

Raquel Cardoso Machado

Potencialidades das técnicas com
fonte de plasma e da
espectrometria de absorção
atómica em forno de grafite de alta
resolução com fonte contínua para
análise de fertilizantes

Departamento
Química Analítica

Director/es
RESANO EZCARAY, MARTÍN
ARAUJO NOGUEIRA, ANA RITA

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial –
SinObraDerivada (by-nc-nd): No se
permite un uso comercial de la obra
original ni la generación de obras
derivadas.

© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

POTENCIALIDADES DAS TÉCNICAS COM FONTE DE PLASMA E DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA PARA ANÁLISE DE FERTILIZANTES

Autor

Raquel Cardoso Machado

Director/es

RESANO EZCARAY, MARTÍN
ARAUJO NOGUEIRA, ANA RITA

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Química Analítica

2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Potencialidades das técnicas com fonte de plasma e da espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua para análise de fertilizantes

Raquel Cardoso Machado*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: QUÍMICA ANALÍTICA

Orientador(a): Prof ^a. Dra. Ana Rita de Araújo Nogueira

Dr. Martín Resano

*** bolsista: FAPESP (Processo 2013/26672-5 e 2016/07749-5)**

São Carlos - SP

2018

“Tudo tem seu tempo. Há um momento oportuno para cada coisa debaixo do céu.”

Eclesiastes 3:1

“Porque Tú, Senhor, te manifiestas al que te busca; porque Tú, Senhor, eres la fuerza del que te encuentra”

*“Mas é preciso ter manha
É preciso ter graça
É preciso ter sonho sempre
Quem traz na pele essa marca
Possui a estranha mania
De ter fé na vida.”*

Milton Nascimento

“Há coisas bonitas esperando pela gente, lá na frente, se a gente acredita. E eu acredito, vivo de acreditar”

M. Macedo

=]

Aos meus pais, Salete e Sizernando, que viveram a plenitude de suas vidas em prol da educação dos seus 3 filhos. Exemplos de simplicidade e perseverança frente às batalhas diárias.

Aos meus irmãos, Rafaela e Bruno, fontes de companheirismo, cumplicidade e amor.

Ao Renato, meu cúmplice fiel, que fez dos seus sonhos os meus sonhos e que percorreu comigo todos os caminhos que me fizeram chegar até aqui.

Eu dedico !

AGRADECIMENTOS

É maravilhoso poder agradecer.

Agradeço a Deus pelo dom da vida e por carregar comigo esse sorriso amigo e essa energia que me faz ter forças para ir em busca da concretização dos meus sonhos, objetivos e metas. Agradeço por me fazer forte, determinada e inteira em todos os momentos. “Porque Dele, por Ele e para Ele são todas as coisas.”

Aos meus amados pais, Salete e Sizernando, que dedicaram boa parte de suas vidas em investir e acompanhar a educação dos seus filhos. Agradeço por serem tão cientes da importância da educação nas nossas vidas. Aos meus irmãos, Rafaela e Bruno, animadores desse projeto desde sempre e companheiros de uma vida.

Ao meu querido Renato, pelo amor dedicado a mim durante quase 8 anos de cumplicidade e companheirismo. Por me acompanhar no estágio de pesquisa no exterior, por 11 meses, os melhores meses de nossas vidas. Pela presença em minha vida, trazendo alegria, risadas e leveza.

Agradeço à Drª. Ana Rita pela orientação, generosidade e conhecimento. Por trazer leveza para os momentos eufóricos dessa vida acadêmica, pelo respeito, e pela confiança em permitir que eu sempre fosse adiante em cada projeto e ideia. Ana, você é um ser humano incrível !!!

Ao prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega pelas oportunidades e parceria. Pelo conhecimento sempre compartilhado, pelas discussões, troca de ideias e de experiência. Por ser solícito em todos os momentos em que recorri a você, e exemplo de pessoa e profissional que busca fazer tudo com transparência e ética. Obrigada por tudo !!!!

Ao prof. Dr. Edenir Rodrigues Pereira Filho por todas as discussões e conhecimento compartilhado. Por ser solícito e também um exemplo de profissional. Com você aprendi muito sobre a importância na organização das ideias em qualquer momento da fase acadêmica e profissional.

Ao Grupo de Análise Instrumental Aplicada, do qual tive o PRAZER de fazer parte por 6 anos. Aos integrantes atuais, aos ex- GAIAS com os quais tive o prazer de conviver ou simplesmente conhecer nos congressos e encontros do GAIA. Obrigada pelas discussões em todos os níveis necessários para o crescimento pessoal e profissional. À Lucimar, por estar sempre disposta a ajudar e a compartilhar

conhecimento. Você é mais que uma técnica de laboratório, é parte do GAIA e uma pessoa muito especial.

À Clarice(ex-GAIA, atual UFPR), Alex (ex-GAIA), Dani (Agilent), Juan (Agilent), Michele (ex-GAIA), George (Wake Forest University) e Ana Beatriz (GAIA) pelas parcerias necessárias para a realização dos trabalhos aqui mencionados.

Ao fiscal federal agropecuário Luiz Sávio Medeiros Teixeira (LANAGRO, GO) que além de conceder algumas amostras, também proporcionou muitas discussões sobre as análises de fertilizantes e seus desafios. Aos funcionários da Embrapa Pecuária Sudeste por todo suporte técnico, acolhida e amizade. Ao prof. Dr. Hudson W. Pereira de Carvalho (CENA-USP) pela infra-estrutura que permitiu a realização de algumas análises para determinação de Si em fertilizantes.

Al grupo MARTE del departamento de Química de la Universidad de Zaragoza por la acogida durante los 11 meses em que estuve realizando una estancia de investigación. Al prof. Dr. Martín Resano por la simplicidad y el conocimiento compartido. Por las discusiones siempre oportunas y por las muchas historias divertidas que dejaban el ambiente siempre relajado. A Maite por las valiosas enseñanzas y contribuciones a los trabajos realizados. A Esperanza, Sharay, Raul, Priscila y Diego, gracias por todas las enseñanzas y por compartir atención y alegría en los meses en que estuve allí. A Rosa, Pilar y Gemma por lo buen trabajo que hicieron durante los trámites para concretar el convenio de cotutela.

Ao Departamento de Química, ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ) e à Universidade de São Carlos (UFSCar) pela oportunidade de concluir meus estudos de mestrado e doutorado, com infra-estrutura e qualidade e pela agilidade nos trâmites legais para concretizar o convenio de cotutela entre a UFSCar e a Universidade de Zaragoza.

À Ariane, Cristina e Luciani por todo o suporte técnico administrativo. Vocês fazem todo esse processo acontecer. Obrigada.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos N° 2013/26672-5 e 2017/07749-5) pela concessão da bolsa no país e pela bolsa de estágio de pesquisa no exterior, BEPE.

“Acredito que a educação seja um agente de transformação social, capaz de transformar um país, uma sociedade ... a vida das pessoas.”

Muito obrigada!

LISTA DE ABREVIACÕES

BEC	Concentração equivalente ao sinal de fundo (Background equivalent concentration)
CCD	Dispositivo de carga acoplada (Charge-coupled device)
CRM	Material de referência certificado (Certified reference material)
EC	Calibração externa (External calibration)
ED-XRF	Fluorescencia de raios-X com energia dispersiva (Energy dispersive X-ray fluorescence)
EGCM	Módulo de controle de gás externo (External gas control module)
EIE	Elementos facilmente ionizáveis (Easily ionizable elements)
ETV-ICP-MS	Vaporização eletrotérmica acoplada à espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (Electrothermal vaporization coupled inductively coupled plasma mass spectrometry)
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (Flame atomic absorption spectrometry)
FAO	Organização das Nações Unidas para Alimentação e Agricultura (Food and Agriculture Organization of the United Nations)
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (Graphite furnace atomic absorption spectrometry)
HG	Geração de hidretos (Hydride generation)
HG-ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente com geração de hidretos (Hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
HG-MIP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por micro-ondas com geração de hidretos (Hydride generation microwave induced plasma optical emission spectrometry)
HPLC-ICP-MS	Cromatografia líquida de alta eficiência acoplada à espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (High performance liquid chromatography coupled inductively coupled plasma mass spectrometry)
HR CS GFAAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (High resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)

HR-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e alta resolução (High resolution inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma acoplado indutivamente (Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente (Inductively coupled plasma mass spectrometry)
ICP-MS/MS	Espectrometria de massa com plasma acoplado indutivamente e configuração tandem (Inductively coupled plasma tandem mass spectrometry)
IS	Padronização interna (Internal Standardization)
KED	Discriminação por energia cinética (Kinetic energy discrimination)
LIBS	Laser-induced break down spectrometry
LOD	Limite de detecção (Limit of detection)
LSBC	Correção de fundo por mínimos quadrados (Least squares background correction)
μED-XRF	Fluorescencia de raios-X com micro-energia dispersiva (Micro-energy dispersive X-ray fluorescence)
MAPA	Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento
MEC	Calibração multi-energias (Multi-energy calibration)
MIP OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma induzido por micro-ondas (Microwave induced plasma optical emission spectrometry)
MSIS	Sistema de introdução de amostras multimodos (Multimode system introduction sample)
NIST	Instituto Nacional de Padrões e Tcenologia (National Institute of Standards and Technology)
ORS	Sistema octopolar de reação (Octopole reaction system)
PGE	Elementos do grupo da platina (Platinum group elements)
REE	Elementos terras-raras (Rare-earth elements)
RSD	Desvio padrão relativo (Relative standard deviation)
SA	Adição de padrão (Standard addition)
SDA	Análise por adição de padrão (Standard dilution analysis)

US EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (United States Environmental Protection Agency)
XRF	Fluorescencia de raios-X (X-ray fluorescence)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Limites máximos permitidos para As, Cd, Cr, Hg e Pb em fertilizantes minerais que contenham fósforo, micronutrientes uma mistura dos demais nutrientes.....	4
Tabela 2. Limites máximos permitidos para os elementos tóxicos em fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os com até 5 % de P2O5 e para os demais não especificados na Tabela 1.	5
Tabela 3. Uso do MIP OES na proposição de novos métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes.	12
Tabela 4 Uso do MIP OES na proposição de novos métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes (continuação).	13
Tabela 5 Uso do MIP OES na proposição de novos métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes.	14
Tabela 6 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).	18
Tabela 7 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).	19
Tabela 8 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).	20
Tabela 9 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação)	21
Tabela 10 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras.	22
Tabela 11 Trabalhos reportados na literatura relacionados à determinação simultânea elementar por HR-CS GFAAS (continuação).	25
Tabela 12 Trabalhos reportados na literatura relacionados à determinação simultânea elementar por HR-CS GFAAS.....	26

Tabela 1.1.1 Parâmetros operacionais para a determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES.....	32
Tabela 1.1.2 Valores obtidos para BEC e LOD para determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES usando plasma de N ₂ e MSIS para geração de hidretos.....	34
Tabela 1.1.3 Recuperações obtidas para os experimentos de adição e recuperação em digeridos de fertilizantes (media \pm desvio-padrão, n = 3) para determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES usando MSIS para geração de hidretos	37
Tabela 1.1.4 Determinação de As, Bi, Ge e Sb em fertilizantes minerais (média \pm desvio-padrão, n = 3) em fertilizantes minerais por HG-MIP OES usando MSIS para geração de hidretos.....	37
Tabela 1.2.1 Condições operacionais para a determinação de Si em fertilizantes por MIP OES.....	43
Tabela 1.2.2 Determinação de Si em fertilizantes (média \pm desvio-padrão; n =3) por MIP OES sem e com injeção de ar no plasma e por ICP OES (método de referência).....	46
Tabela 1.3.1 Condições operacionais para a determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb em fertilizantes minerais por MIP OES.....	53
Tabela 1.3.2 Determinação de As, Ba, Cd Cr e Pb iem CRM NIST 695 (média \pm desvio-padrão; n =3) por MIP OES usando EC, SA e MEC como métodos de calibração.....	56
Tabela 1.3.3. Determinação de As, Ba, Cd Cr e Pb em amostras de fertilizantes minerais (média \pm desvio-padrão; n =3) por MIP OES usando MEC como estratégia de calibração.	58
Tabela 2.1 Isótopos mais abundantes para Cd, Sn, Pd, Pt e Rh e as principais espécies interferentes nas determinações por ICP-MS.	63
Tabela 2.2 Condições operacionais para determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS/MS.	65
Tabela 2.3 Resultados obtidos para experimentos de adição e recuperação em amostras de fertilizantes (Orgm e Org) e em amostras de sedimento (S1 e S2) (média \pm desvio-padrão, n = 3) para determinação de Cd, Pd e Rh	

por ICP-MS/MS nos modos single e MS/MS <i>on mass</i> e <i>mass-shift</i> , com oxigênio na ORS.....	69
Tabela 2. 4 Resultados obtidos para experimentos de adição e recuperação em amostras de fertilizantes (Orgm e Org) e em amostras de sedimento (S1 e S2) (média ± desvio-padrão, n = 3) para determinação de Sn e Pt por ICP-MS/MS nos modos single e MS/MS <i>on mass</i> e <i>mass-shift</i> , com oxigênio na ORS.....	70
Tabela 2. 5 Determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh (média ± desvio-padrão, n = 3) em sedimentos e fertilizantes por ICP-MS/MS.....	72
Tabela 3. 1 Condições operacionais para determinação de Co, Cr, Fe e Ni por ICP-MS em fertilizantes.....	80
Tabela 3. 2 Programa de aquecimento usado para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni no CRM NIST 695 e amostras de fertilizantes por HR CS GFAAS.....	82
Tabela 3. 3 Parâmetros analíticos para o monitoramento simultâneo de linhas espectrais por HR CS GFAAS.	85
Tabela 3. 4 Concentrações certificadas e determinadas (média ± desvio-padrão, n = 8) de Co, Cr, Fe e Ni obtidas por HR-CS GFAAS empregando análise direta do CRM NIST 695 após o procedimento de microfusão.	87
Tabela 3. 5 Determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni (média ± desvio-padrão, n = 3) em amostras de fertilizantes por HR CS GFAAS usando procedimento de microfusão.....	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Cadeia produtiva dos fertilizantes produzidos no Brasil. ⁶	3
Figura 1.1 1	Sistema de Introdução de amostras multimodos (MSIS) para introdução, mistura, reação da amostra/soluções padrão e separador gás-líquido (separação do analito da matriz, na forma de hidreto).....	31
Figura 1.3 1	Curvas de calibração obtidas pelo emprego da estratégia MEC para determinação de As, Ba, Cr e Pb por MIP OES no CRM NIST 695.....	56
Figura 3. 1	Espectros de absorbância integrada resolvido no comprimento de onda para determinação simultânea de 65 ng de Co, 244 ng de Cr, 39 µg de Fe e 135 ng de Ni em solução aquosa.....	83
Figura 3. 2	Curvas de pirólise e atomização obtidas a partir de soluções padrão aquosas de 100 ng de Cr, Co e Ni e 5 µg de Fe em HCl 10 % (v v ⁻¹) contendo 1 µg de Rh como modificador químico. a) temperatura de atomização foi fixada em 2600°C para otimização da temperatura de pirólise; b) temperatura de pirólise foi fixada em 1400°C para otimização da temperatura de atomização.....	84
Figura 3. 3	Espectros de absorbância integrada resolvida no comprimento de onda para determinação simultânea de a) 65 ng de Co, 244 ng de Cr, 39 µg de Fe e 135 ng de Ni em solução aquosa e b) 63 ng de Co, 235 ng de Cr, 38 µg de Fe e 130 ng de Ni no CRM NIST 695 (0,962 mg), na vizinhança da linha 298,560 nm.....	86

RESUMO

POTENCIALIDADES DAS TÉCNICAS COM FONTE DE PLASMA E DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA PARA ANÁLISE DE FERTILIZANTES

A cada ano, o Brasil bate recordes na produtividade agrícola, o que aumenta consideravelmente o uso de fertilizantes nas lavouras para fornecer os nutrientes essenciais. Entretanto, fertilizantes também podem ser fontes de elementos tóxicos provenientes da matéria-prima e dos processos de fabricação, os quais podem ser absorvidos pelas culturas. Nessa tese de doutorado, diferentes estratégias foram adotadas no desenvolvimento de métodos analíticos, empregando técnicas com fonte de plasma como espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) e espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente e configuração tandem (ICP-MS/MS) e análise direta de sólidos usando a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (HR CS GFAAS) para análise de fertilizantes, buscando superar interferências espectrais e não espectrais. O acoplamento da geração de hidretos ao MIP OES (HG-MIP OES) favoreceu a determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn em amostras de fertilizantes obtendo-se recuperações entre 90 a 114% em experimento de adição e recuperação. A partir da digestão assistida por radiação micro-ondas em meio alcalino ($\text{NaOH } 1,5 \text{ mol L}^{-1}$), foi desenvolvido um método para determinação de Si por MIP OES em fertilizantes, utilizando o módulo de controle de gás externo (EGCM) para injetar ar no plasma de N_2 , tornando-o mais robusto frente à adição de elétrons no plasma devido à presença de Na que é facilmente ionizável. Os resultados obtidos por MIP OES foram comparados com valores de referência obtidos por fluorescência de raios-x (XRF) e recuperações entre 88 e 100% foram obtidas sem e com injeção de ar no plasma de N_2 , respectivamente. Em outro estudo, um método de calibração que emprega multi-energias (MEC) com capacidade de compatibilização de matriz, foi avaliado para determinação de As, Cd, Cr e Pb por MIP OES. O emprego dessa estratégia foi efetivo para determinação de As, Cd, Ba, Cr e Pb em fertilizantes minerais, cujas recuperações variaram entre 96 a 101 % em material de referência certificado de fertilizante (CRM NIST 695) para As, Ba, Cr e Pb e 92 a 105 % para Cd em experimentos de adição e recuperação nas amostras de fertilizantes. Na análise de fertilizantes por ICP-MS/MS, metais do grupo da platina, como Pd, Pt e Rh, além

de Cd e Sn foram determinados livres de interferências, com oxigênio usado como gás de reação, sendo Rh e Pt determinados a partir do modo MS/MS *mass-shift* e Cd, Pd e Sn determinados a partir do modo MS/MS *on mass*. Experimentos de adição e recuperação em três níveis de concentração foram realizados para avaliar a exatidão e recuperações entre 81 a 102 % e 82 a 113 % foram obtidas para as determinações no modo MS/MS *mass-shift* e MS/MS *on mass*, respectivamente. Usando a análise direta de sólidos, foi proposto um método analítico para a determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni em fertilizantes por HR-CS GFAAS, utilizando o procedimento de micro-fusão *in situ* para eliminação da matriz. O monitoramento da região espectral em torno do comprimento de onda 298,56 nm possibilitou a determinação simultânea dos analitos e soluções aquosas foram usadas para calibração. Adotando-se essa estratégia, recuperações entre 81 a 120 % foram obtidas para a análise direta do CRM NIST 695 de fertilizantes.

ABSTRACT

POTENCIALITIES OF PLASMA SOURCE TECHNIQUES AND HIGH RESOLUTION CONTINUUM SOURCE GRAPHITE FURNACE ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY FOR FERTILIZERS ANALYSIS

Each year, Brazil sets records on agricultural productivity, which greatly increases the use of fertilizers in crops to provide the essential nutrients. However, fertilizers can also be sources of toxic elements from the raw material and manufacturing processes, which can be absorbed by crops. In this thesis, different strategies were adopted in the development of analytical methods employing techniques with plasma source as microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) and inductively coupled plasma mass spectrometry with a tandem mass configuration (ICP-MS/MS) and direct solids analysis using high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GFAAS) for fertilizers analysis, overcoming spectral and non-spectral interferences. The hydride generation coupling to MIP OES (HG-MIP OES) favored the determination of As, Bi, Ge, Sb and Sn in fertilizer samples, obtaining recoveries between 90 and 114 % from addition and recovery experiments. A method for determination of Si by MIP OES in fertilizers using the external gas control module (EGCM) was developed from microwave-assisted digestion using alkaline medium (NaOH 1.5 mol L⁻¹) and air injection into the N₂ plasma, making it more robust against the addition of electrons in the plasma due to the presence of Na which is easily ionizable. The results obtained by MIP OES were compared with reference values obtained by x-ray fluorescence (XRF) and recoveries between 88 and 100 % were obtained without and with air injection into the N₂ plasma, respectively. In another study, a multi-energy calibration method (MEC) with *matriz-matching* capability was evaluated for As, Cd, Cr and Pb determination by MIP OES. This strategy was effective for determination of As, Cd, Ba, Cr and Pb in mineral fertilizers, whose recoveries ranged from 96 to 101 % in certified fertilizer reference material (CRM NIST 695) for As, Ba, Cr and Pb and 92 to 105 % for Cd in addition and recovery experiments in the fertilizer samples. In the fertilizers analysis by ICP-MS/MS, platinum group metals, such as Pd, Pt and Rh, and also Cd and Sn were determined free-interference being Rh and Pt determined from the mode MS/MS mass-shift and Cd, Pd and Sn determined from the mode MS/MS on mass. Addition and recovery experiments at three concentration levels were performed to evaluate the accuracy and recoveries

between 81 to 102 % and 82 to 113 % were obtained for the MS / MS shift mode and MS/MS on mass, respectively. Using direct analysis of solids, was proposed na analytical methods for simultaneous determination of Co, Cr, Fe and Ni in fertilizers by HR-CS GFAAS, using micro-fusion in situ, procedure to eliminate the matrix. The monitoring of the spectral region around the wavelength 298.56 nm allowed simultaneous determination of analytes and aqueous solutions were used for calibration. Applying this strategy, recoveries ranged from 81 to 120 % were obtained for direct analysis of the fertilizer CRM NIST 695 of fertilizer.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	1
Fertilizantes: uso, formulação e legislação.....	2
OBJETIVOS.....	7
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES).....	10
Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).....	15
Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (HR CS GFAAS).....	23
CAPÍTULO 1 – ANÁLISE DE FERTILIZANTES POR MIP OES.....	27
CAPÍTULO 1.1 – DETERMINAÇÃO MULTIELEMENTAR DE Aa, Bi, Ge, Sb, E Sn EM FERTILIZANTES USANDO GERAÇÃO DE HIDRETOS ACOPLADO À ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS.....	28
1.1.1 Introdução.....	29
1.1.2 Objetivos.....	31
1.1.3 Experimental.....	31
1.1.4 Resultados e discussão.....	33
1.1.5 Conclusões parciais.....	38
CAPÍTULO 1.2 – DETERMINAÇÃO DE Si EM FERTILIZANTES APÓS PROCEDIMENTO DE DIGESTÃO EM MEIO ÁCIDO E BÁSICO POR MIP OES E INJEÇÃO DE AR NO PLASMA DE N₂.....	39
1.2.1 Introdução.....	40
1.2.2 Objetivos.....	42
1.2.3 Experimental.....	42
1.2.4 Resultados e discussão.....	44
1.2.5 Conclusões parciais.....	48
CAPÍTULO 1.3 - CALIBRAÇÃO MULTI-ENERGIA COMO ESTRATÉGIA PARA DETERMINAÇÃO DE As, Ba, Cd, Cr E Pb EM FERTILIZANTES POR	

ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUZIDO POR MICRO-ONDAS.....	50
1.3.1 Introdução.....	51
1.3.2 Objetivos.....	53
1.3.3 Experimental.....	53
1.3.4 Resultados e discussão.....	56
1.3.5 Conclusões parciais.....	60
 CAPÍTULO 2 – ANÁLISE DE FERTILIZANTES POR ICP-MS/MS.....	61
INTERFERÊNCIA ESPECTRAL E AMOSTRAS COMPLEXAS EM ICP-MS: AVALIAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM CONFIGURAÇÃO TANDEM PARA DETERMINAÇÃO DE Cd, Sn E ELEMENTOS DO GRUPO DA PLATINA.....	62
2.1 Introdução.....	63
2.2 Objetivos.....	66
2.3 Experimental.....	66
2.4 Resultados e discussão.....	68
2.5 Conclusões parciais.....	75
 CAPÍTULO 3 – ANÁLISE DE FERTILIZANTES POR HR CS GFAAS.....	76
ANÁLISE DIRETA DE SÓLIDOS PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE Fe, Cr, Co E Ni EM FERTILIZANTES POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA.....	77
3.1 Introdução.....	78
3.2 Objetivos.....	81
3.3 Experimental.....	81
3.4 Resultados e discussão.....	84
2.5 Conclusões parciais.....	90
CONCLUSÕES FINAIS.....	91
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94

Introdução

Fertilizantes: uso, formulação e legislação

O aumento da produtividade agrícola observado nos últimos anos está relacionado com o crescimento populacional. Estima-se que em 2050, a população mundial poderá chegar a mais de 9 bilhões de pessoas. Para atender essa demanda, a produção de alimentos deverá dobrar, o que significa um aumento expressivo na produtividade agrícola mundial. Nesse aspecto, a utilização de fertilizantes como complemento à disponibilidade mineral natural do solo é fundamental para assegurar a manutenção e o crescimento das lavouras.^{1,2}

Em 2017 o Brasil atingiu um novo recorde: mais de 233 milhões de toneladas de grãos foram produzidos, quase o dobro da produção agrícola ocorrida em 2016. As principais lavouras de grãos são arroz, feijão, milho, soja, algodão e trigo.¹ Grandes lavouras requerem o emprego de insumos como fertilizantes, por isso em 2017, mais de 28 milhões de toneladas de fertilizantes (6,9 milhões de toneladas - produção interna e cerca de 21,7 milhões de toneladas – provenientes de importação) foram entregues ao mercado agrícola.³ A estimativa feita pela Organização das Nações Unidas para alimentação e agricultura (FAO), é que em 2018, a demanda mundial por fertilizantes poderá aumentar em 0,7 % as previsões que foram feitas para 2017, o que indica crescimento da produção agrícola mundial.⁴

De acordo com o decreto nº 4.954 de 14 de janeiro de 2004 do Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA), fertilizante é uma substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes de plantas, havendo 16 tipos de classificações, entre elas os fertilizantes minerais, orgânicos e organominerais são as três classes principais. De uma forma simples, os fertilizantes são adicionados ao solo para fornecer ou repor macronutrientes (nitrogênio, fósforo, potássio, enxofre, cálcio e magnésio) e micronutrientes (ferro, manganês, cobre, zinco, molibdênio, boro, cloro, cobalto e silício) essenciais para o desenvolvimento das plantas e ampliação da produtividade.⁵

A cadeia produtiva de fertilizantes pode ser observada na Figura 1. É uma cadeia extensa, na qual a matéria-prima básica é obtida a partir das atividades de mineração, como a rocha fosfática, potássica e o enxofre, por exemplo. Matérias-primas intermediárias como os ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico são produzidos a partir da matéria-prima inicial e utilizados na fabricação de fertilizantes básicos, como a ureia, nitrato de amônio, sulfato de amônio, os superfosfatos simples e triplo, dentre

Introdução

outros. Em seguida, a produção desses fertilizantes básicos leva à produção de formulações de NPK, finalizando o ciclo produtivo.⁶

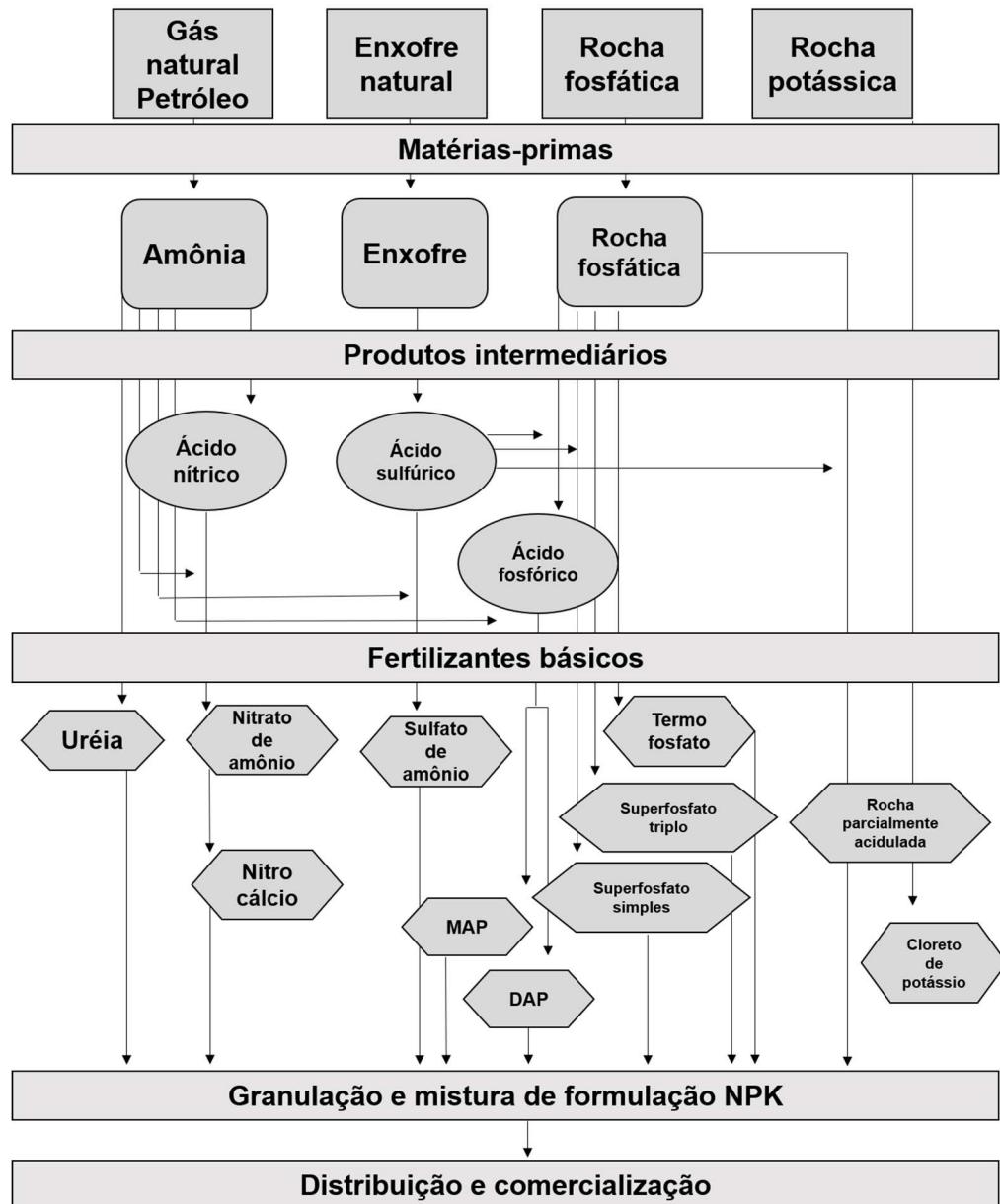


Figura 1 Cadeia produtiva dos fertilizantes produzidos no Brasil.⁶

O MAPA é o órgão que fiscaliza a produção de fertilizantes no Brasil. Por meio da Instrução Normativa nº 27 (2006), o MAPA regulamenta os limites máximos de As, Cd, Cr, Hg e Pb, metais tóxicos que podem estar na composição dos fertilizantes a depender da matéria-prima utilizada e dos processos de fabricação. A

Introdução

Tabela 1 apresenta os limites máximos estabelecidos para fertilizantes minerais de diferentes composições.⁷

Tabela 1. Limites máximos permitidos para As, Cd, Cr, Hg e Pb em fertilizantes minerais que contenham fósforo, micronutrientes uma mistura dos demais nutrientes.

Elemento	Valor admitido em mg kg ⁻¹ por ponto percentual (%) de P ₂ O ₅ e por ponto percentual da somatória de micronutrientes (%)		Valor máximo admitido em mg kg ⁻¹ na massa total do fertilizante	
	A	B		C
As	2,00	500,00	250,00	4.000,00
Cd	4,00	15,00	57,00	450,00
Pb	20,00	750,00	1.000,00	10.000,00
Cr	40,00	500,00	-	-
Hg	0,05	10,00	-	-

Na coluna A, trata-se de P₂O₅. Os valores são aplicáveis de acordo com somatório da garantia de micronutrientes. Na coluna B, os valores são aplicáveis ao somatório da garantia de micronutrientes. Na coluna C, os valores são aplicáveis aos fertilizantes minerais mistos e complexos com garantia de macronutrientes primários e micronutrientes. Na coluna D, os valores são aplicáveis aos fertilizantes fornecedores exclusivamente de micronutrientes e aos fertilizantes com macronutrientes secundários e micronutrientes. Além dos valores mencionados na Tabela 1, a normativa apresenta também valores máximos para fertilizantes que não são especificados na tabela anterior. Esses outros limites podem ser observados na Tabela 2.

Introdução

Tabela 2. Limites máximos permitidos para os elementos tóxicos em fertilizantes minerais com nitrogênio, potássio, macronutrientes secundários, para os com até 5 % de P2O5 e para os demais não especificados na Tabela 1.

Elementos	Valor máximo admitido em mg kg ⁻¹ na massa total do fertilizante
As	10,0
Cd	20,0
Cr	100,0
Pb	200,0
Hg	0,20

Todos os valores apresentados são utilizados para fiscalização dos fertilizantes produzidos no Brasil e também para os fertilizantes importados. Para assegurar a conformidade com a legislação, o monitoramento desses elementos é feito pelo MAPA, que a partir da Instrução Normativa nº 24 (2007), reconhece os métodos da agência de proteção ambiental dos Estados Unidos (US EPA) como métodos oficiais que podem ser utilizados para análise dos fertilizantes nacionais e importados.

Para o preparo de amostras de fertilizantes, são reconhecidos os métodos EPA 3050 e 3051. O método 3050 orienta que as amostras devem ser digeridas em chapa de aquecimento e frascos abertos, utilizando HNO₃ concentrado e H₂O₂ 30 % (m m⁻¹). O uso do HCl concentrado ou da mistura HNO₃:HCl, na proporção 1:3 (água régia) também é indicado. O método 3051 orienta que HNO₃ concentrado ou uma mistura HNO₃:HCl, na proporção 3:1 (água régia invertida) pode ser usado para digestão das amostras de fertilizantes empregando forno e radiação micro-ondas. No primeiro método, a digestão em frascos abertos aumenta os riscos de contaminação e, principalmente, os riscos de perda dos analitos voláteis. No segundo método, uso do forno micro-ondas aumenta a frequência analítica e reduz as perdas dos analitos e também riscos de contaminação.^{8,9}

Kane e Hall¹⁰ utilizaram o método 3051 para digestão de amostras de fertilizantes utilizadas em um estudo colaborativo, para a determinação de As, Cd, Co, Cr, Pb, Mo, Ni e Se por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). No momento em que os autores realizaram esse estudo, o material de referência certificado, CRM 695 de fertilizantes estava em processo de certificação pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) e os resultados

Introdução

obtidos no estudo colaborativo passaram a compor o aditivo do certificado de análise do CRM, como valores informativos.

Além dos metais mencionados pela instrução normativa (As, Cd, Cr, Hg e Pb) e para os quais limites máximos são estabelecidos, os macro e micronutrientes que compõem os fertilizantes também são monitorados e para cada um dos elementos, o MAPA também estabelece métodos analíticos específicos para análise.⁵ Nos últimos anos, muitos grupos de pesquisa demonstraram interesse no desenvolvimento de novos métodos analíticos para análise de fertilizantes, buscando estratégias que visam eliminar as interferências que podem afetar a exatidão das medidas.

O alvo dos trabalhos na literatura não são apenas os elementos contaminantes, como As, Cd, Cr, Hg e Pb ou macro e micronutrientes, mas também outros elementos que podem ser encontrados nos fertilizantes devido a matéria-prima usada no processo de fabricação, como elementos terras raras (REE)¹¹ e elementos do grupo da platina (PGEs)¹². Além disso, diferentes procedimentos de preparo de amostras tem sido propostos (extrações, suspensões, digestões, empregando preferencialmente ácidos diluídos e reagentes que não sejam prejudiciais ao meio ambiente) e diversas técnicas analíticas são usadas para análise de fertilizantes, como a espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)¹³, geração de hidretos (HG) acoplada ao FAAS (HG-FAAS)^{14,15}, ICP OES¹⁶, HG-ICP OES¹⁷, espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (HR CS GFAAS)^{16,18}, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)^{19,20}, ICP-MS²¹, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)^{22,23} e fluorescência de raios X por reflexão total (TXRF)²⁴.

Dentro desse contexto, essa tese de doutorado propôs o desenvolvimento de diferentes métodos analíticos para análise de fertilizantes. No capítulo 1, elementos que geram hidretos (As, Bi, Ge, Sb e Sn), Si e elementos contaminantes (As, Ba, Cd, Cr e Pb) foram determinados por MIP OES, com N₂ como gás do plasma. No capítulo 2, Cd, Sn e alguns PGEs, como Pd, Pt e Rh são determinados por ICP-MS/MS empregando os modos *mass-shift* e *on mass* com oxigênio na cela de reação. No capítulo 3, uma análise direta de sólidos foi proposta para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni por HR CS GFAAS depois de uma etapa de microfusão para decompor a matriz.

Objetivos

Objetivos

O objetivo dessa tese de doutorado é desenvolver métodos analíticos para determinação elementar em amostras de fertilizantes, utilizando técnicas com fonte de plasma como MIP OES e ICP-MS/MS e análise direta de sólidos por HR CS GFAAS.

Objetivos específicos

- Desenvolver métodos analíticos para análise de fertilizantes, visando a eliminação de interferências espectrais e não espectrais que possam afetar as determinações feitas por MIP OES, ICP-MS/MS e HR CS GFAAS.
- Avaliar diferentes estratégias (instrumentais ou não) para melhorar a exatidão dos resultados nas determinações elementares por MIP OES, ICP-MS/MS e HR CS GFAAS.

Revisão bibliográfica

Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES)

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) vem sendo utilizada como fonte de atomização e excitação desde a década de 50. Nessa técnica, a radiação micro-ondas (com frequência de 2,45 GHz) é responsável pela geração de campos eletromagnéticos que aceleram os elétrons presentes no gás do plasma, ionizando-o e gerando o plasma. Diferentes gases podem ser usados na composição dos plasmas induzidos por micro-ondas (MIPs) ou até mesmo, misturas, como por exemplo, Ar, He, N₂, ar atmosférico, O₂, Ar/He e N₂/O₂, com aplicações demonstradas em trabalhos reportados na literatura.²⁵

Em 2012 uma versão do MIP OES passou a ser disponível comercialmente. Nessa versão, o plasma atual numa potência fixa, de 1kW e é sustentado por N₂, que é um gás com elevada condutividade térmica, energia de ionização de aproximadamente 14,5 eV e pode ser facilmente separado do ar atmosférico, a partir do uso de um “gerador de N₂” conectado ao equipamento e também em um compressor de ar. No gerador, o N₂ presente no ar atmosférico é separado dos demais componentes e utilizado na manutenção do plasma, reduzindo significativamente os custos operacionais ocasionados pela compra e recarga de gases.²⁶

Nesse equipamento, o posicionamento do plasma é vertical, o que confere a ele maior robustez. Um módulo de gás de controle externo (EGCM) pode ser acoplado ao equipamento para introduzir ar no plasma e, dessa forma, reduzir o sinal de fundo e estabilizar o plasma em caso de análises de amostras orgânicas, evitando depósitos de carbono na tocha e no sistema óptico. Um dos nebulizadores que acompanham a versão comercial é o *OneNeb* com tecnologia *Flow Blurring* que promove a formação de um fluxo turbulento entre a solução e o gás de nebulização, proporcionando um aerossol mais homogêneo e por isso, melhor eficiência de nebulização.²⁷ Após os processos de dessolvatação, vaporização, atomização/ionização e excitação no plasma de N₂, a intensidade de emissão é direcionada por um conjunto de espelhos até o monocromador, onde uma rede Echelle separa os comprimentos de onda de interesse e esses são detectados por um detector CCD.

Revisão bibliográfica

O MIP com plasma de N₂ oferece algumas vantagens, como baixo custo operacional, capacidade de determinação multielementar, fácil operação e implementação em laboratórios de rotina, possibilidade de acoplamento com HG e atinge temperaturas superiores àquelas observadas no uso de chamas de óxido nitroso em FAAS. No entanto, o plasma de N₂ opera a uma temperatura menor do que o plasma de Ar do ICP OES (aproximadamente 5000 K) o que pode levar a um menor sinal de fundo, mas que também pode permitir que os processos de excitação e o equilíbrio do plasma sejam afetados pelos produtos de prováveis reações e recombinações que podem ocorrer nesse plasma menos energético, prejudicando a exatidão e a precisão dos resultados.²⁶

A determinação de elementos com elevada energia de ionização (como As, Cd e Pb, com energias de 9,78, 8,99 e 7,40 eV, respectivamente) por MIP com plasma de N₂ podem ser comprometidas, pois o plasma menos energético pode não ter energia suficiente para atomizar os analitos. Além disso, a análise de amostras complexas pode levar a severos efeitos de matriz causados por diferentes razões, dentre elas a presença de elementos facilmente ionizáveis (EIEs) em elevadas concentrações e mudanças nas propriedades físicas da solução que poderão afetar a formação do aerossol e a eficiência de transporte.²⁸

Para contornar esses problemas, muitos trabalhos têm reportado desde de estratégias comuns, como a diluição da amostra, emprego da padronização interna (IS), do método de adição de padrão (SA), acoplamento da HG, até estratégias recentemente propostas, como análise por adição de padrão (SDA) e método de calibração por multi-energia (MEC). Nas Tabelas 3, 4 e 5 podem ser observados os trabalhos que empregaram MIP OES no desenvolvimento de métodos, para a determinação de macronutrientes, micronutrientes e contaminantes em uma variedade de amostras, incluindo amostras de fertilizantes.

Tabela 3. Uso do MIP OES na proposição de novos métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes.

Elemento	Amostra	Preparo de amostras	Ano	Referência
Cr, Ni, Pb e V	Etanol	Diluição em HNO_3 1% Injeção de ar no plasma	2013	27
Co, Fe, Mn e Zn	Fertilizantes	Digestão assistida por radiação MW	2013	29
Si	Óleo diesel e biodiesel	Diluição em etanol Injeção de ar no plasma	2013	30
Hg	Fertilizantes	Extração assistida por Ultrassom	2014	20
Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, V e Zn	Planta	Digestão assistida por radiação MW, Uso de padrão interno (IS) e supressor de ionização	2015	31
Cd, Cu, Cr, Mn, Pb e Zn	Fertilizantes	Extração assistida por Ultrassom	2015	19
Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sr, Tl e Zn	Amostras geológicas	Digestão em chapa de aquecimento Extração com água-régia	2015	32
Ni, V, Fe, Ca e Na	Petróleo bruto	Diluído em xileno Injeção de ar no plasma	2015	33
B	Vinho	Diluição em água deionizada Injeção de ar no plasma	2015	34

Tabela 4 Uso do MIP OES na proposição de novos métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes (continuação).

Elemento	Amostra	Preparo de amostras	Ano	Referência
Ca, K, Mg e Na	Biodiesel	Diluição em 1-propanol IS com espécies moleculares (N_2^+ e OH)	2016	³⁵
Ca, K e Mg	Queijo	Digestão em chapa de aquecimento	2016	³⁶
Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, P e Zn	Pão	Digestão em chapa de aquecimento	2016	³⁷
As	Vinho	Diluição em HCl 10 %	2016	³⁸
Cr, Cu e Ni	Chá verde, refrigerantes e água de riacho e de torneira	Diluição em HNO_3 1 % Calibração por multi-energias (MEC)	2017	³⁹
Al, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn	Amostras farmaceuticas	Diluição em HNO_3 1 % Análise por adição de padrão (SDA)	2017	⁴⁰
As, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb e Zn	Peixe	Extração em meio ácido	2017	⁴¹
As	Tortilhas de milho	Extração em meio ácido Uso da HG acoplada e e IS	2017	⁴²

Tabela 5 Uso do MIP OES na proposição de novos métodos analíticos para determinação de diferentes elementos em diferentes matrizes.

Elemento	Amostra	Preparo de amostras	Ano	Referência
Ca, Fe, K, Mg, Na e Zn	Queijo, manteiga, creme de amendoim, fórmula infantil, biodiesel	Decomposição (seca) usando um protótipo de calcinação (HRA)	2017	43

Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica instrumental que se baseia na formação íons positivos a partir das elevadas temperaturas do plasma de argônio. Esses íons são direcionados para o espectrômetro de massas através de uma interface e separados pela ação um campo eletromagnético em função da razão m/z . Além dos baixos limites de detecção e elevada sensibilidade, o uso do ICP-MS possui ainda outras características atrativas, como sua capacidade multielementar, ampla faixa linear, elevada frequência analítica e capacidade isotópica.⁴⁴

Entretanto, apesar dessas vantagens, a detecção de alguns elementos pode ser comprometida pela a ocorrência de interferências espectrais e não-espectrais causadas por óxidos, hidróxidos, hidretos, íons presentes na composição do plasma, da matriz, dos reagentes utilizados na etapa de preparo de amostra e por espécies que formam carga dupla. Diferentes estratégias para minimizar/eliminar as interferências espectrais são reportadas na literatura: uso de equações matemáticas, plasma frio (cool plasma), estratégias mais sofisticadas como o espectrômetro de massas de alta resolução (HR-ICP-MS), tecnologias com interface de reação e colisão e, mais recentemente, um ICP-MS com configuração tandem (ICP-MS/MS)⁴⁵.

O ICP-MS/MS combina dois analisadores de massa, Q1 e Q2, e entre eles há uma cela reação/colisão (octopole reaction system, ORS), que permite operar o ICP-MS nos modos MS/MS *mass-shift* e MS/MS *on mass*. No primeiro modo, Q1 atua como um filtro de massa, controlando os íons que entram na ORS (que contém gás, podendo ser O₂, H₂, He, CH₄, CH₃F, N₂O e NH₃) e, então, o analito reage com o gás formando um íon de razão m/z diferente da espécie interferente e igual àquela selecionada em Q2. No segundo modo, a razão m/z selecionada em Q1 e Q2 é a mesma e, nesse caso, tanto o analito quanto a espécie interferente entram na ORS, de modo a espécie interferente reage com o gás e forma uma espécie com razão m/z diferente da inicial, que é eliminada em Q2, onde o analito entra e é detectado na sua forma natural. Essa configuração instrumental também possibilita a realização de um *scanning*, realizado de duas formas: fixando a razão m/z do analito em Q1, podem ser monitorados por meio de um *scan* todos os íons produzidos pela reação com o gás na ORS. A outra forma de realizar um *scanning* é oposta à primeira, ou seja, a razão

m/z do produto de reação esperado é fixada em Q2 e em Q1 ocorre o *scanning* para identificar a massa do íon precursor. A possibilidade de realizar o *scanning* permite, entre outras possibilidades, selecionar o melhor gás para ser pressurizado na ORS de acordo com as intensidades dos produtos formados e, principalmente, para identificar sinais de fundo na mesma razão *m/z* de interesse. Ambas auxiliam no desenvolvimento de métodos analíticos que vizam eliminar as interferências espectrais.⁴⁶

O uso dessa estratégia instrumental para eliminação de interferência espectral é reportado para a determinação de muitos elementos e diferentes matrizes, no entanto, apenas Machado et al.²¹, propuseram um método analítico para análise de fertilizantes por ICP-MS/MS. Nesse método, os autores utilizaram O₂ na ORS e o modo MS/MS *mass-shift* para eliminar interferências espectrais causadas por espécies dupla carga, ¹⁵⁰Sm²⁺ e ¹⁵⁰Nd²⁺ sobre o sinal analítico do ⁷⁵As⁺, sendo determinado via seu óxido, ⁷⁵As¹⁶O⁺, na razão *m/z* 91.

Alguns elementos podem ser difíceis de serem determinados a depender da matriz onde estiverem, pois podem atuar como analito e também como interferente. Um exemplo foi reportado por Amais et al.⁴⁷ no qual os autores determinaram Cd na presença de Mo em amostras de leite, usando o modo MS/MS. Cadmio foi determinado via seu isótopo natural, a partir do modo MS/MS *on mass*, eliminando interferências causadas pelo MoO⁺, que reage com o O₂ na ORS formando MoO₂⁺, uma espécie de razão *m/z* diferente da anterior e que permite ao Mo ser determinado via seu óxido, usando o modo MS/MS *mass-shift*. Esse mesmo raciocínio pode ser aplicado no desenvolvimento de novos métodos, principalmente aqueles que envolvem amostras complexas, como os fertilizantes, que tem em sua composição muitos elementos que também podem ser analitos e interferentes

A determinação dos elementos do grupo da platina (PGEs) por ICP-MS é dificultada pela quantidade de óxidos, na maior parte, formados a partir dos próprios PGEs e também pela presença de elementos terras-raras (REEs), o que torna difícil a determinação quando são usados equipamentos contendo apenas um quadrupolo. Para eliminar as inúmeras interferências na determinação de Au, Ag, Ir, Pd, Pt, Rh e Ru por ICP-MS/MS, Sugiyama et al.⁴⁸ usaram NH₃ na ORS para eliminar as interferências causadas pelos óxidos. A partir do modo MS/MS *on mass*, os óxidos interferentes reagiram com o gás e os elementos que apresentam baixa reatividade, como Ru, Rh, Pd e Ag foram determinados nos seus isótopos naturais. Ósmio, Ir, Pt

Revisão bibliográfica

e Au foram determinados a partir dos produtos formados pela reação dos elementos com o NH₃, usando o modo MS/MS *mass-shift*.

Suoranta et al.⁴⁹ também avaliaram o uso da NH₃ pressurizada na ORS para determinar Pd, Pt e Rh em amostras de musgos. A determinação de Rh livre de interferências foi possível a partir das espécies ¹⁰³Rh(NH₃)₄⁺ (modo MS/MS *mass-shift*) e Rh⁺ modo (MS/MS *on mass*). Entretanto, para a determinação de Pd e Pt só foi possível selecionando em Q2 a razão *m/z* referente aos produtos da reação com NH₃ (¹⁰⁸Pd(NH₃)₃⁺ e Pt(NH₃)₂⁺). Apesar da NH₃ ser um gás altamente reactivo e produzir íons em razões *m/z* diferente daquela que está interferida, o O₂ como gás na ORS pode ser uma alternativa para o uso do modo MS/MS na eliminação de interferências espectrais causadas durante a determinação dos PGEs.

As Tabelas 6, 7, 8, 9 e 10 resumem os diferentes métodos analíticos que já estão reportados na literatura e que empregam o ICP-MS/MS. Ela é uma adaptação da tabela descrita no artigo de revisão publicado por Bolea-Fernandez e colaboradores⁵⁰ e nela é possível observar que o modo MS/MS foi empregado para eliminar interferências espectrais na determinação de diversos elementos, incluindo alguns monoisotópicos, como As, Co e Rh, durante a análise de diferentes tipos de amostras. Diferentes gases foram pressurizados nos estudos reportados e os analitos puderam ser determinados livres de interferências a partir do seu isótopo natural, como óxidos, ou ainda, como diferentes produtos reacionais, com razões *m/z* livres de interferências.

Tabela 6 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).

Analito e isótopos	Gás de reação	Ion monitorado	Amostra
Ag (107 e 109)	NH ₃	Ag ⁺	Solução contendo 1 µg g ⁻¹ de Nb, Y, Zn e Zr
Al (27)	O ₂ e CH ₃ F	Al ⁺ e AlCH ₃ F ⁺	1 % HNO ₃ e fluídos biológicos
As (75)	He, O ₂ e CH ₃ F	As ⁺ , AsO ⁺ e AsCH ₂ ⁺	Frutos do mar, óleo de peixe, alimentos, cigarro, arroz, amostras ambientais, fertilizantes
Au (197)	NH ₃	Au(NH ₃) ₂ ⁺⁺	Solução contendo 10 µg g ⁻¹ de Gd, Hf e Ta
B (11)	O ₂	B ⁺ e BO ⁺	Carbonatos e plantas
Ba (138)	O ₂	Ba ⁺	1 % HNO ₃
Bi (209)	O ₂	Bi ⁺	1 % HNO ₃
Br (79)	H ₂	Br ⁺	Plasma sanguíneo
C (12)	O ₂	CO ⁺	Aminoácidos
Ca (40, 42 e 46)	O ₂ e SF ₆ /H ₂	Ca ⁺ e CaF	Minerais e Carbonatos
Cd (110, 111, 112, 113 e 114)	O ₂	Cd ⁺	Leite, cigarro, sedimentos, fertilizantes,
Ce (140 e 141)	O ₂	CeO ⁺	Amostras geológicas

Tabela 7 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).

Analito e isótopos	Gás de reação	Ion monitorado	Amostra
Cl (35 e 37)	H ₂	ClH ₂ ⁺	Plasma sanguíneo e sedimento marinho
Co	NH ₃ e CH ₃ F	Co(NH ₃) ₂ ⁺ e Co(CH ₃ F) ₂ ⁺	Cigarro e fluidos biológicos
Cr (52 e 53)	O ₂ , NH ₃ e CH ₃ F	CrO ⁺ , Cr(NH ₃) ₂ ⁺ e Cr(CH ₃ F) ₂ ⁺	Água, cigarro, petróleo bruto e fluidos biológicos
Cs	N ₂ O	Cs ⁺	Amostras ambientais (Fukushima)
Cu (63)	O ₂ e NH ₃	Cu ⁺ e Cu(NH ₃) ₂ ⁺	Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata
Dy (163)	O ₂	DyO ⁺	Amostras geológicas
Er ⁺ (166, 167)	O ₂	ErO ⁺	Amostras geológicas
Fe (56)	H ₂ e NH ₃	Fe ⁺ e Fe(NH ₃) ₂ ⁺	Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata, tecido cerebral e petróleo bruto
Gd (155 e 157)	O ₂	GdO ⁺	Amostras geológicas
Hg (202)	He e O ₂	Hg ⁺	Frutos do mar, água potável e nanopartículas
I (129 e 131)	O ₂	I ⁺	Sedimentos de solo (Fukushima)
Ir (191 e 193)	NH ₃	IrNH ⁺	Solução contendo 10 µg g ⁻¹ de Eu, Hf e Lu
K (40)	SF ₆ /H ₂	K ⁺	Minerais
La (139)	O ₂	LaO ⁺	1 % HNO ₃ e amostras geológicas

Tabela 8 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação).

Analito e isótopos	Gás de reação	Íon monitorado	Amostra
La (139)	O ₂	LaO ⁺	1 % HNO ₃ e amostras geológicas
Lu (175)	O ₂	LuO ⁺	Amostras geológicas
Mg (24)	O ₂	Mg ⁺	1 % HNO ₃
Mn (55)	H ₂ , O ₂ e CH ₃ F	Mn ⁺ , MnO ⁺ e Mn(CH ₃ F) ⁺	Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata, cigarro, petróleo bruto e fluídos biológicos
Mo (98)	O ₂	MoO ₂ ⁺	1 % HNO ₃ e leite
Nd (142, 143 e 144)	O ₂	NdO ⁺	Amostras geológicas
Os (188 e 189)	NH ₃	OsNH ⁺	Solução contendo 10 µg g ⁻¹ Nd, Sm e Yb
P (31)	O ₂	PO	Biodiesel e óleo diesel, carbonatos, petróleo bruto, alimentos e Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata
Pb (204, 206, 207 e 208)	O ₂	Pb ⁺	1 % HNO ₃ e cigarro
Pd (105, 106 e 108)	O ₂ e NH ₃	Pd ⁺ , Pd ⁺ e Pd(NH ₃) ₃ ⁺	1 % HNO ₃ , sedimentos, fertilizantes, musgo e solução contendo 1 µg g ⁻¹ Cu, Sr, Y e Zn
Pt (195, 196 e 198)	O ₂ e NH ₃	Pt ⁺ , PtO ⁺ e Pt(NH ₃) ₂ ⁺	Tecidos tumorais, sedimentos, fertilizantes, musgo e solução contendo 10 µg g ⁻¹ Gd, Hf, Ta e W
Rb (85 e 87)	SF ₆ /H ₂	Rb ⁺	Minerais

Tabela 9 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras (continuação)

Analito e isótopos	Gás de reação	Ion monitorado	Amostra
Rh (103)	O ₂ e NH ₃	Rh ⁺ , RhO ⁺ e Rh(NH ₃) ₂ ⁺	Sedimentos, fertilizantes, musgo, solução contendo 1 µg g ⁻¹ de Cu, Pb, Rb, Sr e Zn
Ru (99, 101)	NH ₃	Ru ⁺	Solução contendo 1 µg g ⁻¹ de Mo, Ni, Rb, Zn
S (32 e 34)	O ₂	SO ⁺	Petróleo, Carbonatos, vinho, aminoácidos, nanopartículas, biodiesel e óleo diesel, alimentos
Sc (45)	O ₂	ScO ⁺	1 % HNO ₃ e minerais
Se (77, 78, 80 e 82)	H ₂ , O ₂ e CH ₃ F	Se ⁺ , SeO ⁺ e SeCH ₂ ⁺	Ração para bovinos, carne bovina, suplemento alimentar, cigarro, petróleo bruto, nanopartículas, amostras biológicas, amostras ambientais e tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata
Si (28, 29 e 30)	H ₂ e O ₂	Si ⁺ e SiO ⁺	Nanopartículas, 1 % HNO ₃ , biodiesel e óleo diesel e amostras de resíduo nuclear
Sn (120)	O ₂	Sn ⁺	Sedimentos e fertilizantes
Sr (86, 87 e 88)	O ₂ , CH ₃ F e SF ₆ /H ₂	Sr ⁺ , SrO ⁺ e SrF ⁺	1 % HNO ₃ , rochas, material geológico, sangue e minerais
Ti (46, 47, 48, 49 e 50)	NH ₃ , O ₂ e CH ₃ F	TiO ⁺ , Ti(NH ₃) ₆ ⁺ , TiNH(NH ₃) ₄ ⁺ e TiF ₂ (CH ₃ F) ₃	1 % HNO ₃ , petróleo bruto, carbonatos, soro sanguíneo, nanopartículas e fluidos biológicos
U (236, 238)	O ₂	UO ⁺	Amostras ambientais
V (51)	O ₂ e CH ₃ F	VO ⁺ e VF ₂ (CH ₃ F) ₃ ⁺	1 % HNO ₃ , água potável, petróleo cru e fluidos biológicos
Y	O ₂	YO ⁺	1 % HNO ₃

Tabela 10 Trabalhos reportados na literatura que empregam o ICP-MS/MS para determinação de diferentes analitos em diferentes amostras.

Analito e isótopos	Gás de reação	Ion monitorado	Amostra
Zn (66)	NH ₃ e O ₂	Zn ⁺ e Zn(NH ₃) ₂ ⁺	Tecido de biópsia para diagnóstico de câncer de próstata e petróleo bruto
Zr (90 e 91)	CH ₃ F	ZrF ⁺	Sangue

Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (HR-CS GFAAS)

A análise direta de amostras sólidos tem se tornado uma alternativa aos métodos que necessitam de uma decomposição prévia da amostra para posterior análise, uma vez que reduz ou até mesmo elimina a etapa de preparo de amostras, o consumo de reagentes, o tempo de análise e ainda possibilita a obtenção de informações sobre a distribuição dos analitos na amostra.⁹

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte de linhas (LS GFAAS) evoluiu com os avanços tecnológicos, e um novo arranjo instrumental foi desenvolvido a partir do uso de uma fonte contínua de radiação, monocromadores de alta resolução e de detectores mais sofisticados: a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (HR-CS GFAAS), que trouxe novas possibilidades de detecção e também de correção da radiação de fundo, características importantes para a análise direta de sólidos.

A HR-CS GFAAS possui um arranjo instrumental baseado no emprego de uma fonte contínua (lâmpada de arco curto de xenônio que opera no modo *hot spot* e quando em operação, um micro plasma entre os eletrodos de tungstênio é gerado pontualmente, chegando a uma temperatura de 10.000 K) com alta intensidade de emissão, numa faixa que varia de 190 a 900 nm, um monocromador de alta resolução com rede Echelle e um dispositivo de carga acoplada (CCD) como detector que ampliou a visualização do entorno espectral e adicionou uma terceira dimensão (tempo) às medidas convencionais, possibilitando avaliar os resultados também em 3 dimensões (absorbância integrada em função do tempo e do comprimento de onda), o que facilita a identificação de interferências espectrais e auxilia no processo de eliminação dessas interferências.^{51,52}

Dessa forma, a HR-CS GFAAS apresenta algumas vantagens frente ao uso da LS GFAAS, como possibilidade de monitorar os sinais analíticos em 3 dimensões, permitindo conhecer a natureza do espectro de fundo, correção do fundo espectral a partir da obtenção do sinal de fundo através do atomizador permitindo que correções provenientes não apenas da fonte de radiação, como também da absorção e emissão contínua ocorram, determinação multielementar a partir do monitoramento de uma estreita região espectral (0,2 a 0,5 nm, a depender do comprimento de onda

Revisão bibliográfica

monitorado), monitoramento de absorção molecular, favorecendo a determinação de elementos não metálicos a partir de moléculas diatômicas, dentre outras vantagens, que tornam essa técnica cada vez mais usada no desenvolvimento de métodos analíticos que empregam análise direta de sólidos em comparação à LS GFAAS.

Na análise de fertilizantes por HR-CS GFAAS, pode ser comum que moléculas diatômicas como CS, NO, PO e SiO se formem durante a etapa de atomização da amostra, comprometendo a exatidão dos resultados. Uma estratégia para eliminar essas interferências é o emprego do método de correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC), no qual um espectro de referência é subtraído do espectro da amostra, assegurando a determinação precisa e exata dos analitos. Além do emprego do LSBC, é importante realizar também um estudo sistemático das temperaturas usadas nas etapas de pirólise e atomização para garantir completa decomposição da matriz sem perdas dos analitos e evitar que a ocorrência de interferências espectrais.^{52,53}

Desde que essa técnica se tornou disponível comercialmente, em 2008, muitos trabalhos foram publicados, propondo a análise dos mais variados tipos de amostras (material biológico, polímeros, formulação farmacêutica, material particulado, combustível, cosméticos, sedimentos, fertilizantes, tecido vegetal, alimentos, material refratário, nanopartículas, dentre outras) e propondo a determinação de mais de 30 elementos, dentre eles metais, metaloides e não-metais.⁵²

Até o momento, os métodos analíticos desenvolvidos para análise de fertilizantes por HR-CS GFAAS propuseram a determinação de Cu e Hg a partir da análise direta de sólidos⁵⁴, Pb por análise de suspensão¹⁸, Cr e Ti por análise direta de sólidos⁵⁵ e Cd por análise de suspensão⁵⁶. A determinação simultânea vem ganhando espaço nas publicações que envolvem HR-CS GFAAS (Tabela 6 e 7), mas ainda não há trabalhos que reportem a determinação simultânea elementar em amostras de fertilizantes usando análise direta de sólidos e seus desafios.

Tabela 11 Trabalhos reportados na literatura relacionados à determinação simultânea elementar por HR-CS GFAAS (continuação).

Elementos	Comprimento de onda (nm)	Amostra	Modificador químico	Referência
Cd e Fe	228,802 e 228,725	Lodo de esgoto - suspensão	-	57
Cd e Fe	228,802 e 228,726	Feijão, solo e derivados de grãos – suspensão e análise direta	W e Ir	58,59
Fe e Ni	232,036 e 232,003	Amostras biológicas – análise direta	-	60
Fe e Ni	232,036 e 232,003	Fluoropolímeros – análise direta	H ₂ durante a pirólise	61
Cr e Fe	357,868 e 358,120	Petróleo bruto – análise direta	-	62
V e Co	240,674 e 240,725	Petróleo bruto – análise direta	Pd	63
Ni e V	305.432 e 305.633	Petróleo bruto – análise direta	-	64
Pt e Rh	244,006 e 244,034	Catalisadores automobilísticos – análise direta	NH ₄ F·HF	65
Pd e Rh	360,955 e 361,247	Ingredientes farmacêuticos – análise direta	-	65
Ti e Mo	319,200 e 319,397	Urina – DBS e análise direta	Pt	66
Mo e Ni	313.259 e 313.410	Vinho e solos – análise direta	NH ₄ H ₂ PO ₄ e triton -x	67

Tabela 12 Trabalhos reportados na literatura relacionados à determinação simultânea elementar por HR-CS GFAAS.

Elementos	Comprimento de onda (nm)	Amostra	Modificador químico	Referência
Mo e Ni (Co como IS)	313,259 e 313,410 (313,221)	Plantas – análise direta	Mg(NO ₃) ₂ e triton - x	68
Fe, Pb, Co, Co e Ni	283,245, 283, 306, 283,393, 283, 443 e 283, 455	Nanotubos de carbono – análise direta	Pd	69
Cd, Fe e Sn	228,802, 228,725 e 228, 668 237.312,	Comida enlatada - digeridos	Pd e Mg	70
Al, Co e Fe	(237,185, 237, 283 e 237,386) e 237.362 nm	Diferentes CRMs e águas residuais – digeridos e análise direta	-	71
Rh e Ru	343.489 e 343.674	Amostras ambientais - digeridos	NH ₄ F·HF	72

Capítulo 1

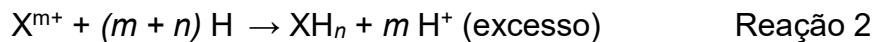
Análise de fertilizantes
por MIP OES

Capítulo 1.1

**Determinação multielementar de As, Bi, Ge, Sb,
e Sn em fertilizantes usando geração de
hidretos acoplado à espectrometria de emissão
óptica com plasma induzido por micro-ondas**

1.1.1. Introdução

A geração de hidretos (HG) ocorre a partir da formação de compostos voláteis (VC) por meio de uma reação química, na qual o analito em solução é convertido seletivamente à fase gasosa, na forma de um composto volátil. Assim, o analito é separado da matriz e transportado de maneira efetiva, na sua forma gasosa, até a fonte de atomização/ionização. A pré-concentração do analito, a melhora na sensibilidade e a possibilidade de aplicação para especiação química são algumas vantagens da técnica.^{73,2} Os VC mais conhecidos, são formados a partir de elementos que formam hidretos à temperatura ambiente, como As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Se e Te. A reação de formação desses hidretos é descrita a seguir:



A hidrólise de um agente redutor forte (como o NaBH₄, por exemplo), em meio ácido, promove a formação, de uma forma reativa do H₂, o radical hidrogênio (H), em poucos microssegundos, e esse H reduz o analito ao seu hidreto.^{74,3} O acoplamento da geração de hidretos (HG) à técnicas como a espectrometria de absorção atômica com chama (HG-FAAS) e espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (HG-ICP OES), possibilita que os elementos que geram hidretos sejam determinados em baixas concentrações, porque esse acoplamento melhora a sensibilidade e minimiza os riscos de efeitos de matriz.^{15,76} Os limites de detecção (LOD) obtidos por HG-FAAS, por exemplo, para determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te, podem ser melhorados significativamente (cerca de 10 a 100 vezes mais baixos) quando comparados com os LODs obtidos pela espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS).⁷⁷

Outro acoplamento possível é o da geração de hidretos com a espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (HG-MIP OES). Na versão comercial do MIP OES, o plasma de N₂, com temperatura de aproximadamente 5000 K, menos energético que o plasma de Ar, por exemplo, favorece a ocorrência de interferências não espectrais durante a análise de amostras complexas, prejudicando a determinação de elementos como o As, Bi, Ge, Sb e Sn,

que possuem com elevada energia de ionização (9,79; 8,61; 7,92; 7,37 e 7,28 eV, respectivamente).^{78,26}

Matusiewicz e Slachciński⁷⁹ usaram o procedimento da amostragem por suspensão e HG-MIP OES, utilizando He como gás do plasma para a determinação simultânea de As, Sb, Se e Sn em amostras biológicas e ambientais com adequada precisão e exatidão. Outro método preciso e exato foi desenvolvido pelos mesmos autores, usando uma mistura de gases composta de Ar-He como gás do plasma para a determinação simultânea de As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn e Hg por HG-MIP OES em amostras de carne de tubarão, solos e água. Os autores avaliaram o uso do nebulizador ultrassônico com micro-fluxo contínuo e um sistema composto por dois capilares para gerar espécies voláteis e vapor frio, esse último para determinação de Hg.⁸⁰

A técnica de HG também pode ser aplicada com o sistema de introdução de amostras multimodos (MSIS), um acessório que permite a formação e separação dos hidretos para posterior determinação.⁸¹ Matusiewicz e Slachciński⁸² combinaram o MSIS ao MIP OES (utilizando He como gás do plasma) para determinação simultânea de As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Hg, Ca, Fe, Mg, Mn e Zn em amostras biológicas e ambientais preparadas como suspensões. Nesse caso, além de tornar possível a determinação dos elementos que formam hidretos, esse acessório também possibilitou à determinação simultânea de outros elementos que não formam hidretos.

Tanabe et al.³⁸ reportaram pela primeira vez o emprego do acoplamento HG-MIP OES utilizando o N₂ como gás do plasma. Nesse trabalho, os autores desenvolveram um novo método analítico utilizando o MSIS para geração de hidretos de As e determinação por HG-MIP OES em diferentes tipos de vinhos (que foram apenas diluídos na proporção 1:3 em 10 % (v v⁻¹) HCl). Apesar da possibilidade de realização de determinações multielementares, não há estudos utilizando essa configuração instrumental que proponham a determinação de outros elementos que formem hidretos, como Bi, Ge, Sb e Sn. Além disso, esse acoplamento agrupa novas possibilidades ao plasma de N₂, como aumento da sensibilidade, diminuição dos efeitos de matriz causados pela análise de amostras complexas e determinação de elementos como o As, por exemplo, em concentrações mais baixas.

1.1.2. Objetivos

O objetivo desse capítulo foi avaliar o uso do MSIS como estratégia para geração de hidretos de As, Bi, Ge, Sb e Sn e determinação por HG-MIP OES em insumos agrícolas, buscando melhorar o desempenho analítico do MIP OES para determinação de elementos em nível de traços e expandir suas aplicações.

1.1.3. Experimental

Instrumentação

Todos os experimentos foram realizados usando um MIP OES (4200, Agilent Technologies, Melbourne, Austrália) equipado com gerador de N₂ modelo 4107 (Agilent Technologies) e bomba peristáltica de 5 canais. Para introdução, mistura e reação da amostra acidificada, utilizou-se um MSIS (Marathon Scientific, Ontario, Canadá), que também funcionou como separador gás-líquido em todos os experimentos (Figura 1.1.1). Na Tabela 1.1.1 são apresentadas as condições operacionais e também os comprimentos de onda selecionados para cada analito. A altura de observação do plasma e o fluxo do gás de nebulização são dois parâmetros operacionais importantes e foram otimizados automaticamente utilizando o software MP Expert e uma solução multielementar contendo 15 µg L⁻¹ de As, Bi, Ge, Sb e Sn. Um forno micro-ondas com cavidade, Ethos 1 (Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para a digestão das amostras.

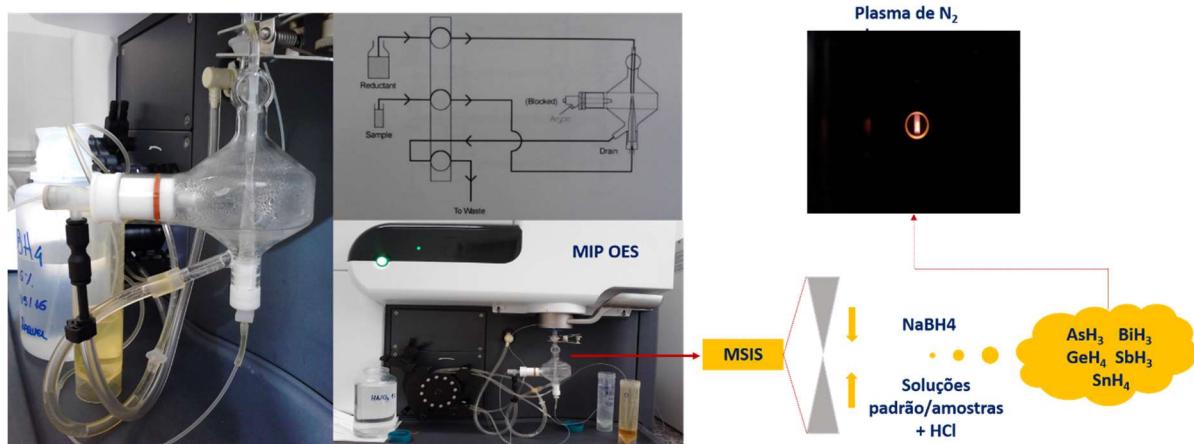


Figura 1.1.1 Sistema de Introdução de amostras multimodos (MSIS) para introdução, mistura, reação da amostra/soluções padrão e separador gás-líquido (separação do analito da matriz, na forma de hidreto).

Tabela 1.1 1 Parâmetros operacionais para a determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES.

Parâmetros instrumentais	Condições operacionais
Tempo de integração (s)	10
Número de replicatas	3
Tempo de estabilização (s)	15
Correção do sinal de fundo	Auto
Sistema de geração de hidretos	MSIS
Potência aplicada (kW)	1
Posição de observação do plasma	As (-30), Bi (20), Ge (-30), Sb (-30), Sn (-20)
Fluxo do gás de nebulização (L min ⁻¹)	As (0,5), Bi (0,6), Ge (0,7), Sb (0,55), Sn (0,3)
Comprimentos de onda (nm)	As – 188,979; Bi – 223,061; Ge – 265,117; Sb – 217,581 e Sn – 303,412

Reagentes, soluções padrão e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (com resistividade $> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Para a digestão das amostras de fertilizantes, foi empregado HNO_3 (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi previamente purificado em sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição, modelo BSB939-IR (Berghof, Eningen, Alemanha) e H_2O_2 30 % (m m⁻¹) (Synth). Ácido clorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) usado na etapa de pré-redução (6 mol L⁻¹) e na geração de hidretos (8 mol L⁻¹) também foi purificado usando o mesmo sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição descrito acima. Iodeto de sódio (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, EUA) 12 % (m v⁻¹) e tetraborohidreto de sódio (Qhemis, São Paulo, SP, Brasil) 0,6 % (m v⁻¹) preparado em NaOH 0,5 % (m v⁻¹) (Qhemis) foram preparados diariamente. Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de As, Bi, Ge, Sb e Sn (Fluka, Buchs St. Gallen, Suiça) para obter as curvas analíticas de calibração.

Quatro amostras de fertilizantes foram cedidas pelo Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO, Goiás, Brasil): fertilizante 1, contendo Ca, S, B, Mn, Zn e contaminantes; fertilizante 2, contendo S, Zn e contaminantes e fertilizante 3, contendo Ca, Mg, Mn, Zn, Si e contaminantes. Amostra 4, trata-se de um sub-produto da produção de H_3PO_4 , utilizado na fabricação de fertilizantes fosfatados

utilizada como fertilizante, conhecido como “gesso agrícola”, foi fornecida pela Embrapa Solos (Rio de Janeiro, RJ, Brasil). O material de referência certificado “*trace elements in multi-nutrient fertilizer*” (CRM 695, NIST, Gaithersburg, MD, EUA) e experimentos de adição e recuperação realizados nas amostras de fertilizantes foram usados para avaliar a exatidão do método desenvolvido.

Preparo de amostras

Aproximadamente 0,2 g de amostras de fertilizantes minerais e de CRM NIST 695 foram pesados e 6,0 mL de HNO_3 7,0 mol L^{-1} e 2,0 mL de H_2O_2 30 % (m m^{-1}) foram adicionados às amostras e também ao CRM. O seguinte programa de aquecimento foi utilizado: uma rampa de 20 min a 200 °C, um patamar de 20 min a 200 °C (ambas as etapas em 1000 W) e 10 min de ventilação. Depois do resfriamento, os volumes dos digeridos foram ajustados para 20 mL com água deionizada. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Procedimento para geração de hidretos

Nesse estudo, foram utilizadas as condições para geração de hidretos descritas em duas etapas pelo fabricante do MSIS: 1) pré-redução, com adição de 3,3 mL de HCl 6 mol L^{-1} e 1,0 mL de KI 20 % (m v^{-1}) às soluções analíticas de calibração, brancos e digeridos. Em seguida o volume das soluções foi ajustado para 20 mL, para que as concentrações do HCl e do KI, ao final sejam 1,0 mol L^{-1} e 1 % (m v^{-1}), respectivamente. Essas soluções permaneceram em repouso por 1 h; 2) para a geração de hidretos, a solução de NaBH_4 0,6 % (m v^{-1}) em NaOH 0,5 % (m v^{-1}) é misturada às soluções analíticas de calibração, brancos e digeridos com auxílio da bomba peristáltica. Após a formação, as espécies voláteis (AsH_3 , BiH_3 , GeH_4 , SbH_3 e SnH_4), elas são levadas até o plasma, com auxílio do gás de arraste (que é o mesmo gás de nebulização, N_2), para posterior determinação.

1.1.4. Resultados e discussão

O acoplamento HG-MIP OES foi uma estratégia utilizada para melhorar a sensibilidade nas determinações de elementos que comumente estão presentes em

baixas concentrações e sofrem algum tipo de interferência (espectral ou não espectral). O N₂ usado como gás do plasma é gerado a partir da separação do N₂ dos outros componentes do ar atmosférico e por isso o desenvolvimento de novos métodos analíticos que agreguem características relacionadas à melhorias no poder de detecção e minimização de efeitos de matriz são importantes para ampliar a potencialidade do uso desse instrumentação. Além disso, o baixo custo operacional pode viabilizar a implementação desse tipo de método em laboratórios de rotina.

Os LODs foram calculados considerando as concentrações equivalentes ao sinal de fundo (BEC), a razão sinal analítico/ sinal de fundo (SBr) e os desvios padrão relativos (RSD), obtidos a partir de 10 medidas de das soluções do branco. Na Tabela 1.1.2 são apresentados os valores de BEC e LODs obtidos para cada analito na sua forma de hidreto.

Tabela 1.1.2 Valores obtidos para BEC e LOD para determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES usando plasma de N₂ e MSIS para geração de hidretos.

Elemento	BEC	LOD
	µg L ⁻¹	
As	1,49	0,46
Bi	0,23	0,09
Ge	12,6	0,19
Sb	1,63	0,46
Sn	4,11	5,24

No método desenvolvido, o LOD obtido para As é similar ao LOD obtido por Tanabe et al.³⁸, 0,38 µg L⁻¹, utilizando HG-MIP OES com N₂ como gás do plasma. Os limites de detecção obtidos para Bi e Ge (0,04 e 0,08 mg kg⁻¹, considerando a massa de amostra utilizada e os fatores de diluição) são menores do que os reportados em trabalhos anteriores utilizando uma mistura de Ar/He ou apenas de He como gás do plasma e HG-MIP OES (com valores de 0,183 e 0,29 mg kg⁻¹ para Bi e 0,214 e 0,25 mg kg⁻¹ para Ge, respectivamente).^{80,82}. Os LODs para Sb e Sn (considerando os valores em mg kg⁻¹) são aproximadamente 3 e 25 vezes e 2 e 15 vezes maiores que os obtidos por Matusiewicz e Slachciński^{80,82}, que utilizaram plasmas operados à temperaturas maiores do que as atingidas pelo plasma de N₂.

A diferença nos valores dos LODs calculados e reportados na literatura são explicadas pela condição de compromisso adotada durante as etapas de pré-

redução e redução dos diferentes analitos e também pela diferença na composição do plasma. Nos estudos reportados, os plasmas são operados em temperaturas mais altas que as do plasma de N₂ e por isso a sensibilidade e os LODs obtidos nessas condições são melhorados^{80,82}. Outro ponto a ser considerado é a quantidade de hidretos transferidos para o plasma, dependente das condições nas quais os hidretos são gerados, tais como a seleção dos agentes de pré-redução e redução, estabilização da solução redutora e concentração do HCl utilizado.⁸³ Nesse estudo, os hidretos foram gerados utilizando a mesma condição para todos os analitos, que pode não ser a mais sensível para todos, mas com exatidão e sensibilidade adequada para a determinação multielementar em fertilizantes em nível de traços.

Para avaliar a exatidão do método, foi utilizado o CRM NIST 695. A concentração determinada para As foi $209 \pm 22 \text{ mg kg}^{-1}$ (concentração certificada $200 \pm 5 \text{ mg kg}^{-1}$), com recuperação de 106 % e sem diferença estatística significativa entre as concentrações certificada e determinada, ao nível de 95 % de confiança. Como esse CRM não possui valores certificados para Bi, Ge, Sb e Sn, experimentos de adição e recuperação foram realizados empregando as amostras de fertilizantes, para avaliar a exatidão do método para todos os analitos (Tabela 1.1.3). As recuperações variaram de 90 a 114 %, 90 a 93 %, 114 a 118 %, 89 a 101 % e 102 a 107 % para As, Bi, Ge, Sb e Sn, respectivamente.

Para alguns analitos, os erros relacionados às recuperações foram maiores que 10 % (11 a 18 %), mas ainda assim, são aceitáveis considerando a determinação multielementar e sequencial por HG-MIP OES, na qual uma condição de compromisso foi adotada para todos os analitos na etapa de pré-redução. Experimentos foram realizados para avaliar o efeito da concentração dos metais de transição (0, 5, 10, 20, 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co, Cu, Fe e Ni) sobre o sinal analítico dos elementos que formam hidretos, uma vez que esse tipo de amostra contém em sua composição metais de transição, alguns em altas concentrações, que poderiam causar interferências durante a etapa de geração de hidretos e comprometer a exatidão do método. Foi observado que a presença desse concomitantes não afeta os sinais analíticos e que a exatidão do procedimento não foi prejudicada.⁸³

Uma das razões para que as determinações por HG-MIP OES utilizando N₂ como gás do plasma sejam bem sucedidas é o uso do KI como agente redutor e mascarante, que minimiza os efeitos de matriz causados pelos metais de transição, que competem com o analito durante a reação com NaBH₄ para formação de espécies

voláteis. Diversos autores têm reportado em seus estudos a função do KI como agente redutor e mascarante na etapa de pré-redução ao trabalhar com HG.^{15,38,84} Outro motivo pelo qual foi possível obter resultados exatos foi a cuidadosa seleção dos comprimentos de onda para cada analito, principalmente para análise de amostras com altas concentrações de metais de transição.

Na Tabela 1.1.4 são apresentadas as concentrações determinadas de As, Bi, Ge e Sb por HG-MIP OES nas amostras de fertilizantes. A determinação de Sn não foi possível, devido às baixas concentrações desse analito nas quatro amostras de fertilizantes (concentrações abaixo do limite de quantificação, LOQ = 5,2 mg kg⁻¹). Germânio foi determinado em uma das quatro amostras de fertilizantes, para as demais, as concentrações também estavam abaixo do LOQ. Para As, Bi e Sb, as concentrações variaram de $2,7 \pm 0,35$ a $44 \pm 1,0$ mg kg⁻¹, $1,07 \pm 0,44$ a $8,06 \pm 0,36$ mg kg⁻¹ e $27,0 \pm 1,8$ a $103 \pm 0,88$ mg kg⁻¹, respectivamente.

Tabela 1.1 3 Recuperações obtidas para os experimentos de adição e recuperação em digeridos de fertilizantes (media ± desvio-padrão, n = 3) para determinação de As, Bi, Ge, Sb e Sn por HG-MIP OES usando MSIS para geração de hidretos

Amostra	As		Bi		Ge		Sb		Sn	
	Concentração determinada	Recup.								
	µg/L	(%)								
Fertilizante 1	13,5 ± 0,97	90	14,1 ± 0,25	93	17,6 ± 0,09	118	13,4 ± 0,49	89	16,3 ± 1,06	102
Fertilizante 4	17,1 ± 1,5	114	13,4 ± 0,45	90	17,1 ± 0,69	114	15,2 ± 0,19	101	16,1 ± 0,31	107

*Concentração adicionada: 15 µg/L para todos os analitos

Tabela 1.1 4 Determinação de As, Bi, Ge e Sb em fertilizantes minerais (média ± desvio-padrão, n = 3) em fertilizantes minerais por HG-MIP OES usando MSIS para geração de hidretos.

Amostras	Concentração (mg/kg)			
	As	Bi	Ge	Sb
Fertilizante 1	27,3 ± 2,5	7,3 ± 0,01	< 0,19	60,9 ± 2,0
Fertilizante 2	18,2 ± 3,7	1,07 ± 0,44	< 0,19	27,0 ± 1,8
Fertilizante 3	44,1 ± 1,0	8,06 ± 0,36	< 0,19	103 ± 0,88
Fertilizante 4	2,7 ± 0,35	< 0,09	6,3 ± 0,023	< 1,6

Sn < 5,2 mg/kg em todas as amostras avaliadas.

1.1.5. Conclusões parciais

O emprego do acoplamento HG-MIP OES usando um plasma menos energético, como é o plasma de N₂, foi eficiente para a determinação de hidretos de As, Bi, Ge, Sb e Sn em fertilizantes minerais. A adoção de condições de compromisso na etapa de pré-redução foi um aspecto importante para que adequada sensibilidade, precisão e exatidão fossem obtidas na determinação multielementar e livre de interferências de elementos que formam hidretos, em nível de traços. Outros estudos realizados demonstraram que esse método também foi efetivo para determinação de As em amostras de forrageira e Ge em amostras de forrageira, leite em pó e arroz. O baixo custo operacional e a possibilidade de eliminação de interferências, com a separação dos analitos a partir da matriz, é um atrativo para o emprego do método desenvolvido em laboratórios com rotina em análises de amostras complexas.

Capítulo 1.2

Determinação de Si em fertilizantes após procedimento de digestão em meio ácido e básico por MIP OES e injeção de ar no plasma de N₂

1.2.1 Introdução

Silício é o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre e um dos 15 elementos mais importantes para os processos fisiológicos das plantas. Durante anos, sua essencialidade foi questionada devido à ausência de evidências científicas que comprovassem a função do Si no metabolismo das plantas, mas hoje sabe-se que esse elemento está envolvido em muitos aspectos estruturais e dinâmicos da estrutura vegetal, que conferem resistência mecânica e também resistência às doenças, pragas, ao estresse biótico e abiótico, promovendo o crescimento e desenvolvimento das plantações.⁸⁵

A relevância desse nutriente para a agricultura mundial é tamanha que em 2012, das dez lavouras de maior produção mundial, sete eram consideradas acumuladoras de Si, isto é, espécies que acumulam mais que 1 % de Si na sua matéria seca. Entre elas estão a cana de açúcar, o milho, o arroz, o trigo e a beterraba sacarina. As plantas absorvem Si a partir da solução do solo, na forma de ácido monosilícico (H_4SiO_4), formado a partir da reação entre o dióxido de silício (SiO_2 , forma mais abundante do Si) e a água. Entretanto, consecutivos plantios, principalmente em solos agrícolas podem levar à redução dos níveis de Si solúvel na solução do solo, sendo necessário recorrer às práticas de fertilização.⁸⁶

Embora existam muitas pesquisas americanas relacionadas aos benefícios da fertilização utilizando Si como nutriente, apenas uma região dos Estados Unidos (na região da Área de Pântanos Agrícolas - EAA, no sul da Flórida) estabelece essa prática nos processos agronômicos.⁸⁶ No Brasil, país produtor de grandes lavouras de plantas acumuladoras de Si, como cana de açúcar, milho, arroz, e trigo, o Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento (MAPA) passou a reconhecer o Si como micronutriente essencial a partir do decreto Nº 4594, de 14 de janeiro de 2004. Dessa forma, no manual de métodos oficiais para análise de fertilizantes e corretivos, o MAPA também inclui os métodos analíticos para determinação de Si.^{87,5}

Os procedimentos adotados pelo MAPA para determinação de Si em fertilizantes são laboriosos, consomem muitos reagentes, ácidos concentrados como HCl e HF, geram grandes volumes de resíduos e demandam entre 13 horas a 5 dias desde a etapa de preparo de amostras até a determinação.⁵ Em geral, a determinação de Si não costuma ser uma tarefa fácil porque o elemento encontra-se presente nas amostras em forma de SiO_2 , que é de difícil dissolução e sua determinação em

diferentes técnicas analíticas pode ser prejudicada pela ocorrência de interferências espectrais, que comprometem a exatidão da análise. Esse fato, aliado às dificuldades de manipulação do HF (que requer na maior parte das vezes o emprego do H_3BO_3 para mascarar os fluoretos e evitar ataques às superfícies vítreas como tochas e nebulizadores, por exemplo, havendo um comprometimento na exatidão das medidas devido aos elevados valores dos brancos)⁹ tem favorecido a retomada pela proposição de novos métodos analíticos para determinação de Si em diferentes matrizes, por distintos grupos de pesquisa nacionais e internacionais. Outro aspecto que dificulta o desenvolvimento de métodos para determinação de Si é a ausência de materiais de referência certificados (CRM), com valores certificados para Si.

Diante dessa tendência e de outros estudos realizados nessa temática^{88,89}, BARROS et. al.⁹⁰ desenvolveram um procedimento de preparo de amostras para determinação de Si em plantas por espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES). Esses autores evitaram o uso de HF e propuseram um preparo de amostras em meio ácido (HNO_3 diluído) e básico ($NaOH$) empregando radiação micro-ondas. Um estudo comparativo foi realizado utilizando Florescência de raio-X com micro-energia dispersiva (μ ED-XRF) e verificou-se, utilizando um teste-t, que os resultados obtidos foram concordantes a um nível de 95% de confiança. O método desenvolvido foi aplicado também para a determinação de Al, B, Ca, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, S e Zn em diferentes CRM's de tecido vegetal e para análise de amostras de cana de açúcar, milho, soja e alfafa. Esse trabalho abre caminho para o desenvolvimento de novos métodos analíticos utilizando essa mesma estratégia de preparo de amostras, que elimina a necessidade do uso de HF na dissolução de amostras para determinação de Si, comumente reportada na literatura.^{91,92}

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) pode ser uma técnica alternativa e de baixo custo para determinação de Si, uma vez que o N_2 que sustenta o plasma é obtido a partir de sua separação do ar atmosférico por meio de um gerador de N_2 conectado a um compressor de ar. Fazendo uso desse importante acessório instrumental, AMAIS et al.³⁰ propuseram, pela primeira vez, a determinação de Si por MIP OES em amostras de óleo diesel e biodiesel. Os autores diluíram as amostras em etanol e determinaram Si com rapidez, exatidão e livre de interferências e/ou efeitos de matriz.

Considerando a eficiência do procedimento de preparo de amostra proposto por BARROS et. al.⁹⁰ para disponibilizar Si em solução sem o uso de HF e assim como a simplicidade, baixo custo operacional do MIP OES como técnica analítica, um novo método para a determinação de Si em amostras de fertilizante foi proposto nesse capítulo. Aspectos relacionados à introdução de soluções contendo Na (que é um elemento facilmente ionizável - EIE) no plasma de N₂, menos energético, foram observados e estratégias visando eliminar possíveis interferências não espectrais foram avaliadas.

1.2.2 Objetivos

Avaliar o emprego do procedimento de preparo de amostras que faz uso de ácido diluído e meio alcalino para determinação de Si em fertilizantes por MIP OES, visando o desenvolvimento de um método simples, efetivo, de baixo custo e com diminuição do consumo de reagentes e geração de resíduos. A injeção de ar no plasma de N₂ será avaliada como estratégia para eliminar efeitos de matriz que possam comprometer a exatidão do método.

1.2.3 Experimental

Instrumentação

O MIP OES equipado com gerador de N₂ e bomba peristáltica de 5 canais usado em todos os experimentos é o mesmo descrito no ítem 1.1. Esse equipamento vem com um módulo de controle de gás externo (EGCM), que injeta ar atmosférico no plasma, contribui para sua estabilização e também com a minimização do sinal de fundo quando amostras orgânicas são analisadas. O EGCM foi acionado com um fluxo de 1,0 mL min⁻¹ (alto), para que a influência do ar no plasma de N₂, menos energético, submetido à presença de Na fosse avaliada. Na Tabela 1.2.1 são apresentadas as condições operacionais e também os comprimentos de onda selecionados. Um forno micro-ondas com

Capítulo 1 – 1.2

cavidade, Speed Wave Four (Berghof Analytik, Chemnitz, Alemanha) foi utilizado para a digestão das amostras.

Tabela 1.2 1 Condições operacionais para a determinação de Si em fertilizantes por MIP OES.

Parâmetros instrumentais	Condições de operação
Frequência micro-ondas (MHz)	2450
Potência das micro-ondas aplicada (kW)	1.0
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,35 (com EGCM) 0,5 (sem EGCM)
Posição de observação do plasma	-10 (com EGCM) 0 (sem EGCM)
Correção do sinal de fundo	Auto
Tempo de integração (s)	3
Nebulizador	Mira mist
Câmara de nebulização	Ciclônica
Analito	Comprimentos de onda (nm)
Si	250,690; 251, 611 e 288,158

Reagentes, soluções padrão e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (com resistividade $> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Para a digestão das amostras de fertilizantes, HNO_3 (Synth, Diadema, SP, Brasil) foi previamente purificado usando um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição (Milestone, Sorisole, Itália) e também foi utilizado H_2O_2 30 % (m m⁻¹) e NaOH , PA-ACS (Synth). Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de Si (Fluka, Buchs St. Gallen, Suiça) no mesmo meio ácido e alcalino no qual as digestões foram feitas

As três amostras de fertilizantes analisadas (fertilizante 1- uma mistura de minerais, fertilizante 2 - um fertilizante organomineral e fertilizante 3 - um fertilizante orgânico, que utiliza resíduo sólida de uma estação de tratamento de esgoto) foram cedidas pelo LANAGRO e Instituto Agronômico de Campinas (IAC, Campinas, SP, Brasil).

Preparo de amostras

O procedimento de preparo de amostras foi o mesmo que o descrito por BARROS et al.⁹⁰. Aproximadamente 0,1 g de amostras de fertilizantes foram pesados e a digestão foi realizada em 3 etapas: primeiro, 5 mL de HNO_3 1,5 mol L^{-1} e 5 mL de H_2O_2 30 % (m m⁻¹) foram adicionados às amostras e a mistura foi submetida ao programa de aquecimento 1 (1 - 5 min até alcançar 120°C; 2 - 5 min por 120°C; 3 - 5 min até alcançar 160°C; 4 - 5 min por 160°C; 5 - 3 min até alcançar 230°C; e 6 - 5 min por 230°C). Após a finalização do programa 1, esperou-se o resfriamento dos frascos e, em seguida, 5 mL de NaOH 1,5 mol L^{-1} foi adicionado à mistura, que foi submetido ao programa de aquecimento 2 (1 - 5 min até alcançar 150°C; 2 - 5 min por 150°C; 3 - 5 min até alcançar 230°C; 4 - 10 min por 230°C). A potência utilizada nos dois programas de aquecimento é de 1305 w. Após o término desse programa de aquecimento, 750 μL de HNO_3 14 mol L^{-1} foram adicionados em cada frasco e, em seguida, o volume foi completado para 50 mL com água deionizada. Essas soluções foram diluídas 10 vezes antes da análise. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

1.2.4 Resultados e discussão

Amostras de fertilizantes minerais comumente possuem concentrações elevadas de Na em sua composição e por isso a determinação de elementos com energia de ionização relativamente alta (8,15 eV, aproximadamente) como Si pode ser comprometida quando plasmas menos energéticos, como o plasma de N_2 é utilizado. O uso de bases fortes no preparo de amostras, como NaOH , por exemplo, é reportado para dissolução da SiO_2 em solução e determinação de Si, contudo a concentração adicional de Na pode levar à interferências não espectrais que prejudicam a exatidão da análise^{90,93}.

O efeito do Na sob o sinal analítico do Si foi avaliado para soluções contendo 1,5 mg L^{-1} de Si em 1, 10, 100, 500 e 1000 mg L^{-1} de Na e as determinações foram realizadas por MIP OES sem e com injeção de ar no plasma (deve ser considerado que nos digeridos a concentração de Na é de, aproximadamente, 300 mg L^{-1}). Na Figura 1.2.1 pode ser observado que o aumento da concentração de Na, até 100 mg L^{-1} , não causa efeitos significativos na determinação de Si (recuperações entre 89 e 91 %) por MIP OES sem a adição de ar na composição do plasma, mas a partir

Capítulo 1 – 1.2

de 500 mg L^{-1} de Na, erros significativos podem ser observados (recuperações de 81 e 63 %), deixando evidente a influência do efeito de matriz sob o sinal analítico. Quando as determinações foram realizadas com injeção de ar no plasma de N_2 , não houve variações significativas na determinação de Si (recuperações entre 92 a 96 % foram obtidas), apenas quando 1000 mg L^{-1} de Na foi utilizado (mesmo assim, foi possível obter 80 % de recuperação), o que mostra que a injeção de ar diminui o efeito de matriz causado pela presença dos íons Na no plasma.

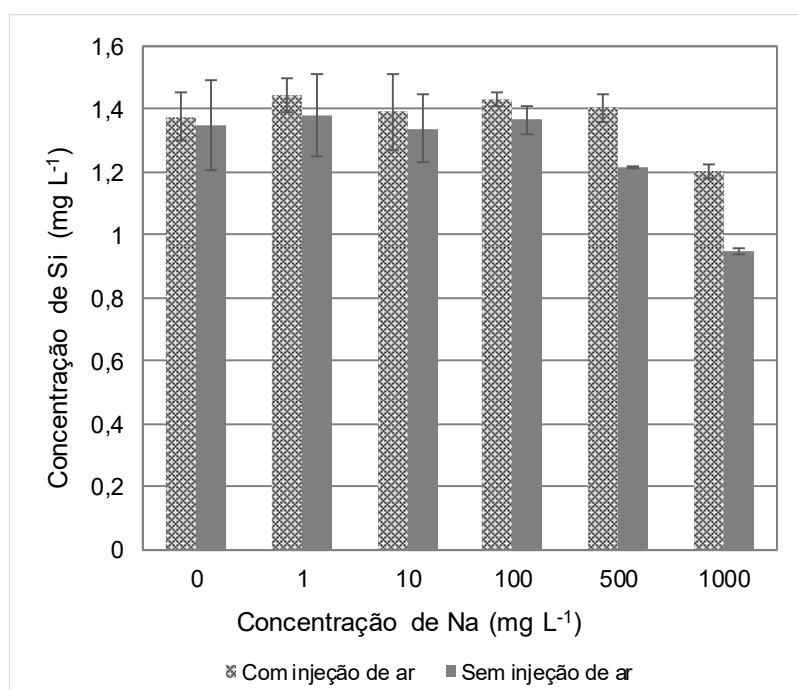


Figura 1.2.1 Efeito da concentração de Na (0, 1, 10, 100, 500 e 1000 mg L^{-1}) sobre a determinação de Si ($1,5 \text{ mg L}^{-1}$) por MIP OES com e sem injeção de ar.

Silício foi determinado por MIP OES nas amostras de fertilizantes 1, 2 e 3 (o fertilizante composto por uma mistura de sais minerais, um fertilizante organomineral e um fertilizante orgânico) e as concentrações determinadas são apresentadas na Tabela 1.2.2. Como o material de referência certificado (CRM, NIST 695) de fertilizantes não possui o valor certificado de Si, a exatidão do método foi avaliada a partir da comparação entre técnicas. Comparou-se as concentrações obtidas por MIP OES (sem e com injeção de ar na composição do plasma) e as concentrações obtidas por ICP OES, utilizando os mesmos digeridos de fertilizantes; comparou-se também

as concentrações obtidas por MIP OES (sem e com injeção de ar na composição do plasma) com as concentrações obtidas por ED-XRF.

Tabela 1.2 2 Determinação de Si em fertilizantes (média ± desvio-padrão; n =3) por MIP OES sem e com injeção de ar no plasma e por ICP OES (método de referência).

Elemento	Fertilizante 1	Fertilizante 2	Fertilizante 3
	Concentração (g kg ⁻¹) - MIP OES		
Si	6,6 ± 0,9	11 ± 1	36 ± 7
	Concentração (g kg ⁻¹) - ICP OES		
	7,5 ± 0,1	13 ± 2	41 ± 8
Concentração (g kg ⁻¹) – MIP OES* ^{com injeção de ar no plasma}			
	7,4 ± 0,2	13 ± 1	42 ± 13

Entre as concentrações obtidas por MIP OES sem e com injeção de ar, ICP OES e ED-XRF para o fertilizante 1 ($6,6 \pm 0,9 \text{ mg kg}^{-1}$; $7,5 \pm 0,1 \text{ mg kg}^{-1}$; $7,4 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$ e $7,4 \pm 0,2 \text{ mg kg}^{-1}$) não há diferença estatística, com um nível de 95 % de confiança. No entanto, ao comparar as determinações feitas por MIP OES com e sem ar injeção de ar no plasma no plasma de N₂ e ICP OES para essa mesma amostra, recuperações de 89 e 102 % foram observadas, respectivamente. Esse mesmo comportamento é apresentado quando comparações são feitas entre as determinações por MIP OES e ED-XRF, nas quais as recuperações variaram de 88 a 100% (sem e com injeção de ar, respectivamente). Esses resultados são evidências de que a injeção de ar no plasma melhora a exatidão do método para a determinação de Si em fertilizantes.

Para o fertilizante 2, as concentrações obtidas por MIP OES sem e com injeção de ar e ICP OES são $11 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$; $13 \pm 1 \text{ mg kg}^{-1}$ e $13 \pm 2 \text{ mg kg}^{-1}$ e entre elas não há diferença estatística, com um nível de 95 % de confiança. Ao comparar as determinações realizadas por MIP OES e ICP OES, também foi observada uma melhora nas recuperações obtidas quando o ar é injetado no plasma (95 %) e apenas 80 % para medidas realizadas sem injeção de ar. Esse mesmo comportamento foi observado ao comparar as concentrações de Si determinadas por MIP OES e ICP OES no fertilizante 3 (recuperação de 97 % para determinações realizadas com injeção de ar no plasma, contra 87 % sem injeção de ar).

A determinação de Si nos fertilizantes 2 e 3 por ED-XRF não foi possível devido a problemas relacionados à interferências espectrais pela técnica ED-XRF.

Apesar disso, as recuperações obtidas pela comparação entre técnicas realizada para o fertilizante 1 (MIP OES x ICP OES x ED-XRF) e pela comparação realizada para os fertilizantes 2 e 3 (MIP OES x ICP OES) são evidências do quanto à exatidão do método é melhorada, quando se utiliza injeção de ar na composição do plasma de N₂.

Conforme esperado, os efeitos de matriz ocasionados pelos íons Na no plasma de N₂ são eliminados a partir do uso da injeção de ar no plasma, contribuindo com a melhoria na exatidão dos resultados. O limite de detecção para a determinação de Si por MIP OES com injeção de ar no plasma de N₂ foi calculado considerando o sinal de fundo (BEC) e os desvios padrão relativos (RSD) obtidos para 10 medidas da solução do branco, como descrito no capítulo anterior. Obteve-se um LOD de 0,40 g kg⁻¹ para o método proposto. Sem injeção de ar, esse valor é 10 vezes menor o que indica que o ar adicionado gera um sinal de fundo maior durante as medidas, mas que é adequado para a determinação exata de Si em fertilizantes.

O efeito da injeção de ar no plasma não é uma estratégia desconhecida. A adição de diferentes gases no plasma (de Ar, N₂ e He, por exemplo) tem sido reportada na literatura com o objetivo de melhorar algumas propriedades, como temperatura, mecanismos de excitação e ocorrência de reações químicas que minimizarão efeitos causados pela matriz ao plasma e favorecerão a determinação do analito livre de interferências.²⁵

Os EIEs como o Na, por exemplo, podem causar diminuição do sinal analítico. A presença de Na no plasma (principalmente em concentrações elevadas) aumenta a densidade eletrônica, promove o deslocamento do equilíbrio e a diminuição da temperatura do plasma, temperatura essa utilizada para decompor a matriz. Esse efeito leva à supressão do sinal analítico, principalmente se o analito a ser determinado tiver elevada energia de ionização.⁹⁴

O plasma em questão é um plasma de N₂, menos energético e mais suscetível aos efeitos de matriz. Quando a densidade eletrônica no plasma aumenta devido à ionização do Na, os equilíbrios simultâneos que ocorrem no plasma são deslocados e afetam os dos processos de atomização e ionização do Si, diminuindo significativamente a população de átomos para determinação e também temperatura adequada para que sejam excitados. Quando ar é adicionado ao plasma, o oxigênio presente na composição do ar atmosférico reage com as espécies de N₂ (N₂⁺, por exemplo), formando íons óxidos como o NO⁺ que podem auxiliar o processo de ionização do analito a partir de processos de transferência de carga.^{28,95}

A condutividade térmica do O₂ também é outro ponto a ser considerado. A injeção de ar no plasma de N₂ faz com que a elevada condutividade térmica do O₂ modifique a distribuição de energia no plasma, diminua a densidade eletrônica causada pela presença do Na e melhore os processos de excitação no plasma, o que favorece a eliminação dos efeitos de matriz.^{94,95}

1.2.5 Conclusões parciais

O procedimento de digestão de fertilizantes utilizando ácido HNO₃ diluído, NaOH e radiação micro-ondas foi efetivo para a disponibilização do Si em solução e posterior determinação de Si por MIP OES. A influência da presença de Na sob o sinal analítico foi avaliada e constatou-se que após 100 mg L⁻¹ de Na, o sinal analítico diminui quando a injeção de ar não é utilizada no plasma, um indicativo de efeito de matriz. Ao utilizar a injeção de ar no plasma, o sinal analítico não sofreu alterações significativas, indicando que os efeitos causados pela presença de Na foram minimizados.

A determinação de Si foi realizada nos digeridos de fertilizantes por MIP OES sem e com injeção de ar e essas concentrações foram comparadas com as concentrações obtidas a partir de um método de referência para avaliar a exatidão. Recuperações mais satisfatórias foram obtidas quando a injeção de ar foi utilizada no plasma de N₂. Apesar da presença de Na proveniente dos fertilizantes e também do NaOH usado no preparo de amostras, a injeção de ar no plasma contribuiu para diminuição dos efeitos de matriz, uma vez que o O₂ do ar pode reagir com espécies de N₂ e formar outras espécies que a partir de processos de transferência de carga, contribuem para a melhoria na ionização do analito. A condutividade térmica do O₂ é outra característica importante, porque contribuiu para a minimização da densidade eletrônica no plasma, melhorou os processos de excitação e favoreceu a determinação de Si livre de interferências.

Capítulo 1.3

**Calibração multi-energia como estratégia
para determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb
em fertilizantes por espectrometria de
emissão óptica com plasma induzido por
micro-ondas**

1.3.1 Introdução

A espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) tem sido reportada na literatura como uma das técnicas analíticas que podem ser empregadas para determinação de elementos contaminantes em amostras de fertilizantes.^{20,19} Entretanto as baixas temperatura (cerca de 5000 K) e potência (1 kW) nas quais opera o plasma de nitrogênio podem favorecer a ocorrência de efeitos de matriz que afetam a exatidão das medidas, comprometendo a análise de amostras complexas, como as amostras de fertilizantes.

Para minimizar os possíveis efeitos de matriz durante análises por MIP OES, diferentes procedimentos são reportados na literatura. KARLSSON et. al.³¹ utilizaram La, Lu e Y como padrões internos (IS) e o CsNO₃ como supressor de ionização na determinação de Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Mn, Ba, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, V, e Zn por MIP OES em amostras de plantas digeridas empregando ácido nítrico e radiação micro-ondas. Os resultados obtidos são comparáveis com as determinações realizadas por ICP-MS. Para os autores, além do uso de IS e de supressores de ionização, o sucesso da análise também está relacionado com a seleção dos comprimentos de onda e por isso, segundo eles, linhas atômicas devem ser utilizadas ao invés de linhas iônicas.

GONÇALVES et. al.⁹⁶ propuseram um método analítico utilizando uma diferente estratégia de calibração, conhecida como análise por diluição de padrão (SDA) que combina os métodos de adição de padrão (SA) e padronização interna (IS) para a determinação de Al, Co, Cr, Cu, Mn Ni e Zn por MIP OES em amostras de café, chá verde, bebida energética, cerveja, whisky e cachaça, diluídas com HNO₃ 1 % (v v⁻¹). Segundo os autores, o método com capacidade de compatibilização de matriz é rápido, simples, fácil de implementação na rotina laboratorial e produz resultados comparáveis ou superiores aos tradicionais métodos de calibração (calibração externa - EC, IS e SA).

LOWERY et al.³⁵ avaliaram o emprego de transições eletrônicas moleculares de espécies presentes no plasma de N₂, como N₂⁺ e OH, por exemplo, para correção do sinal analítico na determinação de Ca, K, Mg e Na por MIP OES em amostras de biodiesel diluídas em 1-propanol. Os comprimentos de onda 391,470 e 308,958 referentes à Nb e Tb, respectivamente, foram utilizados para monitorar as espécies moleculares N₂⁺ e OH. A correção de sinal foi avaliada em função da razão

sinal analítico/sinal molecular e da multiplicação do sinal analítico pelo sinal molecular, sendo o sinal molecular os sinais para N_2^+ e OH, separadamente. Os autores descreveram que o método desenvolvido é simples, rápido e produz resultados mais exatos para análise de biodiesel do que quando comparado ao tradicional método de calibração, EC.

Efeitos de matriz também foram corrigidos usando uma nova estratégia de calibração, conhecida como calibração por multi-energias (MEC), desenvolvida por VIRGILIO et al.³⁹. Nesse trabalho, os autores propuseram a determinação de Cr, Cu e Ni por MIP OES em amostras de chá verde, refrigerantes e água de riacho e de torneira usando MEC como estratégia de calibração simples, eficiente e exata. MEC tem a capacidade semelhante à compatibilização de matriz e se baseia no preparo e análise de duas soluções: solução 1, composta de 50 % (v v⁻¹) da amostra e 50 % (v v⁻¹) da solução padrão contendo os analitos e solução 2, composta de 50 % (v v⁻¹) da amostra e 50 % (v v⁻¹) da solução do branco. Os dados experimentais foram obtidos a partir do monitoramento dos sinais analíticos em diversos comprimentos de onda previamente selecionados para cada analito, de modo que uma curva analítica de calibração é gerada, considerando os sinais analíticos obtidos a partir da análise da solução 1 no eixo x e no eixo y, os sinais analíticos obtidos na análise da solução 2. Os autores também compararam os resultados obtidos nesse método de calibração com os outros métodos tradicionais (EC, SA e IS) e concluíram que o MEC é um método alternativo, simples e eficiente de calibração, uma vez que elimina os efeitos de matriz em análises de amostras complexas com elevada frequência analítica.

A determinação de contaminantes, principalmente de As, Cd e Pb por MIP OES não é uma tarefa trivial porque esses elementos possuem energias de ionização mais elevadas (9,78, 8,99 e 7,40 eV, respectivamente) e costumam estar presentes em baixas concentrações nas amostras analisadas, dificultando sua determinação. Fertilizantes contém em sua composição outros elementos em elevadas concentrações, que podem causar inúmeros efeitos de matriz durante a análise, por isso a determinação de elementos presentes em baixas concentrações por MIP OES pode requerer estratégias que melhorem a sensibilidade da técnica ou que diminuam significativamente a influência da matriz no plasma de N_2 .

1.3.2 Objetivo

Considerando a complexidade das amostras de fertilizantes e a baixa temperatura do plasma de N₂, o objetivo desse ítem foi avaliar o potencial da MEC como estratégia de calibração para superar efeitos de matriz na determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb em fertilizantes minerais por MIP OES. Os resultados obtidos foram comparados com os tradicionais métodos de calibração (EC e SA).

1.3.3 Experimental

Instrumentação

O MIP OES equipado com gerador de N₂ e bomba peristáltica de 5 canais usado em todos os experimentos é o mesmo descrito no ítem 1.1. Na Tabela 1.3.1 são apresentadas as condições operacionais e também os comprimentos de onda selecionados para cada analito. Um forno micro-ondas com cavidade, Ethos 1 (Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para a digestão das amostras.

Tabela 1.3 1 Condições operacionais para a determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb em fertilizantes minerais por MIP OES.

Parâmetros instrumentais	Condições de operação
Frequência micro-ondas (MHz)	2450
Potência das micro-ondas aplicada (kW)	1,0
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,0 (para todos os analitos)
Posição de observação do plasma	20 (para todos os analitos)
Correção do sinal de fundo	Auto
Tempo de integração (s)	3
Nebulizador	Mira mist
Câmara de nebulização	Ciclônica
Analitos	Comprimentos de onda (nm)
As	188,979; 193,695; 228,812; 274,500 e 286,044
Ba	230,425; 233,527; 489,993; 553,548; 585,368; 614,171; 649,690; 705,994 e 728,030
Cd	241,439; 226,502; 228,802; 496,992 e 508,582
Cr	283,563; 357,868; 359,348; 360,532; 425,433; 427,480; 435,177; 520,604; 520,844 e 540,979
Pb	217,000; 261,417; 283,305; 363,957; 368,346 e 405,781

Reagentes, soluções padrão e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (com resistividade $> 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Para a digestão das amostras de fertilizantes, foi empregado HNO₃ (Synth, Diadema, SP, Brasil) foi previamente purificado usando um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição, modelo BSB939-IR (Berghof, Eningen, Alemanha) e H₂O₂ 30% (m m⁻¹) (Synth). Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de As, Ba, Cd, Cr and Pb (Fluka, Buchs St. Gallen, Suiça) em HNO₃ 1% (v v⁻¹) para obter as soluções analíticas de calibração utilizadas nos experimentos de EC e nos experimentos de adição e recuperação realizados para avaliar a exatidão do método desenvolvido para o Cd.

Três amostras de fertilizantes minerais foram cedidas pelo LANAGRO (Goiás, Brasil): fertilizante 1, contém Ca, S, B, Mn, Zn e contaminantes; fertilizante 2, contém S, Zn e contaminantes e fertilizante 3, contém Ca, Mg, Mn, Zn, Si e contaminantes. O material de referência certificado “*trace elements in multi-nutrient*

fertilizer” (CRM 695, NIST, Gaithersburg, MD, EUA) foi usado para avaliar a exatidão do método desenvolvido.

Preparo de amostras

Aproximadamente 0,5 g de amostras de fertilizantes minerais e de CRM NIST 695 foram pesados e 6,0 mL de HNO_3 7,0 mol L^{-1} e 2,0 mL de H_2O_2 30 % (m m⁻¹) foram adicionados às amostras e também ao CRM. O seguinte programa de aquecimento foi utilizado: uma rampa de 20 min a 200 °C, um patamar de 20 min a 200 °C (ambas as etapas em 1000 W) e 10 min de ventilação. Depois do resfriamento, os volumes dos digeridos foram ajustados para 50 mL com água deionizada. Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

Preparo das soluções para experimentos usando a estratégia MEC

Os experimentos usando a estratégia MEC foram realizados a partir do preparo de duas soluções na proporção 50:50. A solução 1 é composta de 50 % (v v⁻¹) do digerido do CRM NIST 695 ou das amostras de fertilizantes minerais e 50 % (v v⁻¹) de uma solução contendo As, Ba, Cd, Cr e Pb em diferentes concentrações para cada analito ($C^{\text{padrão}}$) e para as amostras de fertilizante. A solução 2 é composta de 50 % (v v⁻¹) do digerido do CRM NIST 695 ou das amostras de fertilizantes minerais e 50 % (v v⁻¹) de uma solução do branco analítico. A curva analítica de calibração é construída para cada analito, a partir dos sinais analíticos obtidos para todos os comprimentos de onda previamente selecionados e livres de interferências espectrais, de modo que os sinais analíticos obtidos pela solução 1 são plotados no eixo x e os sinais analíticos obtidos pela solução 2 são plotados no eixo y. As concentrações obtidas a partir da MEC podem ser calculadas a partir da seguinte equação³⁹:

$$C_{\text{MEC}} = \frac{(\text{Coef. angular da curva } C^{\text{padrão}})}{(1 - \text{Coef. angular da curva})}$$

1.3.4 Resultados e discussão

As soluções 1 e 2 foram analisadas e As, Ba, Cd, Cr e Pb foram determinados nos comprimentos de onda selecionados para cada analito. Esses

comprimentos de onda foram selecionados de acordo com a sensibilidade e ausência de interferências espectrais. Na Figura 1.3.1 podem ser observadas as curvas de calibração obtidas usando MEC para a determinação de As, Ba, Cr e Pb no CRM NIST 695 para avaliar a exatidão do método. As curvas analíticas de calibração de As e Pb apresentam poucos pontos quando comparadas com as curva de Ba e Cr. Para o As, isso é devido à baixa sensibilidade de muitos comprimentos de onda ou a presença de interferências espectrais e, no caso do Pb, somente oito comprimentos de onda estão disponíveis para análise no software do equipamento. Apesar disso, foram obtidos bons coeficientes de correlação para todos os analitos, os quais variaram de 0,9943 a 0,9994.

O CRM NIST 695 e as amostras de fertilizantes minerais tem elevadas concentrações de elementos facilmente ionizáveis (EIes), como Na, K, Mg e Ca, incluindo um dos analitos aqui determinado, o Ba. Esses elementos aumentam o número de elétrons no plasma, reduzem a temperatura de excitação e podem causar um deslocamento no equilíbrio do plasma suprimindo os sinais analíticos.²⁸ Nesse plasma menos energético, esses efeitos podem ser mais pronunciados e os processos de atomização e ionização de alguns analitos (os de difícil atomização e ionização, como As, Cd e Pb) podem ser prejudicados.

Na Tabela 1.3.2, podem ser observadas as concentrações determinadas e as recuperações obtidas a partir dos diferentes métodos de calibração (EC, SA e MEC) para a determinação de As, Ba, Cd, Cr e Pb. As recuperações variaram de 46 a 107 % para EC, 75 a 156 % para SA e 96 a 101 % para MEC. Um teste-t *Student* foi aplicado, em um nível de 95% de confiança, e, na maioria dos casos, nenhuma diferença significativa foi observada entre os resultados obtidos por MEC e os valores de referência. O uso do MEC como estratégia de calibração melhorou a exatidão para todos os analitos (com exceção do Cd, que não pode ser determinado no CRM NIST 695 usando MEC) e os desvios-padrão obtidos são adequados, o que sugere também adequada precisão para esses resultados. Como descrito por VIRGILIO et al.³⁹, a estratégia MEC é um simples procedimento de compatibilização de matriz com elevada frequência analítica e com similar ou superior desempenho quando comparada com o tradicional método de calibração com capacidade de compatibilização de matriz, SA.

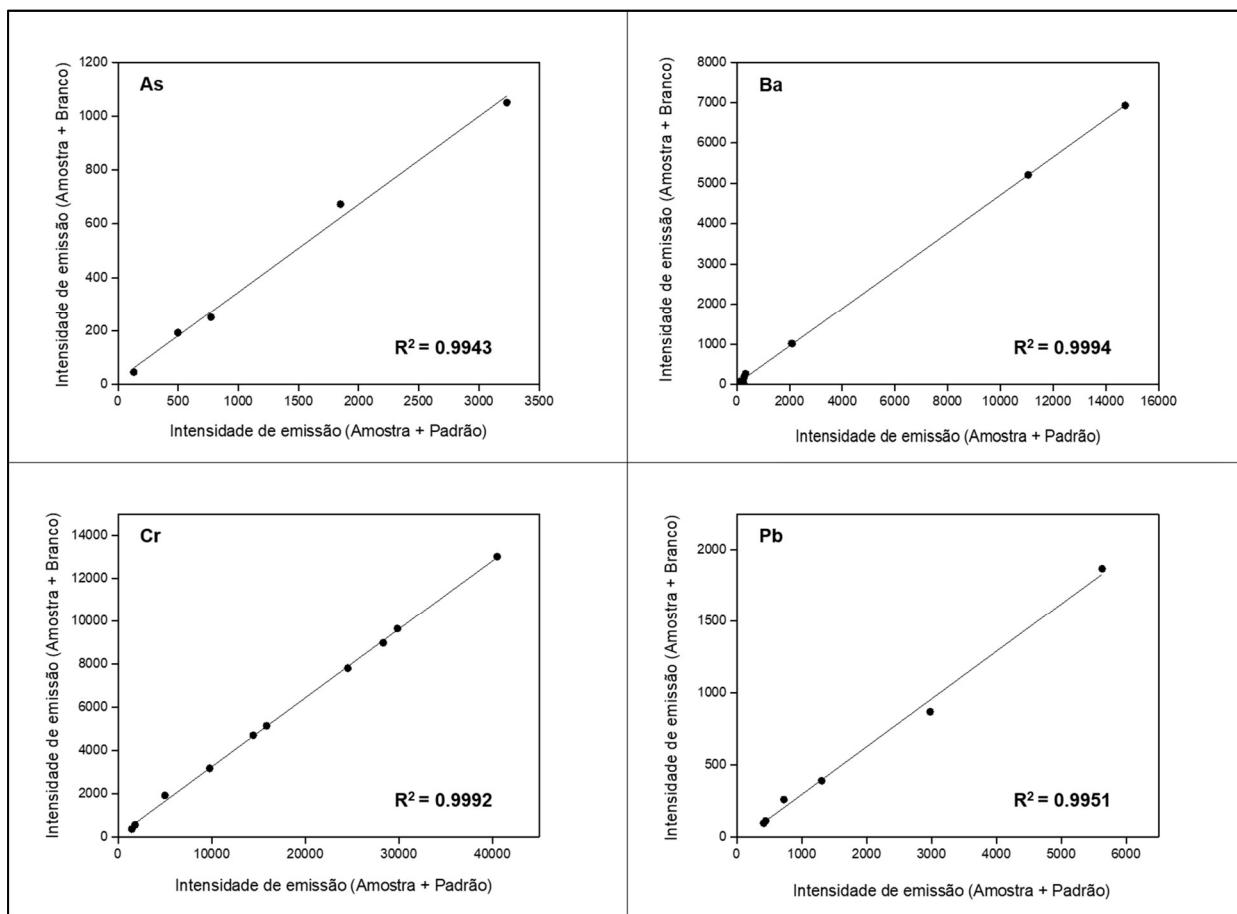


Figura 1.3.1 Curvas de calibração obtidas pelo emprego da estratégia MEC para determinação de As, Ba, Cr e Pb por MIP OES no CRM NIST 695.

Tabela 1.3.2 Determinação de As, Ba, Cd Cr e Pb iem CRM NIST 695 (média ± desvio-padrão; $n = 3$) por MIP OES usando EC, SA e MEC como métodos de calibração.

Elementos	Concentração certificada (mg kg^{-1})	EC		SA		MEC	
		Concentração determinada (mg kg^{-1})	Rec (%)	Concentração determinada (mg kg^{-1})	Rec (%)	Concentração determinada (mg kg^{-1})	Rec (%)
As	200 ± 5	211 ± 11	105	313 ± 10	156	198 ± 3	99
Ba	$45 \pm 1^*$	$38 \pm 0,8$	84	$54 \pm 1,4$	120	45 ± 3	101
Cd	$16,9 \pm 0,2$	$18 \pm 0,5$	107	$13 \pm 0,2$	75	-	
Cr	244 ± 6	233 ± 2	95	227 ± 2	93	234 ± 5	96
Pb	273 ± 17	285 ± 2	104	235 ± 8	86	267 ± 8	98

*Valor de referência obtido por ICP OES.

A determinação de Cd em CRM NIST 696 utilizando a estratégia MEC não foi possível devido à pobre correlação entre os pontos na curva de calibração analítica. Há somente sete comprimentos de onda de Cd disponíveis para seleção no software do MIP OES e alguns deles apresentam interferências espectrais ou são pouco sensíveis. Isso pode prejudicar a precisão e exatidão empregando a estratégia MEC como método de calibração, especialmente se a concentração do analito for muito baixa (como é o caso do Cd na solução preparada a partir do CRM NIST 695 ($0,169 \text{ mg L}^{-1}$)). Por isso, para avaliar a exatidão na determinação de Cd, foram realizados experimentos de adição e recuperação (um nível de adição e concentração de $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de Cd) nas amostras de fertilizantes e utilizando cinco comprimentos de onda na curva de calibração para a estratégia MEC, as recuperações variaram de 92 a 105%.

Limites de detecção (LOD) foram calculados considerando 3 vezes o desvio-padrão de 10 concentrações obtidas a partir da análise de duas soluções preparadas na proporção 50:50: solução 1, composta de $\text{HNO}_3 1\% (\text{v v}^{-1})$ e 5 mg L^{-1} de As, Ba, Cd, Cr e Pb e solução 2, composta somente de $\text{HNO}_3 1\% (\text{v v}^{-1})$ (branco). Os valores calculados foram $0,87; 0,31; 0,09; 0,003$ e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ (ou $87; 3,1; 9,3; 0,29$ e $1,4 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente). A concentração de Cd no CRM NIST 695 está entre os valores de LOD e LOQ e por isso não foi possível determiná-la.

Três amostras de fertilizantes foram analisadas usando a estratégia MEC de calibração e as concentrações de Ba, Cd, Cr e Pb são apresentadas na Tabela 1.3.3. As concentrações de As para as três amostras de fertilizantes estão abaixo do LOD. Em contraste, as concentrações de Cd nas amostras são 7, 10 e 19 vezes maiores do que as concentrações no CRM NIST 695. Embora os analitos sejam conhecidos como elementos contaminantes, suas concentrações nos fertilizantes minerais são consideradas elevadas (principalmente para Cd, Cr e Pb), mas ainda estão abaixo do limite máximo aceitável pela legislação brasileira (com exceção do Ba que não está incluso na legislação como elemento tóxico que deve ser monitorado).⁷

Tabela 1.3 3. Determinação de As, Ba, Cd Cr e Pb em amostras de fertilizantes minerais (média ± desvio-padrão; n =3) por MIP OES usando MEC como estratégia de calibração.

Elementos	Concentrações determinadas (mg kg ⁻¹)		
	Fertilizante 1	Fertilizante 2	Fertilizante 3
As	< LOD	< LOD	< LOD
Ba	180 ± 1	342 ± 2	686 ± 5
Cd	127 ± 9	162 ± 0.2	187 ± 3
Cr	1129 ± 12	209 ± 1	3569 ± 23
Pb	3889 ± 72	5866 ± 91	3913 ± 56

Duas importantes características da estratégia MEC devem ser consideradas para o sucesso dos resultados: a concentração dos analitos usada na solução 1 e também o valor do coeficiente de inclinação da curva de calibração. Como as concentrações dos analitos no CRM são conhecidas, avaliou-se a adição de uma solução contendo duas vezes o valor certificado para cada analito. A proporção 50:50 usada no preparo das soluções assegurou que depois da diluição, a concentração final dos analitos na solução 1 fosse metade da concentração adicionada ou igual a concentração certificada. Dessa forma, o método MEC foi desenvolvido utilizando a concentração da solução padrão duas vezes maior que a concentração certificada para todos os analitos e aplicado às amostras depois de uma análise preliminar, para ter um conhecimento prévio da concentração estimada e assim calcular a concentração dos analitos adicionados à solução 1. De acordo com VIRGILIO et al.³⁹, para amostras com concentrações desconhecidas, concentrações intermediárias, como 1.0 mg L⁻¹, por exemplo, e um número maior de comprimentos de onda, se possível, devem ser empregados. Os coeficientes angulares das curvas de calibração obtidos para essas medidas variaram de 0,223 a 0,448. Para todos os casos, coeficientes angulares maiores que 0,8 foram indicativos de ocorrência de interferências espectrais e não espectrais.

1.3.5 Conclusões parciais

A estratégia MEC mostrou-se um efetivo método de calibração para análise de fertilizantes por MIP OES. A capacidade de compatibilização de matriz combinada com sua simplicidade e elevada frequência analítica (devido ao uso de apenas duas soluções para calibração) permitiu que resultados exatos e precisos

Capítulo 1 – 1.3

fossem obtidos sem qualquer modificação instrumental. Uma ótima e exclusiva vantagem da estratégia MEC, comparada com os outros métodos de calibração, EC e SA, por exemplo, é a possibilidade de identificar interferências espectrais a partir de pontos fora da curva de calibração e poder deleta-los. Por outro lado, a estratégia MEC requer, no mínimo, três comprimentos de onda livres de interferências e com adequada sensibilidade para análises. Além disso, o sucesso do método depende da adequada seleção das concentrações dos analitos na solução 1, dos valores dos coeficientes angulares das curvas de calibração e também, da proporção usada no preparo das duas soluções.

Capítulo 2

*Análise de fertilizantes
por ICP-MS*

**Interferência espectral e amostras
complexas em ICP-MS: avaliação da
espectrometria de massas com
configuração tandem para determinação de
Cd, Sn e elementos do grupo da platina**

2.1 Introdução

Platina (Pt), Paládio (Pd) e Ródio (Rh) são elementos pertencentes ao grupo da platina (PGEs), também conhecido como grupo dos metais preciosos e estão presentes em concentrações muito baixas na crosta terrestre. Entretanto, desde a década de 80, período em que a indústria automobilística passou a emprega-los como conversores catalíticos para minimizar a emissão de gases poluentes como CO e NO_x, esses elementos assumiram um papel antagônico no meio ambiente acumulando-se no ar, na água, no solo, em sedimento e plantas. Ações associadas às indústrias de bijuterias e de drogas que combatem o câncer também contribuem para esse processo.^{97,98}

Além dos PGEs, elementos como Cd, Pb e Sn são metais potencialmente tóxicos, encontrados em baixas concentrações nos mais diversos tipos de amostras ambientais, provenientes das estruturas geológicas, mas principalmente decorrentes de atividades humanas, como a mineração, produção de fertilizantes minerais e orgânicos e a descarga de gases poluentes no ar atmosférico e de efluentes industriais em rios e oceanos, tornando-se uma ameaça para diversos ecossistemas, devido seu acúmulo no ambiente. Por isso, os resultados do monitoramento desses metais pode ser um indicador do impacto que as mais variadas atividades humanas exercem sobre o ambiente e a própria saúde humana.^{99,100}

A espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente (ICP-MS) é uma importante ferramenta dentre as técnicas analíticas instrumentais, para determinação de elementos em nível traço, pois sua elevada sensibilidade, frequência analítica, capacidade de análises multielementares e isotópicas permitem sua aplicação em diferentes áreas como a geológica, petroquímica, alimentícia, biológica, farmacêutica e ambiental. No entanto, apesar dessas vantagens, o uso do ICP-MS para determinação de traços pode ser dificultada pela ocorrência de interferências espectrais, causadas por espécies de mesma razão massa/carga (*m/z*) presentes na amostra ou por íons poliatômicos formados no plasma.^{44,101}

A determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS é um exemplo de como os íons poliatômicos e espécies de mesma razão *m/z* podem comprometer a exatidão, para diferentes isótopos. Na Tabela 2.1, são apresentados os isótopos mais abundantes desses elementos e as respectivas espécies potencialmente interferentes. De acordo com Djingova et al.¹⁰², a determinação de Pd em amostras

de sedimento e materiais geológicos por ICP-MS é dificultada pela presença dos íons interferentes, como SrO^+ , SrOH , YO^+ , ZrO^+ , ArCu^+ e Cd^+ , por isso esses autores propuseram um procedimento para separar o Pd a partir da matriz usando dietilditiocarbamato (DDTC) para complexar Pd (II) e a determinação do complexo Pd-DDTC foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência acoplada ao ICP-MS (HPLC-ICP-MS). Correções matemáticas foram necessárias para a determinação de Pt e Rh, para obtenção de resultados exatos.

Tabela 2. 1 Isótopos mais abundantes para Cd, Sn, Pd, Pt e Rh e as principais espécies interferentes nas determinações por ICP-MS.

Isótopos	Abundância	Interferências
$^{114}\text{Cd}^+$	28,7	$^{114}\text{Sn}^+$, $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$, $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$
$^{112}\text{Cd}^+$	24,1	$^{112}\text{Sn}^+$, $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2^+$, $^{40}\text{Ar}_2^{16}\text{O}_2^+$, $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$, $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$, $^{95}\text{Mo}^{17}\text{O}^+$, $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
$^{120}\text{Sn}^+$	32,6	$^{120}\text{Te}^+$, $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$
$^{118}\text{Sn}^+$	24,2	$^{102}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{102}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, $^{100}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$
$^{106}\text{Pd}^+$	27,3	$^{106}\text{Cd}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$, $^{89}\text{Y}^{17}\text{O}^+$
$^{108}\text{Pd}^+$	26,5	$^{108}\text{Cd}^+$, $^{92}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{91}\text{Zr}^{17}\text{O}^+$, $^{90}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$, $^{92}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$
$^{195}\text{Pt}^+$	33,8	$^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$
$^{194}\text{Pt}^+$	32,9	$^{178}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{177}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$, $^{176}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$, $^{176}\text{Yb}^{18}\text{O}^+$
$^{103}\text{Rh}^+$	100	$^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{86}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$, $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$

Muller e Heumann¹⁰³ desenvolveram um método analítico para determinação de Pt, Pd, Ru e Ir por diluição isotópica (ID) e ICP-MS. Nesse caso, os autores propuseram a separação dos analitos por cromatografia de troca iônica, após dissolução da amostra com água régia e alta pressão, com objetivo de evitar interferências ocasionadas pelos concomitantes presentes na matriz. Vanhaecke et al.¹⁰⁴, determinaram Pt e Rh em amostras ambientais por análise direta e ETV-ICP-MS, de modo que as interferências espectrais foram minimizadas a partir da decomposição das amostras nas elevadas temperaturas de pirólise. Hsu et al.¹⁰⁵ também usaram o ETV-ICP-MS para determinação de Pd, Rh, Pt e Au em amostras de poeira de asfalto por amostragem ultrassônica de suspensão. Rauch et al.¹⁰⁶, investigaram o emprego de um nebulizador ultrassônico e de um ICP-MS de alta

resolução (HR) para eliminar interferências espectrais causadas por íons poliatómicos na determinação de Pd, Pt e Rh em sedimentos.

Uma estratégia para superar as interferências isobáricas e poliatómicas que afetam a determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh é o emprego do ICP-MS/MS, isto é, um ICP-MS, com sistema octapolar de reação (ORS) localizado entre dois quadrupolos, Q1 e Q2, no qual Q1 pode ser usado como filtro de massa (modo MS/MS), controlando quais íons poderão entrar na ORS³, sendo essa estratégia importante para minimizar o sinal de fundo e melhorar a exatidão dos resultados. As interferências espectrais podem ser minimizadas ao selecionar o modo MS/MS – *mass-shift* ou *on mass*. No modo MS/MS *mass-shift* analito pode ser determinado como produto de reação do analito com o gás presente na ORS. Nesse caso, a massa em Q₂ será igual a Q₁ + 16. No modo MS/MS *on mass*, a mesma razão *m/z* é selecionada nos dois quadrupolos, ou seja, Q₁ = Q₂ e, dessa forma, possíveis espécies interferentes entram na ORS e reagem com o gás, formando novas espécies com razão *m/z* diferentes da que foi selecionada em Q₂ e, assim, o analito é determinado na sua massa original.⁴⁶

O emprego do ICP-MS/MS tem sido reportado em muitos trabalhos na literatura como ferramenta para eliminação de interferências espectrais em muitas aplicações. Machado et al.²¹ propuseram um método analítico para determinação de As em insumos agrícolas com concentrações elevadas de elementos terras raras (REE). O emprego do modo MS/MS *mass-shift* eliminou as interferências causadas por ¹⁵⁰Sm²⁺ e ¹⁵⁰Nd²⁺ e As foi determinado com exatidão em amostras complexas. O desenvolvimento de novos métodos analíticos usando ICP-MS/MS para eliminação de interferências espectrais em amostra complexas, como são as amostras de fertilizantes, ainda é um desafio e, nesse sentido, espera-se que o modo MS/MS seja uma ferramenta importante na busca pela exatidão dos resultados em análises por ICP-MS.

2.2 Objetivos

Determinar Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS/MS em amostras de sedimentos, fertilizante orgânico e fertilizante organomineral, visando avaliar a efetividade da configuração tandem na eliminação de interferências espectrais. Os modos single, MS/MS *on mass* e *mass-shift* (com oxigênio no ORS) serão avaliados quanto à sensibilidade, limites de detecção, precisão e exatidão.

2.3 Experimental

Instrumentação

As medidas foram realizadas em Espectrômetro de Massa acoplado ao plasma induzido (ICP-MS), Agilent 8800 (Agilent Technologies, Japan) equipado com nebulizador concêntrico, câmara de nebulização de duplo passo, tipo Scott com resfriador Peltier e nebulizador concêntrico. Os modos *single* e MS/MS (*mass-shift* e *on mass*), com adição de gás oxigênio (pureza $\geq 99,999\%$, Air Produtos, São Paulo, SP, Brasil) na cela ORS, foram utilizados e os parâmetros instrumentais e operacionais são apresentados na Tabela 2.2. Um forno micro-ondas com cavidade, Ethos 1 (Milestone, Sorisole, Itália) foi utilizado para a digestão das amostras.

Tabela 2. 2 Condições operacionais para determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh por ICP-MS/MS.

Parâmetros	Condições operacionais (Agilent 8800)	
Potência de radiofrequência (kW)	1,55	
Vazão do gás do plasma (L min ⁻¹)	18	
Vazão do gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,8	
Vazão do gás de nebulização (L min ⁻¹)	1,08	
Nebulizador	Concêntrico	
Câmara de nebulização	Tipo Scott – duplo passo	
Profundidade de amostragem (mm)	8	
Número de replicatas	3	
Modo de operação	<i>Single</i>	MS/MS
ORS	Sem gás	O ₂
Vazão de O ₂ (mL min ⁻¹)	0	0,30
Razão m/z selecionada – Q ₁	103 (Rh), 106, 108 (Pd), 112, 114 (Cd), 118, 120 (Sn), 194, 195 (Pt)	
Razão m/z selecionada – Q ₂	103 (Rh), 106, 108 (Pd), 112, 114 (Cd), 118, 120 (Sn), 194, 195 (Pt)	119 (Rh), 122, 124 (Pd), 128, 130 (Cd), 134, 136 (Sn), 210, 211 (Pt)

Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (com resistividade $> 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA). Para a digestão das amostras de fertilizantes, o HNO_3 (Synth, Diadema, SP, Brasil) foi previamente purificado usando um sistema de destilação abaixo do ponto de ebulição, modelo BSB939-IR (Berghof, Eningen, Alemanha) e também foi utilizado H_2O_2 30% (m m⁻¹) (Synth). Soluções padrão foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ de Cd, Sn, Pd, Pt (Qhemis, São Paulo, Brasil) em HNO_3 1,0 % (v v⁻¹).

As amostras de fertilizantes orgânico e organomineral (aqui denominadas FOrg e FOrgm) foram cedidas pelo Laboratório Nacional Agropecuário (LANAGRO, Goiás, Brasil) e pelo Instituto Agronômico de Campinas (IAC, Campinas, SP) e os sedimentos S1 e S2 são provenientes da baía de Havana, Cuba, e cedidos para esse estudo pela Universidade de Havana. A exatidão do método foi avaliada a partir de experimentos de adição e recuperação.

Preparo de amostras

Aproximadamente 200 mg de cada amostra (FOrg, FOrgm, S1 e S2) foram pesadas e 6 mL de HNO_3 7 mol L⁻¹ e 2 mL de H_2O_2 30 % (m m⁻¹) foram adicionados à amostras. O seguinte programa de aquecimento foi utilizado: uma rampa de 20 min a 200 °C, um patamar de 20 min a 200 °C (ambas as etapas em 1000 W) e 10 min de ventilação. Depois do resfriamento, os volumes dos digeridos foram ajustados para 50 mL com água deionizada. Os digeridos foram diluídos 4 vezes para assegurar que o teor de sólidos dissolvidos fosse menor que 0,1 % (m v⁻¹). Todo o procedimento foi realizado em triplicata.

2.4 Resultados e Discussão

Desempenho analítico e avaliação da exatidão

Interferências espectrais podem afetar de modo crítico as determinações feitas por ICP-MS, principalmente quando elementos traço são determinados em

Capítulo 2

matrizes complexas. Essas interferências são mais pronunciadas quando analisadores de quadrupolo de baixa resolução são utilizados e por isso nova instrumentação com arranjos sofisticados, como o ICP-MS/MS, são projetados comercialmente.

Experimentos de adição e recuperação foram realizados em três níveis de concentração nas amostras de sedimento e fertilizantes para avaliar a exatidão do método nos modos *single quadrupolo*, *MS/MS on mass* e *MS/MS mass-shift* (Tabelas 2.3 e 2.4). As recuperações obtidas no modo *single* variaram entre 65 e 208 % e 47 e 202 %, para $^{112}\text{Cd}^+$ e $^{106}\text{Pd}^+$, respectivamente. Esses resultados eram esperados, já que espécies poliatômicas formadas no plasma ou íons com a mesma razão *m/z*, como $^{112}\text{Sn}^+$, $^{40}\text{Ca}_2^{16}\text{O}_2^+$, $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Zr}^{18}\text{O}^+$, $^{96}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{94}\text{Mo}^{18}\text{O}^+$, $^{95}\text{Mo}^{17}\text{O}^+$ e $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ (no caso do $^{112}\text{Cd}^+$) e $^{106}\text{Cd}^+$, $^{90}\text{Zr}^{16}\text{O}^+$, $^{88}\text{Sr}^{18}\text{O}^+$ e $^{89}\text{Y}^{17}\text{O}^+$ (para $^{106}\text{Pd}^+$) são responsáveis pelas interferências espectrais. Outras espécies interferentes, tais como $^{120}\text{Te}^+$, $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ e $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ (para $^{120}\text{Sn}^+$), $^{179}\text{Hf}^{16}\text{O}^+$, $^{178}\text{Hf}^{17}\text{O}^+$ e $^{177}\text{Hf}^{18}\text{O}^+$ (para $^{195}\text{Pt}^+$) e $^{87}\text{Sr}^{16}\text{O}^+$, $^{86}\text{Sr}^{17}\text{O}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ (para $^{103}\text{Rh}^+$) também exercem efeito sobre a exatidão dos resultados e esses efeitos são perceptíveis nas recuperações obtidas para $^{120}\text{Sn}^+$, $^{195}\text{Pt}^+$ e $^{103}\text{Rh}^+$, que variaram entre 19-275, 89-172 e 93-179 %, respectivamente. Esses resultados são concordantes com aqueles obtidos por Djingova et al.¹⁰², e Hsu et al.^{105,1} para Pd, Pt e Rh, sem qualquer estratégia para eliminar interferências espectrais. Os autores enfatizaram em seus trabalhos a necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos capazes de resolver esse problema.

Quando o modo MS/MS foi empregado utilizando oxigênio na ORS (com vazão de 0,30 mL min⁻¹), as recuperações para todos os analitos melhoraram consideravelmente, variando entre 81 e 117% para Pt e Rh, ambos determinados a partir de seus óxidos no modo *mass-shift*. Cadmio, Pd e Sn foram determinados a partir de seus isótopos naturais, no modo *on mass*, e as recuperações variaram entre 80 e 113 %. A seleção da *m/z* 195 e 103 em Q₁ e o monitoramento das espécies $^{195}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$ e $^{103}\text{Rh}^{16}\text{O}^+$ pelas *m/z* 211 e 119 em Q₂ permite determinação com exatidão por dois motivos: 1) que as espécies interferentes dos isótopos do analito livre (*m/z* 195 e 103) não são mais interferentes quando o produto de reação do analito é monitorado para fins quantitativos, e 2) as espécies concomitantes na amostra com *m/z* 211 e 119 não são selecionadas em Q₁. Por outro lado, Cd, Pd e Sn foram determinados a partir dos seus isótopos naturais, no modo *on mass*, e as recuperações variaram entre 80 e 113 %. Os melhores resultados obtidos para Cd,

Capítulo 2

Pd e Sn sem a reação do analito na ORS podem estar relacionados com a baixa sensibilidade para determinação dos óxidos, como é reportado por Sugiyama e Nakano¹⁰⁷, que observaram a sensibilidade diminuir cerca de 183, 19 e 94 vezes ao monitorar CdO^+ , SnO^+ e PdO^+ , possivelmente em decorrência de uma reação não preferencial (ou não espontânea) entre analito e oxigênio. Além disso, a determinação de Cd, Pd e Sn no modo *mass-shift* poderia levar a outras interferências espectrais: em Q1 entraria $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$, $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}^+$ e $^{106}\text{Pd}^+$ (*m/z* 112, 120 e 106 previamente selecionadas) e após reação na ORS, sairiam como $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$, $^{104}\text{Ru}^{16}\text{O}_2^+$ e $^{106}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ (*m/z* 128, 136 e 122), mesmas razões *m/z* selecionadas em Q2 para Cd, Pd e Sn na forma de óxidos.

Tabela 2. 3 Resultados obtidos para experimentos de adição e recuperação em amostras de fertilizantes (Orgm e Org) e em amostras de sedimento (S1 e S2) (média ± desvio-padrão, n = 3) para determinação de Cd, Pd e Rh por ICP-MS/MS nos modos single e MS/MS *on mass* e *mass-shift*, com oxigênio na ORS.

Analito	Modo de operação	Amostras	Concentrações adicionadas					
			0,5 µg/L		1,0 µg/L		5,0 µg/L	
			Concentrações determinadas (µg/L)	Rec (%)	Concentrações determinadas (µg/L)	Rec (%)	Concentrações determinadas (µg/L)	Rec (%)
$^{103}\text{Rh}^+$	<i>Single quadrupole</i>	Sedimento – S1	0,44 ± 0,01	89	1,72 ± 0,03	172	8,24 ± 0,09	165
		Fertilizante – Orgm	0,53 ± 0,02	107	1,10 ± 0,02	110	4,94 ± 0,03	99
		Sedimento – S2	0,56 ± 0,01	111	1,16 ± 0,02	116	6,03 ± 0,19	121
		Fertilizante – Org	0,72 ± 0,02	145	1,03 ± 0,01	103	7,52 ± 0,21	150
	<i>MS/MS mass-shift</i>	Sedimento – S1	0,47 ± 0,02	94	1,15 ± 0,01	115	5,14 ± 0,05	103
		Fertilizante – Orgm	0,45 ± 0,01	90	0,81 ± 0,02	81	4,25 ± 0,07	85
		Sedimento – S2	0,49 ± 0,02	99	0,97 ± 0,01	97	4,68 ± 0,08	94
		Fertilizante – Org	0,48 ± 0,02	97	0,98 ± 0,02	98	5,10 ± 0,08	102
$^{106}\text{Pd}^+$	<i>Single quadrupole</i>	Sedimento – S1	0,34 ± 0,01	68	2,02 ± 0,03	202	8,88 ± 0,15	178
		Fertilizante – Orgm	0,23 ± 0,04	47	0,85 ± 0,03	85	4,81 ± 0,02	96
		Fertilizante – Org	0,80 ± 0,04	159	0,860 ± 0,004	86	7,86 ± 0,15	157
	<i>MS/MS on mass</i>	Sedimento – S1	0,52 ± 0,08	105	1,13 ± 0,05	113	4,78 ± 0,03	96
		Fertilizante – Orgm	0,48 ± 0,13	97	0,93 ± 0,12	93	4,93 ± 0,15	99
		Fertilizante – Org	0,46 ± 0,05	92	1,11 ± 0,04	111	4,56 ± 0,15	91
$^{112}\text{Cd}^+$	<i>Single quadrupole</i>	Sedimento – S1	0,32 ± 0,03	65	2,08 ± 0,01	208	9,05 ± 0,17	181
		Fertilizante – Orgm	0,52 ± 0,04	105	1,17 ± 0,04	117	5,36 ± 0,04	107
		Sedimento – S2	0,60 ± 0,02	120	1,34 ± 0,05	134	6,88 ± 0,24	138
		Fertilizante – Org	0,88 ± 0,13	176	0,33 ± 0,03	33	8,03 ± 0,18	161
	<i>MS/MS on mass</i>	Sedimento – S1	0,50 ± 0,01	101	1,01 ± 0,02	101	4,10 ± 0,06	82
		Fertilizante – Orgm	0,43 ± 0,01	87	0,88 ± 0,02	88	4,47 ± 0,05	89
		Sedimento – S2	0,47 ± 0,01	93	0,95 ± 0,02	95	4,47 ± 0,05	89
		Fertilizante – Org	0,44 ± 0,20	87	1,05 ± 0,02	105	3,93 ± 0,07	80

Tabela 2. 4 Resultados obtidos para experimentos de adição e recuperação em amostras de fertilizantes (Orgm e Org) e em amostras de sedimento (S1 e S2) (média ± desvio-padrão, n = 3) para determinação de Sn e Pt por ICP-MS/MS nos modos single e MS/MS on mass e mass-shift, com oxigênio na ORS.

Analito	Modo de operação	Amostras	Concentrações adicionadas					
			0,5 µg/L		1,0 µg/L		5,0 µg/L	
			Concentrações determinadas (µg/L)	Rec (%)	Concentrações determinadas (µg/L)	Rec (%)	Concentrações determinadas (µg/L)	Rec (%)
$^{120}\text{Sn}^+$	Single quadrupole	Sedimento – S1	0,32 ± 0,15	64	2,74 ± 0,13	275	10,27 ± 0,26	205
		Fertilizante – Orgm	0,09 ± 0,13	19	0,96 ± 0,10	96	5,33 ± 0,02	107
		Sedimento – S2	0,63 ± 0,01	126	1,47 ± 0,06	147	7,42 ± 0,25	148
	MS/MS on mass	Sedimento – S1	0,41 ± 0,03	83	1,01 ± 0,01	101	4,29 ± 0,08	86
		Fertilizante – Orgm	0,51 ± 0,04	103	1,23 ± 0,05	113	5,02 ± 0,09	100
		Sedimento – S2	0,56 ± 0,04	111	1,06 ± 0,03	106	4,77 ± 0,05	95
$^{195}\text{Pt}^+$	Single quadrupole	Sedimento – S1	0,46 ± 0,02	93	1,79 ± 0,03	179	8,38 ± 0,14	168
		Fertilizante – Orgm	0,56 ± 0,02	112	1,18 ± 0,02	118	5,23 ± 0,03	105
		Sedimento – S2	0,59 ± 0,01	117	1,25 ± 0,03	125	6,50 ± 0,19	130
	$^{195}\text{Pt}^{16}\text{O}^+$	Sedimento – S1	0,48 ± 0,03	97	1,17 ± 0,04	117	5,17 ± 0,12	104
		Fertilizante – Orgm	0,43 ± 0,01	86	0,95 ± 0,01	95	4,31 ± 0,06	86
		Sedimento – S2	0,50 ± 0,02	100	0,98 ± 0,04	98	4,79 ± 0,05	96

Nesse estudo, alguns analitos a serem determinados também eram espécies interferentes na determinação de outros analitos e mesmo diante desse cenário difícil, o uso do ICP-MS/MS permite que essas espécies sejam separadas instrumentalmente e determinadas livres de interferências. Esse fato é evidente quando a determinação de $^{112}\text{Cd}^+$, $^{106}\text{Pd}^+$, e $^{120}\text{Sn}^+$ é considerada, pois certamente interferências espectrais ocorreriam devido a presença das espécies $^{112}\text{Sn}^+$, $^{106}\text{Cd}^+$ e $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$, respectivamente. Quando o modo MS/MS *on mass* é usado nas determinações, a razão m/z em Q1 = Q2 e isso permite que os analitos sejam determinados a partir dos seus isótopos naturais e livres de interferências. Mesmo a que a espontaneidade das reações entre O_2 e $^{112}\text{Sn}^+$, $^{106}\text{Cd}^+$ e $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}^+$ seja mínima, essa reação pode ocorrer na ORS, resultando em espécies com razão m/z diferente da inicial, selecionada em Q1. Por outro lado, o modo MS/MS *mass-shift* possibilita que a interferência poliatômica causada pelo íon $^{40}\text{Ar}^{63}\text{Cu}^+$ sobre o $^{103}\text{Rh}^+$, monoisotópico, seja eliminada já que o monitoramento em Q2 ocorre em 119 ($^{103}\text{Rh}^{16}\text{O}^+$) e o analito é determinado via seu óxido e não mais na razão m/z 103. Dessa forma, a exatidão dos resultados para Rh não é afetada, mesmo para os casos como esse, no qual o Cu está presente em altas concentrações nas amostras de fertilizante, principalmente.

Limites de detecção

Os limites de detecção (LODs), calculados de acordo com as recomendações da IUPAC para as melhores condições da determinação em termos de exatidão, foram 2,5 e 15 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Rh e Pt no modo MS/MS *mass-shift* e m/z 119 e 121, respectivamente e 1,8, 9,0 e 9,9 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para Cd, Sn e Pd obtidos pelo uso do modo MS/MS *on mass* nas m/z 112, 120 e 106, respectivamente.

Uma estratégia semelhante à empregada nesse trabalho, foi reportada por Amais et al.⁴⁷, na qual os autores empregaram o modo MS/MS *on mass* para correção de interferências espectrais causadas por $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ e $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}^+$ na determinação de $^{110}\text{Cd}^+$ e $^{116}\text{Cd}^+$ a partir da formação das espécies $^{94}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$ e $^{100}\text{Mo}^{16}\text{O}_2^+$ na ORS. Dessa forma, Cd e Mo foram determinados sem interferências espectrais, comprovando a efetividade do modo MS/MS *on mass*.

Lum e Leung⁴⁷ reportaram em um artigo de revisão a falta de estudos relacionados à determinação de PGEs por ICP-MS/MS, mesmo diante das diversas

Capítulo 2

aplicações reportadas utilizando essa instrumentação. A abordagem adotada nesse trabalho para a determinação de Cd, Sn, Rh, Pd e Pt por ICP-MS/MS em amostras complexas é uma estratégia efetiva para redução do sinal de fundo e para a eliminação de interferências espectrais, promovendo a exatidão das medidas, principalmente, em nível de traços.

Determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh em sedimentos e fertilizantes

Considerando a eficiência dos modos de operação do ICP-MS/MS na eliminação de interferências espectrais, o modo *on mass* foi usado para determinação de Cd, Sn e Pd e o modo *mass-shift* para a determinação de Pt e Rh em amostras de sedimentos (S1 e S2) e fertilizantes (Orgm e Org). As concentrações determinadas são apresentadas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh (média ± desvio-padrão, n = 3) em sedimentos e fertilizantes por ICP-MS/MS.

Analito	Modo de operação	Espécies monitoradas	Amostras			
			Sedimento S1	Sedimento S2	Fertilizante Orgm	Fertilizante Org
			Concentrações (mg kg ⁻¹)			
Rh	MS/MS <i>mass-shift</i>	¹⁰³ Rh ¹⁶ O ⁺	5,9 ± 4,2	4,4 ± 0,8	<LOD	9,2 ± 3,6
Pd	MS/MS <i>on mass</i>	¹⁰⁶ Pd ⁺	236 ± 69	222 ± 83	409 ± 126	269 ± 30
Cd	MS/MS <i>on mass</i>	¹¹² Cd ⁺	296 ± 4	306 ± 51	93,2 ± 1,4	1091 ± 17,3
Sn	MS/MS <i>on mass</i>	¹²⁰ Sn ⁺	1554 ± 9,55	464 ± 52	977 ± 32	1281 ± 11,9
Pt	MS/MS <i>mass-shift</i>	¹⁰⁵ Pt ¹⁶ O ⁺	18,9 ± 3,3	22,8 ± 5,8	16,0 ± 1,2	227 ± 6

Observa-se que as concentrações de Cd, Sn e Pd são relativamente altas, o que pode explicar os erros positivos na determinação desses analitos, quando o modo *single* foi utilizado. Também foram observados altos desvios-padrão na determinação de Cd, Sn e Pd e esse comportamento pode ser justificado pelas colisões que esses íons sofrem com oxigênio na ORS. O emprego do modo MS/MS *mass-shift* e *on mass* possibilitou a eliminação das interferências espectrais e a

determinação dos analitos com exatidão adequada, como pode ser visto nas Tabelas 2.3 e 2.4.

2.5 Conclusões

O emprego do ICP-MS/MS foi uma estratégia efetiva para eliminação de interferências espectrais causadas por íons de mesma razão m/z e por espécies poliatômicas na determinação de Cd, Sn, Pd, Pt e Rh em sedimentos e fertilizantes, que contém altas concentrações dos analitos que também atuam como interferentes, além de eventuais espécies que podem formar óxidos e também interferir nas determinações. Por tanto, o uso do ICP-MS/MS e do oxigênio na ORS, nos modos *mass-shift* e *on mass* pode ser considerado uma ferramenta importante na eliminação de interferências espectrais para a análise de amostras complexas.

Capítulo 3

*Análise de fertilizantes
por HR CS GFAAS*

Análise direta de sólidos para determinação simultânea de Fe, Cr, Co e Ni em fertilizantes por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua

3.1 Introdução

A maioria dos métodos utilizados para análise de fertilizantes empregam técnicas analíticas que quase sempre utilizam nebulizadores pneumáticos para introdução de amostras na forma de um aerossol, como FAAS¹³, ICP OES¹⁶, MIP OES¹⁰⁸ e ICP-MS²¹, por isso a amostra é comumente decomposta para tornar o analito disponível em solução para posterior determinação. Entretanto a etapa de preparo de amostras em uma análise química é crítica e pode levar a perdas do analito, contaminação da amostra, incompleta decomposição da amostra e/ ou extração do analito e elevado consumo e geração de grandes quantidades de resíduos.¹⁰⁹

Nesse contexto, o uso de técnicas que permitem a análise direta de amostras, com reduzido ou nenhum preparo de amostras, tais como GFAAS, vaporização eletrotérmica (ETV) acoplada ao ICP OES ou ICP-MS e ablação a laser (LA) acoplada ao ICP-MS estão sendo cada vez mais utilizadas no desenvolvimento de novos métodos analíticos devido a capacidade de obtenção de mais informações sobre a amostra, como a distribuição do analito na matriz, por exemplo, além da melhora na sensibilidade devido à ausência de diluições da amostra e diminuição da geração de resíduos, que contribui com os princípios da química verde.^{110,111,112}

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte contínua (HR-CS GFAAS) é uma técnica que tem sido bastante empregada para análise direta de sólidos. O detector do tipo dispositivo de carga acoplada (CCD) permite a seleção de pixels mais sensíveis, melhorando os limites de detecção quando três pixels (o central e dois adjacentes) são escolhidos para quantificação em nível de traços. Outra importante característica é a possibilidade de corrigir de forma eficiente as eliminar interferências espectrais (fundo fino e estruturado). A combinação instrumental do espectrômetro de alta resolução e do CCD melhorou a visualização do espectro (cerca de 0,2 nm em torno do comprimento de onda monitorado) e, com isso, a composição do fundo espectral tornou-se visível. Essa vantagem aliada à possibilidade de reprocessamento dos dados permite a geração de um espectro de referência que pode ser subtraído a partir do espectro da amostra (procedimento de deconvolução conhecido como correção de fundo pelos mínimos quadrados, LSBC), assegurando a determinação exata do analito.^{52,53}

A melhora na visualização da região também possibilita que vários analitos sejam determinados simultaneamente por HR-CS GFAAS, desde que os

comprimentos de onda estejam suficientemente próximos (0,2 – 0,3 nm na região do ultravioleta até 0,5 nm na região do visível) e que os elementos tenham propriedades termoquímicas similares. A depender do grupo de analitos, voláteis (As, Hg e Pb) e refratários (Fe, Ni, Co, Cu e Cr), por exemplo, a determinação simultânea pode ser realizada usando um modificador químico adequado e condições de compromisso deverão ser adotadas.⁵² Como o pré-requisito para a determinação simultânea é a proximidade dos comprimentos de onda, pode ser que alguns deles não tenham sensibilidade suficiente para a determinação e por isso algumas estratégias, como o uso de pixels laterais e o monitoramento de multipletos, podem ser necessários para contornar essa limitação e adaptar a sensibilidade ao conteúdo da amostra¹¹³.

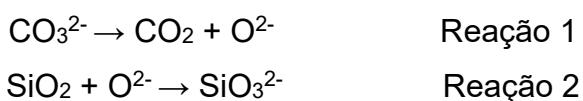
Diversos estudos reportam a determinação simultânea de íons metálicos. Resano et al.⁶⁵ determinaram Pt (244,006 nm) e Rh (244,034 nm) simultaneamente em catalisadores automobilísticos empregando análise direta de sólidos. Para eliminar a matriz, os autores avaliaram diferentes modificadores químicos, tais como HNO_3 , HCl e $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$ e também o procedimento de microfusão com NaCO_3 . Os melhores resultados foram obtidos usando o agente fluorante $\text{NH}_4\text{F} \cdot \text{HF}$, que permite a obtenção de sinais bem definidos, comparados aos demais modificadores avaliados, empregando temperaturas de pirólise e atomização de 1800 °C e 2600°C, respectivamente. Nesse mesmo estudo, os autores determinaram simultaneamente Pd (360,905 nm) e Rh (361,247 nm) e Pt (244,006 nm) e Rh (244,034 nm) em formulações farmacêuticas. Nesse caso, a matriz orgânica foi eliminada na etapa de pirólise e não houve necessidade do emprego de modificadores químicos para a obtenção de sinais bem definidos, empregando 1400 °C na temperatura de pirólise e um tempo menor (10 s) na etapa de atomização (com temperatura de 2600 °C). Desvios padrão relativos (RSD) variaram entre 3 a 11 %.

Babos e colaboradores⁶⁸ propuseram um método para determinação simultânea de Mo (313,259 nm) e Ni (313,410 nm) em plantas, usando análise direta de sólidos e Co (313,221 nm) como padrão interno para minimizar efeitos de matriz já reportados na literatura, que podem afetar a exatidão durante análise de plantas. Cobalto e Ni possuem propriedades físico-químicas semelhantes e também similares mecanismos de atomização, o que permitiu a eliminação das interferências e obtenção de RSD entre 2,1 a 11 %.

A determinação simultânea de 4 elementos foi proposta pela primeira vez por Resano et al.⁶⁹. Esses autores determinaram Co (283,393 nm), Fe (283, 245

nm), Ni (283,245 nm) e Pb (283,305 nm), simultaneamente empregando análise direta de sólidos para analisar nanotubos de carbono. Como Co, Fe e Ni não são voláteis, foi necessário garantir que não houvesse perdas durante a etapa de pirólise, para o Pb que é volátil (os autores identificaram perdas a partir de 700 °C sem o uso de modificadores químicos). Para decompor a matriz, os autores usaram Pd como modificador e, dessa forma, a temperatura de pirólise aumentou para 800 °C e a temperatura de atomização usada foi de 2500 °C, com sinais bem definidos para todos os analitos (para Pb houve uma perda de 30 % do sinal analítico, mas segundo os autores, o uso de condições de compromisso é importante para garantir a determinação simultânea dos 4 analitos). Valores de RSD de 20 a 25 % foram obtidos.

Uma alternativa para decompor amostras usando as temperaturas do programa de aquecimento do forno de grafite é a decomposição por fusão. Esse procedimento é aplicado quando a composição da amostra é de difícil dissolução em meio ácido, como os aluminatos, silicatos, minerais mistos de Al, Be e Si, óxidos de Cr, Fe e Si e óxidos mistos de Al, Si e W. Há muitos fundentes disponíveis para dissolução de amostras inorgânicas, entre eles, destaca-se o NaCO₃, com ponto de fusão de 851 °C, muito utilizado devido a pureza com a qual pode ser encontrado nos produtos comerciais e também muito empregado para dissolver silicatos a partir das reações a seguir :



Após ser fundido, o NaCO₃ forma O²⁻ que reage com a sílica presente na amostra, formando um sal sódico com o ânion SiO₃²⁻ que é solúvel em água e, dessa forma, a sílica é solubilizada. Em amostras como os fertilizantes, que possuem altas concentrações de silicatos em sua composição, a solubilização da sílica é importante não apenas para garantir a determinação dos analitos, mas também para evitar interferências espectrais comuns durante análises por HR CS GFAAS.^{9,52} Resano et al.¹¹⁴, utilizaram NaCO₃ para realizar uma microfusão diretamente no forno de grafite visando disponibilização do Au ligado amostras de solo e minério.

Temperaturas de pirólise e atomização são condições muito importantes na determinação elementar por GFAAS/HR CS GFAAS, principalmente quando propõe-se o desenvolvimento de métodos analíticos utilizando análise direta de

sólidos, na qual a matriz pode exercer uma influência significativa sobre o sinal analítico. Idealmente, na etapa de pirólise, a matriz é decomposta e, dessa forma, o analito separado da matriz pode ser atomizado na ausência de concomitantes que poderiam interferir na determinação dos analitos. Dessa forma, garantir a remoção da matriz a partir de uma pirólise efetiva possibilita que soluções aquosas sejam usadas para calibração, pois entende-se que o analito terá um comportamento análogo em ambos os meios e isso é benéfico porque simplifica a análise.¹¹²

3.2 Objetivos

Considerando a complexidade dessa matriz, o objetivo desse capítulo foi desenvolver um novo método analítico para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni por HR-CS GFAAS em fertilizantes, empregando calibração com padrões aquosos.

3.3 Experimental

Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite de alta resolução com fonte continua, ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha) foi utilizado em todos os experimentos. Um amostrador automático SSA 600 (Analytik Jena), tubos de grafite pirolítico aquecidos transversalmente e plataformas de grafite pirolítico foram utilizados para análise direta de sólidos em todas as medidas. O sistema óptico é composto por uma lâmpada de arco curto de Xe 300 W (XBO 301, GLE, Alemanha) que opera no modo “hot spot” como fonte de radiação, com faixa de emissão entre 190 a 900 nm, um monocromador DEMON, composto por um prisma e uma rede de difração Echelle, com arranjo *Littrow*, de alta resolução (ca 2 pm/pixel) e um detector CCD com 588 pixels, sendo 200 usados para o monitoramento do sinal analítico e correção do sinal de fundo e o restante, usado para funções instrumentais internas.

As amostras foram pesadas numa microbalança, com precisão de 0,001 mg (Analytik Jena) à parte ao amostrador, devido a problemas com a balança acoplada ao amostrador automático. Argônio de alta pureza (99,996 %) foi utilizado como gás de arraste e proteção.

Uma chapa de aquecimento (HSC, VELP Scientifica) foi usada para digestão das amostras de fertilizantes e um ICP-MS, Nexion 300X (Perkin Elmer, EUA) equipado com uma cela que pode ser usada nos modos reação (cela diâmica de reação - DRC) ou colisão (discriminação de energia cinética - KED) foi utilizado no modo KED para obtenção de valores comparativos. As condições operacionais estão descritas na tabela 3.1.

Tabela 3. 1 Condições operacionais para determinação de Co, Cr, Fe e Ni por ICP-MS em fertilizantes.

Parâmetros instrumentais	Condições de operação
Modo	KED
Gás	He
Fluxo do gás na cela (L min ⁻¹)	Fe – 3,5; Co, Cr e Ni – 2,5
Fluxo do gás de nebulização (L min ⁻¹)	0,95
Fluxo de gás auxiliar (L min ⁻¹)	1,38
Fluxo do gás do plasma (L min ⁻¹)	18,0
Potência de radiofrequência (W)	1600
Íons monitorados,	⁵² Cr ⁺ , ⁵⁹ Co ⁺ , ⁵⁷ Fe ⁺ e ⁶⁰ Ni ⁺
Dwell time (ms)	20

Reagentes, soluções padrão e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando água deionizada (com resistividade > 18.2 MΩ cm) obtida a partir do sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Billerica, USA). Ácidos nítrico e clorídrico PA (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados no preparo das soluções aquosas contendo Co, Cr e Ni foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Merk) em HNO₃ 1 % (v v⁻¹). Soluções aquosas de Fe (Merk) foram preparadas a partir da diluição da solução estoque de 10 g L⁻¹ (Merck) diluída em HNO₃ 1 % (v v⁻¹). Ródio foi usado como modificador químico, diluído a partir da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ (Merk) em HCl 10 % (v v⁻¹).

O método indicado pelo MAPA, EPA 3050 (com adaptações) foi usado para a digestão das amostras de fertilizantes usando HNO_3 e HCl (Merk).

Para realização da microfusão, Na_2CO_3 23 % (m m^{-1}) foi preparado a partir da dissolução do reagente sólido (Sigma Aldrich, St. Louis, USA).

O CRM NIST 695, com valores certificados para todos os analitos foi utilizado para avaliar a exatidão do método proposto. Dois fertilizantes comerciais (fertilizante 1 – NPK na proporção 10-10-20, Mg, Mn e Z e fertilizante 2 – NPK na proporção 14-7-8) foram adquiridos no comércio local (Zaragoza, Espanha). As amostras foram moídas com auxílio de um almofariz e pistilo de porcelana e submetidas à análise.

Método 3050 (com modificações)

Aproximadamente 100 mg de cada amostra foram pesadas em frascos de politetrafluoretileno (PTFE) e 4,0 mL de água régia (HNO_3 e HCl , na proporção 1:3) foram adicionados. Os frascos foram dispostos em uma chapa de aquecimento por 24 h a uma temperatura de aproximadamente 95 °C. Depois do resfriamento dos frascos, os volumes dos digeridos foram ajustados para 50 mL com água deionizada. Os digeridos foram diluídos 20 vezes para a determinação de Co, Cr e Ni e 200 vezes para a determinação de Fe. Todo o procedimento foi realizado em triplicata. As determinações foram feitas por ICP-MS no modo KED, usando He na cela como gás de colisão.

Procedimento de microfusão para análise direta do CRM e das amostras de fertilizantes

Aproximadamente 1,0 mg do CRM NIST 695 (2,5 mg para as amostras de fertilizantes) foram pesadas diretamente sobre a plataforma. Um volume de 10 μL de Na_2CO_3 23% (m m^{-1}) foi adicionado sobre a amostra/CRM e, em seguida, a plataforma foi transferida para o forno de grafite com auxílio de um par de pinças movido por um braço robótico e submetida às três primeiras etapas do programa de aquecimento descrito na Tabela 3.2. Após a fusão, 10 μL de HCl 10 % (v v^{-1}) contendo Rh 100 mg L^{-1} (modificador químico) foi adicionado para dissolver o fundido e, em

seguida, a plataforma foi transferida, outra vez, para o forno de grafite e submetida ao programa de aquecimento descrito na Tabela 3.2

Tabela 3. 2 Programa de aquecimento usado para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni no CRM NIST 695 e amostras de fertilizantes por HR CS GFAAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Patamar (s)	Fluxo de gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	90	6	20	30
Secagem 2	120	5	30	36
Pirólise	1400	50	30	34,3
Auto-zero*	1400	0	5	5,0
Atomização	2600	3000	10	10,4
Limpeza	2650	100	4	4,5

*Etapa para garantir que a atomização comece sem a presença do fluxo de argônio

3.4 Resultados e discussão

A seleção das temperaturas de pirólise e atomização é considerada uma etapa importante no desenvolvimento de métodos analíticos que empregam a análise de direta sólidos. Se objetivo do método também é a determinação simultânea, essa seleção é ainda mais importante porque devem ser consideradas as propriedades termoquímicas de cada analito para evitar perdas de elementos voláteis durante a etapa de pirólise, o que não é o caso para Co, Cr, Fe e Ni. Além disso, para a determinação simultânea desses analitos, foi necessário o monitoramento de uma região estreita do espectro (de até 0,5 nm, na região do visível). Como há centenas de comprimentos de onda para esses elementos, muitos deles estão tão próximos que é possível serem monitorados em uma mesma janela espectral, por isso selecionou-se um comprimento de onda 298,56 nm, no qual é possível identificar as linhas espectrais de todos os analitos, como pode ser visto na Figura 3.1

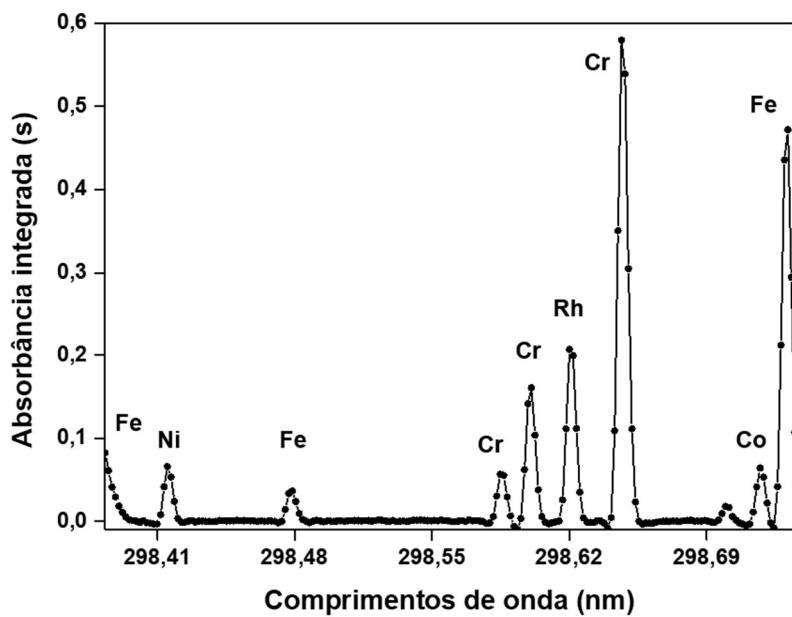


Figura 3.1 Espectros de absorbância integrada resolvido no comprimento de onda para determinação simultânea de 65 ng de Co, 244 ng de Cr, 39 µg de Fe e 135 ng de Ni em solução aquosa.

As temperaturas de pirólise e atomização foram avaliadas a partir do emprego de soluções aquosas e do CRM sólido. Os seguintes intervalos foram estudados: 800-2000 °C para pirólise (com temperatura de 2600 °C fixada na etapa de atomização); 1600-2600 °C para atomização (com temperatura de 1400 °C fixada na etapa de pirólise). Na Figura 3.2 são apresentadas as curvas de pirólise e atomização feitas a partir de soluções aquosas para a determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni. Como esses elementos não são voláteis, até 1600 °C nenhuma perda foi observada (Figura 3.2 (a)).

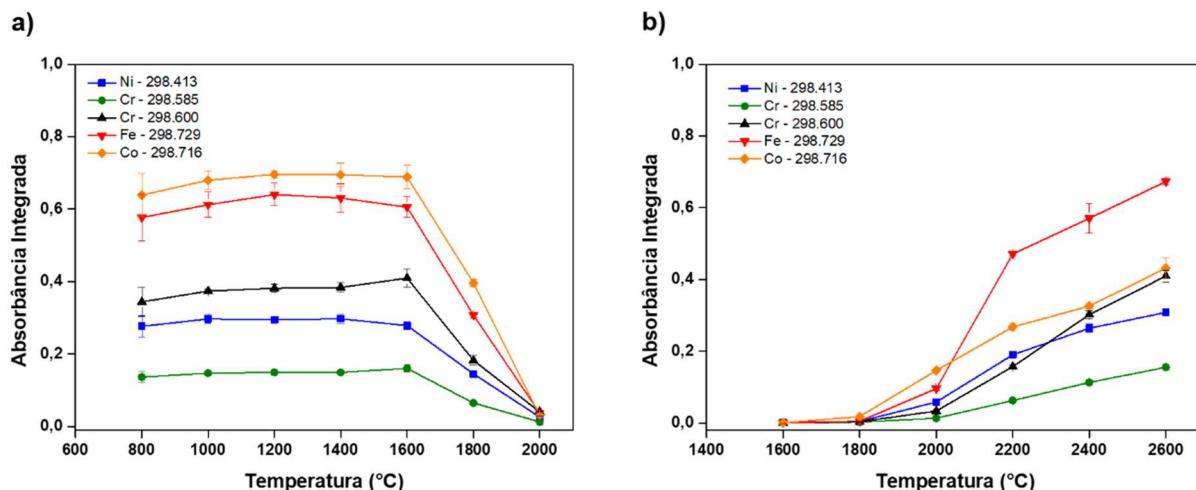


Figura 3. 2 Curvas de pirólise e atomização obtidas a partir de soluções padrão aquosas de 100 ng de Cr, Co e Ni e 5 µg de Fe em HCl 10 % (v v⁻¹) contendo 1 µg de Rh como modificador químico. a) temperatura de atomização foi fixada em 2600°C para otimização da temperatura de pirólise; b) temperatura de pirólise foi fixada em 1400°C para otimização da temperatura de atomização.

Pode ser observado na Figura 3.2 (b) que a melhor temperatura para atomizar simultaneamente Co, Cr, Fe e Ni é 2600 °C. Quando as temperaturas de pirólise e atomização foram avaliadas para o CRM sólido, observou-se que os sinais transitórios para todos os elementos apresentavam picos duplos e interferidos, mesmo para temperaturas elevadas de pirólise e atomização. Para resolver esse problema, o procedimento de microfusão reportado por Resano et al.¹¹⁴ e descrito no ítem anterior foi realizado como uma etapa adicional ao procedimento convencional, isto é, o CRM sólido + fundente foram submetidos às três primeiras etapas do programa de aquecimento descrito na Tabela 3.2 (temperatura máxima de 1400 °C) e após adição do HCl 10 % (v v⁻¹) para dissolver o fundido, o programa de aquecimento (com temperaturas de pirólise e atomização selecionadas após estudo com soluções aquosas) é reiniciado e segue as 6 etapas descritas na Tabela 3.2.

Após a microfusão, os perfis dos sinais transitórios obtidos para cada analito na análise do CRM melhoraram significativamente, por isso as temperaturas de 1400 °C e 2600 °C para pirólise e atomização, respectivamente, foram selecionadas como ótimas e usadas para a determinação simultânea dos analitos. Na janela spectral monitorada foi possível verificar a presença de uma linha spectral para o Rh (298,620 nm). Além de atuar como modificador, o Rh poderia atuar também como

padrão interno nas determinações, mas o sinal transiente alargado e sem retorno à linha de base, impediu que esses experimentos fossem realizados, o que indica que essa linha estava interferida e não poderia ser usada para essas operações.

Após a otimização do programa de aquecimento e o estabelecimento do procedimento de microfusão para análise direta do CRM e amostras sólidas, o próximo passo foi avaliar os parâmetros de desempenho analítico. Na Tabela 3.3 são apresentados os LODs, os valores para sensibilidade e linearidade obtidos para a determinação simultânea de Cr, Co, Fe e Ni. Foram utilizados três pixels (o mais sensível e dois pixels adjacentes) na integração do sinal obtido para cada analito. Os LODs foram calculados de acordo com a IUPAC, a partir do desvio-padrão de 10 medidas do branco (SD_{branco}) ($branco = NaCO_3 23\% m\ m^{-1}$ e $1\ \mu g$ de Rh em HCl 10 % $v\ v^{-1}$) e do coeficiente angular da curva analítica para cada analito (b), de acordo com a aquação: $3 \times SD_{branco}/b$. Adequados LODs, sensibilidade e linearidade foram obtidos nas condições utilizadas, uma vez que os valores apresentados foram obtidos a partir de medidas realizadas em comprimentos de onda menos sensíveis (todos com intensidade relativa menor que 1 %).

Tabela 3. 3 Parâmetros analíticos para o monitoramento simultâneo de linhas espectrais por HR CS GFAAS.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	LOD ($\mu g/g$)	Sensibilidade	Linearidade (ng)
Ni	298,413	2,71	0,00194	10,0-550,0
Cr	298,585	5,73	0,00138	10,0-550,0
	298,600	4,78	0,00327	10,0-550,0
Co	298,716	1,22	0,00523	5,0-250
	298,385	0,64	0,01431	3,0-100,0
Fe*	298,477	1,35	0,00630	3,0-100,0

*Valores em $mg\ kg^{-1}$ para LODs e linearidade.

A seleção do intervalo espectral apropriado permitiu a determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni no CRM 695 sólido, sendo que para Cr e Fe foi possível o monitoramento de duas linhas espectrais, o que é útil, pois em caso de problemas com a sensibilidade ou interferências espectrais, há outra opção para quantificação. Na Figura 3.3 podem ser observados os espectros na forma absorbância integrada resolvida no tempo e no comprimento de onda obtidos para as soluções aquosas e para o CRM sólido.

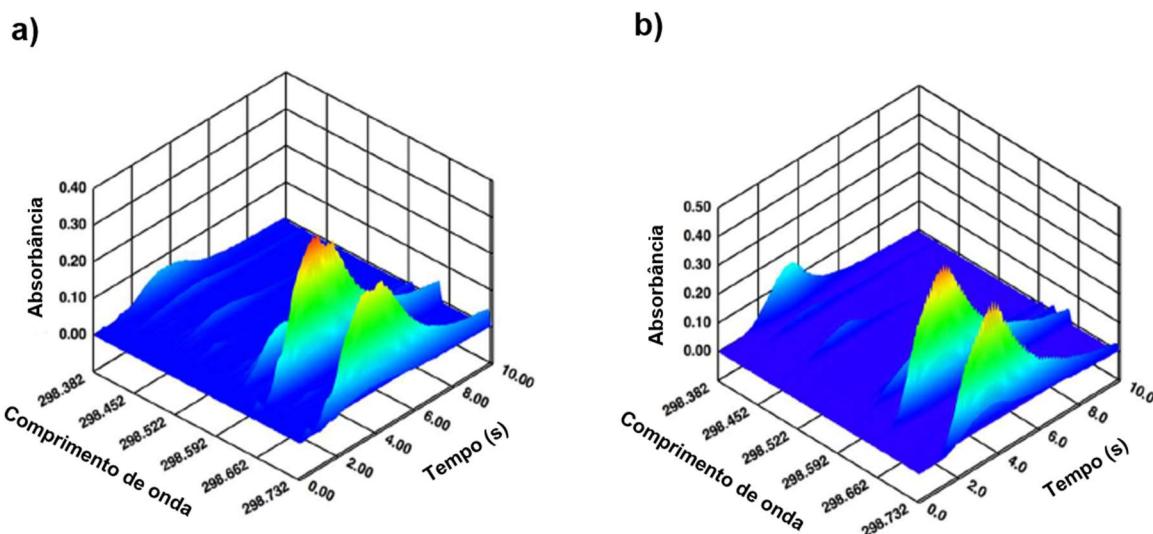


Figura 3.3 Espectros de absorbância integrada resolvida no comprimento de onda para determinação simultânea de a) 65 ng de Co, 244 ng de Cr, 39 µg de Fe e 135 ng de Ni em solução aquosa e b) 63 ng de Co, 235 ng de Cr, 38 µg de Fe e 130 ng de Ni no CRM NIST 695 (0,962 mg), na vizinhança da linha 298,560 nm.

Ao observer os picos dos espectros obtidos para as soluções aquosas e para o CRM 695, nota-se que ambos possuem perfis smiliares, o que indica que o programa de aquecimento e o procedimento de microfusão foram eficientes na eliminação da matriz complexa, contendo P, S, Si e outros elementos que poderiam formar moléculas durante a atomização e causar interferências espectrais.

Como os sinais analíticos obtidos para análise direta de sólidos são comparáveis com os sinais obtidos a partir das soluções aquosas, a calibração para análise de fertilizantes foi realizada a partir de padrões aquosos. As concentrações obtidas para Co, Cr, Fe e Ni no CRM NIST 695 estão apresentadas na Tabela 3.4. As recuperações variaram de 81 a 120 % e os desvios-padrão relativos (RDS) variaram de 21 a 31 %. Um teste-t não pareado foi aplicado para avaliar o grau de concordância entre as concentrações determinadas e certificadas e, com 95 % de confiança, não foram observadas diferenças estatísticas entre os resultados, com exceção da concentração obtida para Fe (298,385 nm), que é estatisticamente diferente, com um nível de 95 % de confiança.

Tabela 3. 4 Concentrações certificadas e determinadas (média ± desvio-padrão, n = 8) de Co, Cr, Fe e Ni obtidas por HR-CS GFAAS empregando análise direta do CRM NIST 695 após o procedimento de microfusão.

Analito	Concentração certificada (mg kg ⁻¹)	Concentração determinada (mg kg ⁻¹)	Rec (%)	RSD(%)
Ni (298,413)	135 ± 2	139 ± 34	103	24
Cr (298,585)	244 ± 6	287 ± 72	118	25
Cr (298,600)		292 ± 68	120	23
Co (298,716)	65,3 ± 2,4	63,7 ± 20,4	98	31
Fe (298,385)*		32,9 ± 6,8	81	21
Fe (298,477)*	39,9 ± 0,8	35,6 ± 7,4	89	21

*Valores em mg g⁻¹

Após avaliar a exatidão, o método proposto foi aplicado para análise de duas amostras de fertilizantes comerciais. Cobalto, Cr, Fe e Ni foram determinados simultaneamente, após análise direta das amostras por HR-CS GFAAS, empregando o procedimento de microfusão. Na Tabela 3.5 pode ser observado que as concentrações obtidas para todos os analitos nas amostras de fertilizantes são menores do que no CRM NIST 695, mas quantificáveis pelo método proposto.

Como mais uma forma de avaliar a exatidão do método, os fertilizantes foram analisados pelo método 3050 adaptado. Nele, as amostras foram decompostas em chapa de aquecimento, utilizando água régia diluída e os analitos determinados por ICP-MS. Os resultados obtidos a partir do método proposto são concordantes com aqueles obtidos pelo método comparativo, a um nível de 95 % de confiança, o que indica que o método proposto foi efetivo para eliminação da matriz e determinação simultânea de Ni, Co, Cr, e Fe, em amostras de fertilizantes.

Tabela 3. 5 Determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni (média ± desvio-padrão, n = 3) em amostras de fertilizantes por HR CS GFAAS usando procedimento de microfusão.

Analitos	Concentração (μg g ⁻¹)			
	HR-CS GFAAS	ICP-MS	HR-CS GFAAS	ICP-MS
			Fertilizante 1	Fertilizante 2
Ni (298,413)	24 ± 6	22 ± 0,8	11,4 ± 2,8	12 ± 0,02
Cr (298,585)	64 ± 20	55 ± 3	6,4 ± 2,4	5,6 ± 0,3
Cr (298,600)	69 ± 19		6,3 ± 1,3	
Co (298,716)	1,2 ± 0,6	1,1 ± 0,09	0,6 ± 0,2	0,9 ± 0,09
Fe (298,385)*	1,2 ± 0,4	1,3 ± 0,1	3,4 ± 0,9	2,7 ± 0,06
Fe (298,477)*	1,0 ± 0,4		3,5 ± 0,5	

*Valores em mg g⁻¹

3.5 Conclusões parciais

Nesse capítulo foi proposto um método para determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni por HR-CS GFAAS, empregando análise direta de sólidos. Verificou-se que o procedimento de microfusão e o uso de condições ótimas no programa de aquecimento garantiram a eliminação da matriz e a obtenção de sinais analíticos livres de interferências espectrais, tornando possível a determinação precisa e exata de íons metálicos em amostras complexas, como são as amostras de fertilizantes, usando padrões aquosos para calibração. Dessa ser salientado que a determinação simultânea é uma vantagem associada à instrumentação da HR-CS GFAAS, mas ela limita-se a um grupo de elementos que apresentam outras linhas espectrais além daquela mais sensível e que consigam ser monitoradas numa mesma janela espectral, o que tende a ocorrer para boa parte dos metais de transição, priorizando a determinação simultânea de um grupo de elementos.

Conclusões finais

Conclusões finais

Nos capítulos anteriores, três técnicas analíticas foram utilizadas no desenvolvimento dos métodos propostos: técnicas com fonte de plasma (MIP OES e ICP-MS/MS) e a espectrometria de absorção atômica (HR-CS GFAAS) com análise direta de sólidos. Cada uma dessas técnicas apresentou vantagens e limitações, por isso buscou-se ao longo do desenvolvimento dessa tese de doutorado, contornar problemas que afetavam a exatidão dos resultados, a maioria deles, relacionados com interferências espectrais e não espectrais. Dessa forma, buscou-se contribuir com a ampliação das potencialidades de cada uma das técnicas, principalmente quando o objetivo é a análise de amostras complexas, como os fertilizantes.

O acoplamento da HG ao MIP OES permitiu a determinação multielementar de elementos que geram hidretos em amostras complexas a nível de traços, melhorando a sensibilidade da técnica já que a determinação dos analitos ocorreu num ambiente livre da matriz, o que assegurou a qualidade e a exatidão das medidas realizadas em um plasma de N₂, que é menos energético. O emprego da HG-MIP OES abre caminhos para novas perspectivas de estudos, como por exemplo, a determinação em nível de traços de alguns metais de transição que formam espécies voláteis e que já vem sendo reportada na literatura.

O procedimento de digestão de amostras de fertilizantes em meio ácido e alcalino disponibilizou o Si em solução, sem a necessidade de usar HF. A injeção de ar no plasma de N₂ tornou-o mais robusto, o que permitiu a introdução de soluções com concentrações elevadas de Na (um EIE) provenientes do digerido e também da amostra, sem supressão de sinal analítico ou outro prejuízo que compromettesse a determinação do Si por MIP OES. Nesse estudo, constatou-se que o ar injetado no plasma proveniente do EGCM pode ter uma função adicional àquela proposta originalmente pelo fabricante, contribuindo com a minimização dos efeitos de matriz que podem afetar a exatidão dos resultados.

Um novo método de calibração, MEC, foi avaliado para a determinação de elementos contaminantes em fertilizantes. Essa estratégia simples com capacidade de compatibilização de matriz semelhante ao método de SA, permitiu que elementos com energia de ionização mais altas, como o As, Cd e Pb, por exemplo, fossem determinados nas amostras de fertilizantes (além de Ba e Cr) sem nenhum efeito de matriz. A combinação MEC e MIP OES apresenta um enorme potencial

Conclusões finais

porque agrega simplicidade e rapidez ao baixo custo operacional do plasma de N₂, contribuindo para eliminação de interferências durante a análise de fertilizantes.

Na análise de fertilizantes por ICP-MS, o emprego dos modos MS/MS *mass-shift* e *on mass* contribuíram para eliminar interferências espectrais durante a determinação de analitos que também se comportavam como espécies interferentes ou espécies precursoras de íons poliatómicos interferentes, situação que pode ser comum durante a análise de amostras complexas. Além disso, esse estudo contribuiu para ampliar as aplicações do modo MS/MS com oxigênio na cela octapolar de reação na minimização de interferências espectrais causadas durante a determinação de elementos do grupo da platina, Cd e Sn por ICP-MS.

O emprego da HR-CS GFAAS com análise direta de sólidos permitiu a adição de uma etapa de microfusão *in situ* ao programa de temperatura convencional, que também foi otimizado para possibilitar a determinação simultânea de Co, Cr, Fe e Ni em fertilizantes, monitorando um único comprimento de onda e cerca de 0,5 nm ao entorno da região espectral. Essa estratégia mostrou-se eficiente na decomposição da matriz, o que eliminou as interferências espectrais causadas por moléculas diatômicas formadas, principalmente, pela presença da sílica na composição dos fertilizantes. Esse método é simples, eficiente, consome uma quantidade pequena de reagentes e permite a determinação elementar simultânea, mas apenas de elementos que estejam numa mesma janela espectral (0,5 nm), o que prioriza a determinação simultânea de um grupo restrito de elementos.

Referências bibliográficas

Referências

1. BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Política Agrícola. Projeções do Agronegócio Brasil 2016/17 a 2026/27: Projeções de Longo Prazo. Brasília: SPA, 2017. p. 125.
2. GUILHERME, L. R. G. Causas da baixa fertilidade. DBO Agrotecnologia, 2 : 6, 2005.
3. ANDA, Agência Nacioal para Difusão de Adubos. "Principais indicadores do setor de fertilizantes". Disponível em <http://www.anda.org.br/index.php?mpg=03.00.00>. Acesso em 31 de janeiro 2018.
4. FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. "World fertilizer trends and outlook to 2018". Roma: 2015. p. 53.
5. BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de defesa agropecuária. Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes e corretivos. Brasília: SDA, 2017. p. 230.
6. DIAS, V. P.; FERNANDES, E. "Fertilizantes: uma visão global sintética". BNDS setorial, 2006. p. 138.
7. BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de defesa agropecuária. Instrução Normativa Nº 27, de 5 de julho de 2006. Brasília: SDA, 2006. p. 4.
8. BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Secretaria de defesa agropecuária. Instrução Normativa Nº 24, de 20 de junho de 2007. Brasília: SDA, 2007. p. 2.
9. KRUG, F. J.; Rocha, F. R. P. "Métodos de preparo de amostras para análise elementar". São Paulo: EditSBQ - Sociedade Brasileira de Química, 2016. p. 572.
10. KANE, P. F.; HALL Jr., W. L. Determination of arsenic, cadmium, cobalt, chromium, lead, molybdenum, nickel, and selenium in fertilizers by microwave digestion and inductively coupled plasma optical emission spectrometry detection: Collaborative Study. *J. AOAC Int.*, 89, 1447–1466, 2006.
11. AMARAL, C. D. B.; MACHADO, R. C.; BARROS, J. A. V. A.; VIRGILIO, A.; SCHIAVO, D.; NOGUEIRA, A. A. R. A.; NÓBREGA, J. A. Determination of rare earth elements in geological and agricultural samples by ICP-OES. *Spectroscopy*, 32 (10), 32-26, 2017.
12. MACHADO, R. C.; AMARAL, C. D. B.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements. *Microchemical Journal*, 130, 271–275, 2017.

Referências

13. TEIXEIRA, L. S., VIEIRA, H. P., WINDMÖLLER, C. C. & NASCENTES, C. C. Fast determination of trace elements in organic fertilizers using a cup-horn reactor for ultrasound-assisted extraction and fast sequential flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 119, 232–239, 2014.
14. MACEDO, S. M.; DE JESUS, R. M.; GARCIA, K. S.; HATJE, V.; DE S. QUEIROZ, A. F.; FERREIRA, S. L. C. Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design. *Talanta*, 80 (2), 974–979, 2009.
15. MACHADO, R. C.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NOGUEIRA, A. R. A. Strategy of sample preparation for arsenic determination in mineral fertilizers. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27 (7), 1273–1278, 2016.
16. SOUZA, S. O; DA COSTA, S. S. L.; SANTOS, D. M.; DOS SANTOS PINTO, J.; GARCIA, C. A. B.; ALVES, J. do P. H.; ARAUJO, R. G. O. Simultaneous determination of macronutrients, micronutrients and trace elements in mineral fertilizers by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 96, 1–7, 2014.
17. BAIKA, L. M.; SANTOS, E. J. Dos; HERRMANN, A. B.; GRASSI, M. T. Analytical Methods Analytical Methods Simultaneous Determination of As, Hg, Sb, and Se in Mineral Fertilizers using ultrasonic extraction and CVG-ICP OES. *Analytical Methods*, 8, 1–224, 2016.
18. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; FRANÇOIS, L. L.; DE JESUS, A.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; DESSUY, M. B.; DE ANDRADE, J. B. Investigation of spectral interferences in the determination of lead in fertilizers and limestone samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 101, 213–219, 2014.
19. LIMA, A. F.; LIMA, F. F.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determinations. *Applied Acoustics*, 103, 124–128, 2016.
20. LIMA, A. F.; DA COSTA, M. C.; FERREIRA, D. C.; RICHTER, E. M.; MUÑOZ, R. A. A. Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique. *Microchemical Journal*, 118, 40–44, 2015.
21. MACHADO, R. C.; VIRGILIO, A.; AMARAL, C. D. B.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Evaluation of inductively coupled plasma tandem mass spectrometry for determination of as in agricultural inputs with high REE contents. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 27 (11), 2076–2081, 2016.
22. ANDRADE, D. F.; PEREIRA-FILHO, E. R. Direct Determination of Contaminants and Major and Minor Nutrients in Solid Fertilizers Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64 (41), p. 7890–7898, 2016.

Referências

23. NUNES, L. C.; DE CARVALHO, G. G. A.; SANTOS, D.; KRUG, F. J. Determination of Cd, Cr and Pb in phosphate fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 97, 42–48, 2014.

24. RESENDE, L. V. & NASCENTES, C. C. A simple method for the multi-elemental analysis of organic fertilizer by slurry sampling and total reflection X-ray fluorescence. *Talanta*, 147, 485–492, 2016.

25. JANKOWSKI, K. J.; RESZKE, E. *Microwave induced plasma analytical spectrometry*. Cambridge: RSC Publishing, 2011.

26. GONÇALVES, D. A.; MCSWEENEY, T.; DONATI, G. Characteristics of a resonant iris microwave-induced nitrogen plasma. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 1097–1104, 2016.

27. DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, (5), 755, 2013.

28. ZHANG, Z.; WAGATSUMA, K. Matrix effects of easily ionizable elements and nitric acid in high-power microwave-induced nitrogen plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (8), 1247–1257, 2002.

29. LI, W.; SIMMONS, P.; SHRADER, D.; HERRMAN, T. J.; DAI, S. Y. Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer. *Talanta*, 112, 43–48, 2013.

30. AMAIS, R. S.; DONATI, G. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 106, 318–322, 2013.

31. KARLSSON, S.; SJÖBERG, V.; OGAR, A. Comparison of MP AES and ICP-MS for analysis of principal and selected trace elements in nitric acid digests of sunflower (*Helianthus annuus*). *Talanta*, 135, 124–132, 2015.

32. NIEDZIELSKI, P.; KOZAK, L.; WACHELKA, M.; JAKUBOWSKI, K.; WYBIERALSKA, J. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP–OES) in 23 elements determination in geological samples. *Talanta*, 132, 591–599, 2015.

33. NELSON, J.; GILLELAND, G.; POIRIER, L.; LEONG, D.; HAJDU, P.; LOPEZ-LINARES, F. Elemental Analysis of Crude Oils Using Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy. *Energy & Fuels*, 29 (9), 5587–5594, 2015.

34. OZBEK, N.; AKMAN, S. Determination of boron in Turkish wines by microwave plasma atomic emission spectrometry. *LWT - Food Science and Technology*, 61 (2), 532–535, 2015.

Referências

35. LOWERY, K. L.; MCSWEENEY, T.; ADHIKARI, S. P.; LACHGAR, A.; DONATI, G. L. Signal correction using molecular species to improve biodiesel analysis by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Microchemical Journal*, 129, 58–62, 2016.

36. OZBEK, N.; AKMAN, S. Microwave plasma atomic emission spectrometric determination of Ca, K and Mg in various cheese varieties. *Food Chemistry*, 192, 295–298, 2016.

37. OZBEK, N.; AKMAN, S. Method development for the determination of calcium, copper, magnesium, manganese, iron, potassium, phosphorus and zinc in different types of breads by microwave induced plasma-atomic emission spectrometry. *Food Chemistry*, 200, 245–248, 2016.

38. TANABE, C. K.; HOPFER, H.; GILLELAND, G.; LIBA, A.; EBELER, S. usa. E.; NELSON, J. Total arsenic analysis in Californian wines with hydride generation–microwave plasma–atomic emission spectroscopy (HG-MP-AES). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (6), 1223–1227, 2016.

39. VIRGILIO, A.; GONÇALVES, D. A.; MCSWEENEY, T.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; DONATI, G. L. Multi-energy calibration applied to atomic spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 982, 31–36, 2017.

40. ALTHOFF, A. G., WILLIAMS, C. B., MCSWEENEY, T., GONÇALVES, D. A.; DONATI, G. L. Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES) and Standard Dilution Analysis to Determine Trace Elements in Pharmaceutical Samples. *Applied Spectroscopy*, 71 (12), 2692–2698, 2017.

41. GALLEGOS RÍOS, S.E., PEÑUELA, G.A.; RAMÍREZ BOTERO, C.M. Method Validation for the Determination of Mercury, Cadmium, Lead, Arsenic, Copper, Iron, and Zinc in Fish Through Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry (MIP OES). *Food Analytical Methods*, 10 (10), 3407–3414, 2017.

42. GUERRERO ESPERANZA, M.; YANEZ BARRIENTOS, E.; WROBEL, K.; ACEVEDO AGUILAR, F. J.; CORRALES ESCOBOS, A. R.; WROBEL, K. Determination of total arsenic and speciation analysis in Mexican maize tortillas by hydride generation – microwave plasma atomic emission spectrometry and high performance liquid chromatography – inductively coupled plasma – mass spectrometry. *Analytical Methods*, 9, (13), 2059–2068, 2017.

43. WILLIAMS, C. B.; WITTMANN, T. G.; MCSWEENEY, T.; ELLIOTT, P.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. Dry ashing and microwave-induced plasma optical emission spectrometry as a fast and cost-effective strategy for trace element analysis. *Microchemical Journal*, 132, 15–19, 2017.

44. THOMAS, R. “Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners”. 3ed. New York: CRC Press, 2013. p. 409.

45. LUM, T.-S. & SZE-YIN LEUNG, K. Strategies to overcome spectral interference in ICP-MS detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 1078–1088, 2016.

Referências

46. BALCAEN, L., BOLEA-FERNANDEZ, E., RESANO, M. & VANHAECKE, F. Inductively coupled plasma e Tandem mass spectrometry (ICP-MS/ MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements e A tutorial review. *Analytica Chimica Acta*, 894, 7–19, 2015.

47. AMAIS, R. S., VIRGILIO, A., SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS) for overcoming molybdenum oxide interferences on Cd determination in milk. *Microchemical Journal*, 120, 64–68, 2015.

48. SUGIYAMA, N. & SHIKAMORI, Y. Removal of spectral interferences on noble metal elements using MS / MS reaction cell mode of a triple quadrupole ICP-MS. *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, 0, 1–7, 2015.

49. SUORANTA, T.; BOKHARI, S. N. H.; MEISEL, T.; NIEMELA, M.; PERAMAKI, P. Elimination of Interferences in the Determination of Palladium, Platinum and Rhodium Mass Fractions in Moss Samples using ICP-MS/MS. *Geostandards Geoanalytical Research.*, 40, 559 – 569, 2016.

50. BOLEA-FERNANDEZ, E.; BALCAEN, L.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Overcoming spectral overlap via inductively coupled plasma tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS). A tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32, 1660 – 1679, 2017.

51. WELZ, B.; VALE, M. G. R.; PEREIRA, E. R.; CASTILHO, I. N. B.; DESSUY, M. B. Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry: Past, Present and Future Aspects – A Critical Review. *Journal Brazilian Chemical Society*, 25, 799–821, 2014.

52. RESANO, M.; ARAMENDÍA, M.; BELARRA, M. A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: a tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 29 (12), 2229–2250, 2014.

53. BARROS, A. I.; VICTOR DE BABOS, D.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. Effect of different precursors on generation of reference spectra for structural molecular background correction by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Determination of antimony in cosmetics. *Talanta*, 161, 547–553, 2016.

54. SOUZA, S. O.; FRANÇOIS, L. L.; BORGES, A. R.; VALE, M. G. R.; ARAUJO, R. G. O. Determination of copper and mercury in phosphate fertilizers employing direct solid sampling analysis and high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 114, 58–64, 2015.

55. BORGES, A. R., FRANÇOIS, L. L., BECKER, E. M., VALE, M. G. R. & WELZ, B. Method development for the determination of chromium and thallium in fertilizer samples using graphite furnace atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Microchemical Journal*, 119, 169–175, 2015.

56. BORGES, A. R.; BECKER, E. M.; LEQUEUX, C.; VALE, M. G. R.; FERREIRA, S. L. C.; WELZ, B. Method development for the determination of cadmium in fertilizer

Referências

samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry and slurry sampling. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 66 (7), 529–535, 2011.

57. VIGNOLA, F.; BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of Cd and Fe in sewage sludge by high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry with slurry sampling. *Microchemical Journal*, 95, 333–336, 2010.

58. DOS SANTOS, L. M. G.; WELZ, B.; ARAUJO, R. G. O.; JACOB, S. do C.; VALE, M. G. R.; MARTENS, A.; GONZAGA MARTENS, I. B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous Determination of Cd and Fe in Beans and Soil of Different Regions of Brazil Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry and Direct Solid Sampling. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 57 (21), 10089–10094, 2009.

59. DOS SANTOS, L. M. G.; ARAUJO, R. G. O.; WELZ, B.; JACOB, S. do C.; VALE, M. G. R.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 78 (2), 577–583, 2009.

60. GÓMEZ-NIETO, B.; GISMERA, J.; SEVILLA, T.; PROCOPIO, J. R. Simultaneous and direct determination of iron and nickel in biological solid samples by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 116, 860–865, 2013.

61. SOARES, B. M.; SANTOS, R. F.; BOLZAN, R. C.; MULLER, E. I.; PRIMEL, E. G.; DUARTE, F. A. Simultaneous determination of iron and nickel in fluoropolymers by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 160, 454–460, 2016.

62. DITTERT, I. M.; SILVA, J. S. A.; ARAUJO, R. G. O.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Direct and simultaneous determination of Cr and Fe in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64 (6), 537–543, 2009.

63. DITTERT, I. M.; SILVA, J. S. A.; ARAUJO, R. G. O.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 25, 590, 2010.

64. QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; CURTIUS, A. J. Evaluation of brazilian and venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of Ni and V as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Energy and Fuels*, 24 (11), 5907–5911, 2010.

65. RESANO, M.; FLÓREZ, M. DEL R.; QUERALT, I.; MARGUÍ, E. Determination of palladium, platinum and rhodium in used automobile catalysts and active pharmaceutical ingredients using high-resolution continuum source graphite furnace

Referências

atomic absorption spectrometry and direct solid sample analysis. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 105, 38–46, 2015.

66. RELLO, L., LAPEÑA, A. C., ARAMENDÍA, M., BELARRA, M. A.; RESANO, M. A dried urine spot test to simultaneously monitor Mo and Ti levels using solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 81, 11–19, 2013.

67. BOSCHETTI, W.; BORGES, A. R.; DUARTE, A. T.; DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; DE ANDRADE, J. B.; WELZ, B. Simultaneous determination of Mo and Ni in wine and soil amendments by HR-CS GF AAS. *Analytical Methods*, 6 (12), 4247–4256, 2014.

68. DE BABOS, D. V.; BECHLIN, M. A.; BARROS, A. I.; FERREIRA, E. C.; NETO, J. A. G.; DE OLIVEIRA, S. R. Cobalt internal standard for Ni to assist the simultaneous determination of Mo and Ni in plant materials by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sample analysis. *Talanta*, 152, 457–462, 2016.

69. RESANO, M.; BOLEA-FERNÁNDEZ, E.; MOZAS, E.; FLÓREZ, M. R.; GRINBERG, P.; STURGEON, R. E. Simultaneous determination of Co, Fe, Ni and Pb in carbon nanotubes by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28 (5), 657, 2013.

70. LEAO, D. J., JUNIOR, M. M. S., BRANDAO, G. C. & FERREIRA, S. L. C. Simultaneous determination of cadmium, iron and tin in canned foods using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 153, 45–50, 2016.

71. OZBEK, N.; OZCAN, M. Simultaneous determination of Co, Al and Fe by HR CS-GFAAS. *Talanta*, 148, 17–21 2016.

72. ZAMBRZYCKA-SZELEWA, E.; LULEWICZ, M.; GODLEWSKA-ŻYŁKIEWICZ, B. Simultaneous determination of rhodium and ruthenium by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 133, 81–87, 2017.

73. DEDINA, J.; TSALEV, D. L. "Hidride Generation Atomic Absorption Spectrometry". New York: John Wiley & Sons, 1995. p. 526.

74. YAN, X.-P.; NI, Z.-M. Vapour generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 291, (1-2), 89–105, 1994.

75. TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. De. A geração química de vapor em espectrometria atômica. *Química Nova*, 25 (6), 1132–1144, 2002.

76. WELNA, M., SZYMCZYCHA-MADEJA, A. & POHL, P. Critical evaluation of strategies for single and simultaneous determinations of As, Bi, Sb and Se by hydride

Referências

generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Talanta*, 167, 217–226, 2017.

77. VANDECASSELE, C.; BLOCK, C. B. "Modern methods for trace element determination". New York: John Wiley & Sons, 1993. p. 330.

78. JANKOWSKI, K.; RESZKE, E. Recent developments in instrumentation of microwave plasma sources for optical emission and mass spectrometry: Tutorial review. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28, (8), 1196, 2013.

79. MATUSIEWICZ, H.; GOLIK, B. Determination of major and trace elements in biological materials by microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP-OES) following tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solubilization. *Microchemical Journal*, 76 (1), 23–29, 2004.

80. MATUSIEWICZ, H.; ŚLACHCIŃSKI, M. Method development for simultaneous multi-element determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg by microwave induced plasma-optical emission spectrometry using integrated continuous-microflow ultrasonic nebulizer-hydride generator sample introduction system. *Microchemical Journal*, 95 (2), 213–221, 2010.

81. McLaughlin, R. L. J. & Brindle, I. D. A new sample introduction system for atomic spectrometry combining vapour generation and nebulization capacities. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, 1540–1548, 2012.

82. MATUSIEWICZ, H.; ŚLACHCIŃSKI, M. Simultaneous determination of hydride forming (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn) and Hg and non-hydride forming (Ca, Fe, Mg, Mn, Zn) elements in sonicate slurries of analytical samples by microwave induced plasma optical emission spectrometry with dual-mode sample introduction system. *Microchemical Journal*, 86, 102–111, 2007.

83. POHL, P. Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 23 (2), 87–101, 2004.

84. D'ULIVO, A.; MARCUCCI, K.; BRAMANTI, E.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 1 — self interference effect in hydrogen telluride generation and the effect of KI. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 55 (8), 1325–1336, 2000.

85. EPSTEIN, E. "Silicon in plants: Facts vs. Concepts". IN: *Silicon in Agriculture*. DATNOFF, L. E.; SNYDER, G. H. KORNDÖRFER, G. H. *Stud. Plant Sci.*, 8, 1–15 2001.

86. TUBANA, B. S.; BABU, T.; DATNOFF, L. E. A review of silicon in soils and plants and its role in us agriculture: History and future perspectives. *Soil Science*, 181 (9-10), 393–411, 2016.

87. BRASIL. Ministério da Agricultura Pecuária e Abastecimento. Decreto Nº 4954, de 14 de janeiro de 2004. Brasília: 2010. p. 40.

Referências

88. HAYSON, M. B. & OSTATEK-BOCZYNSKI, Z. A. Rapid, wet oxidation procedure for the estimation of silicon in plant tissue. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 37, 2299–2306, 2006.

89. KRASKA, J. E. & BREITENBECK, G. A. Simple, robust method for quantifying silicon in plant tissue. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 41, 2075–2085, 2010.

90. BARROS, J. A. V. A., DE SOUZA, P. F., SCHIAVO, D. & NÓBREGA, J. A. Microwave-assisted digestion using diluted acid and base solutions for plant analysis by ICP OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31, 337–343, 2016.

91. TABER, H. G., SHOGREN, D. & GANG, L. Extraction of silicon from plant tissue with dilute HCl and HF and measurement by modified inductive coupled argon plasma procedures. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 33, 1661–1670, 2002.

92. FENG, X., WU, S., WHARMBY, A. & WITTMEIER, A. Microwave digestion of plant and grain standard reference materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, 939–946, 1999.

93. BRENNER, I. B., ZANDER, A., COLE, M. & WISEMAN, A. Comparison of Axially and Radially Viewed Inductively Coupled Plasmas for Multi-element Analysis: Effect of Sodium and Calcium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 12, 897–906, 1997.

94. TODOLÍ, J. L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V.; MORA, J. Elemental matrix effects in ICP-AES. *J. Anal. At. Spectrom.*, 17 (2), 142–169, 2002.

95. SCHEFFLER, G. L.; POZEBON, D. Advantages and effects of nitrogen doping into the central channel of plasma in axially viewed-inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 789, 33–40, 2013.

96. GONCALVES, D. A.; MCSWEENEY, T.; SANTOS, M. C.; JONES, B. T.; DONATI, G. L. Standard dilution analysis of beverages by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 909, 24–29, 2016.

97. RAVINDRA, K.; BENCS, L.; VAN GRIEKEN, R. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment*, 318 (1-3), 1–43, 2004.

98. RAO, C. R. ; REDDI, G. . Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 19 (9), 565–586, 2000.

99. SULTAN, K.; SHAZILI, N. A.; PEIFFER, S. Distribution of Pb, As, Cd, Sn and Hg in soil, sediment and surface water of the tropical river watershed, Terengganu (Malaysia). *Journal of Hydro-environment Research*, 5 (3), 169–176, 2011.

Referências

100. AL-HUSAINI, I.; ABDUL-WAHAB, S.; AHAMAD, R.; CHAN, K. Levels of Cd, Cu, Pb and V in marine sediments in the vicinity of the Single Buoy Moorings (SBM3) at Mina Al Fahal in the Sultanate of Oman. *Marine Pollution Bulletin*, 83, 337–342, 2014.

101. HOUK, R. S.; FASSEL, V. A.; FLESCH, G. D.; SVEC, J. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Anal. Chem.*, 52, 2283–2289, 1980.

102. DJINGOVA, R.; HEIDENREICH, H.; KOVACHEVA, P.; MARKERT, B. On the determination of platinum group elements in environmental materials by inductively coupled plasma mass spectrometry and microwave digestion. *Analytica Chimica Acta*, 489 (2), 245–251, 2003

103. HEUMANN, M. M. K. G. Isotope dilution inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry in connection with a chromatographic separation for ultra trace determinations of platinum group elements (Pt, Pd, Ru, Ir) in environmental samples. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 368 (1), 109–115, 2000.

104. VANHAECKE, F.; RESANO, M.; MOENS, L. Determination of Platinum and Rhodium in Environmental Matrixes by Solid Coupled Plasma Mass Spectrometry used in combination with inductively coupled plasma. *Analytical Chemistry*, 74, 6040–6048, 2002.

105. HSU, W.-H.; JIANG, S.-J.; SAHAYAM, A. C. Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. *Analytica Chimica Acta*, 794, 15–19, 2013.

106. RAUCH, S.; MOTEICA-HEINO, M.; MORRISON, G. M.; DONARD, O. F. X. Critical assessment of platinum group element determination in road and urban river sediments using ultrasonic nebulisation and high resolution ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (4), 329–334, 2000.

107. SUGIYAMA, N.; NAKANO, K. Reaction data for 70 elements using O₂, NH₃ and H₂ gases with the Agilent 8800 Triple Quadrupole ICP-MS. Technical note. 1–14, 2014.

108. MACHADO, R. C.; AMARAL, C. D. B.; NÓBREGA, J. A.; ARAUJO NOGUEIRA, A. R. Multielemental Determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in Agricultural Samples Using Hydride Generation Coupled to Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 65 (23), 4839–4842, 2017.

109. ROCHA, D. L.; BATISTA, A. D.; ROCHA, F. R. P.; DONATI, G. L.; NÓBREGA, J. A. Greening sample preparation in inorganic analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 45, 79–92, 2013.

110. BELARRA, M. A., RESANO, M., VANHAECKE, F.; MOENS, L. Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: What for and how? *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 21, 828–839, 2002.

Referências

111. BECKER, J. S., MATUSCH, A.; WU, B. Bioimaging mass spectrometry of trace elements - recent advance and applications of LA-ICP-MS: A review. *Analytica Chimica Acta*, 835, 1–18, 2014.
112. KURFÜRST, U. Solid Sample Analysis: “Direct and Slurry Sampling using GF-AAS and ETV-ICP”. Berlin: Springer-Verlag, 1998. p. 423.
113. RESANO, M., FLÓREZ, M. R.; GARCÍA-RUIZ, E. High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple lines. A critical review of current possibilities. *Spectrochimica Acta Part B At. Spectroscopy*, 88, 85–97, 2013.
114. RESANO, M., ARAMENDIÁ, M., GARCIA-RUIZ, E.; BELARRA, M. A. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Au in samples of various natures. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 20, 479-481, 2005.