

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de mestrado

**EFEITOS DA ADIÇÃO DE N₂ EM ICP OES COM
CONFIGURAÇÃO AXIAL**

Guilherme Luiz Scheffler

Porto Alegre, janeiro de 2014.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Dissertação de mestrado

Guilherme Luiz Scheffler

EFEITOS DA ADIÇÃO DE N₂ EM ICP OES COM CONFIGURAÇÃO AXIAL

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof^a. Dr^a. Dirce Pozebon

Orientadora

Porto Alegre, janeiro de 2014.

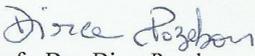
A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2012 e janeiro de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Dirce Pozebon. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

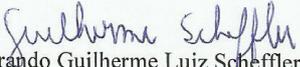
Comissão Examinadora:


Profa. Dra. Solange Cadore


Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes


Profa. Dra. Juliana Severo Fagundes Pereira


Profa. Dra. Dirce Pozebon
(Orientadora)


Mestrando Guilherme Luiz Scheffler

AGRADECIMENTOS

Ainda que esta dissertação tenha apenas um autor, ela não estaria desta forma sem a sugestão, o empenho, o suporte e o tempo fornecido por muitas pessoas, que disponibilizaram seu conhecimento e gentileza para completar esta etapa, por isso agradeço:

À professora **Dr^a. Dirce Pozebon** pela orientação, liberdade fornecida, cooperação científica e discussões realizadas, além da paciência durante o período e sugestão do tema.

À banca de qualificação, professor **Dr. Valderi Dressler** e **Dr. Diogo Pompéu de Moraes** que muito contribuíram com sugestões, discussões ou simples correções no texto.

À banca de defesa, **Dr^a. Solange Cadore**, **Dr. Diogo Pompéu de Moraes** e **Dr^a Juliana Severo Fagundes Pereira**, pela disponibilidade, discussões realizadas e sugestões escritas a fim de tornar o trabalho mais claro.

À professora **Dr^a Diane Beauchemin** (Queen's University, Kingston, Ontário), pela gentileza de me enviar eletronicamente referências inacessíveis, mas muito importantes para a discussão desta dissertação.

Aos **colegas de laboratório** pelos momentos de descontração, além dos vários auxílios prestados durante o período de realização das tarefas.

À **CAPES** pela bolsa concedida e incentivo à qualificação.

Ao **corpo docente** do PPGQ e IQ-UFRGS pela contribuição.

Por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer ao auxílio da minha **família** pelo suporte contínuo e ajuda durante o período em que me dediquei ao mestrado.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA DO PERÍODO

Resumos em congressos

1. **SCHEFFLER, G. L.**; CERVEIRA, C.; POZEBON, D.; EFEITOS DA ADIÇÃO DE N₂ AO GÁS NEBULIZADOR EM ICP OES COM CONFIGURAÇÃO AXIAL. 36^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia/SP. CD de resumos, 2013.
2. **SCHEFFLER, G. L.**; Dressler, V.L.; POZEBON, D.; Uso de plasma misto para análise elementar de arroz na forma de suspensão por ICP OES. 17^o Encontro Nacional de Química Analítica, 2013, Belo Horizonte. Livro de Resumos, 2013.
3. **SCHEFFLER, G. L.**; POZEBON, D.; Aumento da Robustez do ICP: Vantagens e efeitos da adição de pequena quantidade de N₂. 17^o Encontro Nacional de Química Analítica, 2013, Belo Horizonte. Livro de Resumos, 2013.
4. **SCHEFFLER, G. L.**; BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; Methodology for lanthanides quantification in NiMH battery. 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2012, Foz do Iguaçu. Book of Abstracts, 2012. p. 207-207.
5. DEPOI, F. S.; CERVEIRA, C.; **SCHEFFLER, G. L.**; POZEBON, D.; Especificação de Se(IV) e Se(VI) em castanha-do-Pará. 3^o Encontro Brasileiro sobre Especificação Química, 2012, Bento Gonçalves. Livro de Resumos, 2012.
6. **SCHEFFLER, G. L.**; MOMBACH, A.; BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TÓXICOS OU DE INTERESSE ECONÔMICO EM PILHAS E BATERIAS. 16^o Encontro Nacional de Química Analítica, 2011, Campos do Jordão. Livro de resumos, 2011.

Publicações em *peer-reviewed journals*

1. **SCHEFFLER, GUILHERME LUIZ**; POZEBON, DIRCE; Advantages, drawbacks and applications of mixed Ar-N₂ sources in inductively coupled plasma-based techniques: an overview. Submetido para o *Web-Themed Issue: Analytical Sciences in Brazil - Analytical Methods*.
2. **SCHEFFLER, GUILHERME LUIZ**; POZEBON, DIRCE; Advantages and effects of nitrogen doping into the central channel of plasma in axially viewed-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, v. 789, p. 33 - 40, 2013.
3. **SCHEFFLER, GUILHERME LUIZ**; POZEBON, DIRCE; Internal standardization in axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) combined with pneumatic nebulization and aerosol desolvation. *Analytical Methods*, v. 5, p. 4371 - 4377, 2013.
4. **SCHEFFLER, GUILHERME LUIZ**; DRESSLER, VALDERI LUIZ; POZEBON, DIRCE; Rice Slurry Analysis Using Mixed-Gas Plasma and Axially Viewed ICP OES. *Food Analytical Methods*, 2013. DOI: 10.1007/s12161-013-9764-8.
5. **SCHEFFLER, G. L.**; BENTLIN, F. R. S.; POZEBON, D.; Methodology for lanthanide elements quantification in NiMH batteries. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry - BrJAC*, v. 2, p. 358 - 365, 2012.
6. **SCHEFFLER, G. L.**; MOMBACH, A.; BENTLIN, F. R. S.; DEPOI, F. S.; POZEBON, D.; DETERMINATION OF ELEMENTS CONSTITUENTS OF BUTTON CELLS. *Brazilian Journal of Analytical Chemistry - BrJAC*, v. 5, p. 251 - 257, 2011.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Aspectos gerais e fundamentais de plasmas mistos (N ₂ -Ar).....	3
2.2 Estudos e aplicações envolvendo N ₂ -Ar ICP em ICP OES	4
2.3 Estudos e aplicações envolvendo N ₂ -Ar-ICP em ICP-MS.....	7
3. OBJETIVO.....	11
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	12
4.1 Instrumentação	12
4.2 Reagentes e soluções	14
4.3 Amostras e preparo.....	15
4.4 Temperaturas de aquecimento e resfriamento do sistema de dessolvatação.....	16
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
5.1 Avaliação da robustez do plasma	18
5.2 Efeito do N ₂ na robustez do plasma	19
5.3 Seleção das linhas espectrais.....	22
5.4 Efeitos de matriz.....	25
5.5 Limites de detecção, sensibilidade e precisão	28
5.6 Análise de materiais de referência certificados.....	30
5.7 Aplicação do plasma misto para análise de suspensão de arroz	32
6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	42
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

Lista de Figuras

- Figura 1.** Sistema utilizado para a adição do padrão interno em linha. 14
- Figura 2.** Efeito da vazão do gás nebulizador (a), potência de RF (b) e vazão da amostra (c) na robustez do plasma. PN (nebulização pneumática) e PN/DES (nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol). As barras de erro representam o desvio padrão de três determinações. 19
- Figura 3.** Efeito do N₂ adicionado ao gás nebulizador e da substituição do N₂ por Ar na robustez do plasma; PN (nebulização pneumática) e PN/DES (nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol). As barras de erro representam o desvio padrão de três determinações. 21
- Figura 4.** Efeito do N₂ na intensidade dos sinais de emissão de Mg(I), Mg(II) e Ar(I). A PN/DES (nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol) foi usada como sistema de introdução da amostra no ICP. O N₂ foi adicionado ao gás nebulizador ($n = 3$). 22
- Figura 5.** Razão das intensidades dos sinais de emissão das linhas espectrais em N₂-Ar-ICP e Ar-ICP. A vazão do N₂ adicionado foi 20 mL min⁻¹ e uma solução teste contendo 50 µg L⁻¹ dos elementos foi utilizada. Os comprimentos de onda estão em nm; (I) e (II) representam linhas atômicas e iônicas, respectivamente. As linhas selecionadas para estudos posteriores são as indicadas com cor azul. A PN/DES foi usada como sistema de introdução da amostra no ICP e as barras de erros são o desvio padrão de três determinações ($n = 3$). A energia (eV) total de cada linha de emissão é informada no interior da figura. 24
- Figura 6.** Intensidade dos sinais de emissão normalizados em função da vazão de N₂, adicionado ao gás de nebulização. Uma solução contendo 50 µg L⁻¹ dos elementos foi utilizada. A PN/DES (nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol) foi usada como sistema de introdução da amostra no ICP. As barras de erro são os desvios padrão de três medições. As linhas espectrais monitoradas são informadas na Tabela III. 25
- Figura 7.** Intensidade relativa ($I_{\text{analito}}/I_{\text{branco}}$) na presença de 5 g L⁻¹ de Na, K ou Ca e matriz simulada contendo 1 g L⁻¹ de Na, K e Ca. As linhas espectrais correspondentes a cada energia informada no eixo X são citadas na Tabela III. I_{analito} : intensidade para o elemento (50 µg L⁻¹) na presença do interferente; I_{branco} : intensidade do elemento (50 µg L⁻¹) em HNO₃ (5%, v/v). As barras de erro são o desvio padrão de três determinações. ... 27
- Figura 8.** Representação da emissão iônica de Na (1 g L⁻¹) em Ar-ICP e N₂-Ar-ICP.

PN/DES foi usado para introduzir a solução no ICP.	28
Figura 9. Efeito da concentração do HNO ₃ no preparo da suspensão de arroz sobre a concentração encontrada e sua relação com a de referência; 0,2 g de amostra e 0,2% (m/v) de Triton X-100 foram usados para a suspensão. As barras de erro representam o desvio padrão de três medidas. Os valores entre parênteses são as concentrações de referência obtidas pela digestão da amostra.	33
Figura 10. Desvio padrão relativo (RSD) da intensidade dos sinais dos analitos na suspensão de arroz (0,2 g de amostra em 10 mL de solução extratora - HNO ₃ 10% (v/v) e Triton X-100 0,2% (m/v) - e sonicação por 10 minutos). As medições foram feitas durante 25 minutos consecutivos, sem agitação magnética da suspensão.	34
Figura 11. Relação linear entre a intensidade de emissão do analito normalizada e a concentração da suspensão. A suspensão foi preparada com HNO ₃ 10% (v/v) e 0,2% (m/v) Triton X-100, variando-se a massa de amostra. As barras de erro são o desvio padrão de três determinações. Os valores citados dentro da figura são o coeficiente de correlação linear.	35
Figura 12. Influência do N ₂ na redução dos efeitos da matriz suspensão de arroz em função da energia das linhas de emissão. A linha pontilhada indica ausência de efeitos de matriz. A intensidade normalizada foi obtida pela razão $I_{\text{suspensãoA}}/(I_{\text{suspensão}} + I_{\text{solução}})$; sendo $I_{\text{suspensãoA}}$: intensidade do analito na suspensão de arroz fortificada com 100 µg L ⁻¹ do mesmo; $I_{\text{suspensão}}$: intensidade do analito na suspensão de arroz sem fortificação; $I_{\text{solução}}$: intensidade do analito na solução contendo 100 µg L ⁻¹ do mesmo. As barras de erros representam o desvio padrão de três determinações.	37

Lista de Tabelas

Tabela I. Comparação das propriedades físico-químicas do Ar e N ₂	3
Tabela II. Possíveis interferências causadas por íons poliatômicos de N ₂ em N ₂ -Ar-ICP-MS.	8
Tabela III. Parâmetros instrumentais, acessórios utilizados experimentalmente, linhas espectrais selecionadas e respectivas energias.	13
Tabela IV. Limite de detecção instrumental (LOD, µg L ⁻¹) para PN e PN/DES com e sem adição de N ₂ (20 mL min ⁻¹), sensibilidade e coeficientes de determinação (R ²) da curva de calibração (5 a 200 µg L ⁻¹).	29
Tabela V. Estabilidade do sinal (precisão) das medições feitas em três dias diferentes (<i>n</i> = 30), usando-se 50 µg L ⁻¹ de solução teste. A PN/DES foi usada para introduzir a solução no ICP.	30
Tabela VI. Resultados da análise dos materiais de referência certificados (<i>n</i> = 3, média ± desvio padrão). PN/DES foi usado como sistema de introdução no N ₂ -Ar ICP. As linhas monitoradas estão indicadas na Tabela III.	31
Tabela VII. Limites de detecção do método, para a suspensão ou decomposição ácida em sistema fechado. O desvio padrão relativo (RSD) é para 10 medidas consecutivas da suspensão de arroz fortificada com 100 µg L ⁻¹ de Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Cr, Zn, Co, Pb and Ni. O Y(II)-371,029 nm foi usado como padrão interno.	38
Tabela VIII. Concentração média (<i>n</i> = 3) dos elementos encontrados na amostra de arroz parboilizado submetido à digestão ácida em sistema fechado e analisado na forma de suspensão.	39
Tabela IX. Recuperação do analito na suspensão da amostra de arroz parboilizado (<i>n</i> = 4). O percentual de recuperação está indicado em negrito entre parênteses.	39
Tabela X. Resultados da análise da farinha de trigo certificada (NIST 1567a), obtidos para a amostra digerida ou na forma de suspensão (<i>n</i> = 3). Os valores em negrito são concordantes segundo o teste-t de <i>Student</i> com 95% de confiança.	40
Tabela XI. Concentração média e desvio padrão (<i>n</i> = 3) de elementos tóxicos e nutrientes nas amostras de arroz analisadas na forma de suspensão mediante N ₂ -Ar-ICP e calibração com padrão interno. As concentrações são expressas em µg g ⁻¹	41

Lista de Abreviaturas

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

cps, contagens por segundo, do inglês, *counts per second*;

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

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

LOD, limite de detecção, do inglês, *limit of detection*;

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

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

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

NIST, do 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*;

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

PN/DES, nebulização pneumática com dessolvação do aerossol, do inglês, *pneumatic nebulization/aerosol desolvation*;

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

RSD, desvio padrão relativo, do inglês, *relative standard deviation*

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

Resumo

As vantagens e os efeitos da adição de uma pequena quantidade de nitrogênio (N_2) ao canal central do plasma indutivamente acoplado de argônio (Ar-ICP), com vista de observação axial, na espectrometria de emissão óptica (OES) foram investigados neste trabalho. A quantidade de N_2 , a vazão do gás nebulizador, a potência de radiofrequência (RF) aplicada e a taxa de aspiração da amostra foram avaliadas e comparadas para dois sistemas de introdução da amostra no plasma: nebulização pneumática com desolvatação do aerossol e nebulização pneumática convencional. Foi observado que a adição de N_2 não atua no processo de nebulização ou transporte do aerossol até a fonte de excitação (ICP), mas sim modifica transferências energéticas no plasma. A maior condutividade térmica do N_2 em comparação ao Ar modifica as distribuições energéticas no ICP, como demonstrado pelos sinais de emissão das linhas de Ar e emissão do Na. A razão $Mg(II)$ -280,270 nm/ $Mg(I)$ -285,213 nm foi utilizada como parâmetro de diagnóstico para a robustez do plasma. Adicionando-se 20 mL min^{-1} de N_2 ao gás nebulizador, aumentou-se a robustez do mesmo consideravelmente e reduziu-se os efeitos de matriz causados por elementos facilmente ionizáveis (Na, K e Ca). Para 40 linhas espectrais avaliadas, foi observado que as linhas iônicas são, em geral, mais afetadas que as linhas atômicas. Os limites de detecção, a precisão, a sensibilidade e a linearidade das curvas de calibração obtidas usando-se o plasma de composição mista (N_2 -Ar-ICP) foram similares aos obtidos usando-se o plasma convencional de argônio (Ar-ICP). A análise de cinco materiais de referência diferentes revelou que a exatidão não é degradada pela adição de N_2 ao Ar-ICP. Além disso, foi possível determinar as concentrações de diversos elementos em suspensão de arroz, introduzida diretamente no ICP. Sendo assim, o plasma de composição mista é uma fonte de excitação apropriada para análise de matrizes complexas em ICP OES.

Abstract

In this study, the advantages and effects of adding small amounts of N₂ into the central channel of the Ar-ICP for axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) were investigated. The N₂ flow rate, nebulizer gas flow rate, RF power and sample uptake rate were evaluated for two different sample introduction systems: a conventional pneumatic nebulizer (PN) and a pneumatic nebulizer with aerosol desolvation (PN/DES). It was observed that N₂ neither affected solution nebulization nor aerosol transport but modified the ICP characteristics as demonstrated by argon and sodium emission. The ratio Mg(II)-280.270 nm/Mg(I)-285.213 nm was used as a diagnostic tool for plasma robustness. By adding 20 mL min⁻¹ of N₂ to the nebulizer gas, the ICP robustness increased significantly and matrix effects caused by easily ionized elements (Na, K and Ca) were mitigated. For 40 spectral lines evaluated, it was observed that the emission signals of ionic lines were in general more affected by N₂ than those of atomic lines. Detection limits, precision, sensitivity and linearity of calibration curves obtained using the mixed-gas plasma (N₂-Ar-ICP) were almost similar to those obtained using the standard Ar-ICP. The analysis of five different certified reference materials revealed that accuracy was not degraded by adding N₂ to the Ar-ICP. In addition, toxic and essential elements were quantified in rice slurry, which was directly introduced in the mixed-gas ICP using PN. The results obtained suggest that the mixed-gas plasma is an appropriate excitation source for complex matrices analysis using ICP OES.

1. INTRODUÇÃO

Desde a sua introdução como uma fonte de excitação efetiva para análise elementar, o plasma indutivamente acoplado de argônio (Ar-ICP) ganhou popularidade pela comunidade dos químicos analíticos e permitiu um grande progresso, não somente da área de espectrometria atômica, mas de muitas outras (médica, biológica, geológica, industrial, novos materiais, ambiental, farmacológica, forense, alimentar e nutricional). O Ar-ICP pode ser utilizado como fonte de excitação 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), respectivamente. Por definição física, o plasma de argônio é uma atmosfera onde átomos deste elemento estão excitados/ionizados, mantido por um campo eletromagnético.¹⁻³

O ICP é formado dentro de um suporte chamado tocha, que consiste de 3 tubos concêntricos de quartzo, em geral, que acomodam três vazões de argônio. Uma bobina de cobre envolve a tocha, conduzindo uma corrente alternada de alta frequência que mantém o plasma em operação. Essa frequência forma campos magnéticos oscilantes que induzem correntes elétricas pelo fluxo de argônio. Para ignição do plasma, uma descarga elétrica é produzida por uma fonte externa que ioniza parte dos átomos de Ar, liberando elétrons e Ar⁺, criando assim o gás parcialmente ionizado, ou plasma. Como atributos relacionados a esta fonte de excitação estão a alta temperatura (5000 - 8000 K), alta densidade eletrônica (na ordem de 10^{15} cm^{-3}), estrutura anular e relativo longo tempo de interação plasma-partícula no canal central (2 a 3 ms), o que reduz interferências químicas e físicas no plasma³, quando comparadas com as observadas em chamas de combustão. Em virtude destas características, o ICP é considerado uma fonte de átomos/íons muito mais robusta que as clássicas chamas de combustão, o que significa que mudanças nas propriedades fundamentais do plasma não são substancialmente influenciadas quando é alterada a composição da amostra. Isso permite que o ICP (OES ou -MS) seja utilizado como ferramenta para a determinação de uma ampla gama de elementos químicos nas mais diversas matrizes. As técnicas que utilizam o ICP possibilitam uma ampla faixa linear de resposta, reduzidas interferências químicas, precisão e exatidão adequadas, capacidade para análise multielementar e isotópica (no caso de ICP-MS), alta velocidade de análise, versatilidade e baixo consumo de amostra. Por isso, essas técnicas têm se estabelecido como preferíveis e são as mais adequadas para laboratórios de rotina na análise elementar e/ou isotópica. No entanto, algumas limitações das técnicas de plasma

tornaram-se notáveis com as amplas aplicações.⁴⁻⁵ Estas incluem, principalmente, interferências espectrais e não espectrais (efeitos de matriz), custos de operação, energia insuficiente para excitação eficiente de certos elementos (halogênios, enxofre e fósforo), interferência espectral do argônio (em ICP OES) ou íons poliatômicos deste (em ICP-MS) e limitações para amostras contendo solventes orgânicos. Estas limitações estimularam a substituição parcial ou total do argônio ou, ainda, uso de outros gases (atômicos ou moleculares) juntamente com Ar, formando, assim, plasmas com composição mista,⁶⁻¹⁰ conferindo ao ICP propriedades adicionais.

Entre as vantagens associadas a estes plasmas alternativos estão: o aumento da razão sinal/ruído, a redução de interferências, melhoria da exatidão, além de maior tolerância a amostras com matrizes mais complexas.⁷⁻⁹ Outra vantagem é a possibilidade de realizar investigações fundamentais nos processos de excitação ou ionização no ICP. Diversos gases alternativos podem ser introduzidos no ICP, sendo o N₂ um dos mais comuns, não somente pelo menor custo, mas também pela disponibilidade e específicas propriedades físicas e químicas (energia de ionização e capacidades térmica e elétrica). A adição de N₂ tem sido amplamente utilizada para a redução de interferências espectrais específicas e efeitos de matriz em ICP OES ou ICP-MS. Entretanto, o efeito do N₂ é dependente da forma como este gás é adicionado ao Ar-ICP, o que pode originar resultados relativamente inconsistentes, muitas vezes sem possibilidades de comparações.⁷ Por outro lado, os dados encontrados na literatura⁷⁻¹⁰ demonstram que os estudos neste campo são úteis e valiosos, fornecendo contribuições verdadeiras, seja em pesquisas fundamentais ou em aplicações para análise de amostras realmente complexas.

Nesta dissertação será discutido o uso de N₂ em ICP OES e ICP-MS, sendo o gás adicionado de diferentes maneiras, nos três canais de introdução possíveis. Considerou-se que o efeito físico do N₂ no ICP é independente da técnica de detecção e por isso estudos envolvendo ICP-MS também foram incluídos na revisão bibliográfica. As vantagens e efeitos da adição de uma pequena quantidade de N₂ ao canal central do Ar-ICP OES com configuração axial e a aplicação do plasma misto obtido são o foco do trabalho prático da presente dissertação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Aspectos gerais e fundamentais de plasmas mistos (N₂-Ar)

Plasmas mistos de N₂-Ar são formados quando uma das três vazões de argônio (principal, auxiliar ou nebulizador) é substituída parcialmente ou totalmente, ou ainda, quando o N₂ é introduzido ao ICP como vazão adicional. Desse modo, diversas composições podem ser formadas e várias estratégias de otimização podem ser seguidas para a introdução de N₂ no Ar-ICP. Como consequência, comparações adequadas de plasmas mistos com Ar-ICP acabam sendo inválidas ou impossíveis de serem realizadas, e por isso, muitas afirmações sobre o desempenho de plasmas mistos como fonte de excitação nas técnicas de ICP não são consistentes. Diversos parâmetros são requeridos para melhor desempenho dos plasmas mistos, incluindo a altura de observação (para a vista radial) ou profundidade de amostragem (para ICP-MS), potência de radiofrequência aplicada e vazão dos gases. Isso implica, muitas vezes, na necessidade de procedimentos multivariados para otimização dos parâmetros, para avaliações da razão sinal ruído, dos limites de detecção (LODs) e da sensibilidade.^{1,7,9-11}

Outro aspecto importante refere-se às propriedades dos gases utilizados para a produção do ICP. O Ar é monoatômico, com relativa alta energia de ionização e baixas capacidades calorífica e elétrica, o que torna fácil a formação e manutenção do plasma de Ar. Já o N₂, é um gás diatômico com modos vibracionais capazes de armazenar energia. Essa propriedade torna a formação e operação do plasma de N₂ mais difícil em relação ao plasma de Ar, sendo necessários geradores mais potentes para a formação e manutenção do plasma de N₂.¹⁻³ Uma comparação das propriedades químicas e físicas do Ar e N₂ é fornecida na Tabela I.

Tabela I. Comparação de propriedades físico-químicas do Ar e N₂.¹

Gás	Energia de ionização (eV)	Condutividade térmica (J K ⁻¹ m ⁻¹ s ⁻¹ , em 293 K)
Ar	15,76	0,0162
N ₂	14,53	0,0237

A alta condutividade térmica do N₂ faz com que este gás transfira calor com maior eficiência no ICP. Isso implica em melhor acoplamento energético entre a zona de indução e o canal central do ICP (quando o N₂ é adicionado em uma quantidade adequada e tolerável pelo gerador do plasma de Ar). Ainda, é conhecido um fenômeno de encolhimento do plasma

(redução do volume) chamado de *thermal pinch* (ou *plasma shrinks*), sendo este fenômeno atribuído à diferença de propriedades físicas entre o N₂ e o Ar. Com isso, geralmente, é necessária uma cuidadosa otimização da altura de observação para a vista radial em ICP OES ou profundidade de amostragem em ICP-MS.⁷⁻¹⁰

A adição de N₂ ao ICP pode ser feita pelo gás nebulizador, gás auxiliar ou gás principal (ou de refrigeração) nas mais diferentes proporções. Com isso, devido às propriedades específicas do N₂, é esperado que a adição do mesmo ao gás principal (em excesso) ocasione uma diminuição da temperatura de excitação e um excesso de refrigeração (pela alta condutividade térmica) que se reflete na degradação da capacidade de excitação do ICP.⁷ Por outro lado, a função do gás auxiliar é a de estabilizar o plasma e por isso, raramente, a adição de N₂ mediante esse gás conduz a plasmas alternativos estáveis. Assim, o N₂ é comumente adicionado ao canal central do ICP através do gás nebulizador.¹

Uma vez dentro do ICP, as espécies de interesse podem ser atomizadas/ionizadas ou excitadas por diversas vias. Os principais mecanismos podem ser resumidos em três: ionização térmica, ionização *Penning*, ou ionização por reações de transferência de carga. A ionização térmica envolve colisões com trocas energéticas (sejam elas com átomos, íons ou elétrons); a ionização *Penning* consiste na colisão entre átomos no estado fundamental e espécies metaestáveis de argônio e as reações de transferência de carga envolvem a troca de carga entre espécies atômicas ou iônicas. A identificação desses mecanismos é de extrema importância quando a adição de gases alternativos é realizada, uma vez que estes podem induzir deslocamentos no equilíbrio termodinâmico do plasma, favorecendo um ou outro mecanismo.^{1,7}

2.2 Estudos e aplicações envolvendo N₂-Ar ICP em ICP OES

Com relação à técnica de ICP OES, a adição de N₂ no Ar-ICP tem sido investigada para melhorar a sensibilidade com respeito à vista de observação radial e reduzir os custos devido ao consumo de argônio.¹¹⁻²⁵ Montaser e colaboradores^{14,18} compararam o desempenho de ambos os plasmas (Ar-ICP e N₂-Ar-ICP), observando que a intensidade do sinal analítico e a intensidade do sinal de fundo aumentaram na mesma proporção, sem melhorar o limite de detecção (LOD). Esses pesquisadores observaram também um alto sinal de fundo quando N₂ foi adicionado ao gás do plasma, restringindo a aplicação analítica do plasma misto para várias linhas espectrais. Somente um estudo foi encontrado abordando a adição de N₂ ao Ar-ICP com vista de observação axial.¹⁹ Neste trabalho, a nebulização pneumática foi usada e a

adição de N₂, na vazão de 0 a 1,0 L min⁻¹, foi feita através do gás principal. Após estabilização, a intensidade dos sinais dos analitos foi 25 vezes superior a obtida em Ar-ICP. Os LODs das linhas atômicas foram similares ou maiores, enquanto que os das linhas iônicas (geralmente selecionadas e sugeridas pelo fabricante) foram melhores no N₂-Ar-ICP. Os autores¹⁹ observaram que a razão Mg(II)/Mg(I) aumentou de 7 para 20, sendo constante a partir de 0,2 L min⁻¹ de N₂ adicionado ao gás principal, ou seja, a adição de vazões maiores não melhorou a robustez do plasma. Entretanto, não foi avaliada a adição de N₂ ao canal central do ICP, onde a máxima interação entre o gás adicionado e os elementos de interesse pode ocorrer na região analiticamente útil do plasma.

Long e Brenner¹¹ investigaram o plasma N₂-Ar-ICP para análise de suspensões (1% m/v) de metais e óxidos mediante ICP OES. Eles observaram que o plasma misto melhorou a vaporização das suspensões, entretanto a redução do volume do plasma causou um menor tempo de interação plasma-partícula, o que diminuiu a sensibilidade. Como forma de reduzir o sinal de fundo proporcionado pelo N₂, outros autores¹² propuseram o uso de plasma com composição ternária (Ar/He/N₂). Nesse caso, o He reduziria o sinal de fundo produzido pelo gás molecular, entretanto este plasma necessita de maior potência aplicada para operação. Montaser e colaboradores¹³⁻¹⁴ realizaram estudos fundamentais, aplicações e comparações críticas de plasmas N₂-Ar. Simulações computacionais indicaram que ocorre um aumento da temperatura do plasma quando 5 a 20% de N₂ está presente na composição volumétrica total do gás do plasma, e que estes plasmas devem ser observados ou amostrados a distâncias menores que o convencional Ar-ICP. Em outro estudo¹⁸, estes autores afirmaram que quando comparados criticamente, plasmas N₂-Ar-ICP não levam a melhorias observáveis em relação ao Ar-ICP, ou seja, os LODs permanecem nos mesmos níveis ou são maiores. Choot e Horlick¹⁵ avaliaram o desempenho analítico do plasma N₂-Ar, formado com diversas composições de N₂ no gás principal, onde a razão sinal ruído foi melhor para alturas de observação próximas à bobina de indução. Estes autores destacaram que os efeitos de matriz contendo fosfato foram reduzidos, sugerindo que a adição de N₂ melhora a vaporização de matrizes complexas e, além disso, a linearidade da curva analítica não é alterada.

Para superar a dificuldade de operação do plasma, com adição de gases moleculares, Wiltsche e colaboradores¹⁶ testaram um novo gerador do tipo *free running*. Com a introdução de N₂ no canal central do ICP, a vazões de 0 a 40 mL min⁻¹, foi observada diminuição da temperatura de excitação quando até 10 mL min⁻¹ de N₂ foram adicionados e um aumento subsequente dessa temperatura em maiores vazões de N₂. A robustez do plasma (Mg(II)/Mg(I)) aumentou de 7,5 para 12,0. Hieftje e colaboradores¹⁷ realizaram estudos

fundamentais, adicionando N_2 ao Ar-ICP através do gás nebulizador ou gás auxiliar. Estes autores utilizaram um espectrômetro de espalhamento Thompson-Rayleigh e observaram que a adição de N_2 no centro do plasma alarga o canal central do mesmo e diminui o seu volume, não modificando o diâmetro total do plasma, além de diminuir a densidade eletrônica e aumentar a densidade de potência no canal central. Montaser e Mortazavi¹⁸ realizaram estudos extensivos sobre plasmas N_2 -Ar, variando a composição volumétrica de N_2 no gás principal. Eles observaram que o espectro de emissão apresentava um menor sinal de fundo entre 300 a 500 nm e entre 200 a 300 nm o sinal de fundo era praticamente semelhante ao observado para o Ar-ICP. Uma comparação crítica demonstrou que os LODs obtidos com Ar-ICP eram menores. Chan e Hieftje²⁰ investigaram possíveis reações de transferência de carga entre o N_2 e diversos elementos, quando este gás era adicionado ao canal central do ICP. Nenhuma evidência foi encontrada mediante a metodologia empregada, entretanto reações de transferências de carga entre Ar e N_2 não foram descartadas, tampouco não foram confirmadas. Com o objetivo de melhorar as características do plasma, Montaser e colaboradores²¹ testaram a adição de N_2 no Ar-ICP quando um nebulizador de alta eficiência com injeção direta (DIHEN) foi usado. Este nebulizador é responsável por prejudicar as características do plasma devido à baixa carga de solvente que atinge o ICP, resultando em baixa robustez. Neste caso, o uso de N_2 seria um modo simples de melhorar as propriedades do ICP e possibilitar o uso deste nebulizador de alta eficiência quando o volume de amostra for limitado.

Temperaturas de excitação foram computadas radialmente por Ishii *et. al.*²², utilizando o Fe como espécie termométrica. A adição de 10% (v/v) de N_2 no gás principal aumentou a temperatura de excitação do plasma em 1000 K em comparação ao Ar-ICP. Por outro lado, a substituição total do Ar por N_2 causou uma grande diminuição da temperatura de excitação do plasma. Choot & Horlick²³⁻²⁵ publicaram uma série de trabalhos envolvendo plasmas de composição mista para uso em ICP OES. Além de coletarem o perfil espacial de emissão dos analitos em diferentes alturas acima da bobina de indução, eles observaram que a adição de 10% (v/v) de N_2 ao gás principal diminuía a densidade eletrônica em 30% no canal central e reduzia o tamanho do plasma. Por outro lado, foi com esta composição que a maior razão sinal-ruído foi obtida. Além disso, o sinal de fundo aumentou em certas regiões do espectro de emissão devido à presença de bandas de NO. A substituição total de Ar por N_2 causou uma degradação da capacidade de excitação do plasma.

2.3 Estudos e aplicações envolvendo N₂-Ar-ICP em ICP-MS

A técnica de ICP-MS possui inúmeras vantagens para análise elementar e/ou isotópica. Por outro lado, ela também está sujeita a muitas interferências espectrais (por íons poliatômicos ou isobáricos) ou não espectrais (efeitos de matriz) e, com isso, o uso de plasmas mistos pode ser útil para redução de certas interferências específicas. As interferências isobáricas podem ser originadas por isótopos de elementos diferentes que possuem mesma massa nominal do analito. Isso é facilmente contornado pela escolha de outros isótopos do analito, inclusive em análises de rotina. Entretanto, as soluções aquosas, ácidos, o próprio Ar e elementos presentes na matriz da amostra também podem dar origem a espécies poliatômicas interferentes. Nesses casos, celas de reação ou colisão e instrumentos de alta resolução podem ser usados para reduzir ou eliminar as interferências. Para as interferências de matriz, inúmeros procedimentos e estratégias 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), o uso de sistemas alternativos de introdução da amostra no ICP e ajuste dos parâmetros instrumentais, entre outros, tais como a adição de gases alternativos ao plasma (N₂).²⁶⁻⁵² Neste contexto, a adição de N₂ geralmente empregada para reduzir efeitos de matriz no ICP, pode induzir à formação de espécies poliatômicas ou reduzir a formação de outras. Algumas das possíveis interferências por íons poliatômicos oriundos do N₂ são apresentadas na Tabela II. É importante observar que a intensidade destas interferências será dependente da quantidade de N₂ adicionada e da probabilidade de formação das espécies poliatômicas (as espécies diatômicas são mais prováveis que as triatômicas), além da composição específica da matriz.

Inúmeras aplicações demonstram que a adição de N₂ ao ICP, em ICP-MS, seja pelo gás nebulizador ou gás principal, pode diminuir interferências por íons poliatômicos, melhorando a precisão e exatidão dos resultados para isótopos específicos.²⁶⁻³⁴ Wang e colaboradores²⁷ descreveram que a exatidão foi melhorada na determinação de V, As e Se em urina devido à diminuição das interferências por íons poliatômicos de Ar e Cl. O mesmo efeito foi observado para outras matrizes (folhas de tomate e músculo de peixe).^{28,31} Outra aplicação interessante é a possibilidade de se medir concentrações mais baixas de certos elementos por diluição isotópica. Um exemplo é a determinação de Fe, monitorando-se o sinal do isótopo ⁵⁶Fe, que usualmente sofre interferência pelo íon ⁴⁰Ar¹⁶O⁺.^{29,32} Ford e colaboradores³⁴ comentam que mediante a adição de apenas 4% de N₂ ao gás nebulizador foi

possível reduzir o íon interferente ArCl^+ , sendo possível tolerar matrizes com concentração de Cl^- em torno de 1000 mg L^{-1} .

Tabela II. Possíveis interferências causadas por íons poliatômicos de N_2 em N_2 -Ar-ICP-MS.

Isótopo	Ion poliatômico interferente
^{28}Si	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$
^{29}Si	$^{14}\text{N}^{14}\text{NH}^+$, $^{14}\text{N}^{15}\text{N}^+$
^{30}Si	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$
^{31}P	$^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$, $^{14}\text{N}^{16}\text{OH}^+$, $^{15}\text{N}^{15}\text{NH}^+$
^{42}Ca	$^{14}\text{N}^{14}\text{N}^{14}\text{N}^+$, $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^{14}\text{O}^+$
^{46}Ti , ^{46}Ca	$^{14}\text{N}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{14}\text{N}^+$
^{49}Ti	$^{35}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$
^{50}Ti , ^{50}Cr , ^{50}V	$^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{35}\text{Cl}^{15}\text{N}^+$
^{51}V	$^{36}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$, $^{37}\text{Cl}^{14}\text{N}^+$
^{52}Cr	$^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{36}\text{Ar}^{15}\text{NH}^+$
^{54}Fe , ^{54}Cr	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{38}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$
^{55}Mn	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{14}\text{NH}^+$
^{56}Fe	$^{40}\text{Ar}^{15}\text{NH}^+$
^{64}Zn	$^{36}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$
^{68}Zn	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}_2^+$
^{70}Ge , ^{70}Zn	$^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^{16}\text{O}^+$

A adição de N_2 , por melhorar transferências energéticas no plasma, também encontra aplicação na análise de matrizes extremamente complexas³⁶⁻⁴¹, especialmente a água do mar. Além da redução do teor de óxidos, muito importante na determinação de elementos terras raras (REEs)⁴⁰, plasmas de composição mista também diminuem a supressão do sinal analítico por constituintes da matriz. Combinando a adição de N_2 ao Ar-ICP com um sistema de injeção em fluxo, resultados exatos foram obtidos para Mo determinado em água do mar certificada, sem a necessidade de separação da matriz.⁴¹ Para entender o mecanismo de ação do N_2 no Ar-ICP e, por consequência, a maior robustez obtida, mais atenção a estudos fundamentais (do ICP) são necessários, além do desenvolvimento de ferramentas ou critérios de diagnóstico. Para isso, o perfil espacial da distribuição radial dos íons pode ser útil para fornecer informações sobre mecanismos de ionização no ICP.⁴⁸ Neste sentido, Holliday e Beauchemin⁴² observaram semelhanças entre o N_2 -Ar ICP e o plasma "frio", sendo que a espécie NO^+ , responsável por reações de transferência de carga, era abundante em ambos os plasmas. Em um trabalho complementar,⁴⁹ estes mesmos autores observaram que o perfil espacial da distribuição dos íons sugere que no Ar-ICP o mecanismo de ionização ocorre por

impacto eletrônico. Já no N₂-Ar ICP, a semelhança dos perfis obtidos para a espécie Ar₂⁺ e os analitos sugere que a transferência de carga é o mecanismo de ionização preponderante. Após otimização multivariada, a quantidade de N₂ que produziu um plasma capaz de suportar os efeitos da matriz água-do-mar, sem a degradação expressiva da *performance* do ICP, foi 20 mL min⁻¹ no gás principal e 90 mL min⁻¹ no gás nebulizador.⁵⁰ Os LODs foram melhorados para Al, Co, Ti, Pd e V (em relação ao Ar-ICP), entretanto o potencial da(s) lente(s) iônica(s) não foi otimizado. No entanto, que a adição de N₂ deve ser avaliada cuidadosamente para obtenção de dados consistentes. Os autores concluíram que o efeito observado não dependia do canal de adição do N₂ (seja ao gás nebulizador ou principal). O N₂ parece ser mais efetivo quando adicionado no canal central do ICP, seja para reduzir interferências por íons poliatômicos ou aumentar a capacidade de ionização do plasma (robustez). Isso porque é no canal central do ICP que a ionização/excitação do analito e dos interferentes ocorre em maior extensão e esta é a região analiticamente útil do plasma.

Baixas vazões de N₂ também encontram aplicações em ICP-MS, utilizando-se a ablação a laser (LA) como sistema de introdução da amostra no ICP.⁵³⁻⁶³ Além do aumento da sensibilidade, certos autores também citam a diminuição de íons poliatômicos (e óxidos)⁵⁵ e do efeito de discriminação de massa. Ni e colaboradores⁵⁵ usaram ablação a laser-espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (LA-ICP-MS) para determinação de Cd em amostras de vidro. Os autores observaram que os óxidos reduziram de 0,3% para 0,025% quando 5 a 10 mL min⁻¹ de N₂ foi adicionado como gás carreador na cela de ablação. Foi observado ainda um aumento do sinal de NO⁺, sugerindo a remoção de O₂ do plasma, ou seja, existiria uma competição entre as espécies de nitrogênio geradas e o analito pelo oxigênio presente no plasma. Hu e colaboradores⁵⁶ analisaram amostras de zircônia para a determinação de Hf. Eles observaram um aumento da sensibilidade por um fator de 2,1 e uma redução do fracionamento de massa quando 2 - 4 mL min⁻¹ de N₂ foi adicionado como carreador na cela de ablação. Estudos fundamentais foram realizados por Witte e Houk, demonstrando que com a adição de 20 mL min⁻¹ de N₂ a temperatura cinética do plasma aumentou, assim como a intensidade do íon Y⁺. Os autores sugeriram que a zona analítica normal (NAZ) torna-se mais fina, o que diminui a perda e desvios dos isótopos por difusão, uma explicação útil para a menor discriminação de massa observada. Hu e colaboradores⁶⁴ adicionaram 5 a 10 mL min⁻¹ de N₂ ao gás carreador no sistema LA. Foi observada uma diminuição dos óxidos (10 vezes) e hidretos (3 vezes), além do aumento da sensibilidade para 65 elementos. Os íons de carga dupla e o sinal do Ar aumentaram, o que sugere uma melhor transferência de energia no plasma. Além disso, o perfil espacial da intensidade dos íons em

torno da região de amostragem sugeriu que o canal central torna-se mais largo. Um limitação observada foi o aumento do sinal de fundo para as razões m/z 29, 31, 42, 51, 52 e 55, devido a íons poliatômicos de nitrogênio.

3. OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho foi investigar as vantagens e os efeitos da adição de N₂ ao canal central do Ar-ICP com modo de observação axial em ICP OES. O critério de robustez (razão Mg(II)/Mg(I)) foi utilizado como parâmetro de diagnóstico, além das linhas de emissão do Ar. Para cumprir o objetivo, foram comparados os efeitos gerados para dois sistemas de introdução da amostra no ICP (nebulização pneumática convencional e pneumática com dessolvatação do aerossol). Além disso, foi avaliado o efeito do N₂ sobre os efeitos de matriz causados por Na, Ca e K, limites de detecção, precisão, exatidão e linearidade. Para melhor avaliar os resultados, o plasma misto foi utilizado na determinação de elementos traço e nutrientes em suspensões de arroz e em diversos materiais de referência.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

As medidas foram realizadas através de um espectrômetro de ICP OES, Perkin Elmer, modelo Optima 2000DV, sendo os principais parâmetros instrumentais, acessórios, linhas espectrais e respectivas energias listados na Tabela III.

Argônio de alta pureza (99,998%, White Martins, Praxair, Brasil) foi utilizado como gás principal, gás auxiliar e de nebulização. Nitrogênio (pureza de 99,996%, White Martins, Praxair, Brasil) foi usado como gás de purga do sistema óptico do espectrômetro. Este gás também foi usado para o estudo do efeito do N₂ quando adicionado ao gás nebulizador.

O plasma foi inicializado em um ambiente de Ar puro e após 5 minutos de estabilização, o N₂ foi adicionado ao gás de nebulização. A pressão do N₂ foi fixada em 50 psi para evitar redução do sinal pela pressão contrária do gás nebulizador. A transição do plasma Ar-ICP para o plasma N₂-Ar-ICP ocorreu tipicamente entre 2 a 3 minutos, por meio de inspeção visual. O volume e diâmetro do plasma permaneceram inalterados, mas o canal central foi reduzido. O plasma de composição mista foi, ainda, submetido a um tempo de estabilização de 15 minutos antes de qualquer medição ser feita.

O nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol, comercialmente denominado APEX-Q (ESI, Elemental Scientific, USA) foi utilizado para a introdução de soluções no ICP. Este nebulizador é equipado com um micronebulizador feito de PFA (perfluoroalcóxido), uma câmara de nebulização aquecida a 140 °C, seguido de dois condensadores (um mantido à temperatura ambiente e outro a 2 °C). O segundo condensador é do tipo multipasso, resfriado por efeito Peltier. No sistema APEX existe um canal para adição de gases secundários, sendo este canal usado para a introdução do N₂. Uma válvula localizada no sistema permite a variação contínua da vazão de entrada do gás secundário adicionado ao gás de nebulização (Ar). Um fluxômetro (KEY Instruments, Trevoise, PA, USA) foi adaptado para medida precisa da vazão de N₂. Para a nebulização pneumática convencional, um nebulizador GemCone (Perkin Elmer) e uma câmara de nebulização com anteparo de impacto (Jacketed Tracey) foram utilizados. Essa câmara de nebulização permite a entrada de gases secundários.

Tabela III. Parâmetros instrumentais, acessórios utilizados experimentalmente, linhas espectrais selecionadas e respectivas energias.

Parâmetros	Ajustes
Potencia de RF (W)	1100 - 1500
Vazão de Ar (L min ⁻¹)	Plasma: 15; Auxiliar: 0,2; Nebulizador: 0,40 - 1,00 para o nebulizador APEX-Q e 0,40 - 1,20 para o nebulizador GemCone
Vazão da amostra (mL min ⁻¹)	0,40 - 1,20 (para o APEX-Q) e 0,80 - 2,50 (para o Gemcone)
Vazão de N ₂ (mL min ⁻¹)	0 a 20
Câmara de nebulização	Ciclônica com anteparo de impacto (Jacketed Tracey)
Purga do sistema óptico (N ₂)	Normal, 2,5 L min ⁻¹
Injetor	Alumina (2 mm de diâmetro interno)
Processamento do sinal; resolução	7 pontos por pico; alta
Replicatas	2
Correção de fundo	2 pontos por pico
Linhas de emissão (nm)	Energia (excitação + ionização) (eV)
K 766,490 (I)	1,61
Mg 285,213 (I)	4,34
Cd 228,802 (I)	5,41
Ca 393,366 (II)	9,26
Y 371,029 (II) ^b	9,90
Mg 280,270 (II)	12,07
Ni 231,604 (II)	14,03
V 292,402 (II) ^a	11,37
Cu 327,393 (I) ^a	11,58
Mn 257,610 (II) ^a	12,25
Cr 267,716 (II) ^a	12,96
Fe 238,204 (II) ^a	13,07
Co 228,616 (II) ^a	13,70
Ni 221,648 (II) ^a	14,27
Cd 214,440 (II) ^a	14,77
Pb 220,353 (II) ^a	14,79
Zn 206,200 (II) ^a	15,40
Mo 202,031 (II)	13,23
W 239,708 (II)	13,54
Pt 214,423 (II)	14,80
Pd 340,458 (I)	12,80
Zr 343,823 (II)	10,50
Au 242,795 (I)	13,86

^a Linhas selecionadas para a quantificação do elemento nos materiais de referência e avaliações dos efeitos de matriz (Na, K e Ca).

^b Usado como padrão interno na análise de suspensão de arroz.

As indicações (I) e (II) representam linhas atômicas e iônicas, respectivamente.

Para a análise de suspensão de arroz, um sistema para adição do padrão interno em linha foi utilizado. O sistema é formado por uma confluência conectada a dois capilares com diâmetro interno de 0,19 mm (para o padrão interno) e 0,76 mm (para soluções de calibração ou amostras). Esse sistema possibilita diluição de apenas 7% da amostra, preservando a sensibilidade. A representação esquemática do sistema é mostrada na Figura 1.

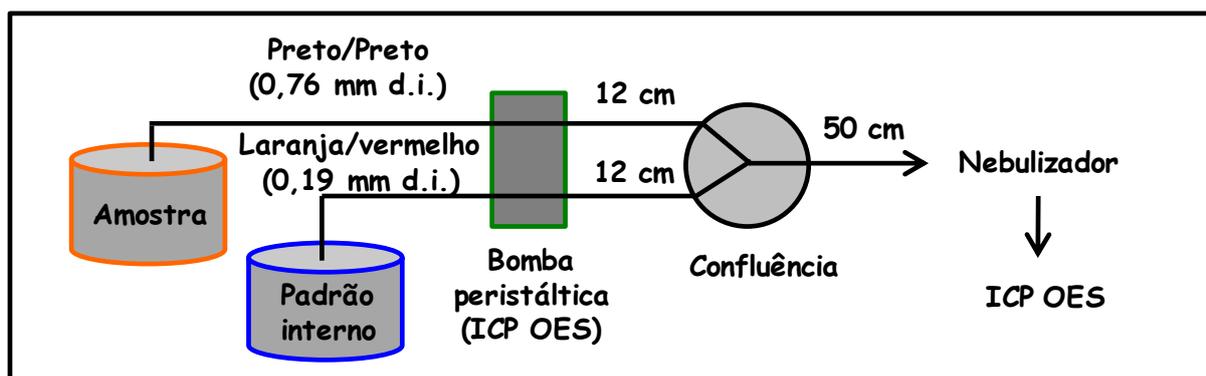


Figura 1. Sistema utilizado para a adição do padrão interno em linha.

Um forno de microondas equipado com frascos de quartzo (Anton Paar Multiwave 3000, Graz, Austria) foi usado para decomposição ácida do fertilizante, amostras vegetais e de arroz. As amostras de sedimento foram decompostas usando-se um bloco metálico, com frascos de PTFE (politetrafluoretileno) com tampa rosca (capacidade para 50 mL) equipado com um programador eletrônico de temperatura (Tecnal, modelo TE-007D, SP, Brasil). Um banho ultrassom (Unique, 40 kHz e 135 W) e um agitador magnético foram usados para homogeneização das suspensões. As amostras de arroz foram moídas em moinho criogênico (SPEX 6750 Freezer Mill, NJ, USA), disponibilizado pelo Laboratório de Espectrometria Atômica do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM).

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 empregada em todo o trabalho. Ácido nítrico (65%, m/m), HCl (37%, m/m), HF (48%, m/m) e H₂O₂ (30% m/m), todos da marca Merck (Darmstadt, Alemanha), também foram utilizados. As soluções de calibração foram preparadas em HNO₃ 5% (v/v) pela diluição adequada de soluções estoque multielementar (Specsol G6, 1000 mg L⁻¹, São José dos Campos, Brasil) ou monoelementar (Merck). A concentração das soluções de

calibração variou de 5 a 200 $\mu\text{g L}^{-1}$. A quantificação dos elementos de interesse foi realizada mediante calibração externa, exceto a suspensão de arroz, para a qual foi utilizada padronização interna. Uma solução estoque de Mg (1000 mg L^{-1} , Merck) foi diluída para se obter 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Mg, a qual foi usada para investigar a robustez do plasma. Para o estudo dos efeitos de matriz, soluções de NaCl (Vetec, Brasil), KCl (Across, Brasil) e CaO (Merck) foram preparadas em HNO_3 5% (v/v) a partir da pesagem adequada dos sólidos. Os sais utilizados possuíam pureza de 99,9%. Triton X-100 (Sigma, USA) foi usado como surfactante no preparo das suspensões de arroz e uma solução com 2 mg L^{-1} de Y (SpecSol, Brasil), este como padrão interno, foi usada na análise das suspensões.

4.3 Amostras e preparo

Porções dos seguintes materiais de referencia certificados foram analisadas: *trace elements in water* (SRM 1640), *trace elements in multi-nutrient fertilizer* (SRM 695) e *wheat flour* (SRM1567a) 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*). Para a quantificação dos elementos de interesse, uma alíquota do SRM 1640 foi simplesmente diluída com HNO_3 5% (v/v), enquanto que o SRM 695 e o NIM-GBW07602 foram digeridos em frasco fechado assistido por radiação micro-ondas; 0,25 g da amostra foram pesados e transferidos para o frasco de quartzo, no qual 6 mL de HNO_3 e 2 mL de HCl foram adicionados. No forno de micro-ondas o aquecimento das amostras foi realizado como segue: rampa por 10 min até atingir 1400 W, 10 min de permanência nesta potência e subsequente resfriamento por 15 min. Depois da etapa de resfriamento, as soluções obtidas foram transferidas para frascos graduados e o volume da solução ajustado para 25 mL com água ultra pura. Foi observada uma pequena quantidade de sólido remanescente após este procedimento, que não prejudicou a exata quantificação dos elementos. O procedimento que segue foi usado para digestão do sedimento (PACS-2 e NIM-GBW07319): 0,2 g da amostra foram pesados e transferidos para frascos de PTFE, onde foram adicionados 6 mL de HNO_3 , 2 mL de HCl e 2 mL HF. Após 30 min de repouso, 1 mL de H_2O_2 foi adicionado lentamente e em seguida o frasco foi fechado. Subsequentemente, os frascos foram colocados em um bloco metálico, a mistura foi aquecida a 160 °C e mantida nessa temperatura por 6 h. Após resfriamento à temperatura ambiente, as soluções das amostras foram transferidas para frascos graduados e o volume das mesmas foi

completado 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.

As amostras de arroz (parboilizado, integral e branco) foram adquiridas no comércio local e moídas em moinho criogênico (tamanho de partícula < 100 µm). A seguir, foram estocadas em frascos de polipropileno. Uma das amostras foi selecionada para o desenvolvimento do método. O procedimento de decomposição do arroz é o que segue: 0,2 g da amostra foram pesados e transferidos para o frasco do forno de micro-ondas no qual 4 mL de HNO₃ e 2 mL de HCl foram adicionados. Após 30 min, 1 mL de H₂O₂ foi adicionado, seguido por 5 min de repouso. O frasco foi fechado e submetido ao programa de aquecimento e resfriamento (400 W por 10 min, 900 W por 10 min e 0 W por 20 min). Após o resfriamento, a solução obtida foi transferida para frasco graduado e o volume ajustado a 20 mL com água. As soluções foram diretamente analisadas para a determinação de elementos traço ou diluídas 2 a 30 vezes para os elementos majoritários (Ca, K e Mg).

O preparo das suspensões de arroz foi realizado em frascos de 15 mL; 5 mL da solução extratora (HNO₃ 10% (v/v) e 0,2% (m/v) Triton X-100) foram adicionados a 0,2 g da amostra e a mistura foi homogeneizada por agitação magnética durante 5 min. Após, a mistura foi sonicada por 10 min em um banho ultrassom. Em seguida, uma nova etapa de homogeneização foi realizada (por mais 5 min) e o volume da suspensão foi completado a 10 mL com a solução extratora. A suspensão permaneceu sob constante agitação magnética durante a amostragem e nebulização.

4.4 Temperaturas de aquecimento e resfriamento do sistema de dessolvatação

As temperaturas de aquecimento e resfriamento do nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol (PN/DES) foram fixadas em 140 e 2°C, respectivamente. O sistema empregado não permite uma variação contínua da temperatura e somente quatro possibilidades existem para aquecimento e resfriamento: 140 ou 100 °C para aquecimento e 2 ou -3 °C para resfriamento. A temperatura foi avaliada com soluções de Cd e Pb como elementos teste. Foi observado que 100 °C não é suficiente para a dessolvatação do aerossol de soluções aquosas, demonstrado pela baixa sensibilidade (intensidade do sinal de emissão). Por outro lado, a temperatura de resfriamento não teve muita influência, mas temperaturas

muito baixas levam à condensação excessiva e conseqüente diminuição da intensidade do sinal do analito.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Avaliação da robustez do plasma

A robustez do plasma é um parâmetro importante em ICP OES, pois ela proporciona informações úteis sobre a transferência energética/eficiência de acoplamento entre as diferentes zonas do plasma. O parâmetro utilizado para avaliar a robustez do plasma (razão Mg(II)-280,270 nm/Mg(I)-285,213 nm) foi proposto por Mermet⁶, e é um critério prático com alta sensibilidade a mudanças fundamentais nas propriedades do plasma. O plasma é considerado robusto se a razão da intensidade dos sinais Mg(II)-280,270 nm/Mg(I)-285,213 nm é maior que 10, o que pode ser obtido sob baixas vazões do gás nebulizador (abaixo de 0,80 L min⁻¹) e alta potência de radiofrequência (acima de 1100 W). Nestas condições, o ICP é capaz de suportar melhor os efeitos de matriz. No presente trabalho, a potência de RF, a vazão do gás nebulizador e a vazão da amostra foram avaliados com respeito à razão Mg(II)/Mg(I) para ambos os sistemas de introdução da amostra no ICP. Na Figura 2 são mostrados os resultados obtidos. Para a nebulização pneumática convencional (PN), a razão máxima é observada para 0,60 L min⁻¹, conforme a Figura 2(a). Um perfil diferente é observado para o nebulizador pneumático com dessolvatação do aerossol (PN/DES), perante o qual a razão decresce entre 0,40 e 0,60 L min⁻¹ e é quase constante após este intervalo. O decréscimo, no entanto, é suave e diferente do obtido para a PN. Este decréscimo está relacionado com o menor tempo de residência do analito no canal central do plasma. No caso da PN-DES, o solvente aquoso é parcialmente removido e o decréscimo da robustez menos pronunciado, sendo que o plasma é relativamente mais robusto em vazões mais altas do gás nebulizador. Como condição de compromisso entre sensibilidade e robustez, a vazão do gás de nebulização foi fixada em 0,60 e 0,80 L min⁻¹, respectivamente, para PN/DES e PN.

Com relação à potência de RF aplicada, o mesmo comportamento foi observado para ambos os sistemas de introdução da amostra no ICP, como é mostrada na Figura 2(b). Em geral, a adição de N₂ ao Ar-ICP demanda uma potência maior para evitar a possível extinção do plasma. Considerando a posterior adição do N₂, a potência foi fixada em 1500 W para PN e PN/DES. Em 1500 W a vazão da amostra possui pouca influência na robustez do ICP, como identificado na Figura 2(c). Entretanto, a vazão da amostra possui grande impacto na quantidade de aerossol e formação deste na etapa de nebulização (sensibilidade) e, por isso, esse parâmetro foi fixado em 0,65 e 1,50 mL min⁻¹ para PN/DES e PN, respectivamente. Além disso, foi observado que a precisão foi levemente degradada para vazões maiores

(acima de 2,0 e 1,0 mL min⁻¹ para PN e PN/DES, respectivamente), podendo isso estar relacionado com a nebulização deficitária ou fenômeno de re-nebulização que ocorrem na câmara de nebulização. Ainda, a maior carga de solvente que chega ao ICP também deve ser considerada. Na Figura 2 é importante observar que a robustez é sempre maior para a PN do que para a PN/DES. Isso pode ser atribuído à dessolvatação do aerossol; mudanças significativas na quantidade de hidrogênio e oxigênio que alcançam o plasma ocorrem com a dessolvatação do aerossol, alterando a eficiência de transferência energética (acoplamento) por espécies de hidrogênio e oxigênio (sendo estas atômicas ou moleculares).

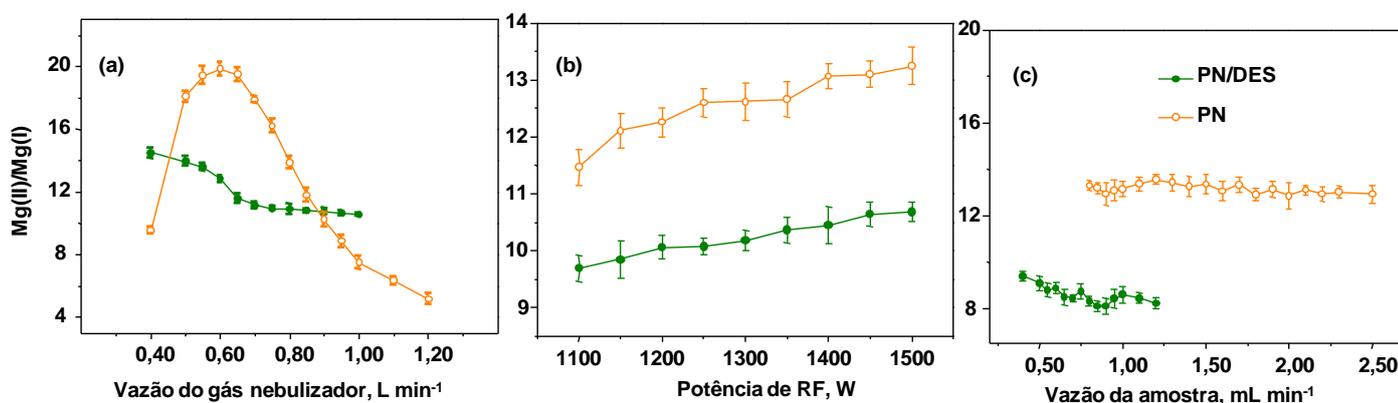


Figura 2. Efeito da vazão do gás nebulizador (a), potência de RF (b) e vazão da amostra (c) na robustez do plasma. PN (nebulização pneumática) e PN/DES (nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol). As barras de erro representam o desvio padrão de três determinações.

5.2 Efeito do N₂ na robustez do plasma

Após a seleção dos principais parâmetros instrumentais, RF (1500W), gás nebulizador (0,60 e 0,80 L min⁻¹, para PN/DES e PN, respectivamente) e vazão da amostra (0,65 e 1,50 mL min⁻¹ para PN/DES e PN, respectivamente), a adição de N₂ foi estudada. Para avaliar a influência da adição de N₂ ao Ar-ICP, a vazão de N₂ foi variada de 0 a 20 mL min⁻¹. Os resultados são apresentados na Figura 3, onde é possível observar que a adição de N₂ aumenta a robustez do plasma consideravelmente, para ambos os sistemas empregados. Estes resultados estão em concordância com os obtidos em outro trabalho¹⁹, o qual evidenciou o aumento da robustez do Ar-ICP para ICP OES com vista axial, quando N₂ foi adicionado. Entretanto, no presente estudo uma quantidade muito menor (cerca de 50 vezes, 20 mL min⁻¹ em comparação com 1000 mL min⁻¹)¹⁹ de N₂ foi adicionada, causando um mínimo impacto

no sinal de fundo. Para avaliar o ambiente de ação do N_2 e verificar se este atuava na nebulização da solução ou na fonte de excitação (ICP) a pequena vazão de N_2 foi substituída por Ar. A Figura 3 mostra que a razão $Mg(II)/Mg(I)$ é constante quando Ar é usado ao invés de N_2 . Assim, é possível concluir que o efeito do N_2 está relacionado somente com o ICP, uma vez que a intensidade do sinal do $Mg(I)$ é praticamente constante neste intervalo, o que sugere uma eficiência de nebulização praticamente inalterada neste intervalo. Desse modo, conclui-se que a adição de N_2 modifica a atmosfera do plasma, sem afetar a nebulização da amostra.

A intensidade dos sinais de $Mg(II)$ e $Mg(I)$ são apresentados individualmente na Figura 4, onde pode ser verificado que ambas as intensidades de $Mg(II)$ e $Mg(I)$ decrescem inicialmente, sendo este efeito mais pronunciado para $Mg(I)$. Após o decréscimo inicial, a intensidade do sinal do $Mg(II)$ aumenta consideravelmente e um leve aumento também é observado para $Mg(I)$, o que altera a razão $Mg(II)/Mg(I)$ por consequência. A principal razão para o decréscimo inicial observado pode ser a energia requerida para a dissociação da molécula de N_2 no ICP ou a absorção de energia por vibrações moleculares do N_2 .^{7,17} Como destacado por outros pesquisadores⁷, a condutividade térmica do N_2 é máxima em 6500 K (devido à vibração molecular), decaindo para um mínimo em 9000 K (dissociação molecular) e aumentando novamente com o aumento da temperatura (semelhante a um gás monoatômico). Esse fenômeno pode explicar o comportamento dos sinais do $Mg(I)$ e $Mg(II)$. Pela representação da temperatura de excitação no plasma em função da adição de N_2 , em outro trabalho¹⁶ foi obtido um perfil similar ao observado para o $Mg(I)$ na Figura 4.

Para verificar a influência do N_2 sobre as condições de excitação no ICP, a emissão do argônio foi monitorada. O mesmo efeito foi observado para a intensidade das duas linhas de emissão do Ar (420,069 nm e 363,268 nm) e isso era esperado, uma vez que estas linhas de emissão podem ser também utilizadas como indicativos da robustez do plasma. Entretanto, quando a vazão de N_2 foi substituída por Ar, apenas um pequeno decréscimo da intensidade do sinal relativo foi observado, o que está relacionado ao pequeno aumento da vazão do gás nebulizador (de 0,60 para 0,62 L min^{-1}). Isso demonstra, mais uma vez, que o efeito do N_2 está relacionado com o ambiente do plasma e não com a nebulização ou transporte do aerossol.

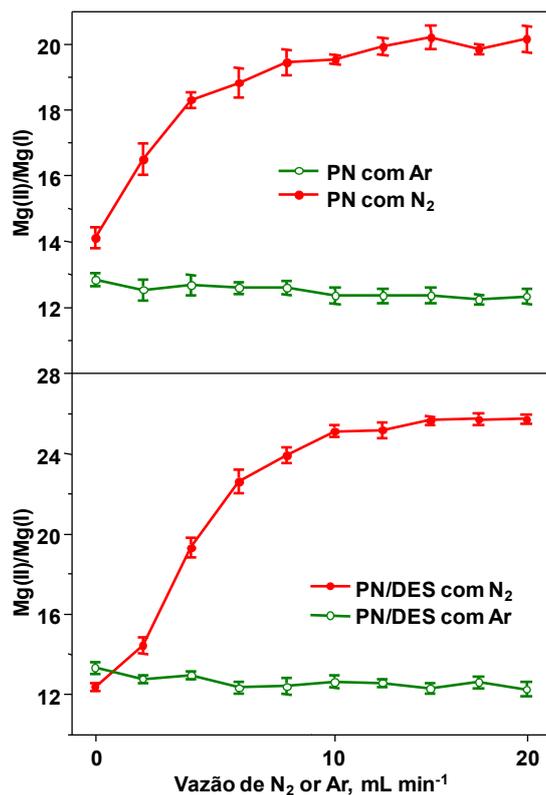
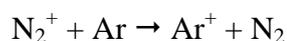


Figura 3. Efeito do N₂ adicionado ao gás nebulizador e da substituição do N₂ por Ar na robustez do plasma; PN (nebulização pneumática) e PN/DES (nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol). As barras de erro representam o desvio padrão de três determinações.

A adição de N₂ ao Ar-ICP promove uma maior excitação das espécies de argônio em uma atmosfera mista.⁸ Houk *et al.*⁸ observaram migração da espécie N₂⁺ para o canal central do ICP quando N₂ foi adicionado ao gás principal. Estes autores também sugerem que as espécies Ar⁺ e Ar²⁺ podem ser produzidas em diferentes regiões do plasma, estando o Ar⁺ predominantemente presente no canal central e Ar²⁺ na região de indução do ICP. Estes autores citam também que quando o gás principal usado (Ar) foi totalmente substituído por N₂ (mantendo-se Ar puro como gás auxiliar e nebulizador), a presença de Ar⁺ no canal central foi ainda detectada. Como o Ar não estaria presente na zona de indução, um mecanismo de ionização adicional deveria ser responsável pela ionização do Ar (formação de Ar⁺). Os pesquisadores sugeriram, então, a seguinte reação de transferência de carga:



O potencial de ionização do N_2 (15,58 eV) é próximo ao do Ar (15,76 eV) e a ocorrência de reação de transferência de carga é possível no ICP. As configurações de spin semelhantes para ambas as espécies também devem ser consideradas.²⁰ As espécies N_2^+ e N^+ podem reagir com o oxigênio presente no plasma e dar origem a NO^+ (potencial de ionização de 9,26 eV), espécie que também pode aumentar a ionização de elementos por transferência de carga²⁶ (desde que os elementos tenham energia de ionização semelhante a da espécie molecular citada).

Elementos facilmente ionizáveis (Na, K e Ca) foram usados no presente estudo para investigar como uma matriz afeta a robustez do plasma na presença do N_2 adicionado. Os resultados para ambos os sistemas de introdução utilizados revelaram que a robustez é menos afetada com a adição de 20 mL min^{-1} de N_2 . No N_2 -Ar ICP a razão $Mg(II)/Mg(I)$ diminuiu cerca de 25% e 20% para PN/DES e PN, respectivamente. No Ar-ICP a diminuição foi 40% e 30% para PN/DES e PN, respectivamente.

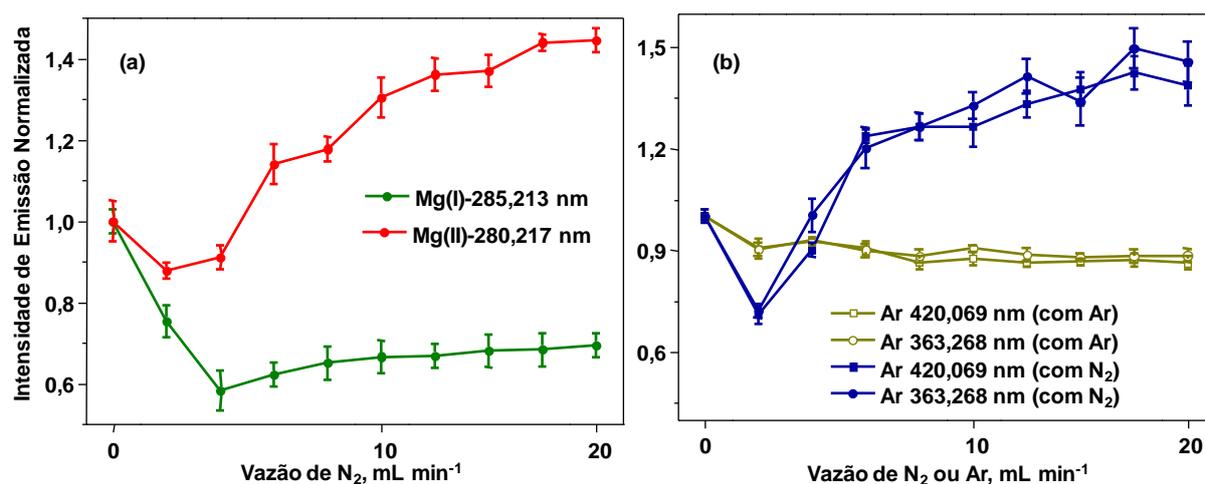


Figura 4. Efeito do N_2 na intensidade dos sinais de emissão de Mg(I), Mg(II) e Ar(I). A PN/DES (nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol) foi usada como sistema de introdução da amostra no ICP. O N_2 foi adicionado ao gás nebulizador ($n = 3$).

5.3 Seleção das linhas espectrais

Os sinais de emissão de 16 elementos foram avaliados, usando-se uma solução teste multielementar, para Ar-ICP e N_2 -Ar-ICP. As linhas espectrais mais sensíveis (linhas proeminentes) foram monitoradas, englobando uma ampla faixa de potenciais de ionização e excitação. Como esperado, a adição de N_2 aumentou o sinal de fundo, em função da geração de espécies moleculares de nitrogênio em algumas regiões do espectro. Por causa disso, no

presente trabalho, todos os sinais de emissão no N₂-Ar-ICP e Ar-ICP foram corrigidos com o sinal do branco, para comparação correta. Foi observado que as intensidades das linhas atômicas não aumentaram devido à adição de N₂, com exceção das linhas Au(I)-267,595 nm e Au(I)-242,795 nm, conforme a Figura 5. Por outro lado, a intensidade dos sinais das linhas iônicas aumentaram com a adição de N₂ ao Ar-ICP, com exceção do V(II)-310,230 nm e Cu(II)-224,700 nm (Figura 5). Esses resultados demonstram que as linhas iônicas são, em geral, mais sensíveis a mudanças de propriedades fundamentais do plasma, o que foi previamente observado para o Mg. Ainda foi possível observar que o aumento da intensidade do sinal de emissão é maior à medida que a soma de energia (ionização + excitação) das linhas aumenta. Entretanto, é importante destacar que deve ser considerado não apenas a energia, mas também os estados de spin das espécies envolvidas para que conclusões mais consistentes possam ser obtidas.

A adição de N₂ altera características fundamentais do plasma, entretanto reações de transferência de carga entre as espécies produzidas no ICP (N₂⁺, N⁺, NO⁺, NH⁺, ArN⁺) e os analitos acima não podem ser excluídas, uma vez que as energias de ionização do Ar e do N₂ são semelhantes às energias das linhas Au(I)-267,595 nm e Zn(II)-206,200 nm. Além disso, o potencial de ionização da espécie NO⁺ (9,26 eV) é próximo ao potencial de ionização do Au (9,22 eV), Zn (9,39 eV) e Cd (8,99 eV). Desse modo, a espécie NO⁺ poderia contribuir para a ionização dos três elementos. Um aumento da intensidade do sinal de uma linha espectral com energia semelhante a do gás adicionado é um forte indicativo de que o mesmo promove reações adicionais de transferência de carga. Entretanto, a identificação deste meio de excitação é difícil, principalmente por causa do mascaramento por processos de excitação, colisão, ou limitação instrumental (eficiência insuficiente da parte óptica). O efeito do N₂ sobre a densidade eletrônica, temperatura do elétron, temperatura cinética do gás e emissão do Ca(II) foi investigado por Sesi e colaboradores.¹⁷ Eles observaram que a adição de N₂ ao canal central do Ar-ICP diminui a densidade eletrônica e a temperatura do elétron. Assim, a excitação por colisões com elétrons pode diminuir a intensidade do sinal de emissão como observado para Cd(I)-228,802 nm, V(II)-310,230 nm, Zn(I)-213,857 nm, Cu(II)-224,700 nm e Ni(I)-232,003 nm. As linhas espectrais cujos sinais aumentaram pela adição de N₂ foram selecionadas para estudos posteriores e estão destacadas (em azul) na Figura 5.

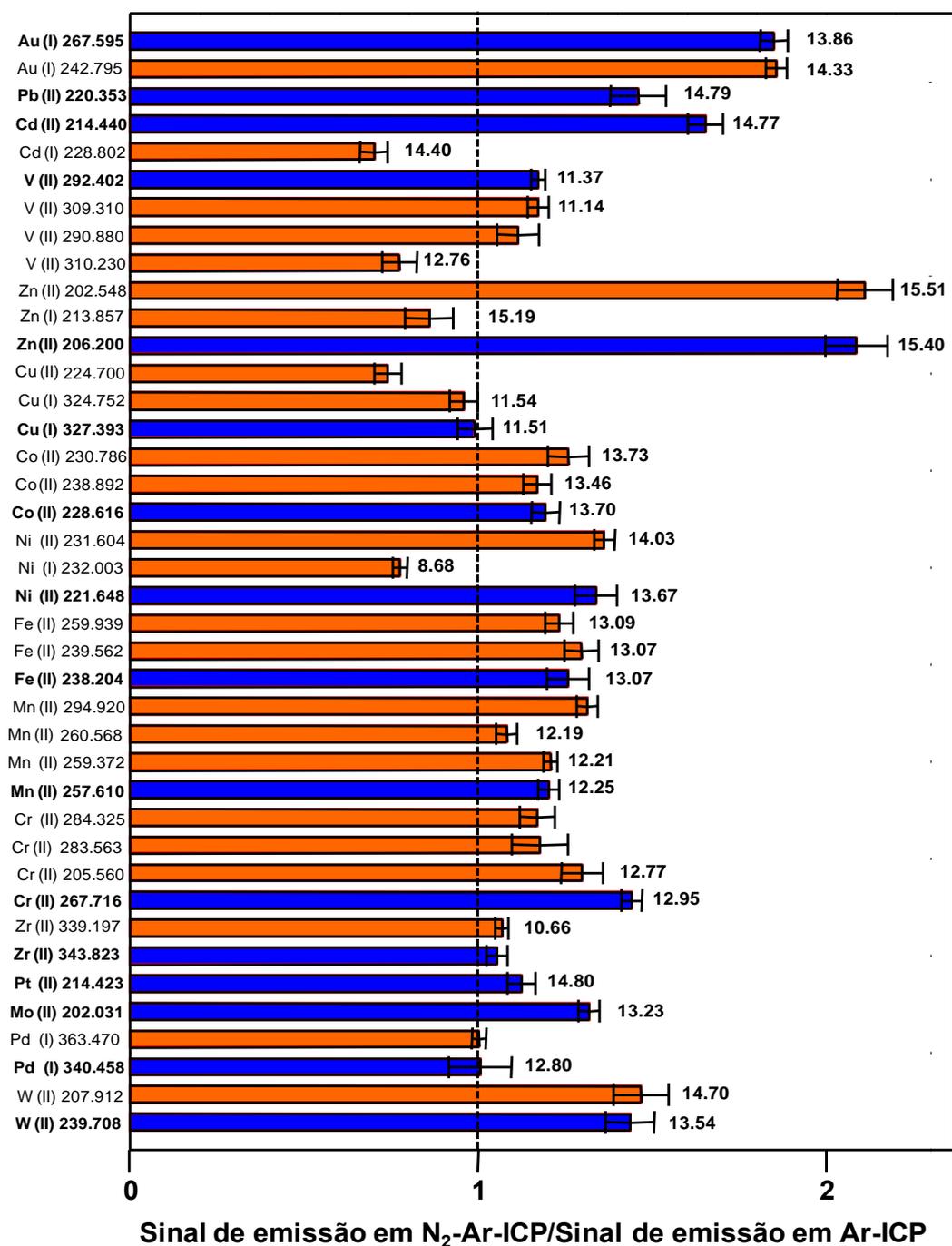


Figura 5. Razão das intensidades dos sinais de emissão das linhas espectrais em N₂-Ar-ICP e Ar-ICP. A vazão do N₂ adicionado foi 20 mL min⁻¹ e uma solução teste contendo 50 µg L⁻¹ dos elementos foi utilizada. Os comprimentos de onda estão em nm; (I) e (II) representam linhas atômicas e iônicas, respectivamente. As linhas selecionadas para estudos posteriores são as indicadas com cor azul. A PN/DES foi usada como sistema de introdução da amostra no ICP e as barras de erros são o desvio padrão de três determinações (n =3). A energia (eV) total de cada linha de emissão é informada no interior da figura.

Os sinais das linhas espectrais selecionadas foram medidos sob vazão crescente de N_2 como ilustrado na Figura 6. É possível observar que a intensidade dos sinais de emissão do Zn, Au e Cd aumentam mais que os dos outros elementos. Como esperado, a vazão de N_2 não afetou o sinal do Cu(I)-327, 393 e Pd(I)-340,458 nm. A vazão de N_2 selecionada foi 20 mL min^{-1} , pois para vazões maiores o plasma torna-se instável ou até sofre extinção, devido à impedância no plasma.

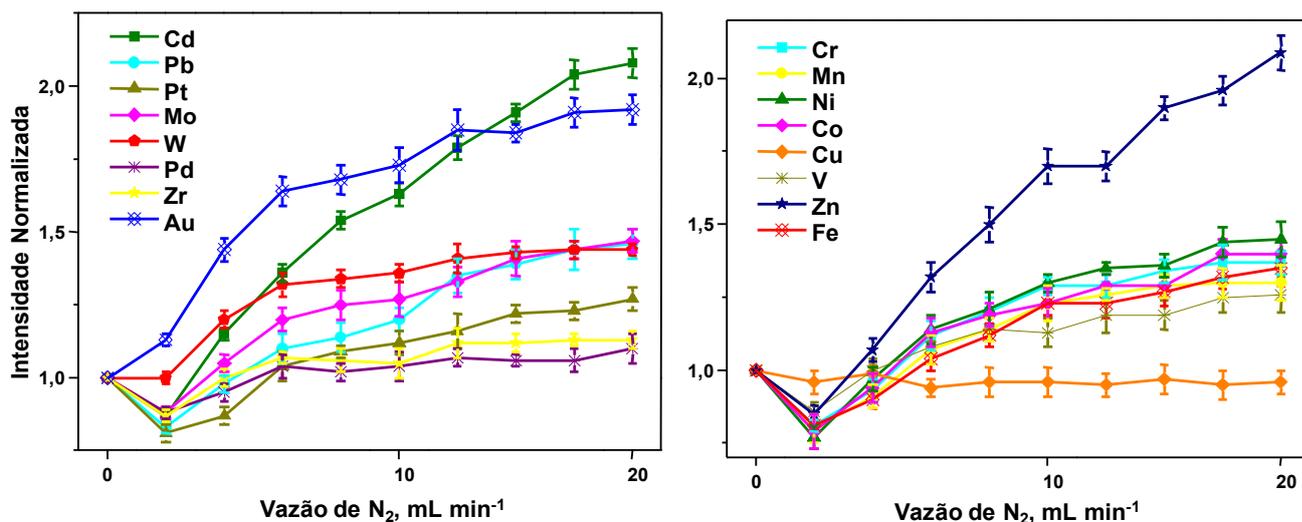


Figura 6. Intensidade dos sinais de emissão normalizados em função da vazão de N_2 , adicionado ao gás de nebulização. Uma solução teste contendo $50 \mu\text{g L}^{-1}$ dos elementos foi utilizada. A PN/DES (nebulização pneumática com dessolvatação do aerossol) foi usada como sistema de introdução da amostra no ICP. As barras de erro são os desvios padrão de três medidas. As linhas espectrais monitoradas são informadas na Tabela III.

5.4 Efeitos de matriz

Interferências de matriz (ou não espectrais) em ICP OES podem levar à supressão ou aumento da intensidade do sinal do analito na amostra, como resultados de muitas mudanças no processo de nebulização, excitação e deslocamento de equilíbrio no ICP (este devido a processos de ionização e de colisão).⁵ A magnitude destes efeitos depende de vários fatores, tais como, presença de elementos concomitantes e respectivas concentrações, condições de operação e energia das linhas de emissão. No presente trabalho, os efeitos de matriz foram avaliados sob condições robustas do plasma, tanto para o N_2 -Ar-ICP quanto o Ar-ICP, usando-se PN e PN/DES como sistemas de introdução da amostra no plasma. Para cada matriz investigada, a mesma solução foi usada para todos os ensaios (solução padrão e

amostras com interferentes) e, assim, a eficiência de nebulização foi mantida constante. Além disso, a intensidade dos sinais de emissão foi corrigida com o sinal do branco. Os resultados são ilustrados pela Figura 7, onde o sinal relativo do analito é plotado em função da energia das linhas de emissão. Nessa figura, quando não há efeito de matriz, a intensidade relativa é igual a 1,0.

Na Figura 7, é possível observar que os efeitos de matriz são mais severos na ausência de N_2 . Eles são mais pronunciados para PN/DES, em virtude da maior quantidade de matriz que chega até o plasma. A matriz pode afetar mais severamente a formação e o transporte do aerossol, principalmente, quando este é dessolvatado. Ainda, as dimensões reduzidas do nebulizador utilizado também devem contribuir para maiores mudanças na etapa de nebulização. De acordo com a Figura 7, os efeitos do Na e K são reduzidos pela adição de N_2 , principalmente para PN/DES. É importante destacar, que para linhas espectrais com energia maior, a supressão da intensidade do sinal diminui quando N_2 é adicionado, o que significa que espécies com energia próxima são excitadas por Ar^* ou Ar^+ . Ainda é necessário observar que a alta concentração de Na e K (5 g L^{-1}) afeta mais as linhas espectrais com energia acima de 14 eV. O efeito do Ca é mais variável em função da energia das linhas. Entretanto, para PN somente duas linhas de emissão monitoradas (Mn 257,610 nm e Fe 238,204 nm) são afetadas severamente pelo Ca na presença de N_2 . Para estas duas linhas o efeito do Ca é mais severo com a adição do N_2 . O efeito do Ca é similar ao da matriz simulada. Dessa forma, os efeitos de matriz são em geral reduzidos ou atenuados quando o plasma de argônio é operado com uma pequena quantidade de N_2 adicional.

O mecanismo exato de ação do N_2 no Ar-ICP é desconhecido com relação à redução dos efeitos de matriz. A adição de N_2 pode diminuir a densidade eletrônica do plasma em determinadas regiões e, como consequência, alterar a distribuição energética no ICP.¹⁷ Uma vez que a densidade eletrônica diminui, a excitação por impacto eletrônico pode ser reduzida, tornando os efeitos de matriz menos severos. Além disso, deslocamentos de equilíbrio eletrônico também devem ser considerados. Existe também a possibilidade do N_2 realizar reações de transferência de carga com o Ar (aumentando a população de Ar^*/Ar^+) que, posteriormente, excita os analitos e elementos da matriz por colisões ou reações de transferência de carga. Outra possibilidade está na alta condutividade térmica e elétrica do N_2 , que pode reduzir o volume do canal central do ICP, aumentando, dessa forma, a densidade de potência aplicada, que resulta em um poder de ionização maior.

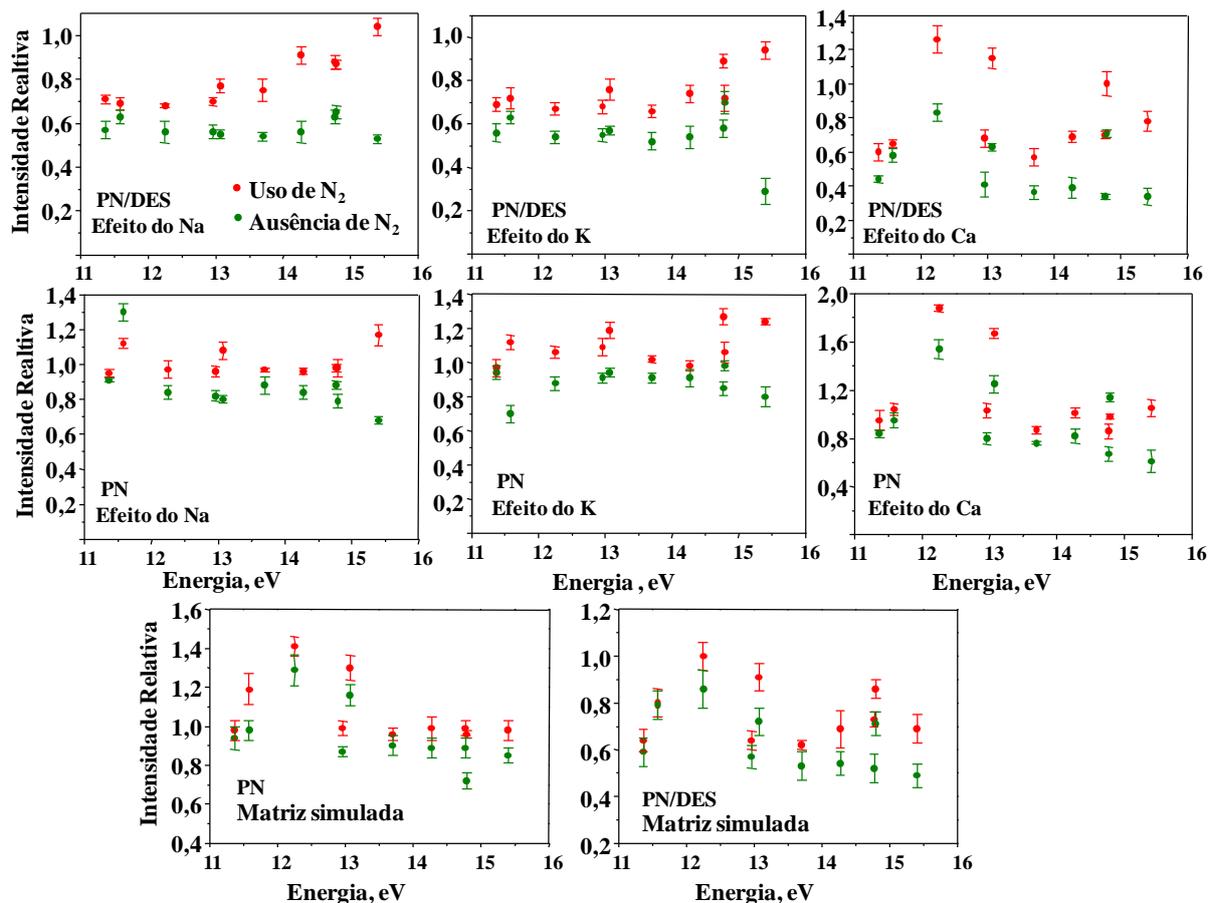


Figura 7. Intensidade relativa ($I_{\text{analito}}/I_{\text{branco}}$) na presença de 5 g L^{-1} de Na, K ou Ca e matriz simulada contendo 1 g L^{-1} de Na, K e Ca. As linhas espectrais correspondentes a cada energia informada no eixo X são citadas na Tabela III. I_{analito} : intensidade para o elemento ($50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) na presença do interferente; I_{branco} : intensidade do elemento ($50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) em HNO_3 (5%, v/v). As barras de erro são o desvio padrão de três determinações.

No presente trabalho, foi observado que quando uma solução de Na (1 g L^{-1}) foi introduzida no N_2 -Ar-ICP o canal central do plasma tornou-se mais curto e largo em comparação com o Ar-ICP, enquanto que o diâmetro externo não foi alterado. Em um plasma de Ar a emissão de Na foi somente visível no canal central, enquanto que no plasma de composição mista a emissão foi visível no canal central e nas regiões externas do plasma. Esse fenômeno está ilustrado na Figura 8. Então, de fato, a adição de pequenas quantidades de N_2 modifica as distribuições energéticas do ICP. Não se pode descartar a hipótese de que quando adicionado pelo canal central, ao sair do tubo injetor, parte do N_2 difunde-se rapidamente para outras regiões do plasma. Assim sendo, independente do canal de adição, não se tem um controle da ação deste gás nas diferentes zonas do ICP, ou seja, não se pode afirmar com certeza que este gás somente exerce efeito no canal central.

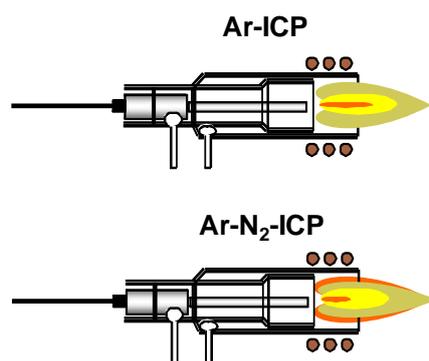


Figura 8. Representação da emissão de Na (1 g L^{-1}) em Ar-ICP e N_2 -Ar-ICP; a PN/DES foi usada para introduzir a solução no ICP.

5.5 Limites de detecção, sensibilidade e precisão

Os LODs e a sensibilidade para PN e PN/DES, com e sem a adição de N_2 , foram calculados e são informados na Tabela IV. Os LODs foram calculados considerando-se o critério 3σ , sendo σ o desvio padrão de 10 medições consecutivas do analito no branco da curva de calibração (HNO_3 5% v/v). Para PN/DES, observa-se na Tabela IV que o coeficiente angular da curva de calibração (sensibilidade) é geralmente melhorado pela adição de N_2 , enquanto que o LOD é praticamente o mesmo. A principal razão é que o N_2 não somente aumenta o sinal analítico, mas também o sinal de fundo, e isso foi observado para PN e PN/DES. Entretanto, os LODs de Zn, Cd, Mn, Cu e V são consideravelmente melhores no plasma de composição mista quando se usa PN. Por outro lado, os LODs do Pb, Pt, W, Pd e Zr são piorados com a adição de N_2 .

Tabela IV. Limite de detecção instrumental (LOD, $\mu\text{g L}^{-1}$) para PN e PN/DES com e sem adição de N_2 (20 mL min^{-1}), sensibilidade e coeficientes de determinação (R^2) da curva de calibração (5 a $200 \mu\text{g L}^{-1}$).

PN/DES						
Elemento	Sem adição de N_2			Com adição de N_2		
	Sensibilidade	R^2	LOD	Sensibilidade	R^2	LOD
Zn (II)	102	0,9994	0,54	212	0,9993	0,48
Fe (II)	1273	0,9992	0,28	1631	0,9990	0,87
Cd (II)	216	0,9990	0,98	462	0,9995	0,35
Cr (II)	604	0,9994	0,13	856	0,9990	0,19
Mn (II)	8605	0,9994	0,04	10470	0,9989	0,04
Ni (II)	262	0,9928	0,75	361	0,9985	0,85
Co (II)	521	0,9994	0,36	662	0,9982	0,93
Cu (I)	2829	0,9991	0,10	2938	0,9995	0,10
V (II)	747	0,9993	0,08	916	0,9991	0,10
Pb (II)	35	0,9996	3,37	36	0,9996	3,74
Mo (II)	125	0,9999	2,20	166	0,9999	0,59
Pt (II)	54	0,9997	2,14	60	0,9995	1,30
W (II)	72	0,9998	1,38	102	0,9998	1,00
Pd (I)	436	0,9998	0,20	446	0,9999	0,28
Zr (II)	5793	0,9999	0,13	6438	0,9999	0,29
Au (I)	112	0,9994	0,51	124	0,9919	0,54

PN						
Elemento	Sem adição de N_2			Com adição de N_2		
	Sensibilidade	R^2	LOD	Sensibilidade	R^2	LOD
Zn (II)	14	0,9990	6,45	30	0,9975	2,40
Fe (II)	200	0,9984	1,32	276	0,9992	1,42
Cd (II)	43	0,9994	9,23	76	0,9952	4,00
Cr (II)	105	0,9993	1,11	156	0,9994	0,81
Mn (II)	1384	0,9992	1,38	1854	0,9993	0,10
Ni (II)	46	0,9992	1,30	66	0,9991	1,26
Co (II)	87	0,9988	3,83	120	0,9987	3,51
Cu (I)	427	0,9992	2,92	568	0,9983	0,56
V (II)	26	0,9991	3,00	35	0,9989	1,90
Pb (II)	5,6	0,9928	15,70	5,7	0,9943	20,0
Mo (II)	22	0,9998	2,20	31	0,9999	2,66
Pt (II)	9	0,9980	6,06	11	0,9980	8,03
W (II)	9	0,9997	4,81	13	0,9992	5,98
Pd (I)	66	0,9999	1,27	87	0,9999	2,26
Zr (II)	950	0,9998	0,63	1139	0,9999	1,17
Au (I)	34	0,9999	2,80	47	0,9999	2,18

Na Tabela IV é possível observar que a sensibilidade para PN/DES é cerca de 2 a 8 vezes maior quando comparada com a PN. Essa diferença é pela maior eficiência de transporte, promovida pelo aquecimento/dessolvatação do aerossol e a maior energia disponível no ICP. Ainda, inclui-se como vantagem do sistema PN/DES o menor consumo de amostra e a menor geração de resíduos quando comparado com o sistema convencional (PN). Entretanto, um tempo de lavagem maior é necessário para reduzir efeitos de memória (em função das etapas de aquecimento e resfriamento do aerossol) e o plasma é menos robusto, conforme discutido anteriormente. Ainda é possível considerar que para ambos os sistemas de introdução de amostra no ICP avaliados, os coeficientes de correlação das curvas de calibração foram no mínimo 0,999. Com isso, é possível inferir que a adição de N₂ não afeta a linearidade.

A influência do N₂ na precisão e reprodutibilidade foi avaliada pela análise de 30 replicatas (medidas) de uma solução multi-elementar contendo 50 µg L⁻¹ do analito, em três dias diferentes. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela V. O desvio padrão relativo (RSD) obtido é menor do que 5% e, assim, é possível afirmar que as medições realizadas com uso do plasma misto podem ser consideradas reprodutivas e precisas.

Tabela V. Precisão das medições feitas em três dias diferentes ($n = 30$), usando-se uma solução com concentração de 50 µg L⁻¹. A PN/DES foi usada para introduzir a solução no ICP.

Elemento	RSD, %		
	1º dia	2º dia	3º dia
Zn 206,200	6,63	2,84	1,72
Fe 238,204	4,90	5,31	4,64
Cd 214,440	2,35	2,54	2,00
Cr 267,716	1,30	2,48	1,52
Mn 257,610	2,60	3,68	2,06
Ni 221,648	1,60	2,11	2,03
Co 228,616	1,43	2,55	1,32
Cu 327,393	0,80	1,50	1,18
V 292,402	1,52	1,71	1,28
Pb 220,353	3,31	3,00	4,02

5.6 Análise de materiais de referência certificados

Para avaliar o efeito do N₂ na exatidão dos resultados, diferentes materiais de referência certificados foram analisados. Os resultados estão resumidos na Tabela VI,

juntamente com os valores certificados. De modo geral, as concentrações encontradas concordam (de acordo com teste t de *Student* ao nível de 95% de confiança) com as certificadas ou de referência, mesmo para matrizes complexas como sedimento marinho e fertilizante. Assim, é possível afirmar que a exatidão não é degradada pela adição de N₂ no canal central do ICP, mediante o gás nebulizador, mas sim melhorada, uma vez que os efeitos de matriz são reduzidos, para baixas concentrações do analito (na ordem de µg L⁻¹).

Tabela VI. Resultados da análise dos materiais de referência certificados ($n = 3$, média \pm desvio padrão); a PN/DES foi usado como sistema de introdução no N₂-Ar ICP. As linhas monitoradas estão indicadas na Tabela III.

	NIST 1640 - Água Concentração (µg L ⁻¹)		NIST 695 - Fertilizante Concentração (µg g ⁻¹)			
	Certificado	Medido	Certificado	Medido		
Zn	53,30 ± 1,10	53,71 ± 3,50	0,325 ± 0,005 ^a	0,317 ± 0,014^a		
Fe	34,30 ± 1,60	30,20 ± 0,62	3,99 ± 0,08 ^a	3,92 ± 0,05^a		
Cd	22,82 ± 0,96	22,12 ± 0,70	16,90 ± 0,20	16,6 ± 1,3		
Cr	38,60 ± 1,60	41,2 ± 1,0	244 ± 6	220 ± 10		
Mn	121,70 ± 1,10	123,5 ± 1,2	0,305 ± 0,005 ^a	0,294 ± 0,010^a		
Ni	27,40 ± 0,80	27,05 ± 0,82	135 ± 2	129 ± 5		
Co	20,31 ± 0,31	17,91 ± 0,40	65,30 ± 2,40	68 ± 4		
Cu	85,30 ± 1,20	81,3 ± 0,40	1225 ± 9	1200 ± 32		
V	13,00 ± 0,37	13,25 ± 0,52	122 ± 3	115 ± 4		
Pb	27,89 ± 0,14	27,26 ± 0,46	273 ± 17	261 ± 6		

	DC70319 - Sedimento do Tibet Concentração (µg g ⁻¹)		PACS-2 - Sedimento Marinho Concentração (µg g ⁻¹)		GBW07602 - Planta Concentração (µg g ⁻¹)	
	Certificado	Medido	Certificado	Medido	Certificado	Medido
Zn	62,9 ± 2,7	58,5 ± 2,3	364 ± 23	357 ± 9	20,6 ± 2,2	22,0 ± 0,8
Fe	4,11 ± 0,14 ^a	4,02 ± 0,08 ^a	4,09 ± 0,06 ^a	4,01 ± 0,11^a	1020 ± 67	920 ± 20
Cd	0,19 ± 0,02	< 1,71	2,11 ± 0,15	2,55 ± 0,40	0,14 ± 0,06	< 0,174
Cr	22,6 ± 2,0	21,3 ± 1,4	90,7 ± 4,6	93,4 ± 4,2	2,3 ± 0,3	< 0,66
Mn	527 ± 17	525 ± 10	440 ± 19	437 ± 10	58 ± 6	52 ± 2
Ni	9,5 ± 0,8	8,5 ± 0,5	39,5 ± 2,3	36,0 ± 4,0	1,7 ± 0,4	< 0,54
Co	7,6 ± 0,5	7,6 ± 0,6	11,5 ± 0,3	11,2 ± 0,6	0,39 ± 0,05	< 0,45
Cu	151 ± 4	148 ± 6	310 ± 12	269,4 ± 5,6	5,2 ± 0,5	4,2 ± 0,2
V	74,7 ± 2,7	54,0 ± 2,5	133 ± 5	103 ± 2	2,4 ± 0,3	2,1 ± 0,2
Pb	46,8 ± 3,5	47,0 ± 1,5	183 ± 8	179 ± 2	7,1 ± 1,1	6,5 ± 0,4

^(a): em % (m/m); os valores em negrito são concordantes, segundo o teste t de *Student*, com 95% de confiança; o símbolo < indica o LOD do método.

5.7 Aplicação do plasma misto para análise de suspensão de arroz

Com o objetivo de demonstrar os benefícios do plasma de composição mista, estudos adicionais foram realizados para amostras de arroz, introduzidas diretamente no ICP mediante PN, na forma de suspensão. Inicialmente, a potência de RF e a vazão do gás nebulizador foram ajustados em 1500 W e 0,70 L min⁻¹, respectivamente, para obtenção de condições robustas, a fim de reduzir efeitos de matriz no plasma e possibilitar eficiente calibração com padronização interna (com Y).

A obtenção de resultados exatos na análise de suspensões depende da avaliação de vários fatores (tamanho de partícula, concentração do dispersante, razão massa volume, extração parcial do analito e estabilidade da suspensão). As amostras foram moídas em moinho criogênico, produzindo partículas com diâmetro inferior a 100 µm. A análise da suspensão foi facilitada com o uso de HNO₃ como agente extrator do analito. A utilização de HNO₃ para o preparo de suspensões é bastante comum, pois este ácido forma compostos solúveis e gera baixo sinal de fundo.⁶⁷

A Figura 9 mostra o efeito da concentração do HNO₃ nas concentrações de Cr, Mn, Cu, Zn e Fe encontradas, em relação às concentrações de referência. Observa-se que a concentração do analito aumenta com o aumento da concentração do HNO₃. Entretanto, para concentrações acima de 5% (v/v) o aumento é menos pronunciado. Valores exatos foram obtidos usando-se HNO₃ 5% (v/v), com exceção do Fe e Zn (valores 20 a 30% menores que os de referência – obtidos para digestão ácida com aquecimento assistido em micro-ondas). Por esse motivo, a concentração de HNO₃ foi fixada em 10% (v/v) para determinação da concentração exata de todos os analitos.

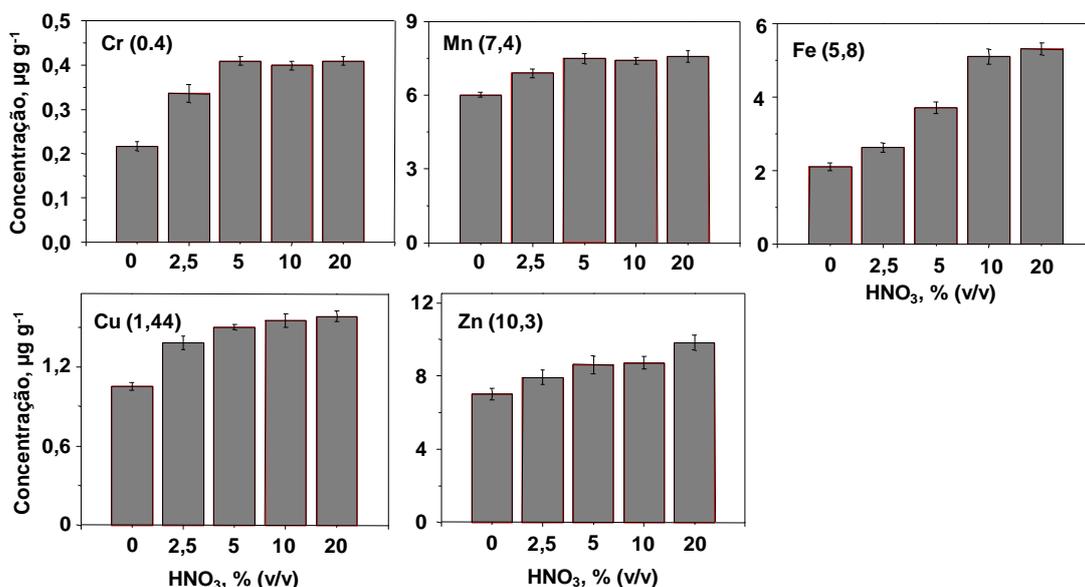


Figura 9. Efeito da concentração do HNO₃ no preparo da suspensão de arroz sobre a concentração encontrada e sua relação com a de referência; 0,2 g de amostra em Triton X-100 0,2% (m/v) foram usados para preparar a suspensão, variando-se a concentração do HNO₃, totalizando um volume de 10 mL. As barras de erro representam o desvio padrão de três medidas. Os valores entre parênteses são as concentrações de referência obtidas pela digestão da amostra.

Testes adicionais foram realizados para avaliar a influencia do ácido usado, como extrator. Quando o ácido foi substituído por água, os valores das concentrações de Cr, Mn, Cu, Zn e Fe encontradas foram 46, 19, 27, 32 e 54% menores que os valores de referência. Os mesmos elementos foram também investigados no sobrenadante da suspensão preparada com HNO₃ 10% (v/v), após centrifugação. Neste caso, as concentrações de Cr, Mn, Cu, Zn e Fe foram 50, 10, 9, 20 e 50%, respectivamente, menores que as de referência. Esses resultados demonstram que o analito deve ser parcialmente extraído com ácido e as partículas sólidas devem ser totalmente aspiradas e submetidas ao processo de nebulização para obtenção de resultados exatos.

A adição de agentes dispersantes auxilia na estabilidade e homogeneidade das suspensões, prevenindo a floculação ou sedimentação das partículas em um curto período de tempo, o que aumenta a possibilidade de obtenção de resultados com precisão e exatidão adequada.⁶⁷ Dessa forma, a concentração do dispersante (Triton X-100) foi avaliada entre 0,01 a 2% (m/v). Embora o sinal do analito permanecesse praticamente constante em função

da concentração do dispersante, a estabilidade da suspensão variou significativamente. A sedimentação das partículas ocorreu rapidamente e a dispersão das mesmas foi ineficiente quando a concentração do dispersante foi menor que 0,2% (m/v). Por outro lado, a floculação da suspensão foi observada para Triton X-100 de 1-2% (m/v) e, além disso, a alta viscosidade da suspensão afetou a eficiência de nebulização e o plasma tornou-se instável pela alta carga de carbono presente. Assim, a concentração do dispersante foi fixada em 0,2% (m/v), obtendo-se uma suspensão estável, como é observado pelos valores de RSD mostrados na Figura 10.

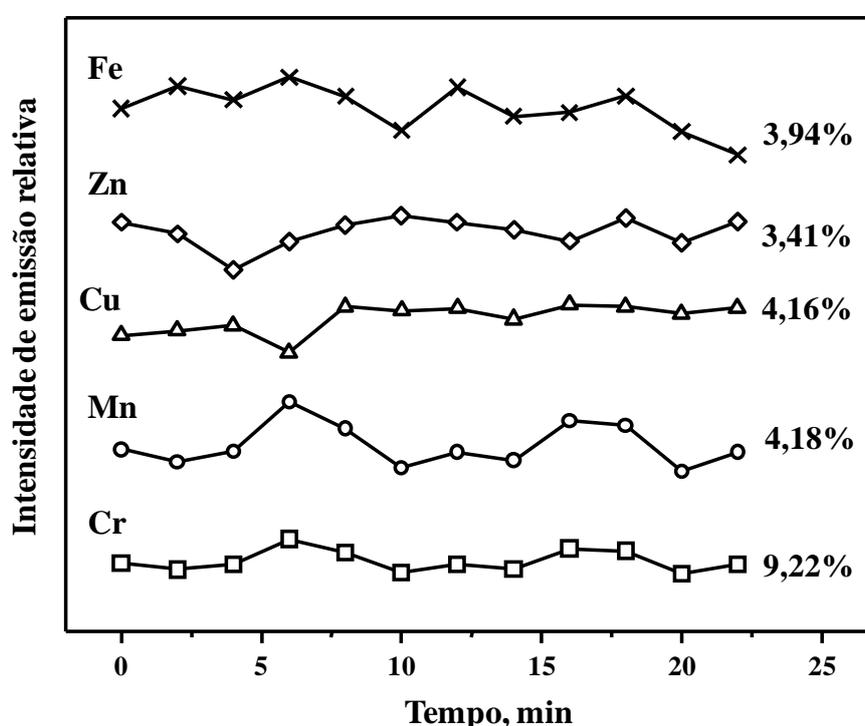


Figura 10. Desvio padrão relativo (RSD) da intensidade dos sinais dos analitos na suspensão de arroz (0,2 g de amostra em 10 mL de solução extratora - HNO₃ 10% (v/v) e Triton X-100 0,2% (m/v) - e sonicação por 10 minutos). As medições foram feitas durante 25 minutos consecutivos, sem agitação magnética da suspensão.

A massa de amostra na suspensão também deve ser avaliada, pois impacta diretamente na estabilidade, efeitos de matriz e sensibilidade do método. O LOD melhora com o aumento da massa de amostra na suspensão, mas o processo de nebulização pode ser dificultado. Além disso, entupimento dos capilares (e possivelmente do nebulizador) e efeitos de memória podem ocorrer, o que demanda um longo tempo de lavagem. Por outro lado, suspensões

muito diluídas resultam em baixa sensibilidade e precisão, porque a amostragem não é representativa.⁶⁷ A relação entre a concentração da suspensão e o sinal dos analitos é apresentada na Figura 11, onde se observa que a relação é linear ($r = 0,9833 - 0,9926$) para a faixa de concentração avaliada (0,5 - 3,0% m/v de amostra em 10 mL de solução extratora). Somente para o Fe não se observa a linearidade, pois o sinal de emissão é muito alto, saturando o detector, quando a concentração da suspensão de arroz é $\geq 2\%$ (m/v). Como condição de compromisso entre detectabilidade, precisão e estabilidade do plasma, a concentração da suspensão foi fixada em 2% (m/v). Com esta concentração, as partículas sólidas na câmara de nebulização foram removidas facilmente com a solução de lavagem (HNO_3 10% (v/v) + Triton X-100 0,2% (m/v)), o ICP permaneceu estável e deposição de sólidos no tubo injetor não foram observados em 4 horas de nebulização contínua. Para concentrações da suspensão maiores de 2% (m/v) o entupimento dos capilares foi observado neste período.

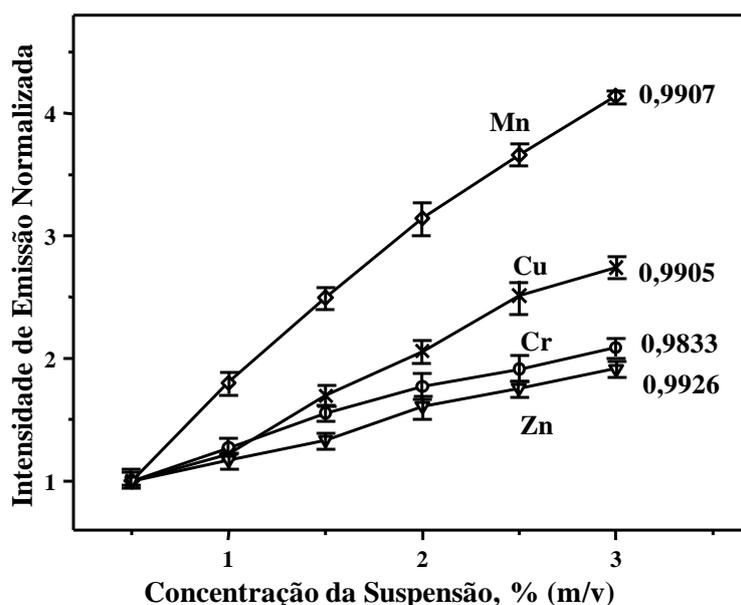


Figura 11. Relação linear entre a intensidade de emissão do analito normalizada e a concentração da suspensão. A suspensão foi preparada com HNO_3 10% (v/v) e Triton X-100 0,2% (m/v), variando-se a massa de amostra. As barras de erro são o desvio padrão de três determinações. Os valores citados dentro da figura são o coeficiente de correlação linear.

A sonicação gera radicais que auxiliam a extração dos analitos e também proporciona a homogeneização da suspensão.^{67,68} Por isso, as suspensões foram sonicadas em banho ultrassom durante diferentes períodos (5 a 30 min). Foi observado que a sonicação durante 10

min proporcionou satisfatória homogeneização e, conseqüentemente, boa precisão. Com o aumento do período de sonicação, a precisão obtida foi praticamente constante. Assim, o tempo de sonicação foi fixado em 10 min.

Para avaliar o efeito do N₂ na redução dos efeitos de matriz, a suspensão de arroz foi fortificada, ou não, com os analitos e as medições foram realizadas mediante Ar-ICP e N₂-Ar-ICP. A estratégia adotada contorna diferenças no preparo da amostra (ou fortificação) e na eficiência de nebulização, sendo as diferenças observadas apenas relacionadas com a composição do ICP. Nesta etapa do trabalho foi utilizada a calibração externa (sem uso de padrão interno). De acordo com a Figura 12, os efeitos de matriz são menos severos no N₂-Ar ICP. Isto porque a adição de N₂ promove uma melhora de transferência energética e/ou modifica a temperatura de excitação do plasma e densidade eletrônica. Além disso, o N₂ possui maior condutividade térmica e capacidade calorífica, o que proporciona um canal central mais difuso e largo, o que aumenta a densidade de potência no ICP, diminuindo o efeito de matriz. É importante destacar que a presença do Triton-X 100 aumenta o sinal do analito, principalmente porque diminui a tensão superficial em relação aos padrões de calibração. Neste caso, modificações no processo de nebulização podem ser responsáveis pelo aumento do sinal, mas a maior carga de carbono no ICP pode também contribuir.

A calibração é uma das maiores dificuldades associadas com a nebulização de suspensões e respectiva introdução no ICP. A presença de partículas em suspensão e surfactante (usados para estabilizar a suspensão) modifica os processos de transporte, nebulização e excitação no ICP. Por esta razão, a simples calibração externa com padrões aquosos pode não ser adequada. Por esse motivo a padronização interna com Y(II)-371,029 nm, pela energia intermediária (9,90 eV) da linha, foi utilizada. Em geral, a matriz da suspensão provocou um aumento do sinal dos analitos de (20 a 25%) e também do padrão interno (sinal de emissão do Y) no N₂-Ar ICP, indicando que efeito de matriz poderia ser facilmente corrigido mediante o uso do padrão interno.

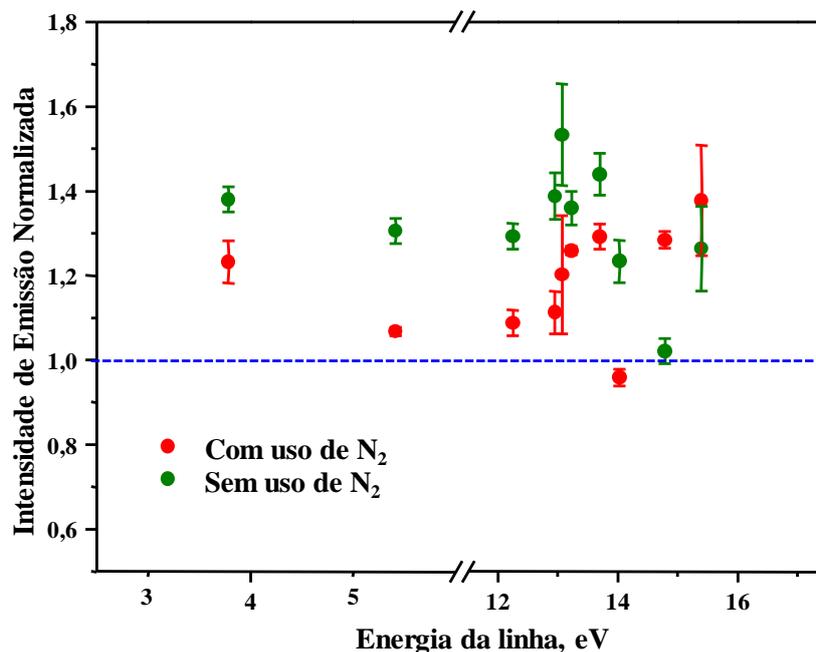


Figura 12. Influência do N₂ na redução dos efeitos da matriz suspensão de arroz em função da energia das linhas de emissão. A linha pontilhada indica ausência de efeitos de matriz. A intensidade normalizada foi obtida pela razão $I_{\text{suspensãoA}}/(I_{\text{suspensão}} + I_{\text{solução}})$; sendo $I_{\text{suspensãoA}}$: intensidade do analito na suspensão de arroz fortificada com 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ do mesmo; $I_{\text{suspensão}}$: intensidade do analito na suspensão de arroz sem fortificação; $I_{\text{solução}}$: intensidade do analito na solução contendo 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ do mesmo. As barras de erros representam o desvio padrão de três determinações.

A precisão foi avaliada por meio de 10 medições consecutivas da suspensão de arroz fortificada com 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos (5,0 $\mu\text{g g}^{-1}$ no arroz), com exceção de Ca, Mg e K. O RSD foi menor que 6%, como pode ser observado na Tabela VII. A eficiência de mistura da amostra e do PI foi avaliada pelo RSD de 10 medições consecutivas da intensidade do sinal de emissão do Y(II)-371,029 nm, obtendo-se o valor de 1,1%. Isso indicou que a mistura foi adequada, sendo que a adição em linha facilitou e simplificou o trabalho. O LOD instrumental foi calculado mediante o critério 3σ . Para o cálculo do LOD do método, 0,2 g de amostra em 10 mL foram considerados. No caso da digestão ácida, 0,2 g de amostra em 20 mL foram levados em conta. Em virtude da menor diluição envolvida no caso da suspensão, é esperado que o LOD seja menor que aquele do método em que a amostra é digerida com ácido. Isso indica que o LOD é bastante dependente do sinal de fundo e não tanto da composição/concentração dos reagentes utilizados.

Tabela VII. Limites de detecção do método, para a suspensão ou decomposição ácida assistida por micro-ondas em sistema fechado. O RSD é para 10 medidas consecutivas da suspensão de arroz fortificada com 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd, Cu, Fe, Mn, Mo, Cr, Zn, Co, Pb and Ni. O Y(II)-371,029 nm foi usado como padrão interno.

Elemento	LOD, mg kg^{-1}	LOD, mg kg^{-1}	RSD, %
	Suspensão	Decomposição	
Ca	0,08	0,15	1,87
Mg	0,03	0,05	2,23
K	0,05	0,13	2,28
Cd	0,05	0,08	0,88
Cu	0,05	0,06	1,67
Fe	0,01	0,10	5,23
Mn	0,01	0,01	1,27
Mo	0,11	0,27	1,34
Cr	0,04	0,16	2,87
Zn	0,05	0,12	1,87
Co	0,04	0,06	1,66
Pb	0,37	1,00	5,64
Ni	0,13	0,27	1,44

Um procedimento de digestão ácida em sistema fechado, com aquecimento por micro-ondas foi usado para avaliar o método proposto. Os resultados obtidos estão resumidos na Tabela VIII, onde se observa boa concordância entre os valores obtidos mediante ambos os procedimentos utilizados (segundo teste t de *Student*, com 95% de confiança). Assim, insuficiente mistura entre a suspensão e a solução do padrão interno, além da vaporização/excitação incompleta das partículas no ICP podem ser excluídas. Para avaliar possíveis perdas do analito, alíquotas deste foram adicionadas à amostra antes do preparo da mesma. De acordo com as Tabelas VIII e IX, as recuperações foram quantitativas.

Tabela VIII. Concentração média ($n = 3$) dos elementos encontrados na amostra de arroz parboilizado submetido à digestão ácida em sistema fechado e analisado na forma de suspensão.

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Digestão	Suspensão
Ca	31 ± 3	30 ± 2
Mg	177 ± 11	175 ± 9
K	1490 ± 71	1430 ± 57
Cd	$< 0,07$	$< 0,05$
Pb	$< 1,0$	$< 0,37$
Ni	$< 0,27$	$< 0,13$
Cu	$1,44 \pm 0,12$	$1,58 \pm 0,10$
Fe	$5,80 \pm 0,40$	$5,20 \pm 0,30$
Mn	$7,40 \pm 0,40$	$7,30 \pm 0,25$
Mo	$0,37 \pm 0,06$	$0,45 \pm 0,05$
Cr	$0,41 \pm 0,05$	$0,35 \pm 0,03$
Co	$0,22 \pm 0,02$	$0,23 \pm 0,04$
Zn	$10,30 \pm 0,50$	$9,50 \pm 0,55$

Tabela IX. Recuperação do analito adicionado à suspensão de arroz parboilizado ($n = 4$). O percentual de recuperação está indicado em negrito entre parênteses.

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Presente no Arroz	Fortificado - 5,0	Fortificado - 12,5
Cd	$< 0,048$	$5,04 \pm 0,29$ (101)	$12,06 \pm 0,47$ (96)
Cu	$1,61 \pm 0,02$	$6,80 \pm 0,46$ (103)	$14,02 \pm 0,90$ (99)
Fe	$5,13 \pm 0,27$	$10,37 \pm 0,72$ (102)	$18,31 \pm 2,36$ (104)
Mn	$7,02 \pm 0,20$	$12,01 \pm 0,70$ (100)	$19,06 \pm 0,88$ (97)
Mo	$0,55 \pm 0,03$	$5,36 \pm 0,20$ (96)	$12,44 \pm 0,44$ (95)
Cr	$0,17 \pm 0,03$	$5,05 \pm 0,35$ (97)	$12,31 \pm 0,70$ (97)
Zn	$9,20 \pm 0,23$	$14,68 \pm 0,40$ (103)	$22,54 \pm 1,24$ (104)
Co	$0,21 \pm 0,04$	$5,24 \pm 0,36$ (100)	$12,30 \pm 0,51$ (97)
Pb	$< 0,367$	$4,60 \pm 0,32$ (92)	$11,68 \pm 0,76$ (93)
Ni	$< 0,132$	$4,91 \pm 0,37$ (98)	$12,23 \pm 0,78$ (98)

A exatidão foi também avaliada por meio da análise de material de referência certificado de farinha de trigo. Os resultados obtidos são citados na Tabela X, onde se observa boa concordância entre os valores certificados e medidos. A única exceção foi o Mn, o que pode estar relacionado a diferenças de granulometria (a farinha de trigo não foi submetida à moagem criogênica). A diferença entre as matrizes da farinha de trigo e do arroz também deve ter contribuído para a não concordância dos valores, além da forma como o elemento encontra-se ligado na matriz.

Tabela X. Resultados da análise da farinha de trigo certificada (NIST 1567a), para a amostra digerida ou na forma de suspensão ($n = 3$). Os valores em negrito são concordantes segundo o teste-t de *Student*, com 95% de confiança.

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Certificado	Digestão	Suspensão
Ca	191 \pm 4	205 \pm 10	183 \pm 12
Mg	400 \pm 20	421 \pm 30	385 \pm 25
K	1330 \pm 30	1423 \pm 82	1247 \pm 65
Cd	0,026 \pm 0,002	< 0,075	< 0,048
Cu	2,1 \pm 0,2	1,80 \pm 0,15	1,83 \pm 0,13
Fe	14,1 \pm 0,5	15,1 \pm 0,9	13,60 \pm 0,70
Mn	9,4 \pm 0,9	8,8 \pm 0,5	7,30 \pm 0,27
Mo	0,48 \pm 0,03	0,40 \pm 0,06	0,46 \pm 0,04
Zn	11,6 \pm 0,4	11,8 \pm 0,70	10,50 \pm 0,82

As concentrações dos elementos encontrados nas amostras de arroz não certificadas são citados na Tabela XI. É possível observar que as concentrações de Cu, Ca, Mg, K, Mn, Zn e Cu encontradas no arroz integral são maiores que as encontradas no arroz branco. Outros autores⁶⁹ também reportam concentrações maiores de Mg, Mn, Cu e Zn no arroz integral, em comparação com o arroz branco. Por outro lado, o arroz branco possui concentrações maiores de Fe que o arroz integral, sendo que as concentrações de Co e Mo são similares nos dois tipos de arroz. Elementos tóxicos como Pb e Cd não foram detectados. O Ni foi detectado apenas no arroz orgânico, enquanto que a concentração maior de Cr foi também encontrada neste tipo de arroz.

Tabela XI. Concentração média e desvio padrão ($n = 3$) de elementos tóxicos e nutrientes nas amostras de arroz analisadas na forma de suspensão, mediante N_2 -Ar-ICP e calibração com padrão interno. As concentrações são expressas em $\mu\text{g g}^{-1}$.

Analito	Tipo de arroz					
	Parboilizado	Polido	Polido	Integral (orgânico)	Integral (orgânico)	Integral
Ca	30 ± 2	51 ± 3	42 ± 2	68 ± 5	83 ± 4	63 ± 4
Mg	180 ± 9	337 ± 33	153 ± 14	293 ± 21	583 ± 36	252 ± 17
K	1443 ± 52	835 ± 64	923 ± 32	1235 ± 39	1493 ± 65	1214 ± 46
Cd	$< 0,048$	$< 0,048$	$< 0,048$	$< 0,048$	$< 0,048$	$< 0,048$
Cu	$1,5 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,2$	$2,0 \pm 0,1$	$1,9 \pm 0,1$	$1,8 \pm 0,2$
Fe	$6,1 \pm 0,3$	$25,0 \pm 0,4$	$20,0 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,3$	$14,5 \pm 1,3$	$12,1 \pm 1,9$
Mn	$7,5 \pm 0,3$	$7,7 \pm 0,3$	$9,2 \pm 1,5$	$19,0 \pm 0,9$	$30,0 \pm 1,7$	$22,6 \pm 1,2$
Mo	$0,40 \pm 0,05$	$0,54 \pm 0,04$	$0,65 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,04$	$0,41 \pm 0,02$
Cr	$0,45 \pm 0,06$	$0,31 \pm 0,06$	$0,41 \pm 0,04$	$0,22 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,07$	$0,36 \pm 0,04$
Zn	$10,1 \pm 0,5$	$17,8 \pm 1,4$	$12,6 \pm 1,9$	$18,0 \pm 0,3$	$22,9 \pm 1,3$	$17,4 \pm 1,1$
Co	$0,25 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,08$	$0,39 \pm 0,09$	$0,24 \pm 0,01$	$0,25 \pm 0,01$	$0,33 \pm 0,08$
Pb	$< 0,37$	$< 0,37$	$< 0,37$	$< 0,37$	$< 0,37$	$< 0,37$
Ni	$< 0,13$	$< 0,13$	$< 0,13$	$0,33 \pm 0,08$	$0,47 \pm 0,05$	$< 0,13$

6. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos demonstraram que a adição de uma pequena vazão de N_2 ao canal central do ICP através do gás nebulizador, modificou as transferências energéticas que ocorrem no plasma, aumentando a robustez do ICP significativamente. As linhas espectrais iônicas foram em geral mais afetadas pela adição deste gás molecular em comparação com as linhas atômicas.

A robustez do ICP foi maior quando a nebulização pneumática convencional (PN) foi utilizada em comparação com aquela que emprega a dessolvatação do aerossol (PN/DES), e isso pode ser atribuído a menor carga de solvente aquoso que chega até a fonte de excitação, uma vez que a dessolvatação diminui a quantidade de espécies de hidrogênio e oxigênio presentes no ICP. Estas espécies são também responsáveis por transferências energéticas no ICP, resultando em um plasma com maior capacidade para suportar os efeitos de matriz.

A adição de N_2 em um plasma de Ar, por meio do gás nebulizador, não afeta o processo de nebulização e o transporte do aerossol até o ICP. Além disso, não foram observadas degradações da precisão e da exatidão pelo uso do ICP de composição mista. O aumento da robustez obtido pela adição de N_2 foi útil para a redução de efeitos de matriz causados por elementos facilmente ionizáveis (Na, K e Ca) e na análise de suspensões de arroz. Isso é importante, principalmente, quando a técnica de ICP OES, com vista axial de observação, é utilizada para a quantificação de elementos traço em matrizes complexas, monitorando-se linhas espectrais iônicas (geralmente, as mais intensas e com menores LODs), que são as mais afetadas pelos efeitos de matriz. Assim, a adição de uma relativa baixa vazão de N_2 é vantajosa, pois os efeitos de matriz são reduzidos e os LODs preservados, demonstrando que a quantidade de N_2 adicionada não degrada a capacidade de excitação do plasma de forma significativa. Entretanto, é importante destacar que a seleção das linhas espectrais deve ser cuidadosa, para evitar interferências espectrais, inclusive o aumento do sinal de fundo em função da emissão de espécies atômicas ou moleculares de nitrogênio geradas (N_2^+ , NO^+ , ArN^+ , N^+ e NH^+ , principalmente).

Estudos posteriores ainda necessitam ser realizados para avaliar o mecanismo de ação do N_2 no plasma de Ar. Para isso será dada uma atenção maior a propriedades fundamentais do plasma (como a temperatura de excitação) e mapas de distribuição espacial (axialmente ou radialmente) da intensidade de emissão de átomos e íons (de diagnóstico) no Ar-ICP e no N_2 -Ar-ICP, com objetivo de compreender melhor as mudanças energéticas que ocorrem nas

zonas do plasma quando o N_2 é adicionado. Isso, no entanto, pode ser efeito somente acima da bobina de indução. Assim, estes estudos ajudarão a localizar a região de ação do N_2 quando este é introduzido no Ar-ICP. No campo teórico, é possível também investigar possíveis mecanismos de transferência de carga que ocorrem entre as espécies de nitrogênio produzidas (atômicas ou moleculares) e os diversos elementos, através da correlação de estados de spin fundamental e excitado (ou termos espectroscópicos/símbolos de termos), além das respectivas energias de ionização das espécies.

Ainda, é necessária uma melhor seleção de linhas espectrais com diferentes características (atômicas e iônicas), ampliando, desta forma, a faixa de energia de excitação e/ou ionização. Com isso, novos valores dos LODs seriam calculados e comparações mais adequadas seriam possíveis sobre a melhoria ou não do desempenho da técnica quando o N_2 é adicionado. Outra possibilidade está no aumento da vazão do N_2 adicionado, melhorando a robustez do ICP, para a aplicação a outras matrizes mais complexas como água do mar e suspensões de sedimentos, solo, fertilizantes e outras. A ampliação da utilização deste gás na técnica de ICP-MS também é possível e investigações fundamentais com esta técnica devem ser realizadas para complementar as conclusões obtidas por ICP OES.

Outro campo de pesquisa diz respeito à adição de gases com propriedade diferentes daquelas do argônio, mas que possam melhorar as transferências energéticas no ICP, mantendo baixo o sinal de fundo. O He e o H_2 podem melhorar o acoplamento indutivo do plasma por causa da alta condutividade térmica, mantendo o sinal de fundo em níveis similares aos observados para o Ar-ICP, fornecendo um ganho real para a técnica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Hill, S.J.; *Inductively Coupled Plasma and its Applications*, Blackwell publishing, Oxford, 2007.
- [2] Becker, J.S.; *Inorganic Mass Spectrometry Principles and Applications*, John Wiley & Sons publishing, Chichester, 2007.
- [3] Montaser, A.; *Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, New York, 1998.
- [4] Brenner, I.B.; Zander, A.T.; *Spectrochim. Acta Part B* **2000**, *55*, 1195–1240.
- [5] Todolí, J.L.; Gras, L.; Hernandis, V.; Mora, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2002**, *17*, 142–169.
- [6] Mermet, J.M.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *250*, 85–94.
- [7] Montaser, A.; Van Hoven, R.L.; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **1987**, *18*, 45–103.
- [8] Houk, R.S.; Montaser, A.; Fassel, V.A.; *Appl. Spectrosc.* **1983**, *37*, 425–428.
- [9] Durrant, S.F.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, *347*, 389-392.
- [10] Sheppard, B.S.; Caruso, J.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 145-149.
- [11] Long, G.L.; Brenner, I.B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 495-499.
- [12] Wagatsuma, K.; Hirokawa, K.; *Anal. Sci.* **1994**, *10*, 469-475.
- [13] Cai, M.; Haydar, D.A.; Montaser, A.; Mostaghimi, J.; *Spectrochim. Acta Part B* **1997**, *52*, 369-386.
- [14] Montaser, A.; Fassel, V.A.; Zalewski, J.; *Appl. Spectrosc.* **1981**, *35*, 292-302.
- [15] Choot E.H.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 925-934.
- [16] Wiltsche, H.; Moradi, F.; Knapp, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **2012**, *71–72*, 48–53.
- [17] Sesi, N.N.; MacKenzie, A.; Shanks, K.E.; Yang, P.; Hieftje, G.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1994**, *49*, 1259-1282.
- [18] Montaser, A.; Mortazavi, J.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 255-259.
- [19] Ohata, M.; Takaku, Y.; Inagaki, K.; Hioki, A.; Chiba, K.; *Anal. Sci.* **2009**, *25*, 161-163.
- [20] Chan, G. C.-Y.; Hieftje, G.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **2007**, *62*, 196–210.
- [21] O’Brien, S.E.; Chirinos, J.R.; Jorabchi, K.; Kahen, K.; Cree, M.E.; Montaser, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 910-916.
- [22] Ishii, I.; Golightly, D.W.; Montaser, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 965-968.
- [23] Choot, E.H.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 935-945.
- [24] Choot, E.H.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 907-924.
- [25] Choot, E.H.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta Part B* **1986**, *41*, 889-906.

- [26] Lam, J.W.H.; Horlick G.; *Spectrochim. Acta Part B*, **1990**, *45*, 1313-1325.
- [27] Wang, J.; Hywel Evans, E.; Caruso, J.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 929-936.
- [28] Branch, S.; Ebdon, L.; Ford, M.; Foulkes, M.; O'Neil, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 151-154.
- [29] Akatsuka, K.; McLaren, J.W.; Lam, J.W.; Berman, S.S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 889-894.
- [30] Haraldsson, C.; Lyven, B.; Ohman, P.; Munthe, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 1229-1232.
- [31] Amarasiriwardena, C.J.; Lupoli, N.; Potula, V.; Korricks, S.; Hu, H.; *Analyst* **1998**, *123*, 441-445.
- [32] Akatsuka, K.; Suzuki, T.; Nobuyama, N.; Hoshi, S.; Haraguchi, K.; Nakagawa, K.; Ogata, T.; Kato, T.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 271-275.
- [33] Hywel Evans, E.; Ebdon, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 425-430.
- [34] Ford, M.; Ebdon, L.; Hill, S.J.; *Anal. Proc.* **1992**, *29*, 104-105.
- [35] Newman, K.; Freedman, P.A.; Williams, J.; Belshaw, N.S.; Halliday, A.N.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2009**, *24*, 742-751.
- [36] Beauchemin, D.; Craig, J.M.; *Spectrochim. Acta Part B* **1991**, *46*, 603-614.
- [37] Bloxham, M.J.; Worsfold, P.J.; Hill, S.J.; *Anal. Proc.* **1994**, *31*, 95-97.
- [38] van der Velde-Koerts, T.; de Boer, J.L.M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 1093-1098.
- [39] Xiao, G.; Beauchemin, D.; *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2001**, *46*, 28-37.
- [40] Zhu, Y.; Inagaki, K.; Haraguchi, H.; Chiba, K.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 364-369.
- [41] Holliday, A.E.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 1109-1112.
- [42] Holliday, A.E.; Beauchemin, D.; *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.* **2002**, *47*, 91-97.
- [43] Laborda, F.; Baxter, H.J.; Crews, H.M.; Dennis, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 727-736.
- [44] Craig, J.M.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 937-942.
- [45] Hywel Evans, E.; Ebdon, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 299-300.
- [46] Hill, S.J.; Ford, M.J.; Ebdon, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 719-725.
- [47] Ford, M.J.; Ebdon, L.; Hutton, R.C.; Hill, S.J.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *285*, 23-31
- [48] Holliday, A.E.; Beauchemin, D.; *Spectrochim. Acta Part B* **2004**, *59*, 291-311.
- [49] Holliday, A.E.; Beauchemin, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 289-295.
- [50] Agatemor, C.; Beauchemin, D.; *Spectrochim. Acta Part B* **2011**, *66*, 1-11
- [51] Lam, J.W.; McLaren, J.W.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 419-424.

- [52] Louie, H.; Yoke-Peng Soo, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 557-564.
- [53] Leite, T.D.F.; Escalfoni Jr., R.; da Fonseca, T.C.O.; Miekeley, N.; *Spectrochim. Acta Part B* **2011**, *66*, 314-320.
- [54] Durrant, S.F.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, *349*, 768-771.
- [55] Ni, Q.; Hu, Z.C.; Bao, Z.Y.; Zhang, Y.F.; *Chinese Chem. Lett.* **2009**, *20*, 92-95.
- [56] 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.
- [57] Iizuka, T.; Hirata, T.; *Chem. Geol.* **2005**, *220*, 121-137.
- [58] Shaheen, M.; Fryer, B.J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, *25*, 1006-1013.
- [59] Tanaka, K.; Takahashi, Y.; Shimizu, H.; *Anal. Chim. Acta* **2007**, *583*, 303-309.
- [60] Witte, T.M.; Houk, R.S.; *Spectrochim. Acta Part B* **2012**, *69*, 9-19.
- [61] Crowe, S.A.; Fryer, B.J.; Samson, I.M.; Gagnon, J.E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 1331-1338.
- [62] Hu, Z.; Liu, Y.; Li, M.; Gao, S.; Zhao, L.; *Geostand. Geoanal. Res.* **2009**, *33*, 319-335.
- [63] Guillong, M.; Heinrich, C.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, *22*, 1488-1494.
- [64] Hu, Z.; Gao, S.; Liu, Y.; Hu, S.; Chen, H.; Yuan, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2008**, *23*, 1093-1101.
- [65] Hirata, T.; Nesbitt, R.W.; *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59*, 2491-2500.
- [66] Nesbitt, R.W.; Hirata, T.; Butler, I.B.; Milton, J.A.; *Geostand. Geoanal. Res.* **1997**, *20*, 231-243.
- [67] Ebdon, L.; Foulkes, M.; Sutton, K.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 213-229.
- [68] Collasiol, A.; Pozebon, D.; Maia, S.M.; *Anal. Chim. Acta* **2004**, *518*, 157-164.
- [69] Antoine, J.M.R.; Hoo Fung, L.A.; Grand C.N.; Dennis, H.T.; Lalor, G.C.; *J. Food Compos. Anal.* **2012**, *26*, 111-121.