) 267/Cr(I) 357 nm é máxima a 6 mm no Ar-N₂ ICP e a 8 mm no Ar ICP, sugerindo, novamente, que o primeiro é mais energético a distâncias próximas da bobina de indução. A razão In(II)/In(I) apresenta perfil semelhante à razão Mg(II)/Mg(I) e isso se deve à energia total da espécie In(II) 230 nm, 11,16 eV, próxima a do Mg(II) 280 nm, a qual é 12,07 eV. É evidente que a semelhança de ambos os perfis está relacionada com espécies Ar^m (11,5 eV) e sobrepopulação das mesmas induzida pela presença de N₂. Ou seja, três espécies diferentes (Mg, In e Ba) indicam que um aumento de Ar^m ocorre quando N₂ é adicionado ao Ar-ICP e suportam conclusões de estudos anteriores.¹²¹⁻¹²³

As razões de espécies de outros elementos também foram investigadas, sendo os perfis obtidos apresentados nas Figuras 21 e 22. O aumento da razão Cu(II)/Cu(I) observado na Figura 21 não era esperado, mas uma análise das linhas atômicas de Cu(I) revela que ambas possuem energias próximas a 11,5 eV. Assim, se a adição de N₂ induz uma sobrepopulação de Ar^m, estas espécies devem induzir a diminuição das espécies Cu(II), aumentando desse modo a população de Cu(I), sendo isso observado em maior extensão a distâncias maiores da bobina de indução. No Ar-ICP isso ocorre em uma proporção menor porque a quantidade de N₂ presente é muito menor; o N₂ presente no Ar-ICP é oriundo apenas do ar e da solução contendo HNO₃.

O perfil da razão Ni(II) 221/Ni(I) 232 nm é semelhante ao da razão Mg(II)/Mg(I) (vide Figuras 13a e 13b). Para as razões Ni(II) 231/Ni(I) 232 nm e Pb(II) 220/Pb(I) 283 nm não há uma conclusão clara. Mas, possivelmente, a energia de 11,80 eV (semelhante a Ar^m) da linha Pb(I) 283 nm, por ser semelhante àquela das espécies Ar^m, seja responsável pelo perfil incomum observado. Para a razão Pb(II) 220/Pb(I) 217 nm a maior robustez é observada até 10 mm acima da bobina de indução, indicando que o N₂ aumenta a população de Ar^m, estando esta última espécie envolvida na excitação do Pb.

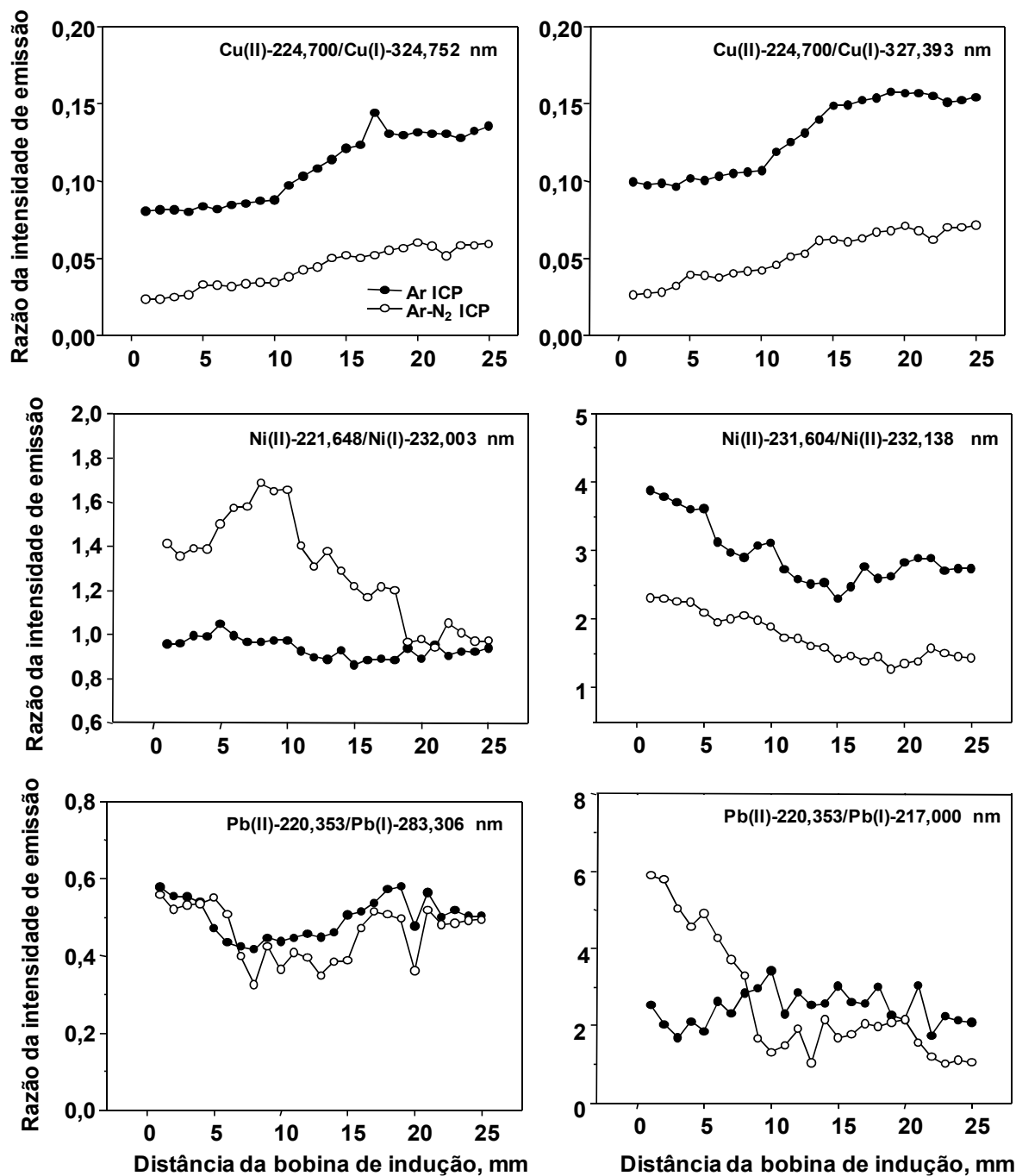


Figura 21. Razão íon/átomo para linhas espectrais de Cu, Ni e Pb, em Ar-ICP e Ar-N₂ ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência (APEX-Q) associado a uma membrana de dessolvatação foi utilizado para introduzir a solução no ICP. O Ar-N₂ ICP refere-se ao obtido mediante adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ ao gás nebulizador.

Na Figura 22, o perfil da razão Al(I) 396/Al(I) 237 nm é o mesmo para os dois plasmas e não fornece informação sobre o efeito do N₂, ou seja, ambos os níveis são excitados

de forma semelhante nos dois plasmas envolvidos. Entretanto, é importante destacar que a linha Al(I) 237 nm possui energia de 11,22 eV (próxima a das espécies Ar^m) e a assimetria do perfil indica que diferentes mecanismos de excitação predominam a distâncias próximas e afastadas da bobina de indução. Por outro lado, o perfil das razões dos sinais linhas espectrais de Co(II) e Fe(II), com energia intermediária (13,07 eV a 13,70 eV), não varia muito. Isso significa que o N₂ não origina espécies ou induz mecanismos adicionais de excitação para estes níveis energéticos.

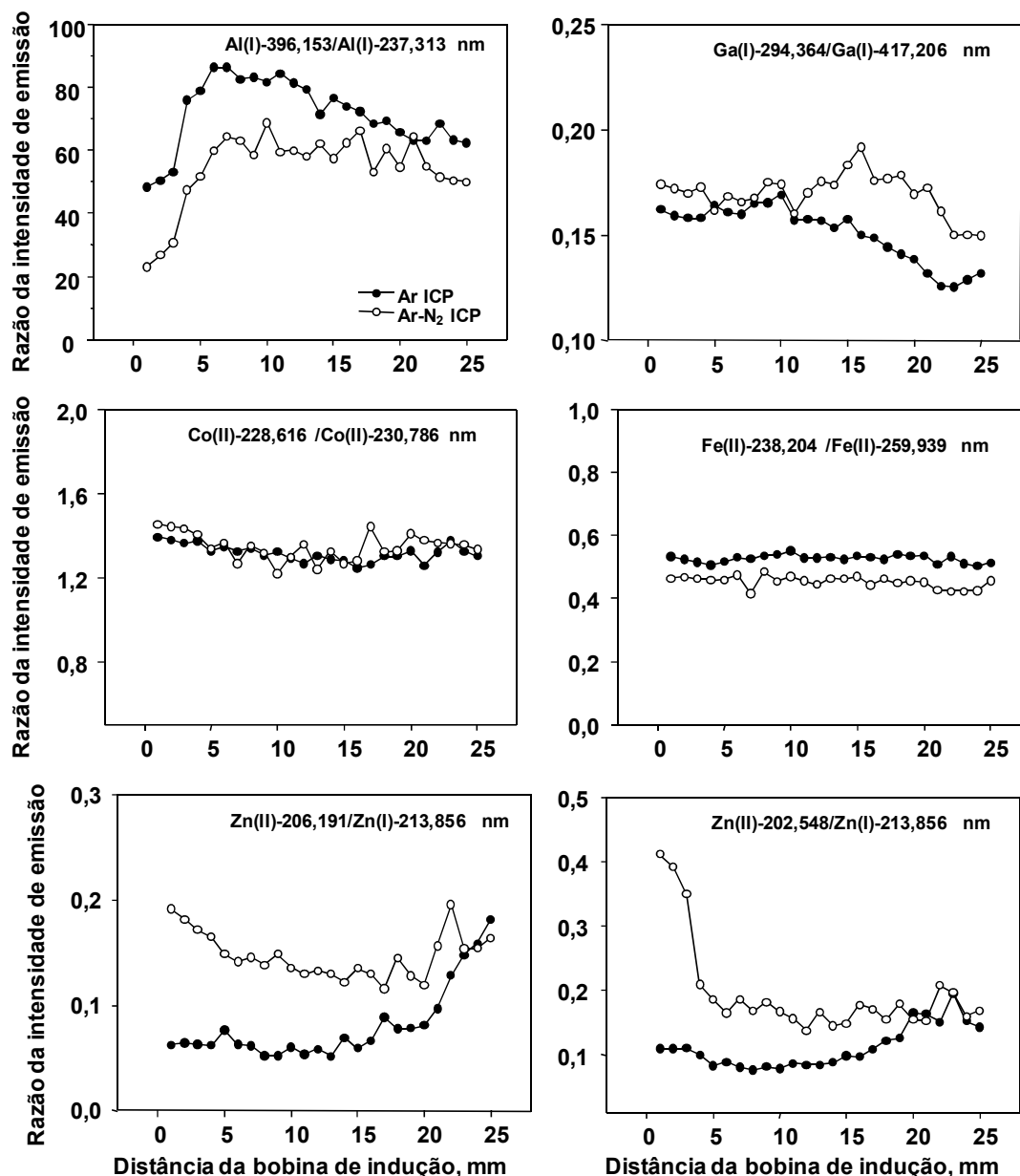


Figura 22. Razão átomo/átomo ou íon/íon para linhas espectrais de Al, Ga, Co, Fe e Zn em Ar-ICP e Ar-N₂ ICP. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência associado a uma membrana dessolvadora microporosa, foi utilizado para introduzir a solução no ICP. O Ar-N₂ ICP refere-se ao obtido mediante adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ ao gás nebulizador.

O aumento da razão Zn(II) 206/Zn(I) 213 nm no Ar-ICP é provavelmente devido à semelhança entre os níveis de energia das espécies Zn(II) (15,40 e 15,19 eV, respectivamente), similares a da espécie N_2^+ (15,6 eV). É importante lembrar que o impacto eletrônico é um mecanismo importante em zonas próximas à bobina de indução, pois os elétrons possuem energia cinética alta. Entretanto, a distâncias mais afastadas da bobina a energia cinética destes é diminuída e o impacto eletrônico passa a ser um mecanismo de menor intensidade. No caso do Zn, reações de transferência de carga devem predominar entre Zn(II) 206 nm (15,40 eV) e espécies de Ar^+ (15,75 eV) e isso justifica o aumento da razão Zn(II) 206/Zn(I) 213 nm a 20 mm da bobina de indução. Por outro lado, a adição de N_2 parece afetar todo o canal central do plasma, aumentando a população das espécies Ar^+ e alterando a razão íon-átomo. Conclusões similares são obtidas com respeito ao perfil da razão Zn(II) 202/Zn(I) 213 nm que também indica mecanismos de excitação semelhantes a partir de 20 mm de distância da bobina. Para a razão Ga(II) 294/Ga(I) 417 nm nenhuma conclusão pode ser tirada, pois estas espécies possuem energia de 10,3 e 9,0 eV respectivamente, ou seja, distante daquela de espécies de nitrogênio e argônio.

5.3.3 Dependência espacial das reações de transferência de carga envolvendo Ar e espécies de nitrogênio

Experimentos adicionais foram realizados envolvendo linhas espectrais de Ar, informadas no ANEXO F. Por meio das intensidades destas linhas em ambos os plasmas e plotando-se a razão das intensidades para as vistas de observação axial e lateral do ICP, algumas conclusões podem ser obtidas no que se refere a reações de transferência de carga envolvendo espécies de nitrogênio e níveis energéticos do argônio. A Figura 23a ilustra dados obtidos para o plasma focado axialmente, onde dois grupos distintos são observados: um envolve reações de transferência de carga com o N^+ e o outro com N_2^+ . Há ainda um terceiro grupo, claramente identificado pela energia intermediária, que também está envolvido em reações de transferência de carga. Isso se deve à inexatidão da chamada energia de defeito (que varia de $\pm 0,5$ ou $\pm 1,0$ eV), usada para avaliar a ocorrência das reações de transferência de carga. Se for considerado, estequiometricamente, que cada molécula de N_2 produz duas espécies N^+ , o dobro do sinal deveria ser obtido e isso é observado experimentalmente sendo encontrados valores em torno de 1,5 e 3,0, respectivamente.

Experimentos similares foram realizados para ambos os plasmas (Ar-ICP e Ar- N_2 ICP), computando-se o aumento do sinal de emissão a diferentes distâncias da bobina de

indução, a fim de obter informação sobre a dependência espacial das reações de transferências de carga. É pressuposto que as reações envolvendo Ar e N^+ sejam rápidas (pois ambas as espécies são atômicas) e por isso o aumento do sinal deve ser maior que aquele devido às reações entre N_2^+ e Ar. Estas devem seguir duas etapas (transferência de carga e dissociação do N_2) e por isso a ocorrência das mesmas se dá em menor extensão num tempo maior. Seguindo estas predições, experimentos foram realizados para investigar se as diferentes velocidades de reação resultam em uma dependência espacial ao longo do canal central do ICP. Para isso, as intensidades de várias linhas de argônio foram medidas a 5, 10, 15 e 20 mm da bobina de indução, cujos resultados estão resumidamente mostrados na Figura 23b. Para níveis de energia próximos a 14,5 eV, o aumento do sinal do argônio não mostra relação com a distância da bobina, o que sugere que a velocidade de reação é constante ao longo do canal central do ICP, ou seja, a reação é rápida em toda a extensão do canal e não depende do tempo de interação N_2 -ICP. Por outro lado, para espécies moleculares (15,2-15,3 eV) o maior aumento é observado a 20 mm de distância da bobina, seguindo então a ordem $20 > 15 > 10 > 5$ mm de distância. Estes resultados indicam que quanto maior o tempo de interação do N_2 no canal central, maior o aumento do sinal das linhas de emissão de argônio de alta energia, confirmando, experimentalmente, uma reação mais lenta e um mecanismo de duas etapas. Esta é a primeira vez que reações seletivas entre espécies de N_2 e Ar são confirmadas experimentalmente, além da dependência espacial encontrada. Estes resultados podem ser relacionados com a maior robustez dos plasmas Ar- N_2 e podem ajudar a esclarecer a origem das interferências de matriz no ICP, uma vez que a desativação das espécies excitadas de argônio é um dos argumentos evocados para explicar a origem dos efeitos de matriz no Ar-ICP.

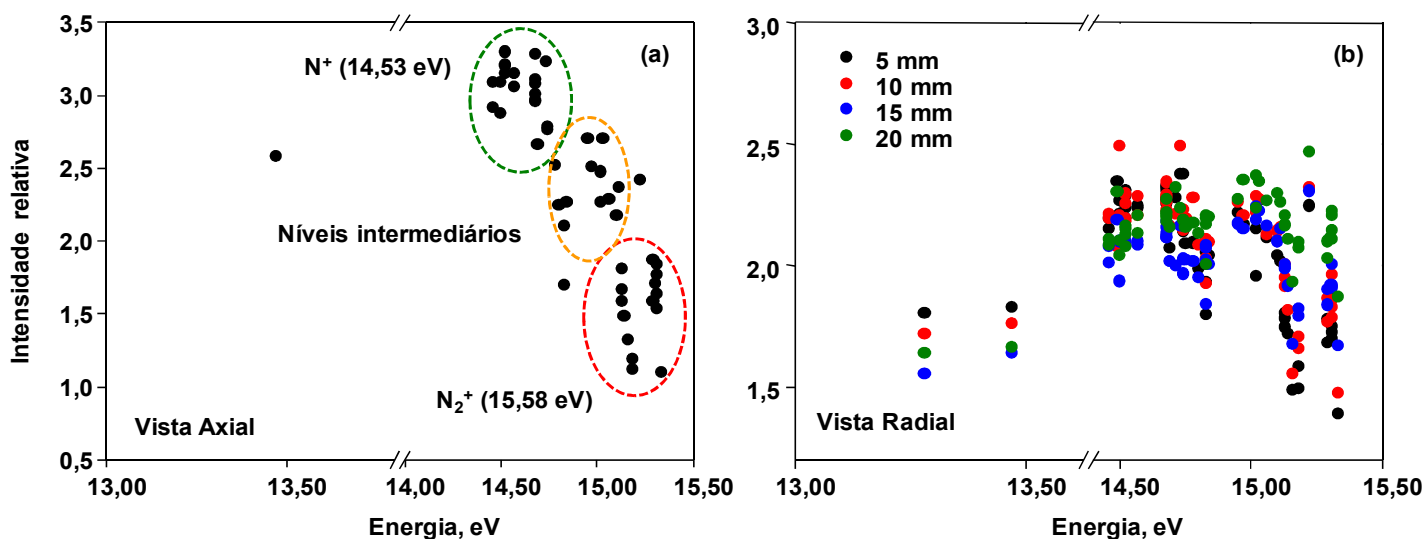


Figura 23. Efeito do N_2 (20 mL min^{-1} , adicionado ao gás nebulizador) sobre as intensidades de linhas de emissão do Ar, sendo a radiação do plasma coletada axialmente em (a) ou lateralmente em (b) a diferentes distâncias da bobina de indução. Um sistema de nebulização pneumática com alta eficiência (APEX-Q), associado a uma membrana dessolvadora microporosa, foi utilizado para introduzir a solução no ICP. As linhas de argônio e respectivas energias estão citadas no ANEXO F.

5.3.4 Parâmetros de mérito e análise dos materiais de referência

Os parâmetros das curvas de calibração e LDs estão resumidos na Tabela XI. Para o cálculo do LD seguiu-se o critério $3s$, sendo s o desvio padrão de 10 determinações consecutivas do analito em HNO_3 5% (v/v). Diferentes CRMs foram analisados para avaliar se a utilização do sistema de nebulização pneumático com dessolvatação do aerossol acoplado com membrana dessolvadora, conjuntamente à adição de N_2 ao ICP, comprometeria a exatidão (Tabela XII). O teste t de *Student*, com 95% de confiança foi aplicado para verificar estatisticamente se os valores encontrados concordavam com os certificados. De acordo com a Tabela XII, resultados exatos puderam ser obtidos para uma gama de materiais de referência, ou seja, a adição de N_2 é uma maneira simples de aumentar a robustez do ICP, sem comprometer a exatidão. Os dados constantes na Tabela XI também revelam o efeito da adição de N_2 no Ar-ICP, além do efeito do aquecimento do sistema de nebulização. Mediante a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração observa-se que o aumento da sensibilidade (3,4 a 5,4), ou seja, reflete o efeito do aquecimento do aerossol sobre a eficiência de transporte do analito até o ICP, o que acarreta a melhoria da sensibilidade. Pela

comparação dos LDs obtidos com e sem a adição de N_2 , conclui-se que ambos têm a mesma ordem de magnitude, demonstrando que não ocorre degradação do desempenho da técnica de ICP OES quando a baixa vazão de N_2 é adicionada ao Ar-ICP. Estudos posteriores deverão envolver investigações mais detalhadas sobre os efeitos de matriz quando o sistema nebulização/dessolvatação/membrana microporosa é utilizado, uma vez que a membrana microporosa ao remover mais solvente também intensifica os efeitos de matriz. O possível monitoramento de linhas de emissão do Ar, O e H, além de bandas relacionadas ao OH, também deverão ser objeto de estudo para encontrar meios de compensar esses efeitos.

Tabela XI. Parâmetros da curva de calibração e limites de detecção (LD, $\mu\text{g L}^{-1}$) instrumental, utilizando-se nebulizador pneumático de alta eficiência (sistema APEX-Q), associado ou não a uma membrana de dessolvatação microporosa, para introduzir a solução (HNO_3 5% v/v) no ICP, na presença e ausência de N_2 (20 mL min^{-1} , adicionado ao gás nebulizador). A radiação do plasma foi coletada axialmente e a temperatura de aquecimento foi 140°C .

Analito	Com Membrana e com Aquecimento				Sem Membrana e Com adição de N_2 (Ar- N_2 ICP)				Coef. Angulares (A)/(B)*
	Ar- N_2 ICP		Ar-ICP		Com aquecimento (A)		Sem aquecimento (B)		
	r^2	LD	r^2	LD	r^2	LD	r^2	LD	
Pb II 220,353	0,9896	0,08	0,9996	0,0161	0,9995	0,01	0,99334	0,08	5,2
Zn II 206,200	0,9982	0,01	0,9976	0,0158	0,9973	0,02	0,99669	0,02	3,4
Cd I 228,802	0,9998	0,006	0,9998	0,0030	0,9999	0,003	0,99988	0,003	4,5
Fe II 238,204	0,9999	0,004	0,9998	0,0031	0,9998	0,01	0,99993	0,004	3,9
Cr II 267,716	0,9999	0,007	0,9998	0,0032	0,9998	0,003	0,99994	0,006	3,9
Mn II 257,610	0,9998	0,003	0,9998	0,0030	0,9541	0,02	0,99979	0,11	3,4
Ni II 231,604	0,9997	0,007	0,9998	0,0033	0,9997	0,009	0,99945	0,013	4,0
Co II 228,616	0,9993	0,007	0,9998	0,0032	0,9997	0,006	0,99973	0,004	4,0
Cu I 327,393	0,9998	0,006	0,9998	0,0151	0,9997	0,009	0,99988	0,009	5,4
V II 292,464	0,9996	0,003	0,9999	0,0031	0,9998	0,003	0,99994	0,003	4,2
Mo II 202,031	0,9991	0,001	0,9970	0,0098	0,9998	0,003	0,99982	0,002	4,2

*Inclinação das curvas de calibração obtidas nas condições (A) e (B).

Tabela XII. Análise de materiais de referência certificados mediante Ar-N₂ ICP (obtido pela adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ ao gás nebulizador). As concentrações são expressas em µg g⁻¹, a menos que outra unidade esteja especificada. Os valores em parêntese são o resultados do teste t de *Student* (95% de confiança, $t_{crítico} = 2,3534$), aplicado à média e ao desvio padrão de três determinações independentes (n = 3). Um nebulizador de alta eficiência (APEX-Q) associado à membrana de dessolvatação microporosa foi utilizado para introduzir as soluções das amostras no ICP. Os valores precedidos por < correspondem ao LD do método.

Elemento	Folha de Arbusto (NIM-GBW07602)		Acículas de Pinus (NIST 1575a)		Fígado Bovino (NIST 1577c)		Farinha de Trigo (NIST 1567a)	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
Pb II 220,353	7,1 ± 1,1	7,3 ± 1,9 (0,18)	0,167	<0,23	0,0628 ± 0,001	<0,23	<0,020	<0,23
Zn II 206,200	20,6 ± 2,2	20,7 ± 0,8 (0,21)	38	37,40 ± 0,55 (1,88)	181,1 ± 1,0	170,0 ± 9,0 (2,10)	11,6 ± 0,4	11,0 ± 0,4 (2,59)
Cd I 228,802	0,14 ± 0,06	0,137 ± 0,011 (0,47)	0,233	0,240 ± 0,010 (1,21)	0,097 ± 0,001	0,107 ± 0,011 (1,57)	0,026 ± 0,002	< 0,020
Fe II 238,204	1020 ± 67	917 ± 21 (8,49)	46	61,0 ± 0,2 (129)	197,94 ± 0,65	202 ± 6 (1,17)	14,1 ± 0,5	14,4 ± 0,8 (0,64)
Cr II 267,716	2,3 ± 0,3	1,7 ± 0,9 (1,15)	0,3-0,5	0,31 ± 0,02 (7,79)	0,053 ± 0,014	< 0,020	-	< 0,020
Mn II 257,610	58 ± 6	59 ± 2 (0,86)	488	476 ± 13 (1,59)	10,46 ± 0,47	11,28 ± 0,20 (7,10)	9,4 ± 0,9	9,2 ± 0,1 (3,46)
Ni II 231,604	1,7 ± 0,4	1,4 ± 0,1 (5,19)	-	1,80 ± 0,10	0,0445 ± 0,0092	<0,023	-	<0,023
Co II 228,616	0,39 ± 0,05	0,35 ± 0,08 (0,86)	0,061	<0,023	0,300 ± 0,018	0,405 ± 0,140 (1,29)	0,006	<0,023
Cu I 327,393	5,2 ± 0,5	5,4 ± 0,4 (0,86)	2,8	2,80 ± 0,25 (0,0)	275,2 ± 4,6	210,0 ± 7,5 (15,05)	2,1 ± 0,2	2,1 ± 0,1 (0,0)
V II 292,464	2,4 ± 0,3	<0,01	-	0,130 ± 0,003	0,00817 ± 0,00066	<0,01	0,011	<0,01
Mo II 202,031	0,26 ± 0,04	0,28 ± 0,03 (1,15)	-	<0,004	3,30 ± 0,13	2,80 ± 0,15 (5,77)	0,48 ± 0,03	0,41 ± 0,02 (6,06)

LDs (µg g⁻¹): Pb 220,353 (0,077), Zn 206,200 (0,013), Cd 228,802 (0,006), Fe 238,204 (0,004), Cr 267,716 (0,006), Mn 257,610 (0,003), Ni 231,604 (0,007), Co 228,616 (0,007), Cu 327,393 (0,006), V 292,464 (0,003), Mo 202,031 (0,001).

Os dados apresentados e discutidos nas seções 5.4 a 5.7, a seguir, foram todos obtidos no Departamento de Química da Queen's University - localizada em Kingston, ON, Canadá - sobre a supervisão de D. Beauchemin e em cooperação com o Departamento de Engenharia de Materiais e Mecânica da mesma universidade. Parte destes dados podem ser encontrados na publicação com o DOI:10.1039/C6JA00369A. Todos os dados experimentais foram coletados integralmente pelo autor desta tese no período de novembro de 2015 a novembro de 2016.

5.4 Análise de aço inoxidável (austenítico 310) por ETV-ICP OES e PN-ICP OES

5.4.1 Seleção das condições do ETV

Três CRMs, cinzas de carvão, material particulado urbano e solo foram utilizados para calibração e o programa de temperatura do ETV que havia sido previamente otimizado para solo⁷⁵⁻⁷⁸ foi selecionado. Este programa consta no ANEXO H. A etapa de resfriamento (*cool down*) por 15 s, imediatamente antes da vaporização, sem rampa de aquecimento, resultou na obtenção de picos estreitos, o que melhora a linearidade, precisão e exatidão. Somente as vazões dos gases carreador, *bypass* e de reação (CHF_3) requereram ajustes, resultando nas condições apresentadas do ANEXO H. De acordo com Hassler,¹²⁶ essas três vazões devem ser otimizadas para um sistema ETV específico mas não para uma matriz específica.

A Figura 24 mostra perfis de emissão típicos para alguns analitos, obtidos na análise direta de 5,20 mg de aço inoxidável. O fato de elementos como V, que formam carbeto refratários, serem vaporizados conjuntamente com elementos como Pb, que não forma carbeto, demonstra a eficiência do CHF_3 para formação de fluoretos voláteis e redução de efeitos de memória e interferências. Isso também minimiza a re-condensação do analito na linha de transferência.

Por outro lado, elementos como P, S e Si, que formam fluoretos com baixo ponto de ebulição (-101, -55, -65 °C, respectivamente), começam a vaporizar durante a etapa de pirólise (Figura 24), já que a área do pico em 20 s aumenta proporcionalmente com a massa do analito introduzida na barqueta. Para estes elementos a área dos picos foi integrada nas etapas de pirólise e vaporização a fim de compensar essa liberação antecipada do analito.¹²⁵

Alguns autores relataram a formação de esferas de Cu derretidas sobre a superfície da barqueta de grafite quando a determinação de elementos traço em Cu metálico foi realizada por ETV-ICP OES.^{126,127} Sendo assim, barquetas com cavidade semi-esférica foram usadas para obter apenas um único local de aço derretido na barqueta, facilitando assim a determinação dos analitos, seja por diminuir o aparecimento de picos duplos e/ou uniformizar o gradiente de temperatura. Entretanto, um grande efeito de memória foi observado, o que

demandou três ciclos adicionais do programa de temperatura e tempo do ETV para limpar as barquetas. Massas menores da amostra de aço foram subsequentemente analisadas, mas a precisão foi ruim, haja vista a alta densidade da liga metálica (8000 kg m^{-3}). Assim sendo, a porção analisada da mesma não era mais representativa. Assim, alíquotas de 5-8 mg foram analisadas, em contraste com 40 mg previamente utilizadas na análise de Cu metálico.^{126,127} Essa pequena massa de amostra resultou em pouca deposição de sólidos na linha de transferência entre o ETV e a tocha. Também não foram observados resíduos visíveis na tocha, mesmo após 10 h de operação do sistema ETV-ICP OES.

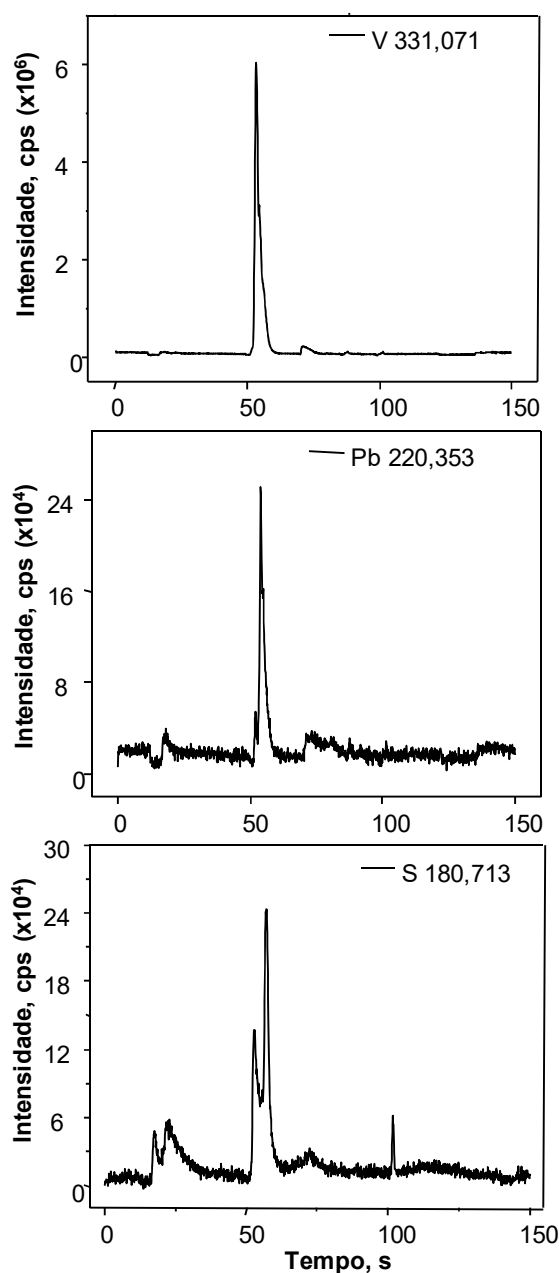


Figura 24. Sinais transientes brutos (sem padronização com Ar) do V, Pb e S na análise direta de 5,20 mg da amostra de aço inoxidável por ETV-ICP OES.

5.4.2 Padronização interna com Ar

Padronização interna com Ar foi usada para compensar efeitos de matriz no plasma quando a ETV ou a nebulização pneumática convencional foram usados para introduzir a amostra no ICP. Uma vez que os constituintes majoritários do aço inoxidável (Fe, Ni e Cr), possuem espectro de emissão rico em linhas, somente a linha Ar 415,895 nm mostrou-se adequada e exibiu uma supressão constante. Isto já havia sido observado para outras amostras de composição diferente (Figura 25).¹²⁸⁻¹³¹ Embora o sinal transiente do argônio em presença da matriz de aço seja maior do que na presença do CRM usado para calibração, a similaridade dos perfis sugere que a intensidade da linha Ar 415,859 nm pode ser usada para padronização interna. Essa padronização compensa a alta carga de matriz no ICP, especialmente quando mais de 5 mg da amostra são introduzidos no ICP mediante ETV, onde desvios da linearidade de resposta são comuns. A padronização interna com Ar(I) 415,859 nm também melhora a linearidade das curvas de calibração, melhorando a razão sinal-fundo, como ilustrado na Figura 26 para Co.

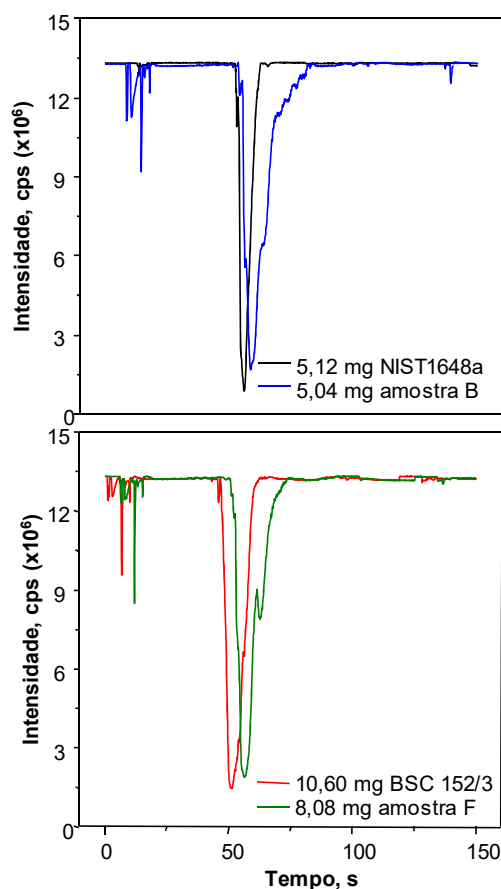


Figura 25. Supressão da intensidade da linha Ar(I) 415,859 nm causada pelos constituintes da matriz material particulado (NIST 1648a) e aço quando analisados diretamente por ETV-ICP OES.

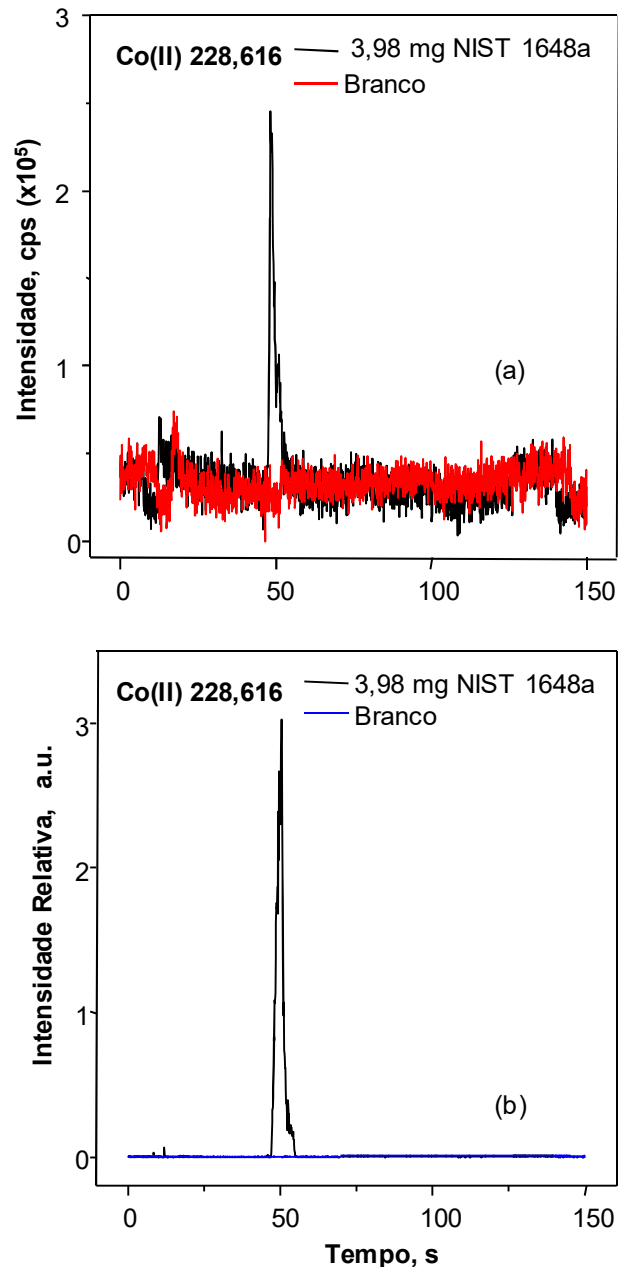


Figura 26. Efeito da padronização interna com Ar(I) 415,859 nm sobre o sinal transiente do Co (228,616 nm) em material particulado (NIST 1648a) e respectivo branco; (a) sem padronização interna e (b) com padronização interna.

5.4.3 Sensibilidade, limites de quantificação e exatidão

Dos três CRMs testados para calibração, somente o material particulado (NIST 1648a) atmosférico possibilitou determinar concentrações que concordavam com as obtidas após digestão ácida da amostra de aço. Na Tabela XIII são citados parâmetros de mérito para ETV-ICP OES e PN-ICP OES. Nesta tabela pode-se observar que a ETV proporciona LQs menores

em uma ordem de magnitude para vários elementos. Isto se deve à alta eficiência de transporte envolvida e maior energia disponível para ionização/excitação no ICP, uma vez que a amostra é introduzida sob a forma de vapor no ICP.

Tabela XIII. Sensibilidade (coeficiente angular da curva de calibração), LQ e coeficiente de regressão linear (r) das curvas de calibração para ETV-ICP OES e PN-ICP OES. No cálculo do LQ para ETV-ICP OES foram considerados 5 mg de amostra e para PN-ICP OES foram considerados 0,10 g de amostra em 20 mL solução.

Analito, nm	ETV-ICP OES			PN-ICP OES	
	Sensibilidade, cps μg^{-1} (n = 3)	LQ, $\mu\text{g g}^{-1}$	r	Sensibilidade, cps μg^{-1} L	LQ, $\mu\text{g g}^{-1}$
Cr(II) 267,716	885±65	0,5	0,993	32,2	7
Cr(II) 283,563	792±45	0,5	0,993	42,2	5
Fe(II) 259,941	121±6	36	0,997	52,20	5
Fe(II) 239,562	87±4	6	0,992	53,10	6
Ni(II) 231,604	420±25	2	0,983	26,80	11
Ni(I) 232,003	455±35	6	0,991	15,15	26
Ti(I) 334,187	1202±42	6	0,991	81,75	7
Si(I) 251,612	39±2	200	0,992	20,61	120
Si(I) 152,672	1,2±0,10	970	0,998	0,30	990
Pb(II) 220,353	320±8	0,5	0,998	4,64	50
S(I) 180,731	77±7	9	0,994	5,10	50
V(II) 292,464	730±65	0,6	0,978	42,0	10
Zn(II) 206,200	820±40	1	0,989	36,50	45
Cd(II) 214,438	11900±530	0,02	0,985	95,40	8
Mn(II) 257,611	5690±230	0,06	0,985	27,47	9
Cu(I) 327,396	7640±680	0,2	0,979	96,56	9
Co(II) 228,616	2400±140	0,2	0,961	57,80	22
Ce(II) 413,765	6245±490	0,5	0,990	32,30	118
Al(II) 167,078	140±8	12	0,986	99,7	14

Os resultados obtidos por ETV-ICP OES e PN-ICP OES após digestão ácida aço BCS 152/3 são apresentados na Tabela XIV. Duas linhas espectrais foram monitoradas para cada elemento, quando possível, observando-se que as concentrações encontradas na análise direta por ETV-ICP OES estão em concordância com os valores certificados, em um nível de

confiança de 95%, de acordo com teste t de *Student*. Observa-se também que os valores de concentração obtidos por ETV-ICP OES e PN-ICP OES apresentam boa concordância. No entanto, o desvio padrão relativo (RSD) foi similar para ambas as técnicas somente na determinação de Pb e S. Para os demais elementos os valores do RSD para ETV-ICP OES foram 20 a 25% maiores do que para PN-ICP OES (1-5%). Isso era esperado, pois a massa de amostra de aço introduzida no ETV (5 mg) e analisada era pequena em comparação com a que foi digerida (100 mg) na análise por PN-ICP OES. Elementos majoritários como Fe, Cr, Mn e Ni não puderam ser determinados por ETV-ICP OES devido à saturação do detector, apesar da tentativa de se realizar a análise com somente 1 mg de amostra. Neste caso, não havia representatividade do aço analisado e a imprecisão foi muito alta. Além disso, não foram observados resíduos na barqueta de grafite após a análise do BCS 152/3, em oposição ao aço austenítico 310. Isso se justifica pela estrutura da ferrita (cúbico corpo centrado, α -Fe) que possui estabilidade térmica menor se comparado a austenita (cúbico face-centrada, γ -Fe).

Tabela XIV. Resultados (média \pm desvio padrão) da análise do aço BCS 152/3 por PN-ICP OES e ETV-ICP OES. Material particulado urbano (NIST 1648) foi usado para calibração. Os resultados foram comparados segundo o teste *t de Student*, ao nível de confiança de 95%; para $n = 4$ o $t_{crítico}$ é 3,18 e para $n = 8$ é 2,36.

Analito	Certificado	PN-ICP OES	t_{exp}	RSD, %	ETV-ICP OES	t_{exp}	RSD, %
		(n = 4)			(n = 8)		
Mo(II) 202,095 (%)	0,022	0,0256 \pm 0,001	7,2	3,9	a	-	-
Mo(II) 203,909 (%)	0,022	0,0255 \pm 0,001	7,0	3,9	a	-	-
Si(I) 251,612 (%)	0,085	0,084 \pm 0,001	2,0	1,2	0,087 \pm 0,004	1,4	4,6
Si(I) 152,672 (%)	0,085	0,081 \pm 0,005	1,6	6,2	0,087 \pm 0,004	1,4	4,6
Cd(II) 214,438 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	na	36 \pm 2	-	5,5	25 \pm 8	-	32
Co(II) 228,616 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	na	186 \pm 6	-	3,2	143 \pm 13	-	9
Cr(II) 267,716 (%)	0,053	0,055 \pm 0,003	1,3	5,4	0,058 \pm 0,025	0,56	43
Cr(II) 205,618 (%)	0,053	0,046 \pm 0,002	7,0	4,3	0,055 \pm 0,032	0,17	58
Cu(I) 327,396 (%)	0,14	0,137 \pm 0,006	1,0	4,4	0,134 \pm 0,008	2,0	6,0
Cu(II) 224,700 (%)	0,14	0,133 \pm 0,004	3,5	3,0	0,129 \pm 0,011	2,9	8,5
Fe(II) 259,941 (%)	na	88,0 \pm 5,4%	-	6,1	a	-	-
Fe(II) 238,204 (%)	na	89,0 \pm 5,5%	-	6,1	a	-	-
Mn(II) 257,611 (%)	1,19	1,22 \pm 0,10%	0,6	6,0	a	-	-
Mn(II) 260,569 (%)	1,19	1,15 \pm 0,08%	1,0	6,0	a	-	-
Ni(II) 231,604 (%)	0,14	0,130 \pm 0,007	2,8	5,3	0,155 \pm 0,030	1,4	19,3
Ni(II) 221,648 (%)	0,14	0,127 \pm 0,007	3,7	5,5	0,149 \pm 0,040	0,63	26,8
P(I) 177,495 (%)	0,062	0,060 \pm 0,002	2,0	3,3	a	-	-
P(I) 178,287 (%)	0,062	0,063 \pm 0,004	0,50	6,3	a	-	-
Pb(II) 220,353 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	na	157 \pm 17	-	11	157 \pm 22	-	14
S(I) 180,731 (%)	0,28	0,270 \pm 0,010	2,0	3,7	0,30 \pm 0,01	5,6	3,3
S(I) 182,034 (%)	0,28	0,250 \pm 0,015	4,0	6,0	0,310 \pm 0,040	2,1	13
V(II) 292,464 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	na	47 \pm 1	-	2,1	53 \pm 15	-	28
Zn(I) 213,856 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	na	890 \pm 34	-	3,8	910 \pm 200	-	22

a = não quantificado por ETV-ICP OES devido à saturação do detector; na= certificação não disponível para este elemento.

5.4.4 Análise direta de aço inoxidável por ETV-ICP OES

O método foi finalmente aplicado para a análise de cinco amostras de aço austenítico 310 e os resultados estão apresentados na Tabela XV. Em geral, os valores obtidos diretamente por ETV-ICP OES, usando NIST1648a (material particulado urbano) como material sólido para calibração, são comparáveis com os obtidos por PN-ICP OES na análise das amostras digeridas. Isso demonstra que a técnica ETV-ICP OES pode ser aplicada para o controle de impurezas no aço inoxidável de forma rápida na indústria. Observa-se na Tabela XV que os elementos majoritários no aço austenítico são Cr, Fe e Ni, diferentemente do aço BSC 152/3, no qual somente Fe é o majoritário (vide Tabela XIV).

5.4.5 Análise de aço inoxidável por PN-ICP OES com adição de N₂ ao ICP

O aço BCS 152/3 foi também analisado por PN-ICP OES com adição de 0,40 L min⁻¹ de N₂ ao gás do plasma e 20 mL min⁻¹ de N₂ (como *sheathing* gás) no canal central do ICP, formando assim um plasma do tipo Ar-N₂ ICP, que é mais robusto que o Ar ICP, a fim de melhorar a exatidão e precisão das medidas. Os resultados da análise estão resumidos na Tabela XVI. Embora ambos os plasmas possibilitaram obter resultados que genericamente concordam com os valores certificados, o uso do Ar-N₂ ICP resultou em RSDs menores se comparado ao Ar-ICP. Ainda, os valores do teste t de *Student* indicam que para ambos os plasmas os resultados concordam estatisticamente com os certificados, demonstrando a utilidade analítica do Ar-N₂ ICP são 5,3 vezes menores, enquanto que os valores do coeficiente angular das curvas de calibração são, em média 2,9 vezes maiores.

Tabela XV. Determinação de elementos majoritários e traços em amostras de aço inoxidável austenítico por PN-ICP OES e ETV-ICP OES. Os resultados informados são a média e o desvio padrão de 4 determinações por PN-ICP OES e 8 por ETV-ICP OES. Material particulado urbano (NIST 1648a) foi usado para calibração na análise direta do aço por ETV-ICP OES.

Analito	Amostra aço austenítico									
	A		B		C		D		F	
	PN	ETV	PN	ETV	PN	ETV	PN	ETV	PN	ETV
Cr(II) 267,716 (%)	18,80±0,80	-	18,95±0,40	-	17,92±0,60	-	16,60±0,40	-	16,10±1,40	-
Cr(II) 283,563 (%)	18,20±0,60	-	18,42±0,40	-	17,45±0,60	-	16,20±0,40	-	15,60±1,35	-
Fe(II) 259,941 (%)	59,35±2,60	-	59,20±1,40	-	57,0±2,0	-	55,50±1,90	-	55,35±2,20	-
Fe(II) 239,562 (%)	61,75±2,75	-	61,30±1,60	-	59,0±2,0	-	56,50±2,0	-	55,50±1,70	-
Ni(II) 231,604 (%)	26,30±1,0	-	26,33±0,55	-	24,35±0,83	-	26,05±0,48	-	23,85±1,20	-
Ni(I) 232,003 (%)	25,11±0,7	-	25,13±0,51	-	23,37±0,80	-	24,93±0,47	-	22,85±1,08	-
Y(II) 324, 228 (%)	0,256±0,015	na	0,275±0,005	na	0,273±0,02	na	0,282±0,011	na	0,280±0,063	na
Y(II) 360,073 (%)	0,248±0,013	na	0,263±0,005	na	0,260±0,02	na	0,270±0,011	na	0,266±0,060	na
P(I) 177,495 (%)	0,042±0,001	na	0,044±0,001	na	0,041±0,001	na	0,042±0,001	na	0,040±0,002	na
Ti(I) 334,187 (%)	0,380±0,035	0,310±0,060	0,420±0,020	0,427±0,070	0,383±0,016	0,337±0,071	0,408±0,008	0,400±0,058	0,200±0,020	0,243±0,040
Si(I) 251,612 (%)	0,085±0,020	0,087±0,040	0,135±0,020	0,187±0,030	0,113±0,020	0,145±0,074	0,080±0,012	0,158±0,030	0,072±0,004	0,146±0,020
Si(I) 152,672 (%)	0,096±0,010	0,090±0,035	0,162±0,016	0,150±0,025	0,114±0,018	0,138±0,050	0,082±0,010	0,104±0,032	0,081±0,005	0,105±0,050
Pb(II) 220,353 (µg g ⁻¹)	207±25	298±45	225±6	263±40	220±7	257±30	226±5	223±20	212±15	230±16
S(I) 180,731 (%)	0,014±0,001	0,018±0,008	0,015±0,001	0,019±0,010	0,014±0,001	0,020±0,009	0,015±0,001	0,018±0,007	0,015±0,001	0,020±0,011
V(II) 292,464 (µg g ⁻¹)	92±2	38±12	92±2	92±33	138±4	149±30	157±2	126±25	70±3	78±13
Zn(II) 206,200 (µg g ⁻¹)	165±5	170±25	168±6	200±43	162±3	213±30	169±4	245±70	154±10	138±40
Cd(II) 214,438 (µg g ⁻¹)	17±1	5±1	18,2±0,5	14,2±2,90	17±1	15±4	19±1	19±1	16±2	17±8
Mn(II) 257,611 (%)	0,26±0,01	0,30±0,09	0,34±0,01	0,38±0,10	0,33±0,01	0,36±0,06	0,38±0,01	0,40±0,10	0,20±0,01	0,28±0,09
Cu(I) 327,396 (µg g ⁻¹)	50±2	49±10	62±2	70±15	52±2	60±17	66±2	76±9	46±4	51±8
Co(II) 228,616 (µg g ⁻¹)	96±3	16±5	100±3	112±22	93±5	137±25	100±2	135±20	88±8	82±15
Ce(II) 413,765 (µg g ⁻¹)	36±2	13±1	35±2	30±5	33±1	28±6	36±2	33±5	30±1	29±4

Continuação da Tabela XV.

Al(II) 167,078 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	816 \pm 30	938 \pm 100	860 \pm 20	1550 \pm 260	890 \pm 66	980 \pm 230	883 \pm 25	1050 \pm 220	840 \pm 50	860 \pm 160
Mo(II) 202,095 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	72 \pm 2	na	72 \pm 1	na	70 \pm 2	na	73 \pm 1	na	67 \pm 4	na
Mo(II) 203,909 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	68 \pm 5	na	68 \pm 2	na	65 \pm 3	na	68 \pm 1	na	62 \pm 6	na
Se(I) 204,050 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3955 \pm 140	na	4045 \pm 100	na	3896 \pm 144	na	3932 \pm 65	na	3710 \pm 250	na
Se(I) 207,479 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	3610 \pm 360	na	3830 \pm 210	na	3574 \pm 173	na	3804 \pm 168	na	3170 \pm 235	na
Zr(II) 339,198 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	4420 \pm 630	na	4610 \pm 890	na	4880 \pm 390	na	4370 \pm 385	na	5000 \pm 680	na
Zr(II) 343,823 ($\mu\text{g g}^{-1}$)	5360 \pm 725	na	5570 \pm 1020	na	5868 \pm 460	na	5285 \pm 445	na	5970 \pm 780	na

na= certificação não disponível para este elemento.

Tabela XVI. Resultados da análise do aço BCS 152/3 por PN-ICP OES, com adição de N₂ ao ICP e comparação dos parâmetros de mérito para ambos os plasmas. As concentrações encontradas são a média e o desvio padrão de 4 determinações (n = 4). Os resultados foram comparados segundo o teste *t de Student*, ao nível de confiança de 95%; *t_{crítico}* = 3,18.

Analito	Certificado	Encontrado	<i>t_{exp}</i>	RSD (%)	LD			Sensibilidade, cps µg ⁻¹ L		
					PM (A)	AR (B)	Razão B/A	PM (C)	AR (D)	Razão C/D
Mo(II) 202,095 (%)	0,022	0,023±0,001	2,0	4,3	1,3	5,5	4,2	72,6	25,5	2,8
Mo(II) 203,909 (%)	0,022	0,023±0,001	2,0	4,3	2,4	14	5,8	33,5	12,1	2,7
Si(I) 251,612 (%)	0,085	0,088±0,003	2,0	3,4	5,2	19,5	3,7	51	25,8	2,0
Si(I) 152,672 (%)	0,085	0,080±0,003	3,3	3,7	258	760	2,9	0,06	0,02	3,0
Cd(II) 214,438 (µg g ⁻¹)	-	18±1	-	5,5	0,15	2,2	15	784	149	5,3
Co(II) 228,616 (µg g ⁻¹)	-	190±7	-	3,6	0,95	3,3	3,5	268	82	3,2
Cr(II) 267,716 (%)	0,053	0,048±0,002	5,0	4,1	1,70	3,0	1,7	104	36,4	2,8
Cr(II) 205,618 (%)	0,053	0,047±0,002	6,0	4,2	0,50	3,8	7,6	76	24,5	3,1
Cu(I) 327,396 (%)	0,14	0,160±0,006	6,6	3,7	7,5	2,2	0,3	118	98,7	1,2
Cu(II) 224,700 (%)	0,14	0,150±0,007	2,8	4,6	5,0	6,8	1,3	60,45	24	2,5
Fe(II) 259,941 (%)	-	87,10±3,5	-	4,0	1,10	5,1	4,6	138	53	2,6
Fe(II) 238,204 (%)	-	87,40±3,5	-	4,0	0,35	5,4	15,4	298	95,5	3,1
Mn(II) 257,611 (%)	1,19	1,15±0,05	1,6	4,3	0,12	0,6	5,4	724	292	2,5
Mn(II) 260,569 (%)	1,19	1,14±0,05	2,0	4,3	0,37	0,7	1,9	360	140	2,5
Ni(II) 231,604 (%)	0,14	0,146±0,005	2,4	3,4	0,90	7,3	8,1	137	39	3,5
Ni(II) 221,648 (%)	0,14	0,146±0,006	2,0	4,1	2,0	7,6	3,8	136	35	3,8
P(I) 177,495 (%)	0,062	0,058±0,002	4,0	3,4	5,5	11,6	2,1	13,7	4,7	2,9
P(I) 178,287 (%)	0,062	0,057±0,003	3,3	5,2	5,8	21,5	3,7	9,7	3,4	2,8
Pb(II) 220,353 (µg g ⁻¹)	-	164±9	-	5,5	13,8	41	3,0	23,0	5,1	4,5
S(I) 180,731 (%)	0,28	0,274±0,012	1,0	4,3	1,2	20,9	17,4	15,7	6,5	2,4
S(I) 182,034 (%)	0,28	0,274±0,013	0,9	4,7	3,8	32,8	8,6	9,4	4,0	2,3
V(II) 292,464 (µg g ⁻¹)	-	44±2	-	4,5	2,8	1,2	0,4	151	66,6	2,2
Zn(I) 213,856 (µg g ⁻¹)	-	880±20	-	2,2	1,0	1,2	1,2	421	178	2,4

na= certificação não disponível para este elemento; PM: Ar-N₂ ICP; AR: Ar-ICP

5.5 Efeito do N₂ na técnica ETV-ICP OES

5.5.1 Otimização da vazão do modificador químico

O modificador químico usado para reações de halogenação foi o trifluormetano (freon-R23, CHF₃), cuja vazão foi otimizada para reagir quantitativamente com a amostra sem formação excessiva de resíduo de carbono sobre a superfície das barquetas.¹³²⁻¹³⁵ A Figura 27 apresenta o efeito da vazão do freon-R23 sobre a área do pico para diversos elementos com distintas características de vaporização. Conforme esperado, sem o modificador químico a eficiência de transporte é menor, pois menores são as áreas dos picos. Entretanto, para vazões acima de 4 mL min⁻¹ um valor constante de área do pico é observado para vários elementos com características termoquímicas diferentes no ETV: Ag, Cu, Ni e Pb possuem tendência a vaporizar na forma metálica; já Cd, Cr e Mn, como regra, formam óxidos que se decompõem na temperatura de vaporização no ETV, enquanto que Ti e V são clássicos formadores de carbetos.^{132,135,136} Entretanto, um único mecanismo parece ser responsável pela vaporização de todos os analitos no solo,¹³⁷⁻¹³⁹ sem a necessidade de calibração com ajuste de matriz, mas com CRMs sólidos para obter resultados com exatidão aceitável (95-105%).^{140,141} De maneira a maximizar a sensibilidade e minimizar a deposição de carbono residual (camadas sobre as barquetas, tudo de grafite ou linha de transferência) a vazão do modificador foi fixada em 8 mL min⁻¹. De um modo geral, para vazões de freon mais altas, a sensibilidade diminuiu (áreas de picos menores), possivelmente porque o CHF₃ introduzido no ICP passou a alterar as propriedades do mesmo no canal central (por causa da energia necessária para decomposição do gás, excesso de carbono e flúor). Após otimizar a vazão de freon-R23, 0,4 L min⁻¹ e 0,02 L min⁻¹ de N₂ foram adicionados ao gás do plasma e canal central do ICP, respectivamente. Estas vazões foram selecionadas a partir de estudos previamente realizados. A vazão de 0,020 L min⁻¹ de N₂, como *sheathing* gás teve a finalidade de aumentar as transferências energéticas do canal central do ICP. Na etapa seguinte as vazões dos gases carreador e gás *by-pass* foram otimizadas.

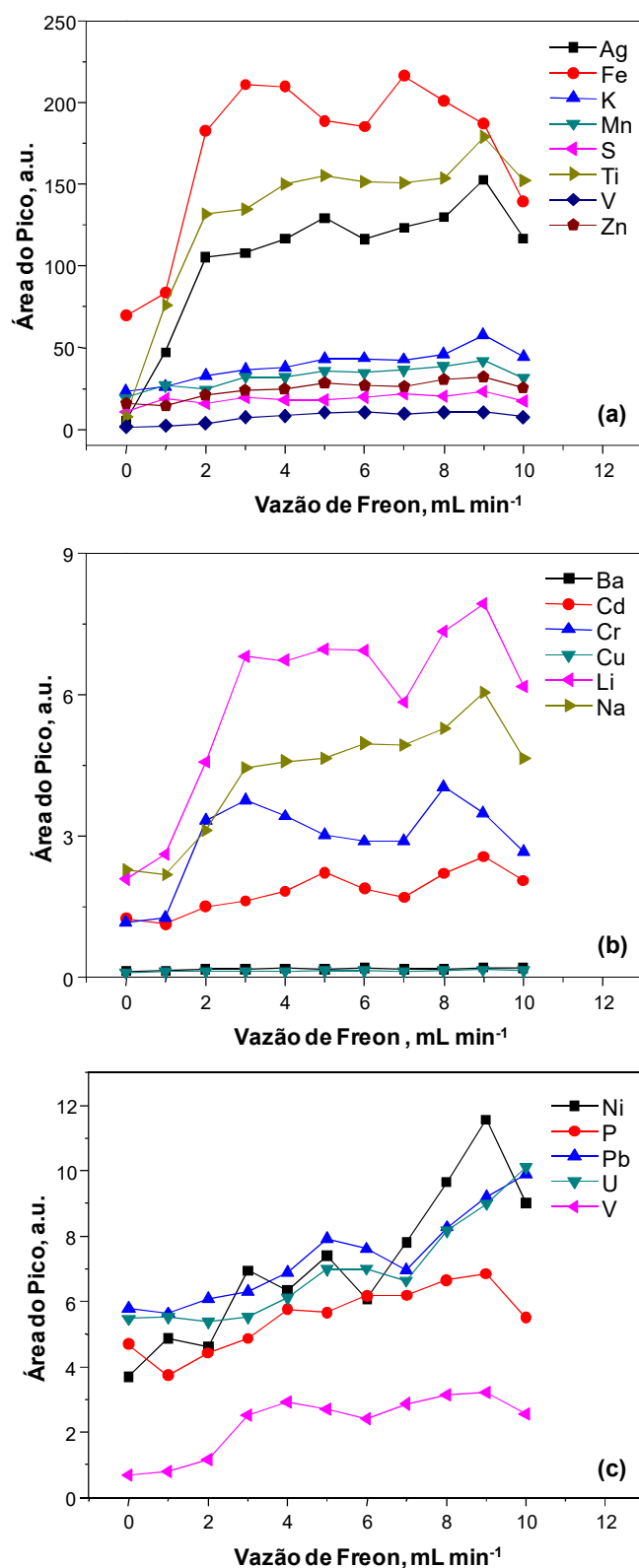


Figura 27. Efeito do freon (R-23, CHF₃) na área dos picos (sinais transientes dos elementos) para $3,17 \pm 0,11$ mg de solo contaminado (CRM SS-2). As vazões dos gases carreador e *bypass* foram 0,2 e 0,3 L min⁻¹, respectivamente. Os sinais foram normalizados com Ar(I) 763,511 nm. As linhas espectrais são informadas no ANEXO H.

5.5.2 Otimização do gás carreador e *by-pass*

Com a introdução de N_2 no gás do plasma ($0,40 \text{ L min}^{-1}$) e como gás *sheathing* (20 mL min^{-1}), com base em estudos anteriores, é necessária a re-otimização das vazões do gás carreador e *by-pass* para coletar a radiação proveniente da NAZ no plasma, uma vez que essas variáveis são interdependentes. A vazão do gás carreador foi otimizada inicialmente, variando-se sua vazão de $0,10$ a $0,45 \text{ L min}^{-1}$, como apresentado na Figura 28. Uma vez que este gás passa dentro do tubo de grafite, altas vazões do mesmo podem diminuir a temperatura no interior do tubo de grafite. Ainda, uma baixa vazão do gás carreador se faz necessária para evitar a condensação do vapor do analito e, por isso, a vazão do mesmo foi fixada em $0,15 \text{ L min}^{-1}$. Além disso, observa-se na Figura 28 que a área do pico pouco aumenta, ou até diminui, com o aumento da vazão do gás carreador.

O gás *by-pass* é introduzido após o tubo de grafite (ANEXO A) para aumentar a eficiência de transporte pelo rápido processo de condensação e formação de núcleos particulados estáveis. A Figura 29 mostra o efeito do gás *by-pass* na área do sinal transiente para vários elementos. É esperado que com adição de N_2 ao ICP o volume do plasma diminua, demandando maior vazão de gás carreador e *by-pass* para otimizar a zona de máxima emissão, se comparado com Ar-ICP. Além disso, uma vazão do gás *by-pass* adequada (mínimo de $0,2 \text{ L min}^{-1}$ na Figura 29) também aumenta a eficiência de transporte, evitando condensação do vapor do analito e produtos de halogenação gerados. É possível observar na Figura 29 que uma vazão mínima de $0,2 \text{ L min}^{-1}$ é necessária para máxima sensibilidade, sendo que para uma condição de compromisso, entre linhas atômicas e iônicas, a vazão foi fixada em $0,5 \text{ L min}^{-1}$. Além disso, vazões maiores do gás *by-pass* reduzem a sensibilidade e provocam a instabilidade do sistema, extinguindo o ICP eventualmente. Desse modo, a soma das vazões do gás carreador e do gás *by-pass* foi $0,65 \text{ L min}^{-1}$, próxima indicada como condição ótima, isto é, $0,70 \text{ L min}^{-1}$.

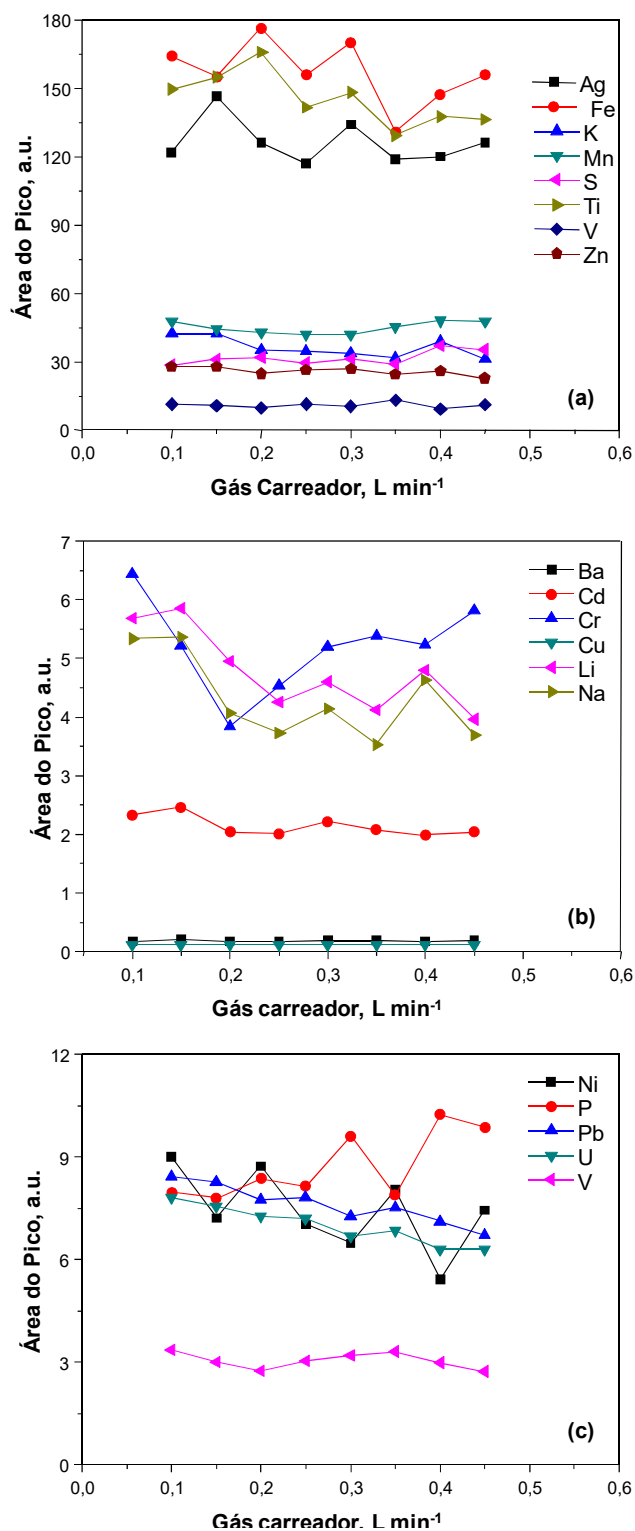


Figura 28. Efeito da vazão do gás carreador na área dos picos (sinais transientes dos elementos) para $3,23 \pm 0.10$ mg de solo contaminado (CRM SS-2). Condições: 8 mL min^{-1} de freon como gás de reação e $0,3 \text{ L min}^{-1}$ de Ar como gás *by pass*. Os sinais foram normalizados com Ar(I) 763,511 nm. As linhas espectrais dos analitos são informadas no ANEXO H.

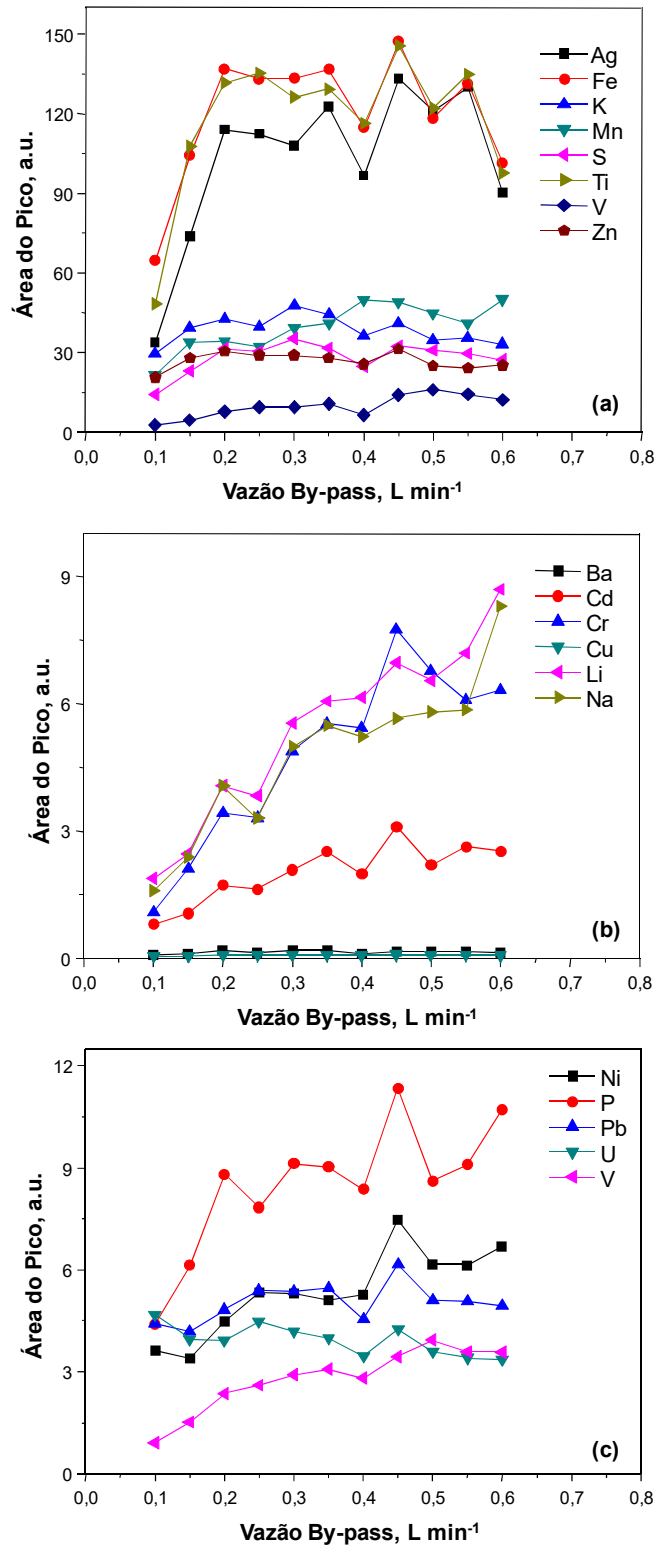


Figura 29. Efeito da vazão do gás *by-pass* na área dos picos (sinais transientes dos elementos) para $3,37 \pm 0,09$ mg de solo contaminado (CRM SS-2). Condições: 8 mL min^{-1} de freon como modificador e $0,15 \text{ L min}^{-1}$ de Ar como gás carreador. Os sinais dos analitos foram normalizados com Ar(I) 763,511 nm. As linhas espectrais são informadas no ANEXO H.

5.5.3 Perfil dos sinais de emissão em ETV-ICP OES

Alíquotas de 3 mg de amostra de solo foram testadas em quatro plasmas distintos para avaliar o efeito do N₂ na melhoria das propriedades do plasma e decomposição das partículas no mesmo. Os quatro plasmas foram, então, comparados: (1) Ar-ICP; (2) Ar-N₂ ICP gerado com adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ como gás *sheathing*; (3) Ar-N₂ ICP gerado com adição de 0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma e (4) Ar-N₂ ICP gerado com adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ como *sheathing* gás e 0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma. A Figura 30 mostra os sinais transientes para alguns elementos (As, P, Cu, Sr, Pb e Cr), que possuem diferentes características termoquímicas no tubo de grafite. Pequenas variações no tempo de vaporização se devem a comparação de replicatas diferentes (foram realizadas 5 para cada composição de plasma a fim de obter sinais transientes consistentes, mas o sinal apresentado corresponde a uma única replicata em cada caso). Além disso, os acionamentos do ETV e ICP OES eram feitos separadamente, o que gerou algumas diferenças no tempo exato de vaporização. Claramente, para As, Cu, Sr, Pb e Cr, os plasmas Ar-N₂ proporcionam um aumento da área do pico quando comparados com o Ar-ICP. A exceção é o P, que envolve uma linha atômica e está presente em grande quantidade na amostra de solo causando saturação do detector. A vazão do gás *sheathing* somente é responsável por picos mais estreitos, o que sugere uma vaporização mais rápida das partículas, mas pouco efeito de decomposição da amostra no plasma seco, isto é, a melhora da robustez não é tão significativa, haja vista a alta carga de matriz no ICP.

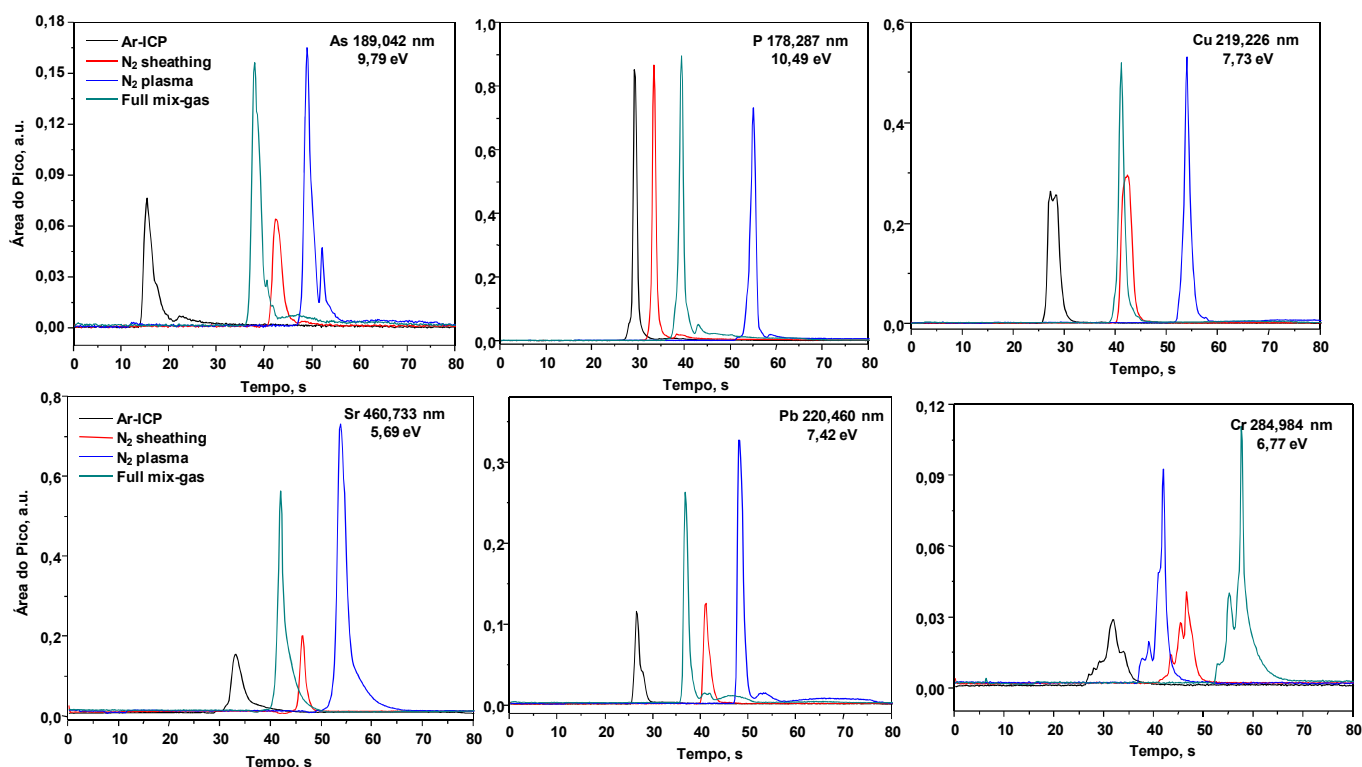


Figura 30. Perfis dos sinais transientes de As, P, Cu, Sr, Pb e Cr na análise direta de $3,0 \pm 0,1$ mg de solo SS-2 por ETV-ICP OES, para diferentes plasmas. N_2 sheathing: $20 \text{ mL min}^{-1} N_2$; N_2 plasma: $0,40 \text{ L min}^{-1}$ de N_2 adicionado ao gás do plasma; *full mix-gas*: $20 \text{ mL min}^{-1} N_2$ como *sheathing* gás + $0,4 \text{ L min}^{-1}$ de N_2 adicionado ao gás do plasma. A intensidade do analito foi normalizada com a do Ar(I) 763,511 nm e corresponde à área do pico informada no eixo y.

5.5.4 Eficiência da padronização interna com argônio em ETV-ICP OES

Como a calibração em ETV-ICP OES é usualmente feita pelo aumento da massa de amostra introduzida na barqueta de grafite, a compensação do efeito gerado no plasma pela carga de matriz deve ser considerada, para que relações estritamente lineares sejam, então, obtidas entre a área do sinal transiente do analito e a massa absoluta deste introduzida no ICP. Para tanto, a intensidade de uma linha de emissão do argônio em ICP OES, ou de dímeros de argônio em ICP-MS, podem servir de base para esse procedimento de normalização.¹³⁷⁻¹⁴⁰ Embora muitos autores tenham se baseado na intensidade de linhas de emissão para compensar efeitos de matriz ou imprecisão das medidas, pouca informação sobre a eficiência deste processo está disponível, assim como indicações de linhas de emissão ou situações em que este procedimento é válido/necessário. Chan e Hieftje¹⁴⁰ sugeriram o monitoramento dos

sinais de linhas de argônio como um critério bastante fiel para indicar a presença de efeitos de matriz no plasma, principalmente em situações de plasma seco, como no caso da utilização da ETV para introdução da amostra no ICP, com alta carga de matriz (5 mg). Ainda, esses pesquisadores observaram que a eficiência de padronização com Ar variava com o nível energético da linha de emissão deste, sendo que as linhas com energia mais alta eram mais sensíveis do que aquelas com energia mais baixa. Para encontrar linhas de emissão alternativas, no presente trabalho 5 mg de solo foram analisadas e cerca de 40 linhas de emissão do Ar monitoradas, cobrindo um ampla faixa de comprimento de onda, com intensidades de emissão razoáveis, para encontrar as mais adequadas para padronização interna com Ar. A Figura 31 mostra os sinais para as linhas selecionadas na investigação. Somente três linhas de emissão foram consideradas adequadas, aquelas cujo estado energético inicial é 11,54 eV, o mesmo de espécies Ar^m . As espécies Ar^m são abundantes no ICP, o que justifica a alta intensidade de emissão absoluta e a sensibilidade destas linhas para indicar efeitos de matriz. Na Figura 31 é possível observar que quanto maior é a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado, maior é a supressão da intensidade da linhas, o que indica que quanto maior o nível energético do estado excitado mais sensível a linha é para revelar estes efeitos de matriz. Isso está de acordo com o que foi observado por Hieftje,¹⁴⁰ confirmado, portanto, neste trabalho. À medida que os níveis energéticos se afastam de 11,54 eV, maior é o ruído e menos adequada para padronização interna a linha se torna. Para as condições de plasma seco, a introdução de alta carga de matriz no mesmo induz uma queda da temperatura no seu canal central, gerando, por consequência, uma sobrepopulação de espécies no estado fundamental, como já demonstrado por Broekaert.¹⁴¹ Isto explicaria a supressão das intensidades das linhas de Ar (763,511, 415,859 e 420,067 nm) no ICP sob condições não robustas. Mermet^{142,143} também demonstrou que espécies reativas de argônio com energia próxima a 11,54 eV estão presentes, principalmente em condições não robustas, sendo responsáveis por aumentar os sinais de linhas específicas de Ba II. A partir dessas observações, não somente linhas alternativas são propostas para padronização interna quando o ETV é associado a diferentes espectrômetros (que possuem detectores para uma ampla faixa de comprimento de onda), mas também se demonstra o papel fundamental das espécies Ar^m nos efeitos de matriz no ICP.

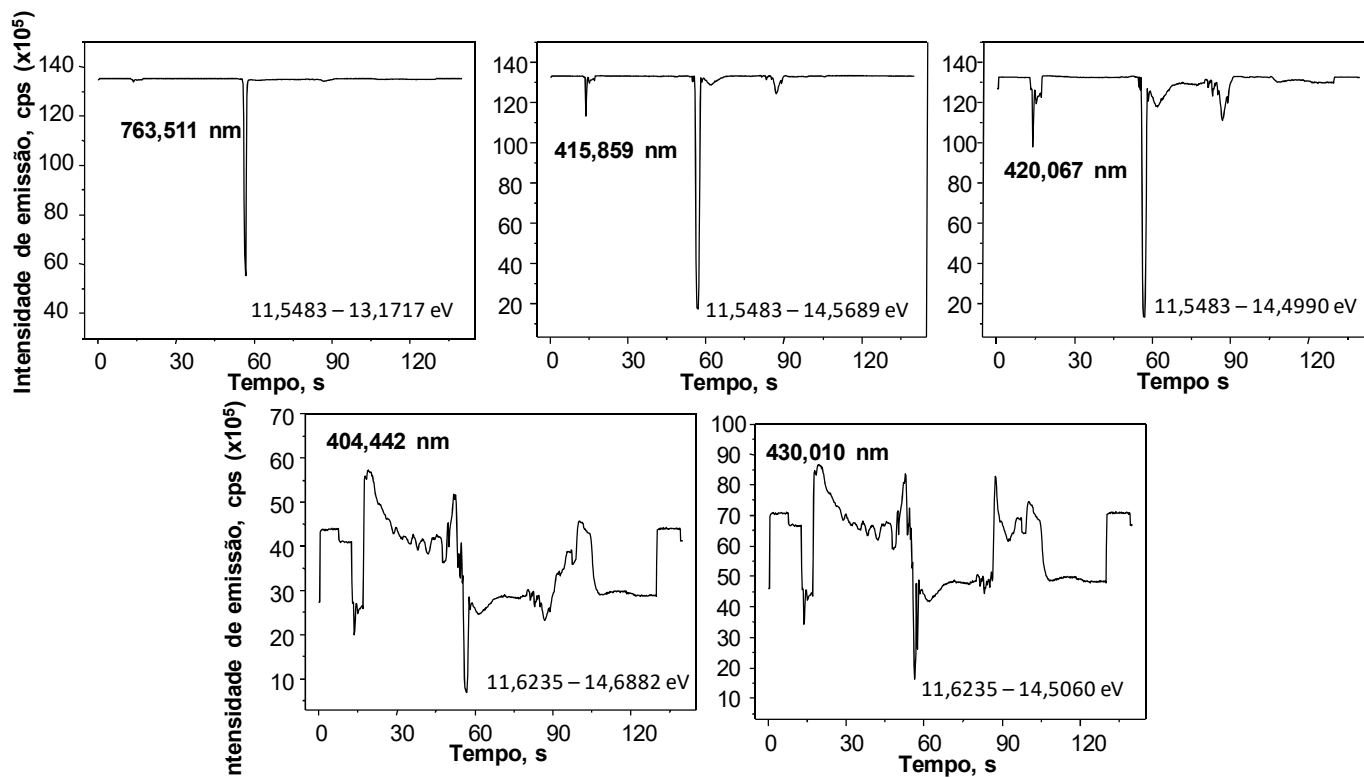


Figura 31. Sinais das linhas de Ar selecionadas para padronização interna e respectivos níveis de energia dos estados fundamental e excitados.

5.5.5 Sensibilidade, limites de detecção e exatidão

Os LDs foram calculados para dois dos quatro plasmas avaliados (Ar-ICP e *full mix-gas* plasma), envolvendo a aquisição dos sinais dos analitos em ambos os plasmas, para barquetas vazias submetidas ao mesmo tratamento dado à amostra no ETV. A sensibilidade corresponde ao coeficiente angular das curvas de calibração obtidas em cada um dos plasmas, a partir de alíquotas de até 6 mg de solo. Os parâmetros avaliados são comparados na Tabela XVII, onde observam-se razões que variam de 1 a 32, com uma média de 3 para o aumento da sensibilidade, o que se traduz em uma melhora dos LDs em torno de 10 vezes para a maioria dos elementos investigados (com exceção de algumas espécies, que sofrem aumentos significativos devido a reações de transferência de carga com espécies de N_2). De um modo geral, a melhoria se dá para linhas iônicas. O RSD é, em geral, menor que 5% para Ar- N_2 ICP, com exceção de elementos presentes ao nível de % (m/m) nas amostras, como Fe, Al, Zn ou Ba, cujos sinais são muito altos, prejudicando a linearidade e precisão. Essa melhoria da robustez em condições de plasma seco causada pelo N_2 é mais pronunciada do que aquela observada para plasma parcialmente seco ou úmido, quando soluções são introduzidas no plasma *via* nebulização, como discutido anteriormente. Para avaliar a exatidão e a utilidade analítica do Ar- N_2 ICP, três materiais de referência de solo foram analisados, sendo a

calibração realizada com outro CRM (o solo SS-2). Valores aceitáveis foram obtidos na análise dos solos (vide Tabela XVIII), uma vez que para a grande maioria dos elementos as concentrações determinadas concordam estatisticamente ao nível de confiança de 95% com os valores certificados.

Tabela XVII. Sensibilidade e LD para 3 mg de solo analisados diretamente por ETV-ICP OES, mediante Ar-ICP e Ar-N₂ ICP. O Ar-N₂ ICP foi gerado com adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ como *sheathing* gás e 0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma.

Analito	Sensibilidade, cps µg ⁻¹ L			LD, µg g ⁻¹			
	Ar-N ₂ ICP (A)	Ar-ICP (B)	A/B	Ar-N ₂ ICP (C)	Ar-ICP (D)	D/C	
Ag II	224,641	240±20	110±10	2,20	0,06	0,07	1,16
Ag I	328,068	157±18	167±15	0,94	0,73	0,71	0,97
Al I	176,641	16,30±1,0	1,14±0,20	14,3	51	1503	29,4
Al I	308,215	11,10±2,0	1,98±0,15	5,60	67	2910	43,4
As I	189,042	121±5	44,7±3,0	2,72	0,44	6,52	14,8
As I	193,759	76,30±3	35,5±1,0	2,15	0,73	2,63	3,6
As I	197,262	51±5	17±1,0	3,00	0,32	6,67	20,8
As I	228,812	106±6	38±2,0	2,80	0,27	6,27	23,2
Ba I	155,438	0,070±0,01	0,080±0,01	0,875	57,87	65,9	1,1
Ba II	233,527	5280±230	163±15	32,40	0,34	91,9	270
Ba II	455,404	890±90	161±17	5,58	8,25	148,6	18,0
Cd II	214,438	13,80±1,0	0,90±0,10	15,33	1,22	19,84	16,2
Cd II	226,502	11,45±1,5	0,90±0,10	12,72	1,78	23,3	13,1
Ce II	418,660	1590±130	362±35	4,40	0,24	5,82	24,2
Co II	228,616	630±50	93±12	6,76	0,04	1,40	35,0
Cr II	205,618	60±2	14,2±1,0	4,30	1,40	6,76	4,8
Cr II	267,716	304±12	55,0±5,0	5,40	0,19	1,29	6,8
Cr II	283,563	430±10	55,5±5,0	7,75	0,05	0,68	13,6
Cr II	284,325	470±23	44,5±2,0	10,64	0,08	0,92	11,5
Cu II	165,532	0,51±0,08	0,88±0,30	0,58	84,4	36,51	0,43
Cu II	219,226	40±3	16±1	2,46	0,39	11,7	30
Cu I	324,754	2400±40	587±15	4,10	0,03	0,85	28,3
Cu I	327,396	2350±50	547±20	4,30	0,04	0,58	14,5
Fe II	238,204	10,5±1,0	3,9±0,30	2,70	222	11649	52,4
Fe II	241,331	8,0±1,0	3,4±0,20	2,31	31	1786	57,6
Fe II	244,451	0,95±0,08	0,23±0,05	4,12	40	4230	105
Fe II	262,829	9,0±0,8	3,5±0,2	2,56	17	1176	69,1
Hg I	184,950	2250±120	2200±100	1,0	0,07	0,088	1,25
Hg II	194,227	2370±200	1693±250	1,4	0,013	0,014	1,0
K I	766,491	24,4±1,0	5,8±0,2	4,20	11,95	191,83	16,0

Continuação da Tabela XVII

Mg II	279,079	22±0,5	2,0±0,1	11,0	10,90	30,26	2,77
Mg II	280,270	23,1±0,9	6,6±0,2	3,52	331	485	1,46
Mg I	285,213	25,6±1,0	6,4±0,2	4,00	99	134	1,35
Mn II	257,611	300±43	82±15	3,63	0,45	1,9	4,22
Mn II	259,373	360±23	88±3	4,08	0,32	3,23	10,0
Mn II	294,921	335±10	80±4	4,20	0,11	0,45	4,10
Mo II	202,095	1420±15	373±8	3,80	0,007	0,049	7,0
Mo II	281,615	575±30	186±14	3,10	0,034	0,34	10,0
Ni II	174,828	43±5	6,6±1,0	6,52	2,43	14,82	6,10
Ni II	231,604	55±5	25±2	2,22	0,39	2,90	7,43
Ni I	341,476	1155±130	140±20	8,25	0,28	4,03	14,40
P I	177,495	9,1±1,5	9,0±1,0	1,02	18	121	6,72
P I	178,287	1,8±0,3	1,7±0,2	1,10	90	513	5,70
Pb II	168,215	4,60±0,4	1,7±0,1	2,71	5,60	15	2,67
Pb II	172,680	8,9±0,7	1,7±0,2	5,27	6,0	32	5,3
Pb II	220,353	520±40	13±3	40,2	0,03	1,60	53,3
Pb I	261,418	52±2	7,0±0,5	7,50	0,36	1,07	2,97
Pb I	283,305	3,35±0,5	3,2±0,3	1,05	6,85	7,65	1,11
Pb I	405,778	52±7	33±10	1,60	8,0	13,84	1,73
S I	180,731	19±3	10,0±1,0	1,90	8,52	4,32	0,50
S I	182,034	8,6±1	6,0±0,5	1,44	7,70	1,70	0,22
Sb I	206,833	4660±400	169±5	27,60	0,007	0,23	32,85
Sb I	217,581	1020±100	105±5	9,53	0,02	0,15	7,5
Se I	196,090	1640±180	468±13	3,50	0,01	0,08	8,0
Sr II	407,771	1060±50	276±10	3,84	5,75	12	2,08
Sr II	421,552	1390±20	283±16	4,90	2,62	5,5	2,10
Sr I	460,733	225±37	186±44	1,20	0,94	2,5	2,66
Tl I	276,787	646±20	431±10	1,50	0,02	0,04	2,0
U II	385,958	3175±90	588±16	5,40	1,80	4,43	2,46
V II	292,464	24±3	28±2	0,87	1,70	8,0	4,70
V II	331,071	65±4	78±6	0,83	0,70	17	24,28
Zn II	202,613	125±7	27±4	4,60	0,98	42	43,0
Zn II	206,200	55±8	11±2	5,0	6,02	94	15,6
Zn I	213,856	58±6	25±3	2,30	1,52	36	23,6
Zn II	330,601	518±20	27±2	19,20	0,18	46	255,5

Tabela XVIII. Análise de solos certificados por ETV-ICP OES, mediante Ar-N₂ ICP e calibração com padrão sólido de solo. Os resultados apresentados são a média e o desvio padrão de três medidas independentes, sendo as concentrações expressas em µg g⁻¹, salvo quando outra unidade é informada. Os valores em negrito indicam que os resultados encontrados concordam estatisticamente com os certificados, segundo o teste t de *Student* (nível de confiança 95%, t_{crit}=2,776).

Analito	Montana Soil (NIST 2710)			Montana Soil (NIST 2711)			SS-1		
	Certificado	Medido	t _{exp}	Certificado	Medido	t _{exp}	Certificado	Medido	t _{exp}
Ag 338,289	35,3±1,5	32,4±0,9	7,20	4,63±0,39	4,68±1,32	0,08	0,88±0,03	1,17±0,66	0,43
Al (%) 176,641	6,44±0,08	5,99±2,48	0,40	6,53±0,09	6,08±0,81	0,55	1,2163±0,0410	1,1340±0,1200	1,37
As 189,042	626±38	520±20	11,85	105±8	106±14	0,15	20,7±1,0	20,6±2,0	0,11
Ba 155,438	707±51	808±60	3,76	726±38	895±50	7,55	464±16	448±35	1,02
Cd 214,438	-	-	-	-	-	-	3,20±0,25	2,26±1,70	1,23
Ce 418,660	(107)	121±8	2,23	(69)	44±7	7,98	(40,1)	40±5	0,04
Co 228,616	(10)	12±1	4,47	(10)	12±2	2,23	12,9±0,40	11±1,25	3,39
Cr 205,618	(39)	37±1	4,47	(47)	46±10	0,22	103±5,50	156±5	23,7
Cu 165,532	2950±130	2116±214	8,71	114±2	121±14	1,11	403±10	315±40	4,91
Fe (%) 238,204	3,38±0,10	3,02±0,10	8,04	2,89±0,06	2,80±0,05	4,02	7,20±0,2272	7,04±1,06	0,33
Hg 184,950	32,6±1,8	34±4	0,70	6,25±0,19	7,5±0,7	3,57	0,41±0,02	0,30±0,15	1,63
K (%) 766,491	2,11±0,11	2,02±0,90	0,22	2,45±0,08	1,71±0,10	16,54	0,2232±0,015	0,3350±0,075	3,33
Mg (%) 279,079	0,853±0,042	0,888±0,080	0,97	1,05±0,03	1,10±0,13	0,86	0,9690±0,023	0,9910±0,0540	0,91
Mn 257,611	1,01±0,04%	1,0±0,08%	0,25	638±28	710±105	1,53	737±19	745±64	0,27
Mo 202,095	(19)	17±2	2,23	(1,6)	1,6±0,2	0	6,8±0,35	5,30±0,70	4,79
Ni 174,828	14,3±1,0	14,36±0,57	0,23	20,6±1,1	27±2	7,15	59,2±1,3	54±7	1,66
P (%) 177,495	0,106±0,015	0,0855±0,004	11,45	0,086±0,007	0,089±0,001	6,70	0,1552±0,0034	0,1740±0,01	4,20
Pb 220,353	5532±80	4950±230	5,06	1162±31	1100±130	0,95	764±15	765±17	0,13
S (%) 180,731	0,240±0,006	0,2070±0,010	7,37	0,042±0,001	0,067±0,001	55,90	0,1916±0,014	0,2060±0,007	4,59
Sb 206,833	38,4±3,0	35,6±1,2	4,66	19,4±1,8	18,0±1,0	2,8	5,5±1,1	5,94±1,5	0,65
Se 196,090	-	-	-	1,52±0,14	1,40±0,12	2,0	0,78±0,14	0,85±0,10	1,56
Sr 460,733	(330)	410±55	3,25	245,3±0,70	244±13	0,22	114±1,5	133±18	2,36
Tl 276,787	(1,3)	0,92±0,15	5,66	2,47±0,15	2,05±0,23	3,65	(0,19)	0,22±0,04	1,67
U 385,958	-	-	-	(2,6)	2,0±0,4	3,35	(0,79)	0,71±0,30	0,59
V 292,464	76,6±2,3	75±4	0,80	81,6±2,9	78±2	2,54	27,2±1,3	30±3	2,08
Zn 202,613	6952±91	4500±150	36,55	350,4±4,8	360±30	0,71	1114±36	1240±75	3,75

5.6 Efeito dos dispositivos utilizados para introdução do N₂ como *sheathing* gás e difusão do N₂ no ICP

5.6.1 Otimização das condições instrumentais (vazão do gás do plasma, gás auxiliar e nebulizador) para Ar-N₂ ICP

Com a introdução de 0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma e 20 mL min⁻¹ de N₂ como *sheathing* gás, primeiro variou-se a vazão do gás do plasma a fim de se verificar o efeito do N₂ no ICP. A Tabela XIX apresenta os resultados obtidos para algumas linhas atômicas e iônicas, onde pode ser visto que à medida que a vazão do gás do plasma aumenta, a intensidade diminui. Isto ocorre devido a menor quantidade de N₂ no plasma, o que diminui a densidade de potência, diminuindo a sensibilidade. Isso é observado pela razão entre as vazões 11 e 15 L min⁻¹. Em geral, parece não haver um comportamento padrão para linhas iônicas e, além disso, a diminuição da intensidade parece estar relacionada com a energia da linha espectral, pois maiores ganhos devido ao N₂ são observados para aquelas linhas com energia maior (difícil ionização). Outro ponto a considerar, é o sinal de fundo ocasionado pelo N₂, que pode gerar certas inconsistências, como observado para K(I)-766 nm. A robustez (Mg(II)/Mg(I)) confirma o aumento da densidade de potência e maior temperatura ocasionadas pelo N₂. Entretanto, o plasma pode se extinguir quando a vazão do gás do plasma for 11 L min⁻¹, além da possibilidade de ocorrer fusão da tocha. Assim, a vazão de 12 L min⁻¹ foi selecionada para o gás do plasma.

O gás auxiliar possui pouca influência na robustez do plasma (vide o ANEXO K), mas o aumento da vazão deste gás pode diminuir a sensibilidade e desestabilizar o plasma. Quando a vazão do gás auxiliar foi 0,6 L min⁻¹, o plasma operou de forma instável e para evitar a sua extinção, a vazão de 1,0 L min⁻¹ foi escolhida. Com respeito à vazão do gás nebulizador, fixou-se a mesma em 0,7 L min⁻¹ como condição de compromisso, para as linhas atômicas e iônicas citadas no (ANEXO L). É importante comentar que o nebulizador utilizado é do tipo caminho paralelo (*parallel path*), onde o líquido escorre sobre o orifício por onde o gás nebulizador sai e há a formação das gotículas constituintes do aerosol pela quebra da tensão superficial do líquido na ponta do nebulizador. Isso facilita a aspiração de soluções com alta concentração de sólidos dissolvidos e particulados sem que ocorra entupimento do nebulizador. Portanto, a vazão do gás nebulizador deve ser avaliada adequadamente para formação apropriada do aerosol.

5.6.2 Avaliação dos dispositivos

A introdução do N_2 entre a câmara de nebulização e a tocha do ICP pode ser feita com dispositivos especiais (*sheathing devices*) sendo, desse modo, o gás introduzido no canal central do ICP, o que modifica as transferências energéticas no seu canal central. Estes dispositivos permitem que parte do gás adicional não seja misturado, diferentemente do uso de um T ou Y. Tais dispositivos podem ser configurados em diversos tamanhos e formas, como apresentado no ANEXO J. A robustez do plasma foi o critério usado para comparar cinco dispositivos testados, com e sem adição de N_2 . Além disso, para avaliar possível difusão do N_2 no plasma, a robustez foi monitorada a diferentes distâncias da bobina de indução (10 a 20 mm), distâncias estas permitidas pelo espectrômetro. A robustez não depende majoritariamente da quantidade de analito introduzida no ICP e assim ela não varia com a eficiência de transporte, mas somente com variações das condições do plasma. A Tabela XX mostra a variação da robustez para os diferentes dispositivos testados. O dispositivo 1 propicia a maior robustez, justamente por alargar o canal central do ICP e isso acarreta também numa maior diferença energética nesta região do plasma, quando comparada a regiões situadas a 10 e 20 mm acima da bobina de indução (ALC). Comparando-se os dispositivos 1 e 2, observa-se que a extensão concêntrica, no interior do dispositivo (vide ANEXO J) melhora a diferença energética, alterando a difusão de N_2 . Isso significa que a extensão concêntrica deixa uma porção de N_2 não misturar-se com o Ar no canal central, fazendo com que o gás molecular atinja a zona de indução e aumente a robustez a 10 mm ALC. Entretanto, essa extensão também direciona o Ar para o canal central, o que aumenta a velocidade deste gás e diminui o tempo de residência do analito no plasma, justificando assim a menor robustez a 20 mm ALC, quando o dispositivo 1 é comparado com o dispositivo 2. Já o dispositivo 3 contém um gargalo antes da sua conexão com a tocha do ICP. Isso força o N_2 a difundir-se mais no canal central do ICP e por isso a robustez é praticamente a mesma para 10 e 20 mm ALC, acarretando em um comportamento um pouco diferente do observado para o dispositivo 1, pois neste o ângulo do gargalo é menor e evita turbulências. Como esperado, comparando-se os dispositivos 4 e 5, o último induz uma menor robustez devido ao menor diâmetro interno do canal interno (2 mm d.i.) em comparação ao dispositivo 4 (3 mm de d.i.). Um estudo mais detalhado envolveu o monitoramento da razão da intensidade de emissão ao longo do eixo do ICP, que foi realizado apenas com o dispositivo 1, pois a maior robustez foi obtida com ele a 10 mm ALC e será discutido na próxima seção.

Tabela XIX. Efeito da vazão do gás principal sobre a intensidade de linhas atômicas e iônicas medidas por ICP OES, mediante Ar-N₂ ICP (adição de 0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma e 20 mL min⁻¹ de N₂ como *sheathing* gás). Uma solução contendo 5 mg L⁻¹ dos elementos foi introduzida no ICP mediante PN.

Analito	Potencial de Excitação	11 L min ⁻¹	12 L min ⁻¹	13 L min ⁻¹	14 L min ⁻¹	15 L min ⁻¹	Razão 11/15
	ou Ionização + Excitação						
Se (I) 196,090	6,32	72020±840	63895±600	54694±654	49192±281	44067±388	1,63
Sb (I) 206,833	5,98	82593±774	75290±343	66826±582	61732±155	57033±415	1,45
As (I) 189,042	6,56	107392±1402	96689±828	83557±862	75330±346	67661±481	1,58
P (I) 177,495	6,99	60082±683	53635±566	46474±274	41968±368	37997±300	1,58
S (I) 180,731	6,85	68424±635	62142±645	54446±600	49949±304	45836±246	1,49
K (I) 766,491	1,62	31687±447	26898±514	22336±289	19356±176	17010±191	1,86
Li (I) 670,780	1,85	774644±4447	760395±13877	734441±4278	726206±682	712675±5339	1,08
Fe (II) 259,941	13,09	627991±2912	579665±9506	524750±5510	488028±5757	452908±2305	1,38
Cr (II) 267,716	12,95	457530±3847	422002±4400	378253±2506	348570±3727	319729±2390	1,43
Ni (II) 231,604	14,03	605557±5098	541942±5971	472408±3029	423623±6128	380765±3619	1,59
V (II) 292,464	11,37	437263±3654	408347±5261	375622±3192	354162±2909	331085±1909	1,32
Pb (II) 220,353	14,79	103315±1615	88757±1166	73775±943	63945±461	56100±551	1,84
Ti (II) 334,941	10,56	2572750±19040	2435270±35911	2288510±17595	2197770±17822	2089450±28363	1,23
Cd (II) 214,438	14,77	3299630±21107	2861550±47027	2387850±33443	2105860±35796	1809180±29083	1,82
Mn (II) 257,611	12,25	3311550±25661	3067830±45775	2791930±28090	2616680±23078	2419490±34153	1,37
Zn (II) 213,856	15,51	1811950±11964	1657820±23414	1493290±10978	1392060±15627	1288210±13077	1,40
Co (II) 228,616	13,70	1190100±10346	1077310±10589	948601±7209	857986±10455	777886±7077	1,53
Cu (I) 324,754	3,82	938382±6605	910752±14912	869050±5046	854409±4982	831763±1595	1,13
Mg (II) 280,270	12,07	8215870±40759	7650060±106224	6908650±51295	6443470±65813	5907020±83121	1,39
Mg (I) 285,213	4,34	808598±5979	768691±9301	721125±4477	695410±4686	666101±1227	1,21
Mg(II) 280/Mg(I) 285	-	10,16±0,05	9,95±0,13	9,58±0,07	9,26±0,09	8,86±0,12	-

Tabela XX. Robustez (Mg-II 280,270 nm/Mg-I 285,213 nm) do plasma para diferentes dispositivos usados para introdução do *sheathing* gás no canal central do Ar-ICP. O Ar-N₂ ICP refere-se ao obtido quando 20 mL min⁻¹ de N₂ são adicionados ao Ar-ICP através dos diferentes dispositivos.

Distância da Bobina De Indução, mm	Dispositivo 1		Dispositivo 2		Dispositivo 3		Dispositivo 4		Dispositivo 5	
	Ar-N ₂ ICP	Ar-ICP	Ar-N ₂ ICP	Ar-ICP	Ar-N ₂ ICP	Ar-ICP	Ar-N ₂ ICP	Ar-ICP	Ar-N ₂ ICP	Ar-ICP
10	8,08	5,12	7,12	3,68	5,33	3,47	7,61	4,20	6,67	3,99
11	7,86	4,64	7,14	3,73	5,33	3,46	7,57	4,14	7,07	3,97
12	6,98	4,46	7,50	3,78	5,74	3,47	7,64	4,07	7,33	3,92
13	7,34	4,27	7,53	3,73	5,96	3,44	7,91	4,00	7,45	3,85
14	6,66	4,07	7,47	3,73	6,11	3,42	8,07	3,87	7,41	3,79
15	6,55	3,71	7,33	3,61	6,26	3,31	7,68	3,82	7,40	3,74
16	6,52	3,36	7,14	3,50	6,31	3,23	7,08	3,69	7,16	3,65
17	6,77	3,32	6,84	3,38	6,20	3,15	6,88	3,55	6,96	3,55
18	6,22	3,59	6,61	3,29	6,06	3,06	6,61	3,46	6,64	3,42
19	5,40	3,19	6,26	3,19	5,93	2,97	6,26	3,33	6,29	3,31
20	4,96	2,91	5,89	3,11	5,64	2,90	6,02	3,26	6,04	3,21
Razão 20 mm/15 mm	0,75	0,78	0,80	0,86	0,90	0,87	0,78	0,85	0,81	0,85
Razão 20 mm/10 mm	0,61	0,56	0,82	0,84	1,05	0,83	0,79	0,77	0,90	0,80
Razão Ar-N ₂ /Ar 10 mm	1,57		1,93		1,53		1,81		1,67	
Razão Ar-N ₂ /Ar 15 mm	1,76		2,03		1,89		2,01		1,97	
Razão Ar-N ₂ /Ar 20 mm	1,70		1,89		1,94		1,84		1,88	

5.6.3 Razão das intensidades de espécies iônicas e atômicas ao longo do canal central do ICP quando o dispositivo 1 foi usado para adicionar 20 mL min⁻¹ de N₂ no canal central do ICP

A Figura 32 apresenta a razão de emissão para Mg, Cd, Cu, Ba e Mn ao longo do canal central do ICP, usando-se o dispositivo 1 (ANEXO J) para introdução de 20 mL min⁻¹ de N₂ no ICP. Fica claro que o uso do dispositivo proporciona uma maior uniformidade da robustez ao longo do canal central no ICP, se comparado com uma conexão em formato de T (vide Figura 13). Isso ocorre principalmente porque mediante o dispositivo 1 o gás é adicionado na periferia do canal central, mais precisamente na zona de indução e, com o efeito toroidal no plasma, acaba migrando uniformemente para o canal central deste. Isso não é observado para dispositivos em forma de T, mediante os quais, um ganho maior na robustez acontece em distâncias próximas da bobina de indução. A análise da razão íon/átomo para Cd indica que mecanismos de excitação diferentes ocorrem no Ar-N₂ e Ar-ICP. A razão íon/átomo para Cu confirma, novamente, uma desativação das espécies Cu(II) pelo efeito do N₂, enquanto que a razão Ba(II)/Mn(II) aponta para uma modificação da população de Ar^m (11,55 eV) como já discutido anteriormente. Esses resultados são concordantes com os obtidos previamente através de um espectrômetro completamente diferente, em outro laboratório, o que valida as conclusões obtidas previamente (vide Figura 21).

Como forma de demonstrar a maior robustez do Ar-N₂ ICP (0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma e 20 mL min⁻¹ como gás *sheathing*) em relação ao Ar-ICP, alíquotas de solo foram decompostas com água-régia e os analitos determinados por PN-ICP OES para avaliar efeitos de matriz e computar os ganhos de exatidão proporcionados pelo N₂. A Tabela XXI resume os valores encontrados, os quais são comparados com os certificados. Segundo o teste t de *Student*, é possível concluir que valores mais exatos são obtidos mediante o Ar-N₂ ICP. Para este, os valores de $t_{\text{experimental}}$ são mais baixos de modo geral. No entanto, para ambos os plasmas a maioria dos valores encontrados não concordam com os certificados, possivelmente porque as soluções de calibração foram preparadas em HNO₃, enquanto que as amostras foram decompostas com água-régia. Isso foi adotado para forçar a ocorrência de efeitos de matriz, seja no sistema de introdução da amostras no plasma ou no próprio ICP. Assim, mostrou-se, que o Ar-N₂ ICP é uma fonte mais robusta que o Ar-ICP e possibilita obter resultados mais exatos para vários elementos.

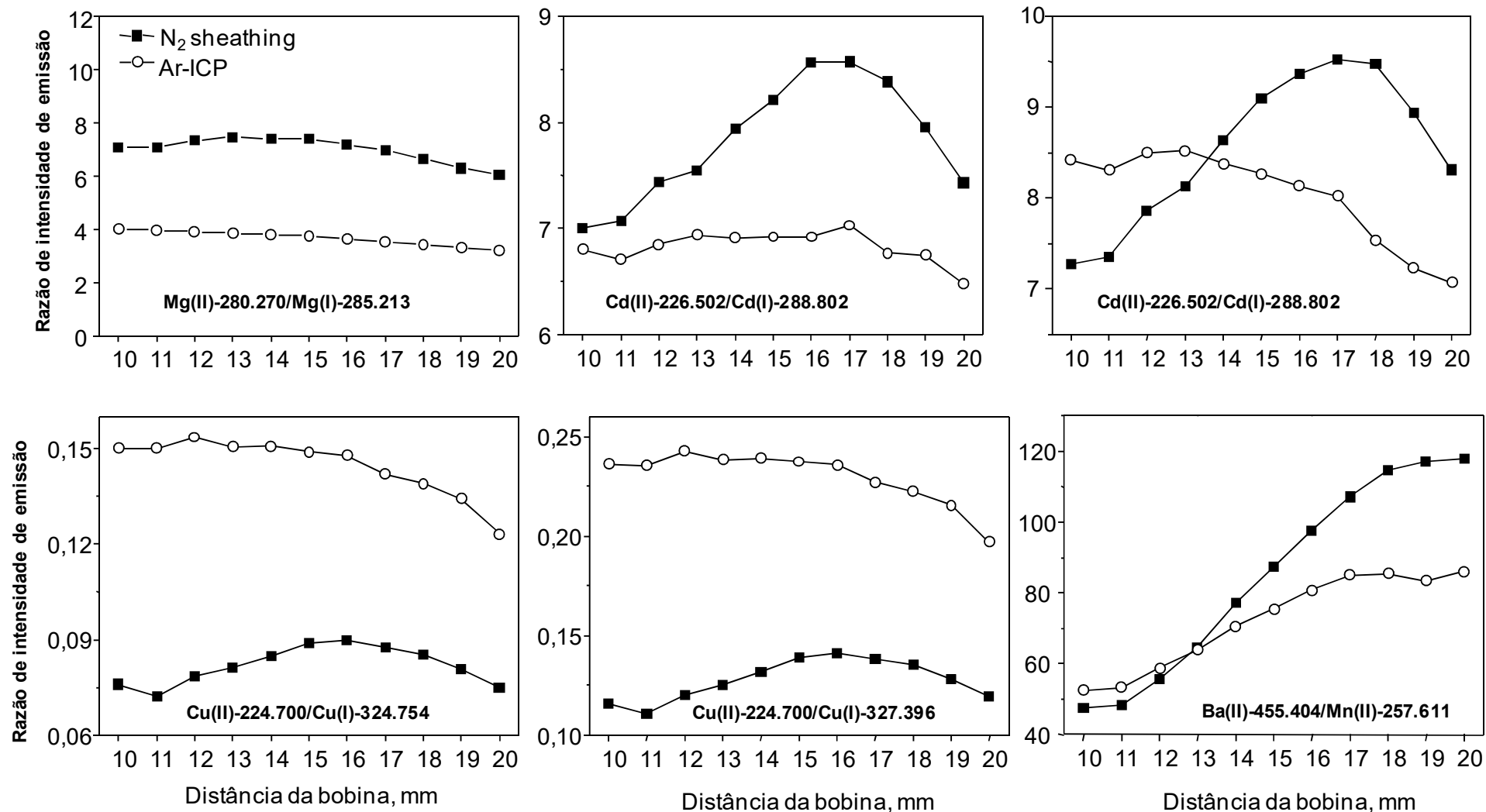


Figura 32. Razão da intensidade de emissão de espécies iônicas e atômicas de Mg, Cd, Cu, Ba e Mn ao longo do canal central do ICP, usando-se o dispositivo 1 (ANEXO J) para introdução de 20 mL min⁻¹ de N₂ no canal central do ICP.

Tabela XXI. Análise de solo certificado por PN-ICP OES. As amostras foram decompostas com água régia e os valores de concentração correspondentes à média e o desvio padrão de 6 determinações (n = 6). As concentrações são em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto quando outra unidade é informada; $t_{\text{crit}} = 2,571$ ao nível de confiança de 95%. Os valores em negrito indicam que os resultados encontrados concordam estatisticamente com os certificados.

Analito, nm	SS-1					SS-2				
	Certificado	Ar ICP	t_{exp}	Ar-N ₂ ICP	t_{exp}	Certificado	Ar ICP	t_{exp}	Ar-N ₂ ICP	t_{exp}
Al (%) 396,152	1,216±0,041	1,787±0,110	12,7	1,674±0,210	5,33	4,4853±0,7062	2,390±0,990	5,18	3,557±0,100	22,7
As 189,042	20,7±1,0	48±7	9,55	26,8±5,2	2,87	78±16	154±6	31,0	124±5	4,50
Cd 214,438	3,20±0,25	6±2	3,43	5,0±1,0	4,40	(2)	4±1	4,89	3±1	2,44
Co 228,616	12,90±0,40	13±2	0,12	15±3	1,71	14±1	14±1	0	25±4	6,73
Cr 267,716	103±5	175±17	10,4	140±5	18,1	58±7	74±3	13,1	53±2	6,12
Cu 327,396	403±10	560±70	5,50	493±50	4,40	198±9	295±9	26,4	260±20	7,59
Fe (%) 259,941	7,20±0,22	9,610±1,080	5,46	8,50±0,80	3,98	2,9070±0,1808	3,942±0,106	23,9	3,64±0,05	35,90
Mg (%) 279,553	0,96±0,02	1,495±0,200	6,44	0,9750±0,020	0,73	1,4225±0,1230	2,078±0,124	12,9	1,030±0,205	4,68
Mn 257,611	737±19	1149±140	7,20	1080±127	6,60	577±32	865±23	30,7	802±17	32,4
Mo 203,909	6,8±0,35	23±3	13,2	5,0±0,7	6,29	(4)	20±3	13,0	2,5±1,0	3,67
Ni 231,604	59,20±1,30	83±8	7,28	63±6	1,55	59±4	82±3	18,8	62±2	3,67
P (%) 177,495	0,1552±0,0034	0,2273±0,027	6,54	0,20±0,02	5,48	0,081±0,007	0,1190±0,002	45,8	0,117±0,020	4,38
Pb 167,153	764±15	711±13	9,98	930±25	16,26	148±18	-	-	-	-
S (%) 182,034	0,191±0,014	0,2444±0,0315	4,10	0,237±0,027	4,18	(2254)	2678±350	2,96	2377±271	1,11
Se 196,090	0,78±0,14	28±3	22,2	3,0±1,5	3,62	(1)	37±1	88,2	6,1±0,6	20,8
Sr 460,733	114±1	182±21	7,93	100±21	1,63	382±31	396±15	2,28	305±12	15,7
V 292,464	27,2±1,3	51±4	14,6	34±4	4,16	59±5	81±3	18,0	62±2	3,67
Zn 213,856	1114±36	1580±180	6,34	1065±150	0,80	509±30	735±30	18,4	710±25	19,7

5.7 Análise direta de filtros de ar atmosférico por Ar-N₂ ETV-ICP OES

5.7.1 Otimização das condições para ETV

Primeiramente, o efeito do modificador químico (freon R-23) foi avaliado para que a liberação completa dos analitos ocorresse somente na etapa de vaporização o que é desejável. A 400 °C e 2200 °C, como temperaturas de pirólise e vaporização, respectivamente, a vazão de freon foi variada conforme indicado na Figura 33, para pequenas amostras do filtro inseridas diretamente nas barquetas. De um modo geral, o aumento da vazão do freon aumenta os sinais dos analitos, porque promove a liberação e o transporte destes para o ICP, independentemente das suas características termoquímicas, já que o As é volátil e o Cr e Mo formam carbetos no tubo de grafite. O freon, desta forma, facilita a análise, transformando esses elementos em compostos fluorados de fácil excitação/ionização no ICP. Considerando isso, a vazão do freon foi fixada em 8 mL min⁻¹ na aviação das temperaturas de pirólise e vaporização para a matriz filtro de ar, que é um material polimérico e requer uma pirólise adequada para remoção da matriz.

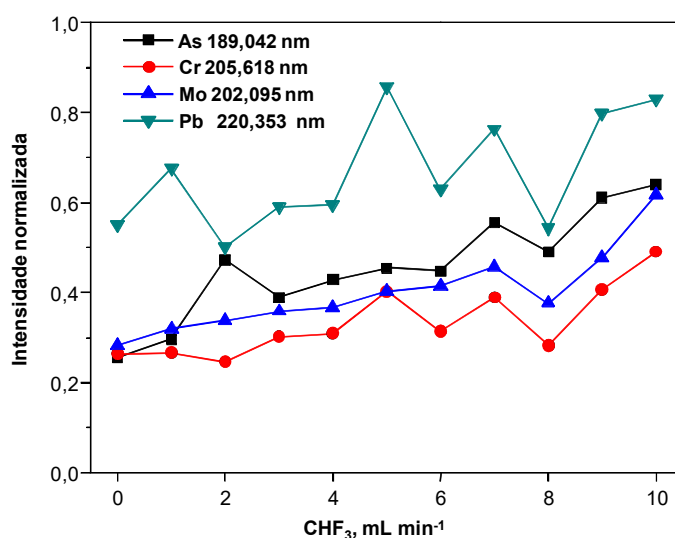


Figura 33. Efeitos da vazão do modificador (CHF₃) sobre a intensidade de emissão do As, Cr, Mo e Pb em filtro de ar atmosférico (11,33±1,30 mg). Os filtros foram analisados por ETV-ICP OES. A intensidade medida foi normalizada com a do Ar(I) 763,511 nm.

A temperatura de pirólise foi avaliada variando-se a mesma de 200 a 900 °C para Cr (elemento refratário, p.e. 2671 °C) e Sb (elemento volátil, p.e. 1587 °C), conforme indicado na Figura 34. Para o Cr, o produto da reação com freon é provavelmente o CrF₂ (p.e. 1300 °C),

sendo que a sua liberação não é detectada até 800 °C. No caso do Sb, o fluoreto gerado (SbF_3 , p.e. 345 °C) é mais volátil e sua liberação ocorre ainda na etapa de pirólise, sendo isso observado com maior intensidade a partir de 600 °C (relacionado com a decomposição do CHF_3 a 650 °C), decrescendo o sinal do Sb na etapa de vaporização. Assim sendo, como condição de compromisso, a temperatura de pirólise fixada em 400 °C, com um tempo de integração maior (80 s) para Sb, a fim de contemplar o Sb vaporizado nas duas etapas.

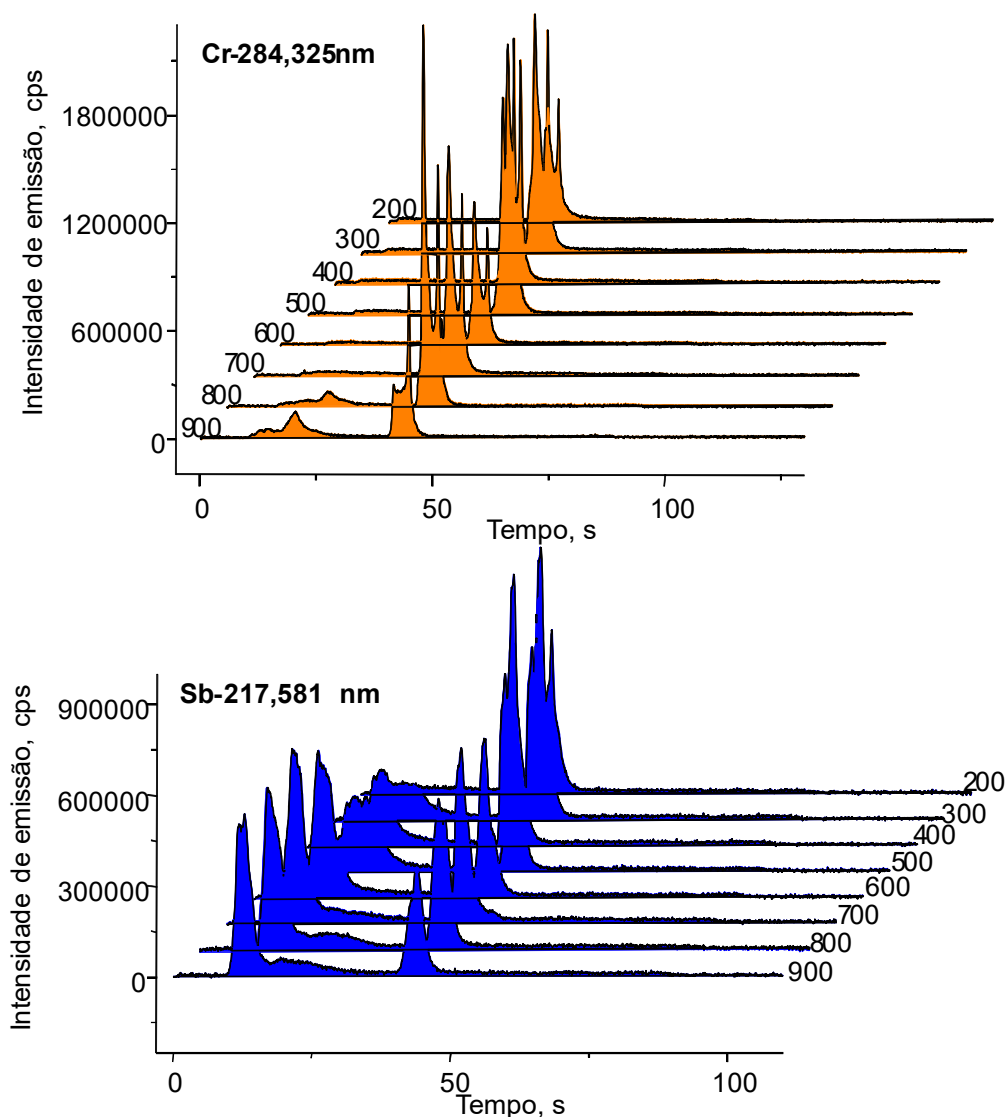


Figura 34. Efeito da temperatura de pirólise sobre a intensidade de emissão de Cr e Sb e perfil dos sinais transientes para subamostras de filtro de ar atmosférico ($10,88 \pm 1,40$ mg) analisadas por ETV-ICP OES. A temperatura de vaporização foi 2200 °C, sendo as demais condições do programa de temperatura e tempo do ETV informadas no ANEXO H.

Na otimização da temperatura de vaporização, observou-se a formação de picos alargados em temperaturas mais baixas, como indicado na Figura 35. Isto porque, a

vaporização do analito é mais demorada, com menor razão sinal/ruído, o que dificulta a quantificação. Em temperatura mais alta, picos mais estreitos foram obtidos, graças à vaporização instantânea do analito o que minimiza também a sua condensação na linha de transporte. Sendo assim, a temperatura de vaporização foi fixada em 2200 °C nas medições subsequentes. Entretanto, a alta carga de matriz no ICP exigiu a padronização interna para a compensação dos seus efeitos, que foi conduzida com Ar(I) 763,511 nm.

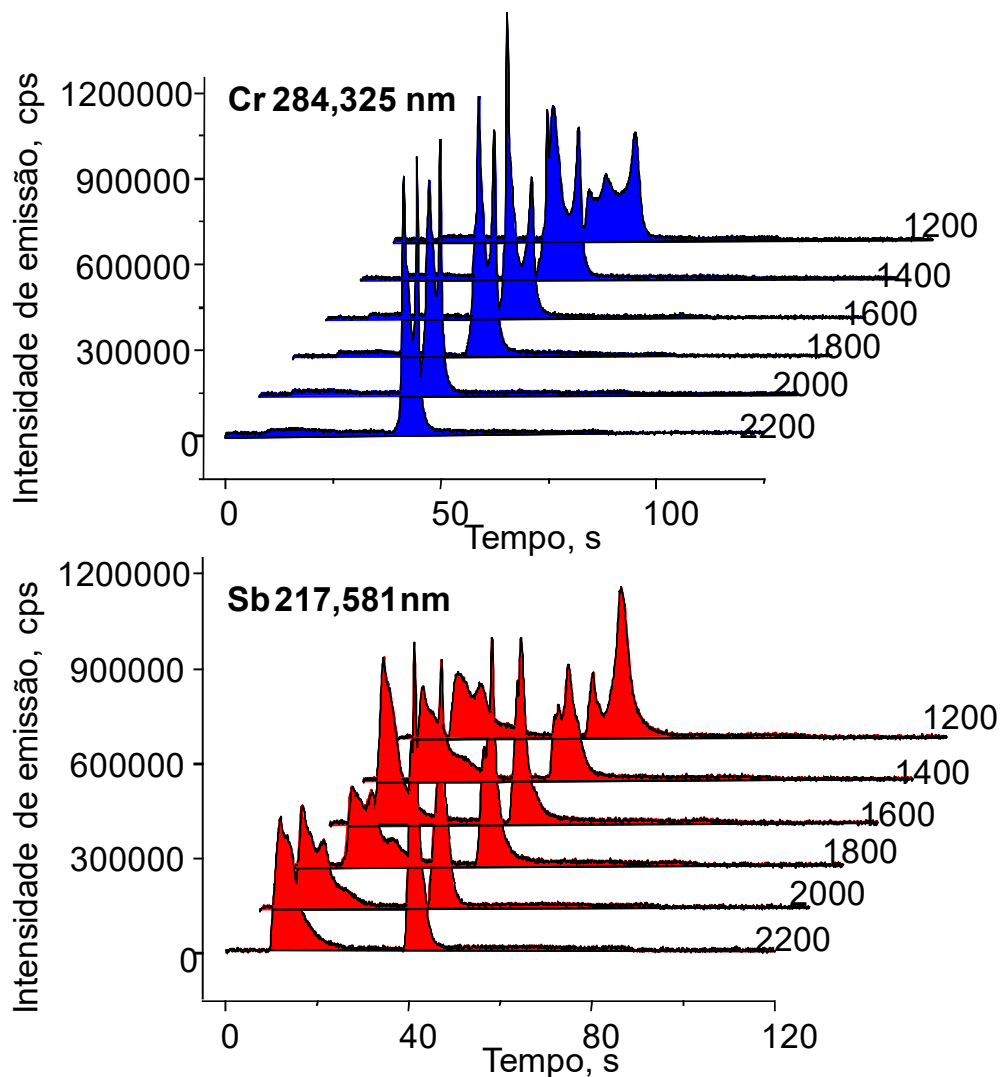


Figura 35. Efeito da temperatura de vaporização sobre a intensidade de emissão de Cr e Sb e perfil dos sinais transientes para subamostras de filtro de ar atmosférico ($11,81 \pm 1,84$ mg) analisadas por ETV-ICP OES. A temperatura de pirólise foi 400 °C, sendo as demais condições do programa de temperatura e tempo do ETV informadas no ANEXO H.

5.7.2 Otimização multivariada dos principais parâmetros do ETV, aumento da sensibilidade causado pelo N₂ e validação dos resultados obtidos

Após o estabelecimento das temperaturas de pirólise e vaporização, N₂ foi adicionado ao Ar-ICP para a formação de um plasma mais robusto. Foram adicionados 0,45 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma (somente) e as vazões do freon R-23, gás carreador e *by-pass* foram em seguida otimizadas de modo multivariado, para obtenção de melhor sensibilidade em termos de área do pico, correspondente aos sinais transientes de Cr e Ni, como elementos resposta. Isto porque a formação do plasma Ar-N₂ implica numa nova otimização seja realizada, pois as vazões dos gases são interdependentes para máxima sensibilidade. Na Tabela XXII são informados os valores codificados e experimentais (entre parênteses) para cada condição. A área do pico foi usada como resposta, após a padronização interna com Ar (763,511 nm). O aumento da vazão do gás carreador possui um efeito negativo na resposta, o que justifica a escolha de 0,1 L min⁻¹ do mesmo. Entretanto, a vazão do gás *by-pass* possui uma influência menor e 0,2 L min⁻¹ do mesmo proporcionou a maior área de pico, possivelmente por causa do maior tempo de residência da matriz e do analito no ICP. Levando-se em conta a complexidade da matriz filtro de ar, um tempo de residência maior melhora a sensibilidade. Quanto ao freon, o desvio padrão foi menor quando 7,0 mL min⁻¹ do gás foram usados, o que sugere um transporte mais uniforme dos analitos nesta vazão, e uma proporção de consumo mais quantitativa do freon com os analitos no filtro.

Tabela XXII. Otimização multivariada das vazões do modificador químico (freon-R23), gás carreador e gás *by-pass* em ETV-ICP OES; n = 2 (15,40 ± 1,98 mg), sendo adicionados 0,45 L min⁻¹ de N₂ ao gás do plasma.

Experi- mento	Freon, mL min ⁻¹	Gás Carreador, L min ⁻¹	Gás <i>by- pass</i> , L min ⁻¹	Área do pico	Área do pico
				Cr 205,618 / Ar 763,511	Ni 341,476 / Ar 763,511
1	0 (3,0)	-1 (0,1)	-1 (0,2)	0,67 ± 0,03	11,4 ± 0,5
2	0 (3,0)	1 (0,5)	-1 (0,2)	0,48 ± 0,01	7,8 ± 0,1
3	0 (3,0)	-1 (0,1)	1 (0,7)	0,52 ± 0,01	7,6 ± 0,1
4	0 (3,0)	1 (0,5)	1 (0,7)	0,33 ± 0,02	4,2 ± 0,1
5	0 (3,0)	0 (0,3)	0 (0,45)	0,53 ± 0,01	8,9 ± 0,1
6	1 (7,0)	-1 (0,1)	-1 (0,2)	0,63 ± 0,01	11,6 ± 0,2
7	1 (7,0)	1 (0,5)	-1 (0,2)	0,47 ± 0,01	7,9 ± 0,4
8	1 (7,0)	-1 (0,1)	1 (0,7)	0,55 ± 0,07	8,2 ± 0,7
9	1 (7,0)	1 (0,5)	1 (0,7)	0,39 ± 0,15	6,4 ± 1,0
10	1 (7,0)	0 (0,3)	0 (0,45)	0,51 ± 0,01	8,1 ± 0,4

O efeito do N₂ no aumento do sinal dos analitos no filtro de ar atmosférico foi avaliado e a Figura 36 apresenta os sinais transientes do Ni e Cu nestas amostras. É possível observar que picos de maior magnitude e mais estreitos são obtidos para Ar-N₂ ICP quando comparado com Ar-ICP, o que sugere uma maior decomposição das partículas, não somente em escala absoluta (maior magnitude do sinal), mas também em função do tempo. Isso mostra, novamente, que o pico torna-se mais estreito, sendo que a razão sinal-ruído tende a aumentar, tanto para o filtro atmosférico, quanto para o CRM usado na calibração.

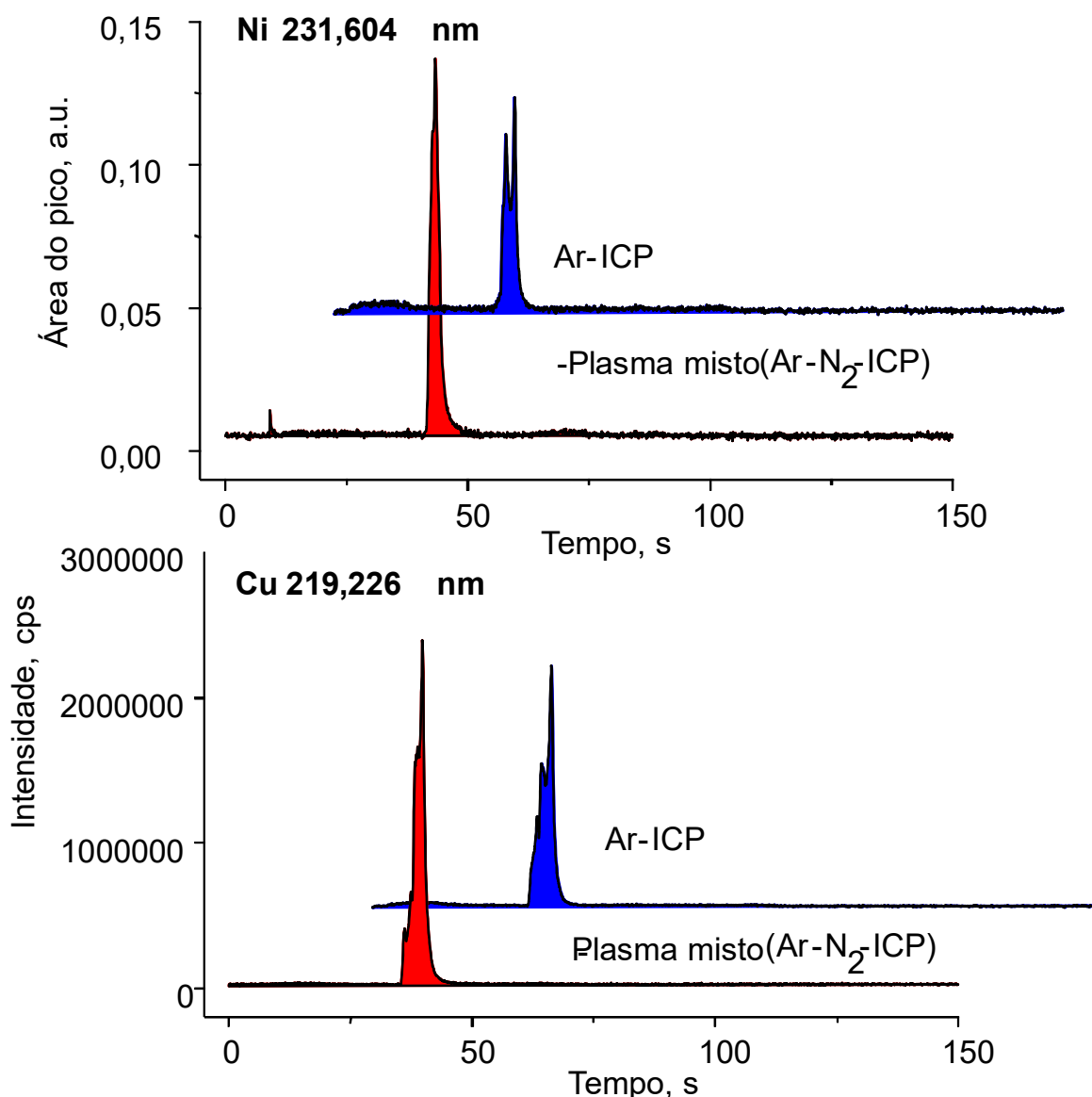


Figura 36. Perfil do sinal transiente para Ar-ICP e Ar-N₂ em ETV-ICP OES. Os sinais correspondem a 10,30±1,20 mg de filtro de ar atmosférico analisados conforme o programa de temperatura e tempo informado no ANEXO H.

Amostras dos filtros foram submetidas à digestão ácida, seguindo-se a determinação dos analitos por PN-ICP OES, a fim de verificar a exatidão dos dados obtidos por ETV ICP OES. A Tabela XXIII apresenta os resultados obtidos onde se observa que quase todos os resultados concordam entre si. Como esperado, são observados para a ETV-ICP OES valores de RSDs maiores, 11-13% em média, quando comparados aos relacionados com a PN-ICP OES (5-7%). Isso se deve, principalmente, à limitada massa de amostra analisada diretamente por ETV-ICP OES. Uma comparação dos LDs obtidos para Ar-ICP e Ar-N₂ ICP usando ETV como sistema de introdução da amostra no ICP também foi realizada, considerando-se a análise de 5 mg de amostra. É possível observar que a melhora dos LDs é cerca de 10 quando

Ar-N₂ ICP é usado, graças a maior decomposição das partículas no ICP. As exceções são Cu 324,754 e Zn 213,856, cujos LDs aumentam 22 e 43 vezes, respectivamente, porque mecanismos de ionização adicionais são induzidos por espécies de N₂.

Tabela XXIII. Resultados da análise de filtros de ar atmosférico por ETV-ICP OES (n = 9) e PN-ICP OES (n = 8). As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$ e representam a média e o desvio padrão das medidas, sendo o RSD indicado entre parênteses.

Analito	Filtro com porosidade maior		Filtro com porosidade menor		LDs, ETV-ICP OES (para 5 mg de amostra)		
	PN-ICP OES	ETV ICP OES	PN-ICP OES	ETV-ICP OES	Ar-ICP (B)	Ar-N ₂ ICP* (A)	(B)/(A)
Se 196,090	13,00±0,3 (2,3)	2,60±0,38 (14,6)	2,20±0,02 (0,9)	2,60±0,22 (8,4)	0,009	0,002	4,5
Sb 206,833	3,80±0,22 (5,8)	4,10±0,85 (20,7)	15,05±0,66 (4,3)	13,50±0,86 (6,3)	0,09	0,01	9,0
As 189,042	9,40±0,20 (2,1)	9,0±1,1 (12,2)	4,85±0,15 (3,1)	7,40±0,85 (11,5)	1,85	0,35	5,3
Cd 226,502	0,642±0,08 (1,2)	0,55±0,12 (19,2)	0,595±0,10 (10,0)	0,600±0,08 (10,8)	0,50	0,24	2,0
Cr 267,716	0,80±0,032 (4,0)	1,460±0,19 (13,0)	1,720±0,30 (17,4)	1,750±0,20 (11,4)	18,0	1,2	15,0
Cu 324,754	-	-	8,50±0,15 (1,7)	8,30±1,15 (13,8)	44,0	2,0	22,0
Mn 260,569	51±3 (5,8)	46±4 (8,7)	55±10 (18,1)	52±6 (11,5)	8,1	0,83	9,7
Ni 221,648	11,5±1,0 (8,7)	15±2 (13,3)	6,4±0,80 (12,5)	8,20±1,0 (12,2)	7,6	1,9	4,0
Pb 220,353	10,60±0,20 (1,9)	15,1±1,0 (6,6)	6,80±0,22 (3,2)	4,80±0,60 (12,5)	1,8	0,4	4,5
Sr 407,771	10,25±0,90 (8,7)	9,80±1,50 (15,0)	5,30±0,24 (4,5)	5,70±0,75 (13,1)	11	5	2,2
V 311,071	8,10±0,30 (3,7)	8,90±0,90 (10,1)	10,40±1,0 (9,6)	9,20±1,20 (13,0)	4,0	1,0	4,0
Zn 213,856	280±40 (14,2)	322±38 (11,8)	375±20 (5,3)	334±40 (12,0)	3,0	0,07	43,0

*0,45 L min⁻¹ de N₂ foram adicionados ao gás do plasma.

6. CONCLUSÕES

A adição de N_2 ao canal central ou gás do plasma no Ar-ICP aumenta significativamente a eficiência de acoplamento entre o canal central e a zona de indução do ICP, com a possibilidade de aumento da sensibilidade na técnica de ICP OES. Os principais efeitos deste gás e as conclusões inovadoras desta tese podem ser resumidos como seguem:

- O N_2 adicionado induz à obtenção de um plasma mais energético em direção à bobina de indução e um canal central mais largo, exercendo grande influência em distâncias de 0 a 15 mm da bobina, isto é, a zona analítica do ICP. Isto está relacionado com a forma molecular do gás adicional e o aumento de densidade energética, como confirmado por perfis de emissão que também sugeriram, pelo critério de robustez, que o N_2 difunde-se e age na zona de indução, mas não exerce efeito em zonas externas do ICP. Portanto, seu efeito pode ser considerado local no canal central do ICP.

- A temperatura de excitação no canal central do ICP aumenta em cerca de 400 K, o que induz uma sobrepopulação de íons neste canal. Esse aumento é responsável pela melhoria do desempenho analítico no canal central, isto é, maior ionização dos analitos e decomposição dos concomitantes, reduzindo os efeitos de matriz, por conseguinte.

- A supressão do sinal analítico causada pela matriz água do mar, como matriz representativa, foi reduzida com a adição de N_2 , quando um nebulizador de alta eficiência foi usado para introduzir a amostra no ICP. Essa redução da supressão pelos concomitantes na amostra é esperada para outras matrizes, usando-se o mesmo sistema, que melhora a sensibilidade, especialmente para ICP OES, quando os fótons do ICP são coletados axialmente. O N_2 ainda age como um tampão no ICP, melhorando a robustez do mesmo, especialmente para condições de plasma parcialmente seco, quando é usada a vaporização eletrotérmica (ETV) ou nebulizadores como aqueles que possuem sistemas de dessolvatação (condensadores) ou membrana dessolvadoras. Nestes casos, a baixa vazão de N_2 compensa a limitada quantidade de água no ICP.

- Pela primeira vez, o efeito do N_2 sobre espécies de Ar metaestáveis ($\sim 11,5$ eV) foi estudado para ICP, concluindo-se que o N_2 induz uma sobrepopulação destas espécies. É importante citar que estas espécies possuem meia-vida longa e por isso desempenham um papel importante nos mecanismos de excitação no ICP (ionização *Penning*), como confirmado pelas intensidades de linhas de emissão atômicas e iônicas de Ba.

- O efeito do N_2 combinado com dois sistemas de introdução de soluções aquosas no ICP, com diferentes cargas de água, indicou que quando um aerossol úmido é introduzido conjuntamente com N_2 este gás sobrevive na forma molecular em distâncias maiores da bobina de indução. Contrariamente, para plasmas mais secos uma possível dissociação do gás a regiões próximas da bobina de indução foi observada. Isso significa que a robustez do ICP induzida pelo N_2 é espacialmente dependente da carga e do tipo de aerossol (úmido ou seco) introduzido no ICP. Além disso, por meio dos perfis de intensidade de emissão coletada a diferentes distâncias da bobina de indução, foi presumido que as espécies OH e H-OH são dissociadas em maior extensão com a adição de N_2 , ou seja, a maior transferência energética deste gás aumenta a dissociação da água no ICP, especialmente em distâncias menores de 20 mm da bobina de indução.

- Foi demonstrado, pela primeira vez, que reações de transferência de carga envolvendo espécies Ar e N^+/N_2^+ são seletivas e, enquanto não existe dependência espacial para N^+ , o aumento da emissão de Ar devido à transferência de carga pelo N_2^+ é dependente da distância da bobina de indução ao longo do ICP. Isso indica que as reações envolvendo Ar e N^+ são rápidas e independem do tempo de interação do N_2 no canal central do ICP. Já para reações envolvendo Ar e N_2^+ , quanto maior o tempo de interação entre N_2 e Ar, maior é o aumento do sinal do Ar (e aumento da população de íons Ar^+).

- Um método foi desenvolvido para análise direta de aço inoxidável por ETV-ICP OES, usando-se barquetas com cavidade semi-esférica de grafite, CHF_3 como modificador químico, padronização interna com Ar 763,511 nm e calibração a partir de padrão sólido constituído de material particulado urbano (NIST1648a). O método pode ser útil para aplicação na indústria, principalmente no controle de qualidade de aço inoxidável, uma vez que o tempo de análise é apenas 85 s. O uso de barquetas com cavidade semi-esférica possibilita a análise direta do aço, material com alta resistência e estabilidade térmica. Mas observou-se a necessidade de padronização interna (que foi feita com Ar 763,511 nm) para compensar efeitos de matriz no ICP e melhorar a exatidão. Trabalhos futuros deverão considerar a possibilidade de calibração com outros CRMs para aumentar o número de elementos a serem determinados. A adição de N_2 ao Ar-ICP proporcionou a obtenção de resultados mais exatos, possivelmente porque diminuiu o efeito de matriz no ICP.

- Foi demonstrado que a adição de N_2 no gás do plasma conjuntamente com *sheathing* gás melhorou o desempenho da técnica de ETV-ICP OES, resultando em uma melhoria de 3 vezes, em média, na área dos sinais transientes. Isso resultou numa em uma melhora dos LDs, em média 10 vezes, enquanto a sensibilidade melhorou por um fator de 4 vezes em

comparação com a observada para Ar-ICP, sem comprometer a exatidão. A menor supressão do sinal do Ar no Ar-N₂ ICP confirmou a maior robustez deste em comparação ao Ar-ICP. Além disso, diferentes linhas espectrais de Ar foram sugeridas como padrão interno, todas com 11,55 eV de energia. Isso evidenciou o papel importante das espécies Ar^m no efeito de matriz no plasma. Essas linhas podem ser usadas como diagnóstico das condições do ICP, o que é importante para os diferentes espectrômetros de ICP OES comercializados.

- Um método de análise de filtros com particulado atmosférico foi desenvolvido por ETV-ICP OES, sendo os filtros depositados diretamente nas barquetas e introduzidas no tubo de grafite no ETV. Após otimização multivariada dos principais parâmetros (modificador químico, gás *by-pass* e gás carreador) foram obtidos picos mais estreitos e de maior intensidade, sendo os LDs cerca de 10 vezes melhores. Resultados concordantes entre si foram obtidos quando amostras dos filtros foram analisadas diretamente por ETV-ICP OES ou digeridas e os analitos determinados na solução da amostra por PN-ICP OES.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hill, S.J.; *Inductively Coupled Plasma and its Applications*, Blackwell publishing, Oxford, 2007, Chapter 7, 226-250.
- [2] Beauchemin, D.; Gregoire, D.C.; Gunther, D.; Karanassios, V; Mermet, J.-M.; Wood, T.J.; *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*, Elsevier, 2000, Chapter 1, 1-212.
- [3] Becker, J.S.; *Inorganic Mass Spectrometry. Principles and Applications*, John Wiley & Sons publishing, Chichester, 2007.
- [4] Nelms, S.M.; *ICP Mass Spectrometry Handbook*, Blackwell publishing, Oxford, 2005, Chapter 1, 1-25.
- [5] Montaser, A.; *Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York, 1998, Chapter 19, 877-948.
- [6] Broekaert, J.A.C.; *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, Wiley-VHC, Chichester, 2002, Chapter 3, 88-147.
- [7] Makonnen, Y.; MacFarlane, W.R.; Geagea, M.L.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2017**, *32*, 1688–1696.
- [8] Scheffler, G.L.; Pozebon, D.; *Anal. Methods* **2014**, *6*, 6170–6182.
- [9] Scheffler, G.L.; Pozebon, D.; *Anal. Chim. Acta* **2013**, *789*, 33–40.
- [10] Mermet, J.M.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *250*, 85–94.
- [11] Scheffler, G.L.; Dressler, V.L.; Pozebon, D.; *Food Anal. Methods* **2014**, *7*, 1415–1423.
- [12] Scheffler, G.L.; Pozebon, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, *30*, 468–478.
- [13] Ohata, M.; *Anal. Sci.* **2016**, *32*, 219–224.
- [14] Ohata, M.; Takaku, Y.; Inagaki, K.; Hioki, A.; Chiba, K.; *Anal. Sci.* **2009**, *25*, 161–163.
- [15] Scheffler, G.L.; Pozebon, D.; *Spectrochim. Acta Part B* **2015**, *113*, 84–92.
- [16] Montaser, A.; Van Hoven, R.L.; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **1987**, *18*, 45–103.
- [17] Houk, R.S.; Montaser, A.; Fassel, V.A.; *Appl. Spectrosc.* **1983**, *37*, 425–428.
- [18] Cai, M.; Haydar, D.A.; Montaser, A.; Mostaghimi, J.; *Spectrochim. Acta Part B* **1997**, *52*, 369–386.

- [19] Montaser, A.; Fassel, V.A.; Zalewski, J.; *Appl. Spectrosc.* **1981**, *35*, 292–302.
- [20] Montaser, A.; Mortazavi, J.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 255–259.
- [21] Ishii, I.; Golightly, D.W.; Montaser, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 965–968.
- [22] O'Brien, S.E.; Chirinos, J.R.; Jorabchi, K.; Kahen, K.; Cree, M.E.; Montaser, A.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2003**, *18*, 910–916.
- [23] Durrant, S.F.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, *347*, 389–392.
- [24] Sheppard, B.S.; Caruso, J.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 145–149.
- [25] Long, G.L.; Brenner, I.B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 495–499.
- [26] Wagatsuma, K.; Hirokawa, K.; *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 469–475.
- [27] Wiltsche, H.; Moradi, F.; Knapp, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **2012**, *71–72*, 48–53.
- [28] Sesi, N.N.; MacKenzie, A.; Shanks, K.E.; Yang, P.; Hieftje, G.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1994**, *49*, 1259–1282.
- [29] Chan, G. C.-Y.; Hieftje, G.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, *62*, 196–210.
- [30] Choot, E.H.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 889–906.
- [31] Choot, E.H.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 907–924.
- [32] Choot, E.H.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 925–934.
- [33] Choot, E.H.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 935–945.
- [34] Akatsuka, K.; McLaren, J.W.; Lam, J.W.; Berman, S.S.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1992**, *7*, 889–894.
- [35] Akatsuka, K.; Suzuki, T.; Nobuyama, N.; Hoshi, S.; Haraguchi, K.; Nakagawa, K.; Ogata, T.; Kato, T.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 271–275.
- [36] Beauchemin, D.; Craig, J.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1991**, *46*, 603–614.
- [37] Xiao, G.; Beauchemin, D.; *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2001**, *46*, 28–37.
- [38] Holliday, A.E.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 1109–1112.
- [39] Craig, J.M.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 937–942.
- [40] Lam, J.W.H.; Horlick G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1990**, *45*, 1313–1325.
- [41] Wang, J.; Hywel Evans, E.; Caruso, J.A.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1992**, *7*, 929–936.

- [42] Amarasiriwardena, C.J.; Lupoli, N.; Potula, V.; Korrick, S.; Hu, H.; *Analyst* **1998**, *123*, 441–445.
- [43] Hill, S.J.; Ford, M.J.; Ebdon, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 719–725.
- [44] Branch, S.; Ebdon, L.; Ford, M.; Foulkes, M.; O’Neil, P.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1991**, *6*, 151–154.
- [45] Haraldsson, C.; Lyven, B.; Ohman, P.; Munthe, J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1994**, *9*, 1229–1232.
- [46] Hywel Evans, E.; Ebdon, L.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1990**, *5*, 425–430.
- [47] Ford, M.; Ebdon, L.; Hill, S.J.; *Anal. Proc.* **1992**, *29*, 104–105.
- [48] Newman, K.; Freedman, P.A.; Williams, J.; Belshaw, N.S.; Halliday, A.N.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 742–751.
- [49] Bloxham, M.J.; Worsfold, P.J.; Hill, S.J.; *Anal. Proc.* **1994**, *31*, 95–97.
- [50] van der Velde-Koerts, T.; de Boer, J.L.M.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1994**, *9*, 1093–1098.
- [51] Holliday, A.E.; Beauchemin, D.; *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2002**, *47*, 91–97.
- [52] Laborda, F.; Baxter, H.J.; Crews, H.M.; Dennis, J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1994**, *9*, 727–736.
- [53] Hywel Evans, E.; Ebdon, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 299–300.
- [54] Ford, M.J.; Ebdon, L.; Hutton, R.C.; Hill, S.J.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *285*, 23–31
- [55] Zhu, Y.; Inagaki, K.; Haraguchi, H.; Chiba, K.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 364–369.
- [56] Holliday, A.E.; Beauchemin, D.; *Spectrochim. Acta Part B* **2004**, *59*, 291–311.
- [57] Holliday, A.E.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 289–295.
- [58] Agatemor, C.; Beauchemin, D.; *Spectrochim. Acta Part B* **2011**, *66*, 1–11
- [59] Lam, J.W.; McLaren, J.W.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 419–424.
- [60] Louie, H.; Yoke-Peng Soo, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 557–564.
- [61] Durrant, S.F.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *349*, 768–771.
- [62] Leite, T.D.F.; Escalfoni Jr., R.; da Fonseca, T.C.O.; Miekeley, N.; *Spectrochim. Acta B* **2011**, *66*, 314–320.

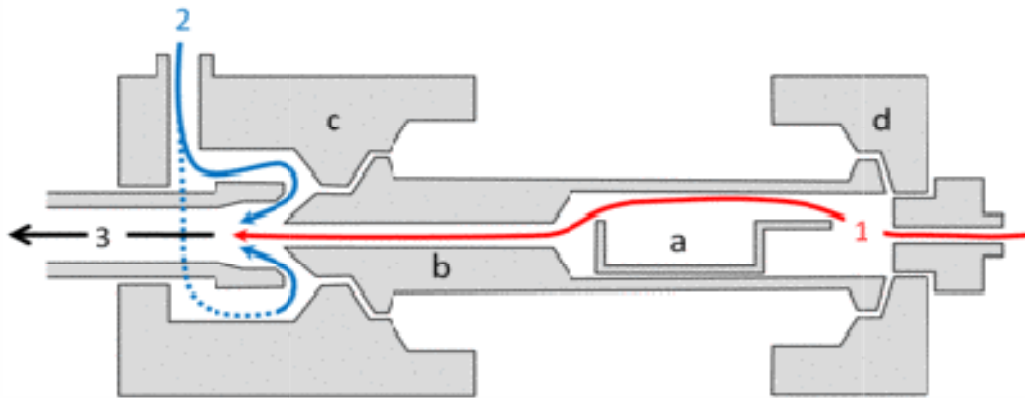
- [63] Ni, Q.; Hu, Z.C.; Bao, Z.Y.; Zhang, Y.F.; *Chinese Chem. Lett.* **2009**, *20*, 92–95.
- [64] Shaheen, M.; Fryer, B.J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 1006–1013.
- [65] Tanaka, K.; Takahashi, Y.; Shimizu, H.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *583*, 303–309.
- [66] Iizuka, T.; Hirata, T.; *Chem. Geol.* **2005**, *220*, 121–137.
- [67] Hu, Z.; Liu, Y.; Gao, S.; Liu, W.; Zhang, W.; Tong, X.; Lin, L.; Zong, K.; Li, M.; Chen, H.; Zhou, L.; Yang, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2012**, *27*, 1391–1399.
- [68] Nesbitt, R.W.; Hirata, T.; Butler, I.B.; Milton, J.A.; *Geostand. Geoanal. Res.* **1997**, *20*, 231–243.
- [69] Hirata, T.; Nesbitt, R.W.; *Geochim. Cosmochim. Ac.* **1995**, *59*, 2491–2500.
- [70] Witte, T.M.; Houk, R.S.; *Spectrochim. Acta Part B* **2012**, *69*, 9–19.
- [71] Crowe, S.A.; Fryer, B.J.; Samson, I.M.; Gagnon, J.E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 1331–1338.
- [72] Hu, Z.; Liu, Y.; Li, M.; Gao, S.; Zhao, L.; *Geostand. Geoanal. Res.* **2009**, *33*, 319–335.
- [73] Guillon, M.; Heinrich, C.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, *22*, 1488–1494.
- [74] Hu, Z.; Gao, S.; Liu, Y.; Hu, S.; Chen, H.; Yuan, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 1093–1101.
- [75] Hu, B.; Li, S.; Xiang, G.; He, M.; Jiang, Z.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2007**, *42*, 203–234.
- [76] Wang, J.; Carey, J. M.; Caruso, J. A.; *Spectrochim. Acta Part B* **1994**, *49*, 193–203.
- [77] Martin-Esteban, A.; Slowikowski, B.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **2003**, *33*, 43–55.
- [78] Aramendia, M.; Resano, M.; Vanhaecke, F.; *Anal. Chim. Acta* **2009**, *648*, 23–44.
- [79] Ren, J.M.; Salin, E. D.; *Spectrochim. Acta Part B* **1994**, *49*, 555–566.
- [80] Ren, J. M.; Salin, E. D.; *Spectrochim. Acta Part B* **1994**, *49*, 567–575.
- [81] Ren, J. M.; Salin, E. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 59–63.
- [82] Kantor, T.; *Spectrochim. Acta Part B* **1988**, *43*, 1299–1320.
- [83] Kántor, T.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 219–224.
- [84] Balsnek, W.J.; Ertas, G.; Holcombe, J.A.; *Spectrochim. Acta Part B* **2006**, *61*, 732–742.
- [85] Burton, L.L.; Blades, M.W.; *Spectrochim. Acta Part B* **1991**, *46*, 819–830.

- [86] Kreuning, G.; Maessen, F.J.M.J.; *Spectrochim. Acta Part B* **1989**, *44*, 367–384.
- [87] Makonnen, Y.; Beauchemin, D.; *Spectrochim. Acta Part B* **2014**, *99*, 87–93.
- [88] Todolí, J.L.; Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **2006**, *61*, 239–283.
- [89] Todolí, J.L.; Mermet, J.M.; *TrAC Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 107–116.
- [90] Mora, J.; Maestre, S.; Hernandis, V.; Todolí, J.L.; *TrAC Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 123–132.
- [91] Becker, J.S.; *TrAC Trends Anal. Chem.* **2005**, *24*, 243–254.
- [92] Grotti, M.; Lagomarsino, C.; Mermet, J.M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 963–969.
- [93] Sun, Y.C.; Wu, S.H.; Lee, C.C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 1163–1170.
- [94] Budic, B.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **2000**, *368*, 371–377.
- [95] Hoenig, M.; Docekalova, H.; Baeten, H. *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 195–199.
- [96] Asfaw, A.; Beauchemin, D.; *Spectrochim. Acta Part B* **2010**, *65*, 376–384.
- [97] Walters, P.E.; Barnardt, C.A.; *Spectrochim. Acta Part B* **1988**, *43*, 325–337.
- [98] Long, S.E.; Browner, R.F.; *Spectrochim. Acta Part B* **1988**, *43*, 1461–1471.
- [99] Novotny, I.; Farinas, J.C.; Jia-liang, W.; Poussel, E.; Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1996**, *51*, 1517–1526.
- [100] Goldwasser, A.; Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 725–739.
- [101] Sharp, B. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 613–652.
- [102] Sharp, B. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 939–963.
- [103] Mora, J.; Maestre, S.; Hernandis, V.; Todolí, J. L.; *TrAC Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 123–132.
- [104] Todolí, J. L.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* **2006**, *61*, 239–283.
- [105] Houk, R. S.; Winge, R. K.; Chen, X. S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 1139–1148.
- [106] Hobbs, S. E.; Olesik, J. W.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 274–283.
- [107] Walters, P. E.; Barnardt, C. A.; *Spectrochim. Acta Part B* **1988**, *43*, 325–337.
- [108] Caughlin, B. L.; Blades, M. W.; *Spectrochim. Acta Part B* **1987**, *42*, 352–360.
- [109] Peters, G.R.; Beauchemin, D.; *Spectrochim. Acta Part B* **1993**, *48*, 1481–1494.

- [110] Botto, R. I.; Zhu, J. J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1994**, *9*, 905–912.
- [111] Tao, H.; Miyazaki, A.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1995**, *10*, 1–5.
- [112] Gustavsson, A.; *Spectrochim. Acta Part B* **1988**, *43*, 917–922.
- [113] Backstrom, K.; Gustavsson, A.; Hietala, P.; *Spectrochim. Acta Part B* **1989**, *44*, 1041–1048.
- [114] Gustavsson, A.; Hietala, P.; *Spectrochim. Acta Part B* **1990**, *45*, 1103–1108.
- [115] McLaren, J. W.; Lam, J. W.; Gustavsson, A.; *Spectrochim. Acta Part B* **1990**, *45*, 1091–1094.
- [116] Fitzgerald, N.; Tyson, J. F.; Leighty, D. A.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1998**, *13*, 13–16.
- [117] Novotny, I.; Farinas, J. C.; Jia-liang, W.; Poussel, E.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1996**, *51*, 1517–1526.
- [118] Nixon, D.E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 531–536.
- [119] Caughlin, B. L.; Blades, M. W.; *Spectrochim. Acta Part B* **1984**, *39*, 1538–1602.
- [120] Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1989**, *44*, 1109–1116.
- [121] Matousek, J. P.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1993**, *48*, 835–850.
- [122] Fernandez, A.; Murillo, M.; Carrion, N.; Mermet, J. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 217–221.
- [123] van Veen, E. H.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 831–838.
- [124] Hassler, J.; Detcheva, A.; Förster, O.; Perzl, P.R.; Florian, K.; *Ann. Chim. Rome* **1999**, *89*, 827–836.
- [125] Friese, K.C.; Krivan, V.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1999**, *364*, 72–78.
- [126] Hassler, J.; Barth, P.; Richter, S.; Matschat, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2011**, *26*, 2404–2418
- [127] Hassler, J.; Matschat, R.; Richter, S.; Barth, P.; Detcheva, A. K.; Waarlo, H.-J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2016**, *31*, 642–657.
- [128] Masquelin, A. S.; Kaveh, F.; Asfaw, A.; Oates C. J.; Beauchemin, D.; *Geochem.: Explor., Environ., Anal.* **2013**, *13*, 11–20.

- [129] Asfaw, A.; Wibetoe, G.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2012**, *27*, 1928–1934.
- [130] Kaveh, F.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2014**, *29*, 1371–1377.
- [131] Mermet, J. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2005**, *20*, 11–16.
- [132] Carey, J. M.; Caruso, J. A.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1992**, *23*, 397–439.
- [133] Resano, M.; Vanhaecke, F.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 1450–1475.
- [134] Hu, B.; Li, S.; Xiang, G.; He, M.; Jiang, Z.; *Appl. Spectrosc. Rev.* **2007**, *42*, 203–234.
- [135] Kántor, T.; *Spectrochim. Acta Part B* **2001**, *56*, 1523–1563.
- [136] Aramendía, M.; Resano, M.; Vanhaecke, F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 484–493.
- [137] Vanhaecke, F.; Galbács, G.; Boonen, S.; Moens, L.; Dams, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 1047–1052.
- [138] Beauchemin, D.; McLaren, J. W.; Herman, S. S.; *Spectrochim. Acta Part B* **1987**, *42*, 467–490.
- [139] Martin-Esteban, A.; *Talanta*, **2004**, *63*, 667–673.
- [140] Chan, G. C.-Y.; Hieftje, G. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 181–192.
- [141] Broekaert, J. A. C.; Leis, F.; Laqua, K.; *Spectrochim. Acta Part B* **1979**, *34*, 167–175.
- [142] Romero, X.; Poussel, E.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1997**, *52*, 487–493.
- [143] Romero, X.; Poussel, E.; Mermet, J. M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1997**, *52*, 495–502.

ANEXO A



Esquema do sistema ETV 4000c utilizado (Spectral Systems); (1) gás carreador e freon, (2) gás *by-pass*, (3) vapores para ICP, (a) barqueta, (b) tudo de grafite pirolítico, (c,d) forno de grafite (contatos);

ANEXO B

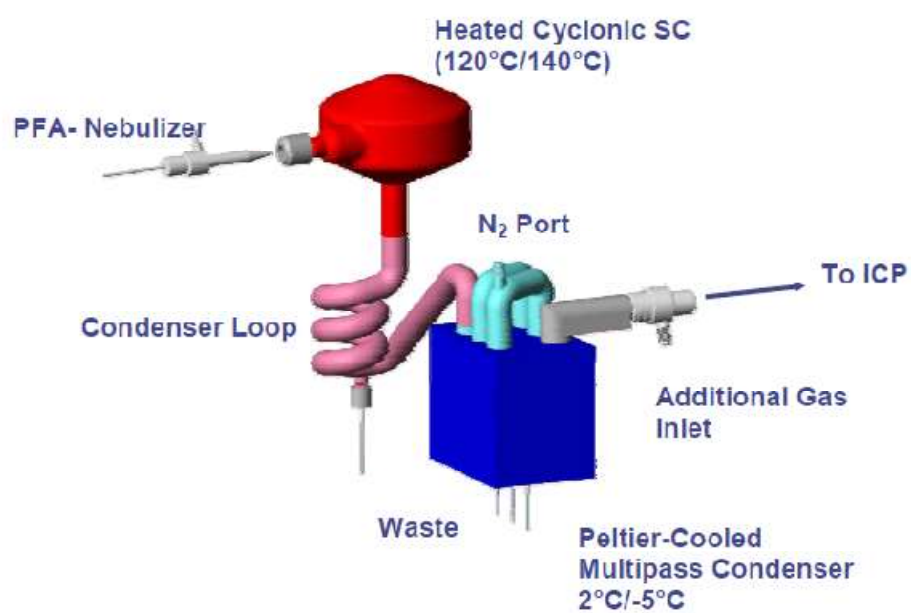
Níveis de energia para linhas de emissão atômicas e iônicas monitoradas no estudo. A energia é expressa em eV.

Linha de emissão	Estado de emissão	Atômico (I)	Iônico (II)	Energia total
Mg 280,271	II	4,42	7,65	12,07
Mg 285,213	I	4,34	7,65	11,99
Cd 226,502	II	5,47	8,99	14,46
Cd 228,802	I	5,41	8,99	14,40
Cd 214,440	II	5,78	8,99	14,77
Cr 267,716	II	6,18	6,77	12,95
Cr 357,869	I	3,50	6,80	10,30
Cr 205,560	II	6,03	6,77	12,80
Cu 224,700	II	8,23	7,73	15,96
Cu 324,752	I	3,82	7,73	11,55
Cu 327,393	I	3,78	7,73	11,51
In 230,606	II	5,37	5,79	11,16
In 325,609	I	4,08	5,79	9,87
Ni 221,648	II	6,03	7,64	13,67
Ni 232,003	I	5,34	7,64	12,98
Pb 220,353	II	7,37	7,42	14,79
Pb 283,306	I	4,40	7,40	11,80
Pb 217,000	I	5,71	7,42	13,13
Ni 231,604	II	6,39	7,64	14,03
Ni 232,138	I	5,61	7,64	13,25
Al 396,153	I	3,14	5,99	9,13
Al 237,313	I	5,23	5,99	11,22
Ba 455,403	II	2,72	5,21	7,93
Mn 257,610	II	4,81	7,44	12,25
Co 228,616	II	5,84	7,86	13,70
Co 230,786	II	5,87	7,86	13,73
Fe 238,204	II	5,20	7,87	13,07
Fe 259,939	II	5,22	7,87	13,09
Ga 294,364	I	4,31	6,00	10,31
Ga 417,206	I	3,07	6,00	9,07
Sr 407,771	II	3,04	5,70	8,74
Zn 202,548	II	6,12	9,39	15,51

Continuação do ANEXO B

Zn 213,856	II	5,80	9,39	15,19
Zn 206,191	II	6,01	9,39	15,40

ANEXO C



Esquema do nebulizador de alta eficiência com dessolvatação do aerossol (APEX Q). Foto extraída do sítio <http://www.icpms.com/products/apexQ.php>.

ANEXO D

Linhas de emissão do Fe, respectivos potenciais de excitação, probabilidades de transição (A) e pesos estatísticos dos níveis de emissão (g). Valores extraídos da referência 86.

Comprimento de onda (nm)	Potencial de excitação (eV)	gA ($\times 10^8 \text{ s}^{-1}$)
275,574	5,48	21,1
275,329	7,77	24,8
274,648	5,59	11,7
274,320	5,62	7,20
273,955	5,51	15,4
273,074	5,62	1,00
272,754	5,59	3,41
271,441	5,55	3,86
266,664	8,07	24,1
266,466	8,04	26,5
262,829	4,84	3,43
262,567	4,77	3,35
262,167	4,85	0,97
261,762	4,82	2,62
261,382	4,85	3,98
261,187	4,79	8,71
260,709	4,84	6,63
259,940	4,77	22,1
259,837	4,82	7,85
259,154	5,82	4,07
258,588	4,79	6,44
256,691	5,91	2,60
256,347	5,88	5,21
256,253	5,82	12,8

ANEXO E

Linhas atômicas e iônicas de Fe, Cu e Zn monitoradas para estudar o efeito do N₂ na decomposição da água.

Linha de emissão	Atômica (I) ou iônica (II)	Potencial de excitação/ Energia (eV)
Fe 371,994	I	3,30
Fe 373,713	I	3,40
Fe 344,061	I	3,60
Cu 324,752	I	3,80
Cu 327,393	I	3,80
Fe 302,064	I	4,10
Fe 248,327	I	5,00
Fe 216,677	I	5,70
Zn 213,857	I	5,80
Cu 219,959	I	7,00
Zn 330,258	I	7,80
Zn 334,501	I	7,80
Fe 259,939	II	12,70
Fe 234,349	II	13,20
Zn 206,200	II	15,40
Zn 202,548	II	15,50
Cu 224,700	II	16,00
Cu 219,227	II	16,20

Energia de dissociação: H-OH (5,14 eV) e O-H (4,40 eV)

ANEXO F

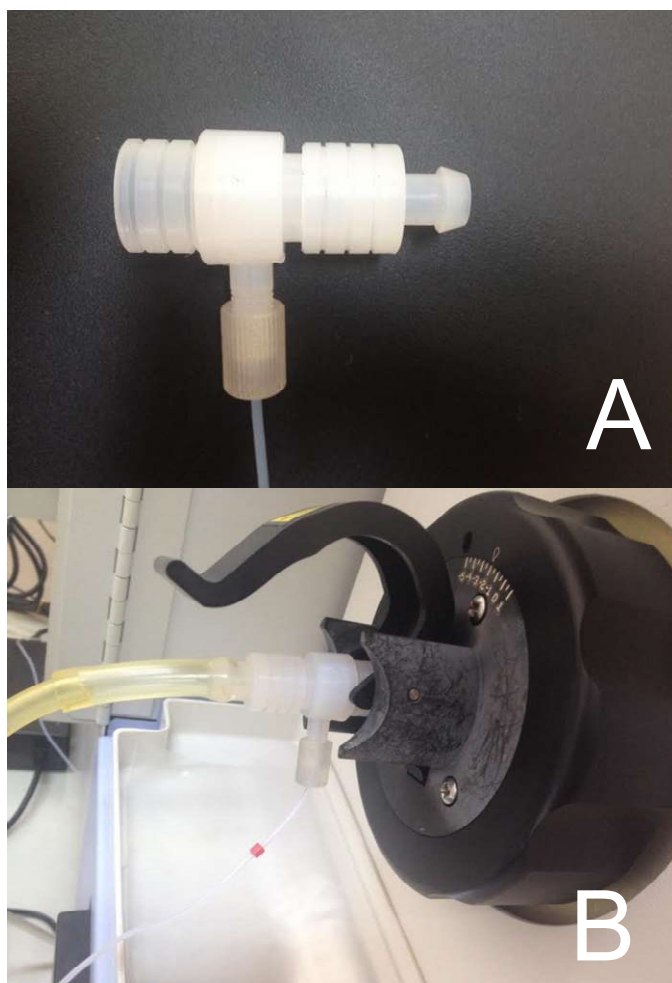
Linhas de emissão do argônio e respectivos potenciais de excitação, as quais foram monitoradas para investigar reações de transferência de carga induzidas por N₂.

Linha de emissão (I)	Energia de excitação (eV)
Ar 549,588	15,33
Ar 614,544	15,31
Ar 610,564	15,31
Ar 573,952	15,31
Ar 557,254	15,31
Ar 516,229	15,30
Ar 629,688	15,29
Ar 518,775	15,29
Ar 364,986	15,22
Ar 588,859	15,18
Ar 545,165	15,18
Ar 621,250	15,16
Ar 604,323	15,14
Ar 630,766	15,13
Ar 603,213	15,13
Ar 555,870	15,13
Ar 560,673	15,11
Ar 565,070	15,10
Ar 383,470	15,06
Ar 355,433	15,03
Ar 720,698	15,02
Ar 356,768	15,02
Ar 660,485	14,97
Ar 605,937	14,95
Ar 731,172	14,84
Ar 743,533	14,83
Ar 710,748	14,83
Ar 703,025	14,83
Ar 641,631	14,83
Ar 748,433	14,80
Ar 735,328	14,78

Continuação do ANEXO F

Ar 737,212	14,75
Ar 789,108	14,74
Ar 675,283	14,74
Ar 425,938	14,73
Ar 687,129	14,71
Ar 693,767	14,69
Ar 433,535	14,68
Ar 434,518	14,68
Ar 433,357	14,68
Ar 418,190	14,68
Ar 404,443	14,68
Ar 394,900	14,68
Ar 451,075	14,57
Ar 419,834	14,57
Ar 426,630	14,52
Ar 427,220	14,52
Ar 415,861	14,52
Ar 416,420	14,52
Ar 430,012	14,50
Ar 419,073	14,50
Ar 420,069	14,49
Ar 470,232	14,46
Ar 425,120	14,46
Ar 667,728	13,47
Ar 714,704	13,28

ANEXO G



Acessório em formato de T usado para introduzir N_2 pelo nebulizador USN (A) na saída do condensador do nebulizador e adaptado à tocha do instrumento de ICP OES (B).

ANEXO H

Condições e acessórios, usados na análise direta de amostras sólidas por ETV-ICP OES e por PN-ICP OES após digestão das mesmas.

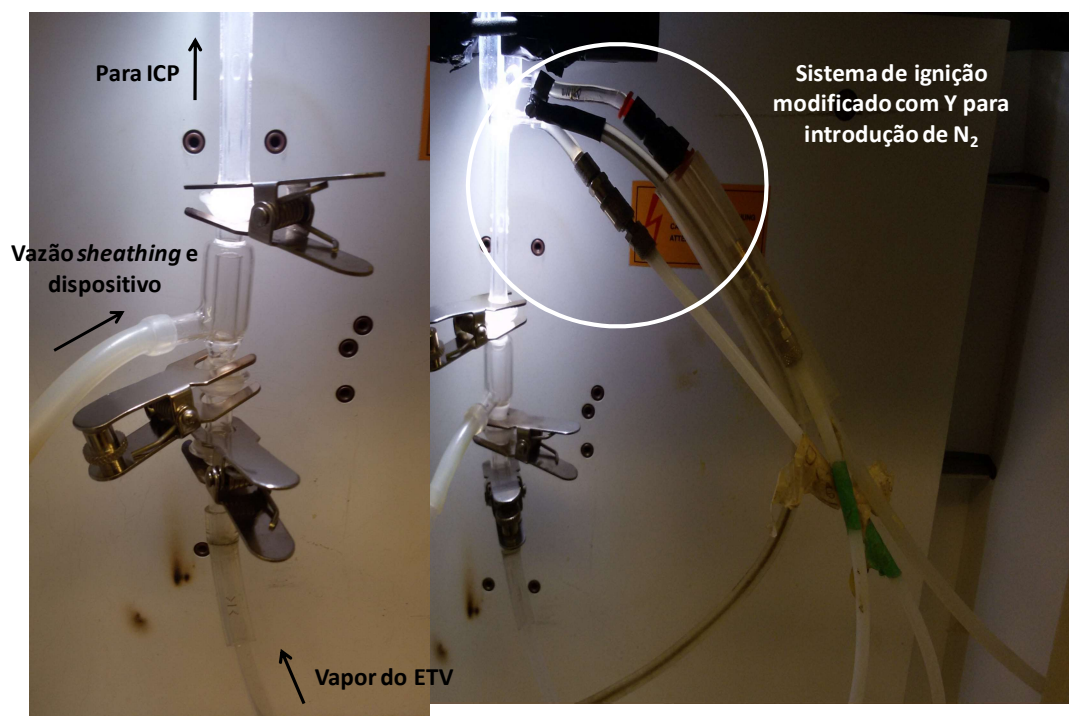
	ETV-ICP OES	PN-ICP OES
Potência (W)	1700	1400
Vazão do gás plasma, Ar (L min ⁻¹)	14,50	12,0
Vazão do gás auxiliar, Ar (L min ⁻¹)	1,50	1,00
Vazão do gás nebulizador ou carreador, Ar (L min ⁻¹)	0,15	1,00
Gás <i>by pass</i> , Ar (L min ⁻¹)	0,50	-
Posição da tocha (vertical)	2 mm (12 mm da bobina)	0 mm (10 mm da bobina)
Vazão da amostra	-	1,0 mL min ⁻¹
Tempo integração/modo/replicatas	-	28 s/todo espectro/3
Frequência de amostragem do sinal (Hz)	10	-
Intervalo de integração do sinal (ms)	10	-
Tempo de leitura	150 s	-
Dimensões da linha de transferência	1 m x 5 mm i.d.	-
Vazão do modificador CHF ₃	8.0 mL min ⁻¹	-
Nebulizador/câmara de nebulização	-	Burgener T2100/ <i>baffled cyclonic</i> , esta proveniente da SPC Science

ETV			
Etapa	Temp. (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)
Pirólise	400	0	20
Resfriamento	20	0	15
Vaporização	2200	0	30
Resfriamento	20	0	20

Comprimentos de onda, em nm (I-atômico, II-iônico): Cr 267,716 (II); Cr 283,563 (II); Fe 259,941 (II); Fe 239,562 (II); Ni 231,604 (II); Ni 232,003 (I); Y 324,228 (II); Y 360,073 (II), P 177,495 (I); Ti 334,187 (II); Si 251,612 (I); Si 152,672 (I); Pb 220,353 (II); S 180,731 (I); V 292,464 (II); Zn 206,200 (II); Cd 214,438 (II); Mn 257,611 (II); Cu 327,396 (I); Co 228,616 (II); Ce 413,765 (II); Al 167,078 (II); Mo 202,095 (II); Mo 203,909 (II); Se 204,050 (I), Se 207,479 (I); Zr 339,198 (II); Zr 343,823 (II)

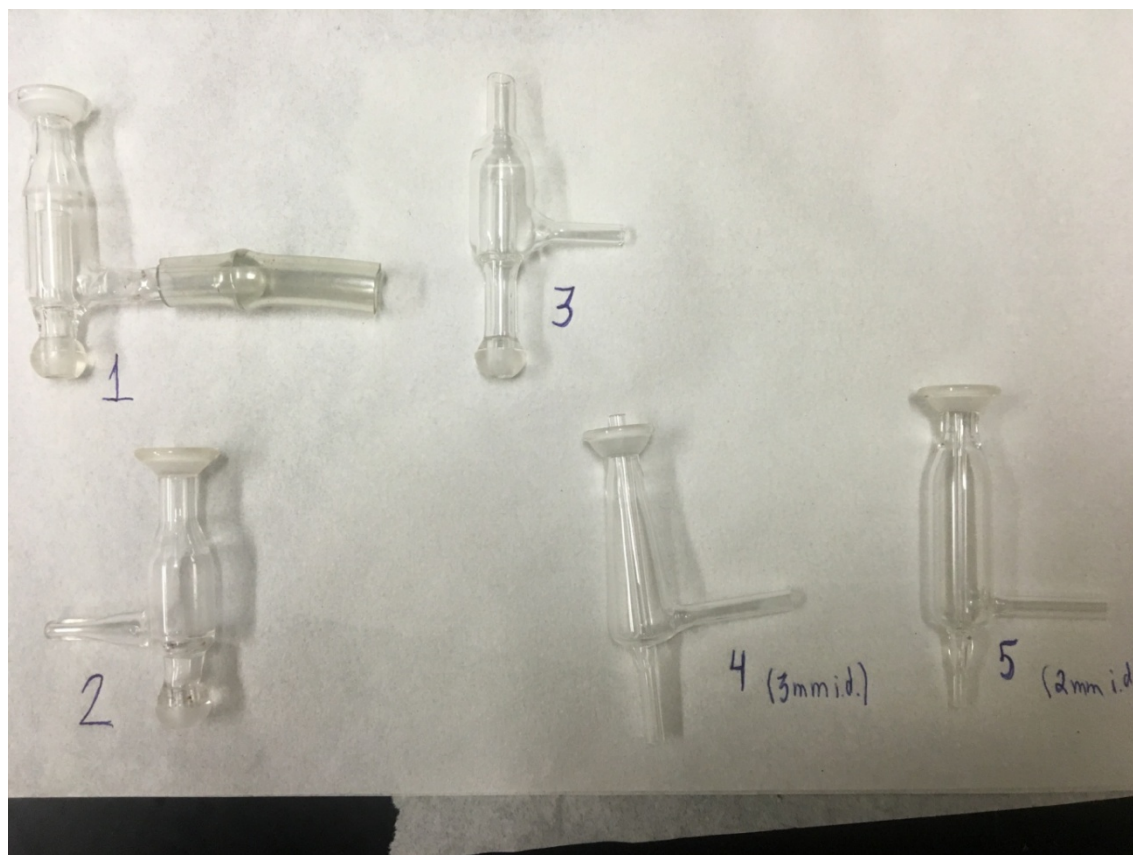
Linhas espectrais monitoradas na otimização das vazão do gás carreador, freon e gás *by-pass*: (a) Ag 338,289; Fe 238,204; K 766,491; Mn 257,611; S 180,731; Ti 334,941; V 311,071; Zn 213,856; (b) Ba 155,438; Cd 214,438; Cr 205,618; Cu 154,796; Li 670,780; Na 330,237; (c) Ni 341,476; P 177,495; Pb 405,778; U 409,014; V 292,464.

ANEXO I



Localização do dispositivo para adição de N₂ como *sheathing* gás e do Y para adição de de N₂ ao gás principal.

ANEXO J



Dispositivos usados para a adição de 20 mL min^{-1} de N_2 como *sheathing* gás.

ANEXO K

Efeito da vazão do gás auxiliar sobre a intensidade de linhas atômicas e iônicas medidas por ICP OES, mediante Ar-N₂ ICP (adição de 0,40 L min⁻¹ de N₂ no gás do plasma e 20 mL min⁻¹ de N₂ como *sheathing* gás). Uma solução contendo 5 mg L⁻¹ dos elementos foi introduzida no ICP mediante PN.

Analito	3,0 L min	2,5 L min	2,0 L min	1,5 L min	1,0 L min	0,6 L min	Razão 1,0/3,0
Se(I) 196,090	37983±350	42157±858	48963±298	56647±274	62710±424	65806±411	1,65
Sb(I) 206,833	42450±408	48640±795	57694±186	67080±389	74448±379	78884±392	1,75
As(I) 189,042	53678±669	61038±1042	72420±580	84993±668	95006±440	99845±800	1,76
P(I) 177,495	34259±151	37158±727	42487±198	48443±237	52962±166	55111±295	1,54
S(I) 180,731	40891±473	43065±684	48570±445	55237±318	60804±270	63851±838	1,48
K(I) 766,491	14801±73	15691±72	17795±163	21427±687	26103±177	28151±759	1,76
Li(I) 670,780	931917±964	846205±6454	825707±2451	801549±22122	764720±4335	750770±6400	0,82
Fe(II) 259,941	338063±3015	401286±5967	483498±2500	547583±6910	582044±5741	599865±4741	1,72
Cr(II) 267,716	229214±950	279389±3741	341390±2634	391314±5165	419405±5047	432422±6635	1,82
Ni(II) 231,604	256577±2072	320125±5206	403236±4303	478571±4395	537597±7320	562316±11563	2,09
V(II) 292,464	260757±1153	303195±3102	356279±2425	394201±5981	411201±4260	419334±6398	1,57
Pb(II) 220,353	30963±307	41631±1219	56333±69	73232±1120	87333±388	96197±1169	2,82
Ti(II) 334,941	1722710±37073	1939610±24889	2267720±11040	2426840±35361	2454700±25662	2487260±32755	1,42
Cd(II) 214,438	1088670±8617	1365610±21773	1883500±13916	2388480±25681	2793670±100833	3037630±25378	2,56
Mn(II) 257,611	1784070±38895	2107470±26451	2606480±16872	2920120±20653	3063540±51451	3149520±33351	1,71
Zn(II) 213,856	955703±9398	1084620±19198	1291750±9919	1486290±1600	1637830±33002	1740470±17409	1,71
Co(II) 228,616	535365±4248	660383±9589	822364±8280	964283±10007	1073020±12959	1117010±18695	2,00
Cu(I) 324,754	778149±316	804520±7463	877451±4018	916835±18604	914961±8121	911962±10135	1,17
Mg(II) 280,270	4324480±82600	5168170±70741	6401440±37751	7207480±69807	7544160±124117	7680420±99038	1,74
Mg(I) 285,213	494727±985	570992±5545	669606±4286	740327±10072	771965±8078	783216±9942	1,56
Mg(II) 280/Mg(I) 285	8,74±0,16	9,05±0,12	9,56±0,05	9,73±0,09	9,77±0,16	9,80±0,12	-

ANEXO L

Efeito da vazão do gás nebulizador em Ar-N₂ ICP OES sobre as intensidade de linhas atômicas e iônicas.

Elemento	0,50 L min ⁻¹	0,60 L min ⁻¹	0,70 L min ⁻¹	0,80 L min ⁻¹	0,90 L min ⁻¹	1,0 L min ⁻¹	1,10 L min ⁻¹	1,20 L min ⁻¹	1,30 L min ⁻¹	1,40 L min ⁻¹	1,50 L min ⁻¹
Se(I) 196,090	40266±1513	44903±657	45247±377	36375±394	29223±219	22227±113	16398±257	11080±25	7522±40	6451±21	6415±33
Sb(I) 206,833	51901±1645	60065±501	64185±622	55950±346	48013±331	37379±40	26593±294	16562±28	10414±19	7916±10	7828±11
As(I) 189,042	64153±3009	75463±903	79243±573	65199±680	51364±380	36830±176	24777±192	15134±223	9622±20	7404±74	7327±18
P(I) 177,495	34394±1467	40390±445	42801±667	35469±247	28601±211	21405±8	15383±161	10661±24	7662±23	6781±33	6769±51
S(I) 180,731	40234±1786	47141±599	50403±757	42691±476	36376±397	29989±49	23985±340	17523±65	12235±160	10220±44	10169±33
K(I) 766,491	64524±730	51699±15	36169±101	22813±10	13665±99	8620±79	5926±116	4236±8	2992±45	2663±33	2710±73
Li(I) 670,780	333539±14081	448970±7868	568707±4825	640262±2215	768326±3158	953296±7381	1248110±22431	1527250±15836	2033330±29707	3243810±13878	3248520±52808
Fe(II) 259,941	247285±12104	337533±7072	402721±1566	387752±2667	340230±1618	251060±1763	151032±722	70308±250	26455±133	11954±233	11811±92
Cr(II) 267,716	187150±9020	250984±5617	294653±1318	276940±768	235691±1945	164260±1844	90596±111	35089±122	11894±59	5546±47	5480±42
Ni(II) 231,604	252948±12553	330337±7314	375311±2131	334353±581	269428±1666	180991±1578	104141±457	54578±262	34234±149	19144±322	18725±119
V(II) 292,464	181923±8506	240461±4846	286378±1309	280849±958	257619±1490	199159±1290	125181±354	58227±298	22211±237	11064±151	10972±57
Pb(II) 220,353	67407±2354	75589±759	75612±806	58670±435	41428±415	25597±72	14714±29	10495±75	8527±46	5314±35	5257±71
Ti(II) 334,941	977112±5521	1356380±11523	1720660±11814	1764550±35709	1711000±11572	1403950±12911	957479±5126	475585±1869	181500±438	76807±677	75683±398
Cd(II) 214,438	1466820±56417	1906000±17003	2083020±9955	1674100±30286	1167730±7780	679506±3554	321154±863	126616±383	53530±431	27946±132	27386±107
Mn(II) 257,611	1240370±43366	1744790±11257	2149050±17584	2075940±34229	1835330±6540	1334480±13445	795934±1396	337281±718	111852±580	46923±598	45997±409
Zn(II) 213,856	935517±44020	1219490±5793	1395840±5937	1259850±9935	1079480±4044	823566±5145	540890±3734	315428±2261	174649±1271	113690±2291	112890±816
Co(II) 228,616	469944±23675	630981±14008	732719±4252	670210±833	554556±2974	381299±2787	212538±698	94661±302	49477±95	26667.9±436	26239±190
Cu(I) 324,754	457663±19276	595270±11355	712554±4299	739960±2510	779844±5140	778629±5862	732938±11849	654140±5276	555153±7278	385396±4317	385788±1131
Mg(II) 280,270	2836870±101749	4103880±36046	5136640±30295	5012970±106435	4465490±32646	3236470±29948	1850760±11791	734911±2420	222295±565	90471±931	88562±5004
Mg(I) 285,213	350388±15725	493539±9488	604465±3747	611383±2317	606772±3718	552733±4192	448818±4839	340241±1816	250041±2724	162576±1587	162863±454
Mg 280/Mg 285	8,09±0,20	8,31±0,07	8,49±0,05	8,19±0,17	7,35±0,06	5,85±0,05	4,12±0,02	2,15±0,01	0,88±0,01	0,55±0,01	0,54±0,03

