

8

Resultados e Discussão**8.1****Programa de temperatura**

O programa de temperatura utilizado (TABELA 2) partiu do programa padrão indicado pelo fabricante do equipamento, com algumas pequenas modificações. Na primeira etapa, o tempo de rampa e *hold* foram de 10 e 20 segundos, respectivamente, para a secagem do modificador. Para a segunda etapa, relativa a adição da amostra, foram necessários 20 segundos para cada um desses tempos. Essa decisão foi tomada, uma vez que a amostra (20 μL) não secava dentro do tubo de grafite com menores tempos e também a fim de evitar que a amostra se dispersasse pelas paredes do tubo durante as etapas iniciais. A pipetagem da amostra e do modificador foi realizada na mesma etapa, pois verificou-se que não ocorria precipitação dos componentes do leite pelo contato com o ácido nítrico no capilar de amostragem.

Tabela 2: Programa de temperatura para a determinação de estanho em leite

Etapa	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Rampa	<i>Hold</i>	Vazão de Argônio (mL min^{-1})
1 ^a	110	10	20	250
2	130	20	20	250
3	1300	10	10	250
4 ^b	2200	0	5	0
5	2600	1	3	250

a) Introdução do modificador químico e amostra

b) Leitura

8.2

Curvas de Pirólise e Atomização

As curvas de pirólise e atomização têm por objetivo estabelecer as temperaturas ótimas onde ocorre a decomposição da matriz sem perda do analito (pirólise) e a melhor relação entre grandeza do sinal analítico, tempo de vida do forno e menor tempo de atomização possível (atomização).

Para a obtenção destas curvas injetaram-se 2 ng de estanho inorgânico (iSn), no forno de grafite, seja pela injeção de 20 μL de uma solução 0,2% v/v de HNO_3 contendo 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ de iSn (solução aquosa) ou pela injeção de leite humano diluído 1+1 com Triton X-100, enriquecido de modo que a mesma massa de 2 ng de iSn fosse depositada no forno. Nas curvas onde a adição de modificador químico foi realizada, massas de 15 μg de paládio e 10 μg de nitrato de magnésio foram empregadas (10 μL de uma solução contendo 1,5 $\mu\text{g } \mu\text{L}^{-1}$ de paládio e 1,0 $\mu\text{g } \mu\text{L}^{-1}$ de nitrato de magnésio). A mistura paládio-magnésio foi escolhida por que, de acordo com a literatura⁹⁴, apresenta-se como o mais apropriado, pela sua disponibilidade, universalidade e eficiência.

Os resultados preliminares mostraram que, sem a utilização do modificador químico, a temperatura de pirólise máxima alcançada para a solução aquosa é de 400°C, indicando ser necessário o uso de modificador.

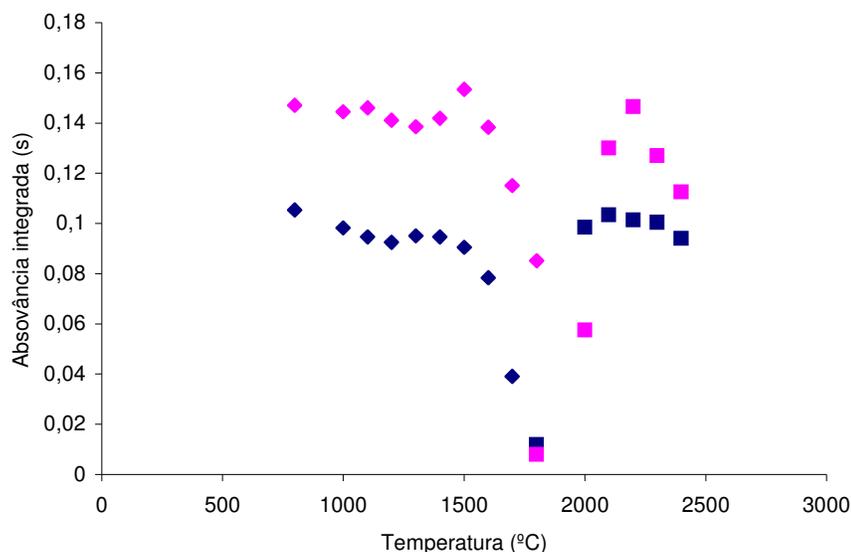


Figura 1: Curvas de temperatura de pirólise (◆) e atomização (■), em meio aquoso (◆■) e no leite humano diluído 1+1 com HNO₃ 0,2% v/v (◆■), para 2 ng de iSn em 20μL de HNO₃ 0,2% v/v, na presença de modificador (15 μg de Pd + 10 μg Mg(NO₃)₂ em 10 μL de solução). Tp=1300°C e Ta=2200°C

Em relação ao uso do modificador, de acordo com as curvas obtidas e mostradas na figura 1, a temperatura de pirólise pode alcançar 1400°C em meio aquoso e 1500°C para o leite humano diluído 1+1. A temperatura ótima de atomização para a solução aquosa é de 2100°C e, para o leite humano, de 2200°C. Em ambas as temperaturas, o pulso de atomização é agudo e resolvido no tempo de integração de 5 segundos, além de alcançar a sensibilidade máxima. A figura 2 exemplifica dois pulsos de absorção do iSn, a saber, na presença e na ausência da matriz de leite humano, utilizando-se o modificador químico e as temperaturas de pirólise e atomização escolhidas. Observa-se aqui, como ao longo de todo o trabalho, que os valores da atenuação de fundo estiverem sempre dentro do limite operacional do sistema de correção de fundo.

Evidentemente, é desejável adotar uma temperatura única de pirólise e atomização para ambas as matrizes. Assim, foi escolhida a temperatura de pirólise de 1300°C, onde não acontece perda de sinal para ambas, e uma temperatura de atomização de 2200°C, uma vez que o sinal do padrão aquoso não é afetado pelo acréscimo de temperatura e a matriz leite consegue sua maior sensibilidade.

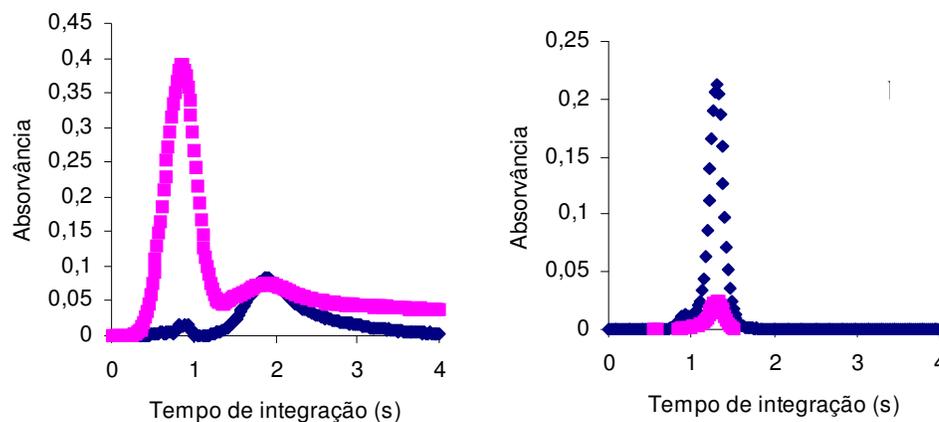


Figura 2: Pulsos de absorção de iSn sem modificador (a) e com modificador (b). Sinal AA (◆), sinal BG (■) em leite humano diluído 1+1 com HNO₃ 0,2% v/v, para 2 ng de iSn em 20 μL de HNO₃ 0,2% v/v.

8.3

Massa de Modificador

A massa de modificador químico mais adequada foi avaliada através das sensibilidades alcançadas pelas curvas analíticas, geradas pelas diferentes massas de modificador investigadas. Neste estudo, foram investigadas três massas (em μg) para Pd + Mg: 15 + 10; 10 + 5 e 5 + 3. Os volumes injetados no tubo de grafite foram sempre os mesmos, 20 μL da amostra e uma alíquota de 10 μL de modificador contendo a massa estudada. Neste estudo, foram utilizadas apenas três soluções de calibração de concentrações iguais a 25, 50 e 100 μg L⁻¹, uma vez que se desejava tão somente um estudo comparativo de sensibilidades. Este estudo foi realizado em meio aquoso e na presença da matriz, neste caso diluída 1+1 com HNO₃ 0,2% (v/v). A figura 3 mostra os resultados encontrados.

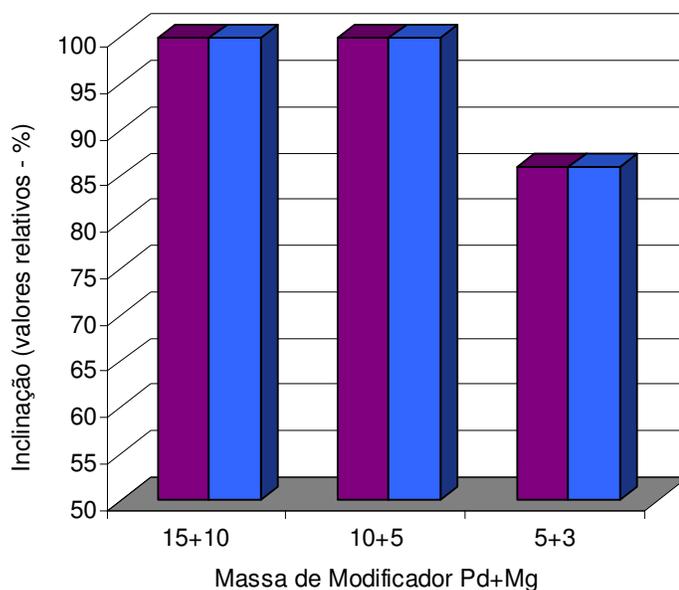


Figura 3: Inclinações (valores relativos) obtidas em curvas de adição de analito (iSn) utilizando-se diferentes massas de modificador. Curva Aquosa (■), curva no leite (■) $T_p=1300^{\circ}\text{C}$; $T_a=2200^{\circ}\text{C}$. Amostras diluídas 1+1, diluente HNO_3 0,2% (v/v).

Os resultados obtidos não mostram diferenças significativas na sensibilidade, no uso das massas maiores, embora se observe uma tendência para a diminuição da sensibilidade na menor massa. Assim, a massa de modificador de 10 μg de Pd e 5 μg de Mg foi adotada.

8.4

Diluente e Fator de Diluição

A diluição da amostra de leite humano mostrou-se necessária, dada a dificuldade de pipetagem da amostra in natura, que não se mostrava reprodutiva, com o rápido sujamento do capilar. Foram estudadas, então, três soluções diluentes, HNO_3 0,2 % (v/v), Triton X-100 0,1% (v/v) e água. As temperaturas de pirólise e de atomização utilizadas foram 1300°C e 2200°C , respectivamente, com 10 μg de Pd e 5 μg de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 10 μL de solução modificadora e um volume de 20 μL de amostra injetados no forno. Uma amostra de leite enriquecida com 100 ng mL^{-1} com estanho foi diluída a quatro diferentes níveis: 1+4, 1+3, 1+2 e

1+1, com os diluentes propostos acima. A figura 4 apresenta o resultado obtido neste experimento, tendo sido cada uma das leituras médias multiplicada pelo fator de diluição.

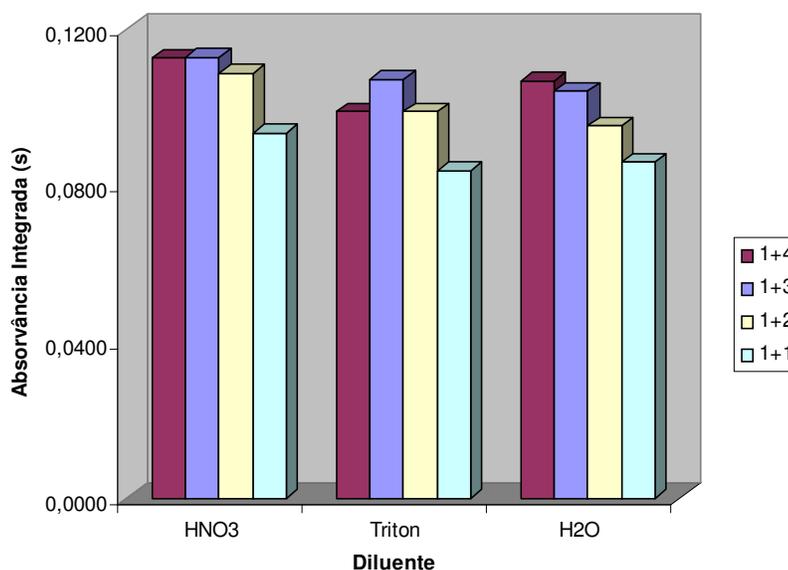


Figura 4: Variação do sinal em função do fator de diluição. Volume (amostra) = 20 μ L; modificador: 10 μ g Pd + 5 μ g Mg(NO₃)₂ em 10 μ L; T_p=1300°C; T_a=2200°C.

De acordo com estes resultados, não houve efeito de matriz significativo até a diluição 1+3, utilizando como diluente a solução diluída de ácido ou de Triton X-100. Há, porém, uma queda (20%) relativa de sinal para diluição 1+1. Entretanto, esta queda de sinal é percentualmente menor do que o empobrecimento do limite de detecção que seria causado pelo uso de um maior fator de diluição. Uma vez que são esperados resultados muito baixos de Sn em leite humano, optou-se, então, pelo uso da diluição 1+1.

Observou-se também que, durante a preparação das amostras, o ácido proporcionava uma melhor homogeneização em comparação com os outros diluentes, pois, com o seu uso para a diluição das amostras, não houve formação de precipitado ao final do dia de trabalho, fato observado naquelas diluídas com Triton e água. Assim utilizou-se, para os estudos subsequentes a diluição da amostra com o HNO₃ 0,2 % (v/v).

8.5

Estudos de calibração

A tabela 6 mostra as inclinações para curvas de adição de analito (iSn) em diferentes amostras de leite, normalizadas em relação a curvas analíticas aquosas, assim como seus respectivos coeficientes de correlação. Esta normalização foi necessária dado que as curvas foram tomadas em diferentes dias, implicando, pois, em diferentes condições instrumentais. Estes resultados indicam que calibração externa com soluções de calibração aquosas não é recomendada, dada a notável diferença de sensibilidade na presença da matriz e no meio aquoso simples. Mesmo a calibração por ajuste de matriz torna-se arriscada, pois desvios no cálculo da concentração maiores que 20% podem ocorrer. Assim sendo, estes resultados definem o uso de adição de analito como método de calibração. A figura 5 mostra curvas relativas à tabela 3, mas não normalizadas.

Tabela 3: Inclinações relativas e coeficientes de correlação de curvas de adição de analito em diferentes amostras de leite, no intervalo de 2,5 à 200 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Amostras de Leite	Inclinação relativa	Coefficiente de correlação (r^2)
HNO ₃ 0,2 % (v/v)	1	>0,9989
Amostra 01	1,4	0,9995
Amostra 02	1,2	0,9998
Amostra 03	1,2	0,9994
Amostra 04	1,4	0,9998
Amostra 05	1,1	0,9995

Volume de injeção da amostra = 20 μL ; modificador: 10 μg Pd + 5 μg Mg(NO₃)₂ em 10 μL ; T_p=1300°C; T_a=2200°C. Diluição: 1+1; diluente, HNO₃ 0,2 % (v/v).

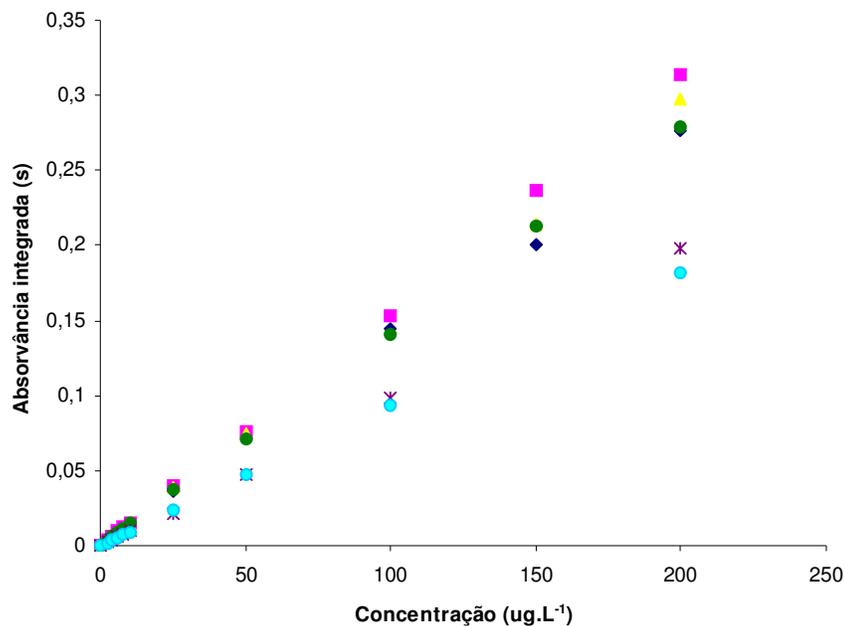


Figura 5: Curvas de adição de analito em amostras de leite de diferentes doadoras, na faixa de 2,5 a 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$; Curva aquosa (●), Doadora 1 (◆), Doadora 2 (■), Doadora 3 (▲), Doadora 4 (●), Doadora 5 (*). Volume de injeção = 20 μL ; modificador: 10 μg Pd + 5 μg $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ em 10 μL ; $T_p=1300^\circ\text{C}$; $T_a=2200^\circ\text{C}$. Amostras diluídas 1+1 com diluente, HNO_3 0,2 % (v/v).

Em princípio, os excelentes coeficientes de correlação encontrados indicam que o uso do método de adição de analito pode ser adotado, sem risco de problemas associados a falta de ajuste ao modelo linear. Entretanto, uma vez que o afastamento do centróide inerente ao cálculo da concentração neste método implica em uma maior incerteza no resultado final, minimizar este afastamento torna-se recomendável. Assim sendo foi investigado o comportamento das curvas de calibração em uma faixa de menores valores de concentração, mais próximos daqueles que se espera encontrar. As curvas estão mostradas na Fig 6, não normalizadas, enquanto que a tabela 4 mostra as inclinações relativas e os coeficientes de correlação nesta faixa de menor concentração.

Tabela 4: Inclinações relativas e coeficientes de correlação de curvas de adição de analito em diferentes amostras de leite, no intervalo de 2,5 à 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$

Amostras de Leite	Inclinação relativa	Coefficiente de correlação (r^2)
HNO ₃ 0,2 % (v/v)	1	
Amostra 01	1,1	0,9988
Amostra 02	1,3	0,9984
Amostra 03	1,2	0,9979
Amostra 04	1,5	0,9957
Amostra 05	1,1	0,9957

Volume de injeção da amostra = 20 μL ; modificador: 10 μg Pd + 5 μg Mg(NO₃)₂ em 10 μL ; T_p=1300°C; T_a=2200°C. Diluição: 1+1; diluente, HNO₃ 0,2 % (v/v).

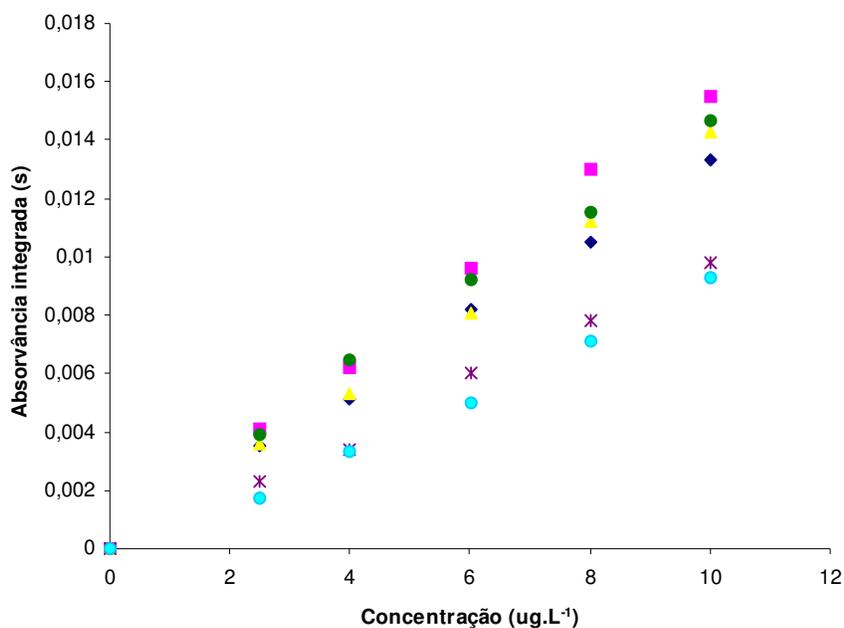


Figura 6: Curvas de adição de analito em amostras de leite de diferentes doadoras, na faixa de 2,5 a 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$; Curva aquosa (●), Doadora 1 (◆), Doadora 2 (◆), Doadora 3 (▲), Doadora 4 (●), Doadora 5 (*). Volume de injeção = 20 μL ; modificador: 10 μg Pd + 5 μg Mg(NO₃)₂ em 10 μL ; T_p=1300°C; T_a=2200°C. Amostras diluídas 1+1 HNO₃ 0,2% v/v

Os resultados relativos às inclinações são semelhantes, havendo também algum empobrecimento do coeficiente de correlação, como esperado. Entretanto, o ajuste ao modelo linear permanece alto ($r^2 > 0,99$), indicando ser possível realizar a adição de analito mesmo nesta faixa de concentração.

8.6

Influência da concentração de cálcio, cloreto e fósforo

O leite humano é uma matriz muito complexa, devido aos seus vários componentes. Ele contém diversas substâncias produzidas ou assimiladas pelas mães, como vitaminas, hormônios, lipídios, proteínas e principalmente minerais. Entre eles podemos destacar sódio, potássio, cloreto, cálcio e magnésio²². Uma vez que a etapa de pirólise deve destruir a parte orgânica da matriz, e buscando entender o efeito de matriz constatado, a influência de alguns componentes inorgânicos do leite sobre o sinal analítico foi avaliada. Cálcio e cloreto e Fósforo foram os elementos escolhidos, por serem os de maior concentração no leite humano, com valores médios de Ca de $540 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, de Cl^- de $340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e de Fósforo de $150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ⁹⁶. Concentrações crescentes de cálcio (0, 1, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100 e $350 \text{ mg} \cdot \text{Ca}^{+2} \cdot \text{L}^{-1}$) na forma de CaCO_3 , e de cloreto (0, 1, 10, 100, 350, 500, 1153 $\text{mg} \cdot \text{Cl}^- \cdot \text{L}^{-1}$), na forma de NaCl , e de fósforo (5, 50, 150, 250, 750 e $1500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) na forma de KH_2PO_4 , foram adicionados à uma massa de 2 ng de iSn, nas condições experimentais mostradas nas figuras 7, 8 e 9, que apresentam os resultados encontrados.

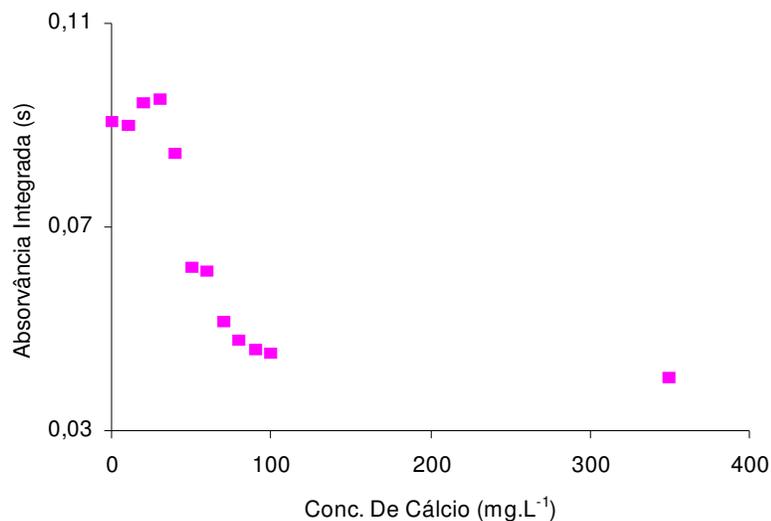


Figura 7: Influência da concentração de cálcio sobre o sinal analítico de 2 ng de iSn. Volume de injeção, 20uL; modificador: 10µg de Pd e 5µg de Mg; Tp=1300°C; Ta=2200°C.

Na figura 7, observa-se que, após um pequeno aumento do sinal analítico do cálcio, há uma redução de 7% em relação àquele obtido na ausência de cálcio, quando a adição alcança 40 mg.L⁻¹. Entretanto, essa queda é ainda mais significativa (redução de 32%) no intervalo de 50 mg.L⁻¹ até 100 mg.L⁻¹, para depois cair suavemente mais 10% até 350 mg.L⁻¹.

A presença de cloreto (figura 8) também contribui para a diminuição do sinal, sendo que a adição de 1 mg L⁻¹ já causa supressão de 4% no sinal analítico do estanho, enquanto que 100 mg L⁻¹ proporcionam uma queda de 10%. A 350 mg L⁻¹, a queda acentua-se apenas um pouco mais, para 15%.

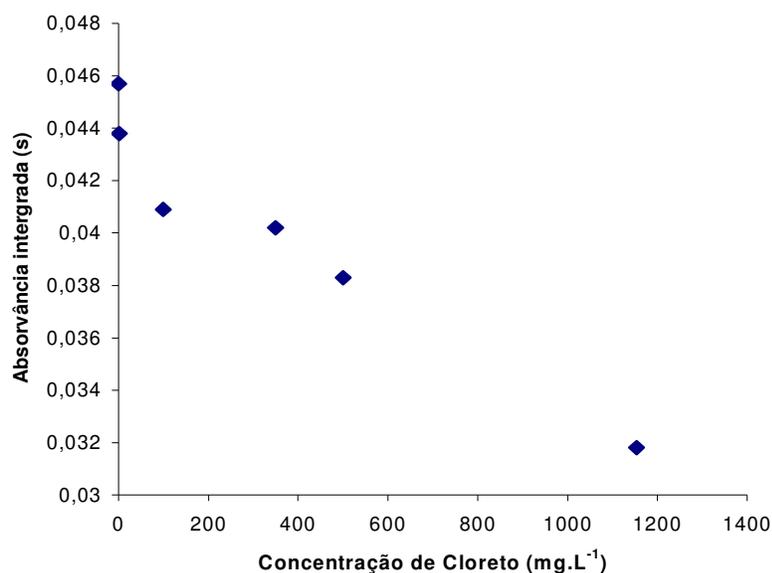


Figura 8: Influência da concentração de cloreto sobre o sinal analítico de 2 ng iSn. Volume de injeção, 20uL; modificador: 10 µg de Pd e 5 µg de Mg; Tp=1300°C; Ta=2200°C.

A influência dos dois elementos sobre o sinal analítico do estanho é, em ambos os casos, depressora. Entretanto, as faixas de concentração em que isso ocorre são diferentes: para o cálcio, a redução de sinal acontece a partir de 40 mg L⁻¹ e a partir de 1mg L⁻¹ para o cloreto. Levando-se em conta a concentração média dos dois elementos no leite e uma diluição de 2 vezes para esta matriz, é possível concluir que o sinal analítico do estanho seria reduzido pela concentração de cálcio (270 mg L⁻¹ após diluição 1+1), enquanto que a concentração de cloreto no leite (170 mg Cl L⁻¹) afetaria pouco o sinal do estanho. Entretanto, esta redução não se observa, tendo o efeito de matriz, na verdade, aumentado o sinal do iSn.

Já no estudo relativo a influência da concentração de fósforo, observa-se o aumento de 20% do sinal analítico de estanho provocada pela adição de 150 mg.L-1 de fósforo (figura 9).

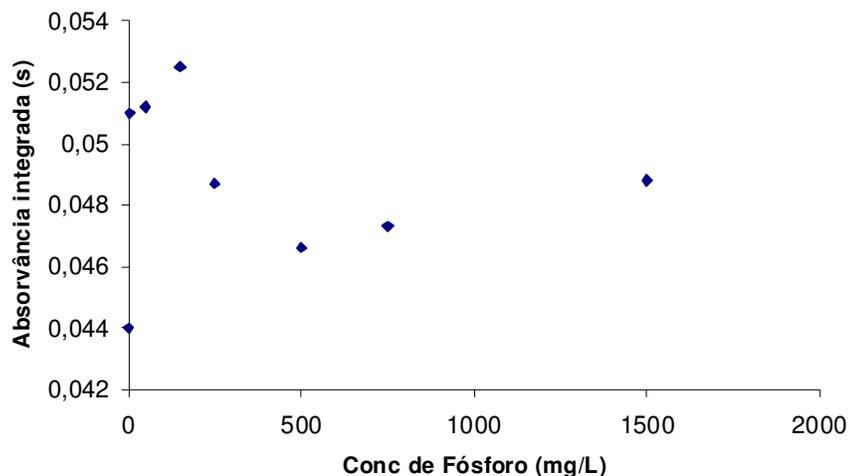


Figura 9: Influência da concentração de fósforo sobre o sinal analítico de 2 ng iSn. Volume de injeção, 20uL; modificador: 10 µg de Pd e 5 µg de Mg; $T_p=1300^{\circ}\text{C}$; $T_a=2200^{\circ}\text{C}$.

Assim, para verificar a influência simultânea dos três compostos presentes no leite, foi preparada uma curva aquosa com as suas concentrações médias esperadas para um leite humano maduro. Foi preparada também, uma curva aquosa, com adição de 150 mg.L^{-1} de fósforo. Observa-se que apenas na presença de fósforo, a inclinação da curva analítica tem um substancial aumento, quando comparada com a curva aquosa levantada na sua ausência. A adição dos três compostos também provoca o aumento da sensibilidade, porém em menor grau do que quando se adiciona apenas o fósforo. A figura 10 apresenta os resultados obtidos.

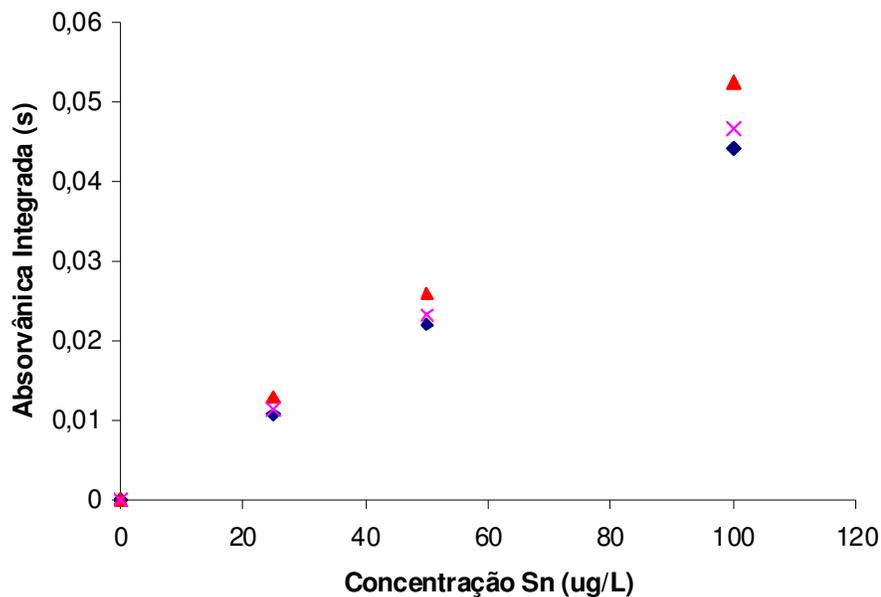


Figura 10: Influência da concentração sobre curvas aquosas: sem a adição de fósforo (♦), com adição de 150 mg.L⁻¹ de P (▲) e com adição de Ca/P/Cl (×) de fósforo sobre o sinal analítico de 2 ng iSn. Volume de injeção, 20uL; modificador: 10 µg de Pd e 5 µg de Mg; Tp=1300°C; Ta=2200°C.

8.7

Limite de detecção e quantificação

Segundo o INMETRO⁹⁵, o limite de detecção do método é “a concentração mínima de uma substância medida e declarada com 95% ou 99% de confiança de que a concentração do analito é maior do que zero”. Na prática, é a menor concentração que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada. Pode ser calculado de acordo com a expressão:

$$LOD=3.s_b.b^{-1}$$

Onde s_b é o desvio padrão estimado para 10 medidas do branco, ou amostra contendo a menor concentração possível do analito e b é inclinação da curva de calibração.

O limite de detecção do presente trabalho é resultado de 10 determinações da amostra de leite humano que apresentou o menor resultado dentre as estudadas,

diluída 1+1 com HNO₃ 0,2% v/v. O limite de detecção calculado foi de 0,6 µg L⁻¹ (n=10, k=3) na amostra sem diluição, mostrando que o método proposto pode ser utilizado para determinação de estanho em populações não expostas ao metal. Evidentemente, este valor trata-se de uma estimativa, dado que diferentes amostras podem apresentar diferentes inclinações de suas curvas de adição de analito.

O limite de quantificação é definido pelo INMETRO como “a menor concentração do analito que pode ser determinada com precisão e veracidade”. Na prática, corresponde a concentração mínima possível de ser quantificada pelo método. É calculado através da expressão:

$$LOQ=10.s_b.b^{-1}$$

Assim, o limite de quantificação obtido como resultado de 10 determinações de uma amostra com baixa concentração do analito, na amostra original foi de 2.1 µg Sn.L⁻¹. As mesmas considerações feitas para o LOD são aqui também válidas.

8.8

Estudos de exatidão

Na ausência de materiais certificados de referência ou de métodos comparativos validados, como é o presente caso, o estudo de recuperação é uma alternativa à verificação da exatidão de uma metodologia. Este estudo consiste na adição de massas conhecidas de analito de interesse à matriz estudada, com posterior determinação da quantidade de analito recuperado no final da metodologia. A recuperação está relacionada à exatidão, uma vez que reflete a quantidade de determinado analito recuperado, em relação à quantidade inicialmente adicionada à amostra. O processo de fortificação tenta simular condições reais, evitando a interferência acentuada nas condições da amostra estudada. Entretanto, quando se trata de calibração por adição de analito, o estudo de recuperação pode se apresentar redundante, uma vez que as soluções de calibração se confundem com as próprias amostras fortificadas. Apesar disso, por

falta de alternativa, este foi o procedimento de verificação de exatidão adotado no presente estudo, para o que foram adicionadas a 3 amostras diferentes, massas conhecidas de iSn, de forma que obtivéssemos amostras de leite com concentrações de 2,5; 10; 25; 50 e 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em um volume de 3 mL de amostra real. Em seguida, as amostras foram submetidas a preparação como se fossem amostras comuns, ou seja, diluídas 1+1 em ácido nítrico e colocadas para leitura. A tabela 5 mostra os resultados encontrados, que foram satisfatórios, na forma de valores médios para as três amostras.

Tabela 5: Recuperação (%) de estanho, adicionado como iSn

iSn adicionado à amostra ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentração Recuperada ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recuperação (%)
2,5	2,35 \pm 0,1	94
10	10,8 \pm 0,4	108
25	25,0 \pm 0,6	100
50	47,5 \pm 0,3	95
100	95,2 \pm 3,0	95

Volume de injeção da amostra = 20 μL ; modificador: 10 $\mu\text{g Pd}$ + 5 $\mu\text{g Mg(NO}_3)_2$ em 10 μL ; $T_p=1300^\circ\text{C}$; $T_a=2200^\circ\text{C}$. Diluição: 1+1; diluente, HNO_3 0,2 % (v/v).

É importante ressaltar que, mesmo em concentrações muito baixas (2,5 $\mu\text{g.L}^{-1}$), onde a possibilidade de contaminação pode resultar em acréscimos no percentual recuperado, os valores obtidos são adequados, com flutuações menores que 10%.

8.9

Estudos preliminares das espécies organoestânicas.

Curvas de pirólise e atomização de compostos organoestânicos

Uma vez que, como discutido, a forma inorgânica não é a única a estar presente no ambiente e nos fluídos biológicos, foi estudado o comportamento eletrotérmico de compostos orgânicos de estanho disponíveis, primeiramente a partir de curvas de pirólise e atomização. Os seis compostos orgânicos de estanho estudados foram o mono-, di- e trimetilestanho e o mono-, di- e tributilestanho, uma vez que compostos metilados são os que mais facilmente podem ocorrer na natureza a partir da metilação do estanho inorgânico, e os butilestanhos referem-se à forma (tributil) presente no ambiente marinho pelo seu uso em tintas anti-incrustantes, ou seus produtos de degradação, conforme discutido anteriormente. A idéia de realizar curvas de temperatura de pirólise e de atomização deve-se à necessidade de verificar o comportamento térmico destas formas, que nem sempre seguem os dos sais inorgânicos, seja relativamente à ação do modificador, pelo comportamento durante a etapa de atomização, sensibilidade, etc.

No levantamento destas curvas, todas as soluções foram preparadas a partir do sais orgânicos puros, e os cálculos estequiométricos realizados tomando a massa de estanho presente em cada composto. Tal como anteriormente, as soluções adicionadas foram de concentrações tais que determinassem a introdução de 2 ng de estanho (20 μL de uma solução 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ em estanho), para cada composto orgânico. A figura 10 mostra os resultados obtidos para as espécies mono-, di-, e trimetilestanho e estanho inorgânico, enquanto a figura 11 o faz, de modo equivalente, para as espécies butiladas.

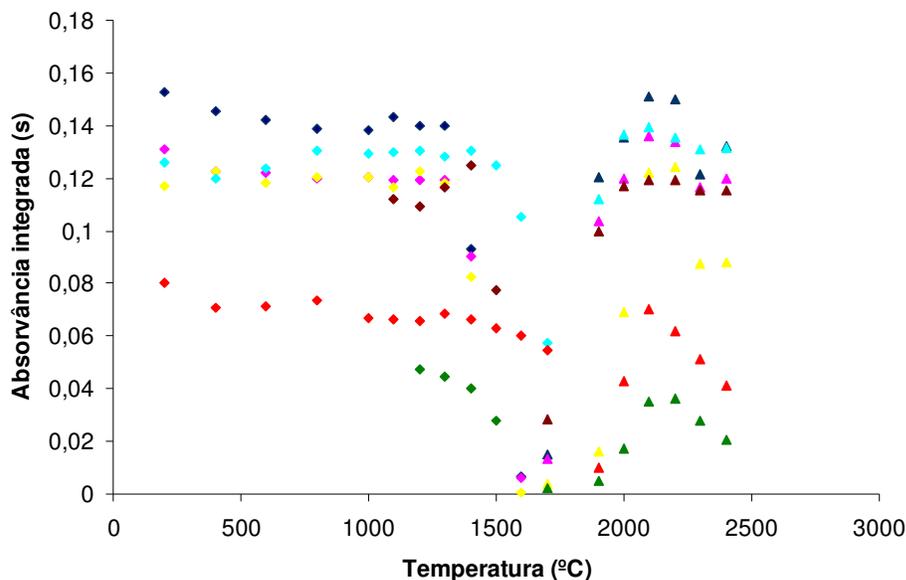


Figura 11: Curva de pirólise (◆) e atomização (▲) para 2 ng de estanho na forma de iSn (◆▲), MMT (◆▲), MMT + leite (◆▲), DMT (◆▲), DMT + leite (◆▲), TMT (◆▲) e TMT + leite (◆▲), em HNO₃ 0,2% v/v; T_p=1300°C e T_a=2200°C. Volume de amostra: 20uL; massa de modificador: 10 µg de Pd e 5 µg de Mg em 10uL de solução.

De acordo com os resultados obtidos na figura 10, nota-se que temperaturas de pirólise de até 1400°C podem ser utilizadas, sem perda relativa do sinal analítico dos três compostos metilados de estanho em solução aquosa, indicando que a solução modificadora usada para a estabilização do iSn também age eficientemente para estes compostos. Entretanto, quando esses compostos são adicionados à matriz, observa-se uma queda sensível do sinal analítico para o DMT e TMT. Em relação à temperatura de atomização, observa-se que a 2100°C todas as formas de estanho obtêm máximo valor de absorvância; porém, a mesma diferença de sensibilidade entre as formas de estanho foi percebida. Nota-se também que, ao empregar temperaturas de pirólise mais baixas, o sinal analítico não foi afetado, ou seja, as variações de sensibilidade não são devidas a perdas por volatilização em temperaturas mais baixas.

Na figura 11 é possível avaliar o comportamento térmico das diferentes formas butiladas de estanho. Destacam-se, em primeiro lugar, os baixos valores de absorvância. Entretanto, é possível dizer que temperaturas de pirólise de até

1400°C podem ser utilizadas para os três compostos butilados estudados, embora o comportamento destas diferentes espécies ao longo do aquecimento seja significativamente diferente. Já em relação à temperatura de atomização, ao contrário do observado com os derivados metilados, a temperatura ideal de atomização é de 2200 para MBT, TBT e para as amostras adicionadas em leite de DBT e MBT. Observa-se, ainda, que a temperatura de pirólise aconselhada seria de 2100°C para a espécie DBT e 1900°C para o TBT, quando adicionados à matriz. Nota-se ainda que novamente encontraram-se baixos valores de absorvância para as espécies TBT e DBT em sua adição à matriz. Com o intuito de facilitar os estudos subsequentes, foi adotada uma única temperatura de atomização, de 2200°C.

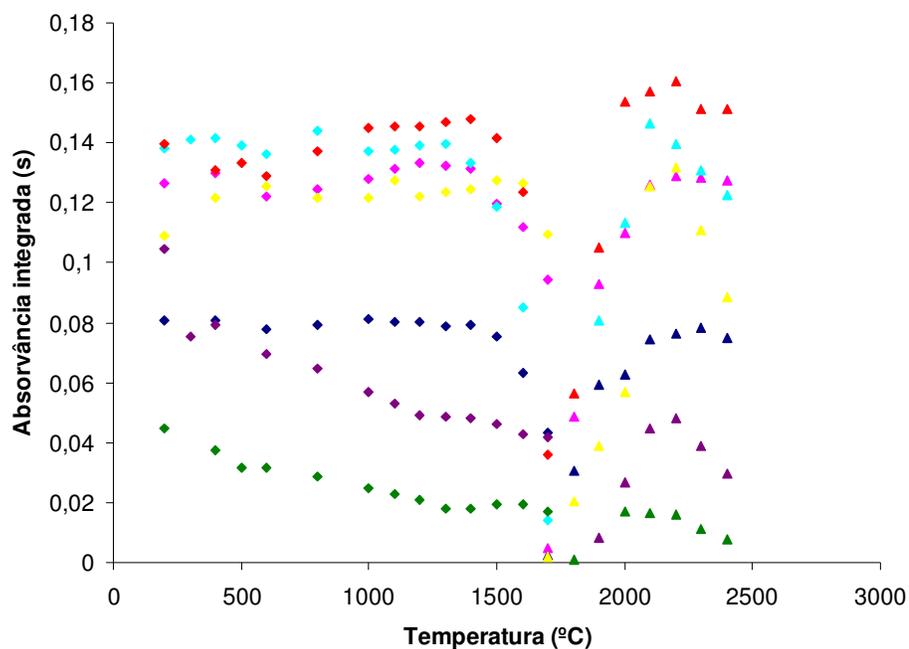


Figura 12: Curva de pirólise (◆) e atomização (▲) para 2 ng de estanho como iSn (◆▲) e MBT (◆▲), MBT + leite (◆▲), DBT (◆▲), DBT + leite (◆▲), e TBT (◆▲), TBT + leite (◆▲), em HNO₃ 0,2% v/v. Volume de amostra: 20uL; massa de modificador: 10 µg de Pd e 5 µg de Mg em 10uL de solução.

Utilizando as temperaturas de pirólise e atomização que se mostraram, no intervalo estudado, ser as mais adequadas, levantaram-se curvas de adição de analito das diferentes espécies na presença da matriz. Pelo comportamento observado anteriormente, são esperadas diferenças de sensibilidade entre as espécies mas, tendo em vista o efeito de aumento do sinal do iSn, visa-se aqui verificar se a matriz não poderia exercer, de alguma forma, uma função niveladora. Assim, foram preparadas curvas calibração aquosas utilizando iSn e de adição de analito para os diferentes compostos orgânicos disponíveis nas seguintes concentrações: 2,5; 5,0; 10; 25 e 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$, e os resultados estão mostrados nas figuras 12 e 13.

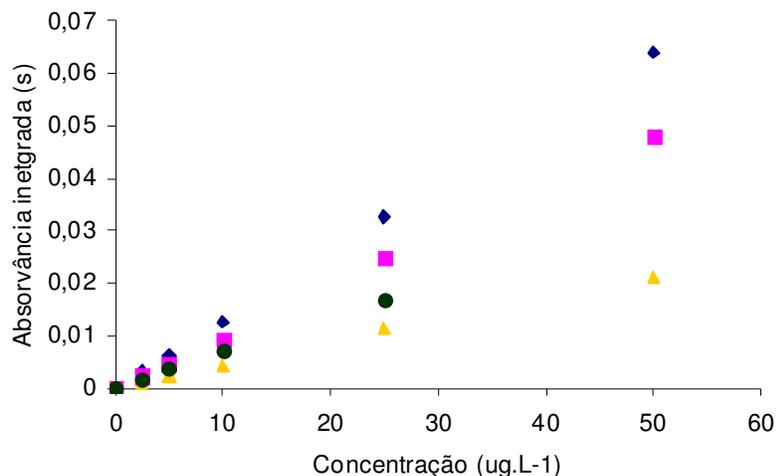


Figura 13: Curvas no leite de estanho inorgânico (◆), MMT (■), DMT (▲) e TMT (●). $T_p=1300^\circ\text{C}$ e $T_a=2200^\circ\text{C}$. . Volume de amostra: 20uL; massa de modificador: 10 μg de Pd e 5 μg de Mg em 10uL de solução. Diluição: 1+1, diluente: HNO_3 0,2% (v/v)

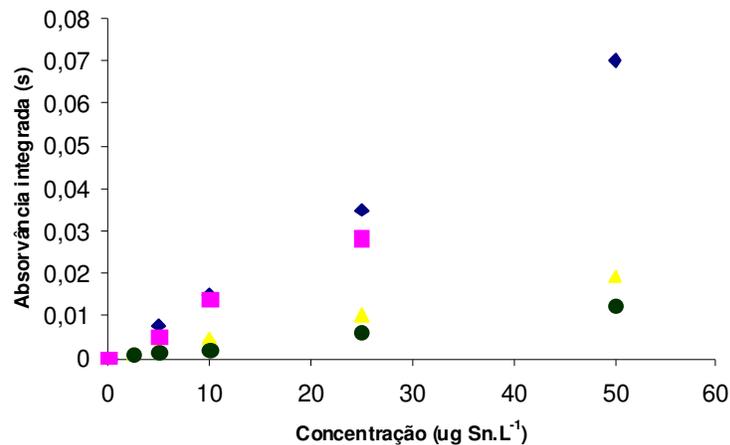


Figura 13: Curvas no leite de estanho inorgânico (◆), MBT(■), DBT(▲) e TBT(●). $T_p=1300^{\circ}\text{C}$ e $T_a=2200^{\circ}\text{C}$. . Volume de amostra: 20uL; massa de modificador: 10 μg de Pd e 5 μg de Mg em 10uL de solução. Diluição: 1+1, diluente: HNO_3 0,2% (v/v)

Infelizmente, o efeito nivelador esperado não foi constatado, mostrando realmente cada espécie sua própria sensibilidade. Tal significa que, no caso da presença do oSn na amostra, desvios em relação ao resultado real serão observados, não importando, inclusive, a espécie de estanho usada para calibração. Entretanto, caso haja apenas MMT na amostra, o derivado orgânico de iSn mais provável, teríamos um erro de apenas 20% em relação a fração desta espécie. Por outro lado, esta diferença de sensibilidade permite a especulação sobre um procedimento de especiação que dela faça uso. De qualquer modo, a necessidade de continuação deste estudo é necessária, para que se alcancem condições que levem à mesma sensibilidade para as diferentes espécies, permitindo a determinação exata do conteúdo total de Sn.