

2 Revisão Bibliográfica

2.1. Petróleo

O petróleo é de extrema importância para nossa sociedade, pois é uma das principais fontes de energia e seus derivados são matérias-primas para a manufatura de diversos bens de consumo (MARIANO, J.B., 2001).

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que ocorre largamente em rochas sedimentares na forma de gases e líquidos, onde o petróleo líquido é conhecido por óleo cru para distingui-lo do óleo refinado (SOUZA, R.M., 2007). Em proporções menores, também fazem parte da composição do óleo, derivados oxigenados, nitrogenados e sulfurados, além de metais como Ni, V, Fe, Hg, As e Se (TONIETTO, G.B., 2005). Tanto a composição do petróleo quanto o seu aspecto são variáveis, pois dependem da formação geológica de onde o petróleo é extraído (ALMEIDA, C.M.S., 2008; TONIETTO, G.B., 2005). A Tabela 1 mostra que os principais constituintes do petróleo são os hidrocarbonetos.

Tabela 1: análise elementar do óleo cru

Elementos	Fração em massa (%)
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 1,7
Oxigênio	0,1 – 2
Metais	Até 0,3

No seu estado bruto, o petróleo tem pouquíssimas aplicações, servindo quase que somente como óleo combustível, fazendo-se necessário o refino, o qual consiste numa série de beneficiamentos pelos quais passa o mineral bruto para a obtenção de determinados produtos. Esses beneficiamentos constituem numa série de etapas físicas e químicas de separação, onde ao final destas etapas obtêm-se as diversas frações do petróleo. A partir de então, cada fração é submetida a outra série de processos que fornecem os derivados finais. Portanto, refinar petróleo significa separar as frações desejadas, processá-las e industrializá-las, transformando-as em produtos comerciais, como lubrificantes, solventes, material de pavimentação, material para a fabricação de tecidos sintéticos, borracha sintética, sabões, detergentes, tintas, plásticos, medicamentos, inseticidas, fertilizantes, etc (TONIETTO, G.B., 2005).

2.1.1. Elementos químicos em petróleo

Apesar de os hidrocarbonetos constituírem a maior parte do petróleo, a presença de metais, mesmo que em concentrações traço, é de grande importância, uma vez que esses elementos têm alto potencial para contaminar o meio ambiente e para interferir no processo de refino do petróleo (ATHAYDE, G.P.B., 2007).

Os metais podem ser introduzidos nas frações de petróleo e em seus derivados de diversas maneiras. Dentre elas, o processo de destilação é um meio de contaminação, pois os compostos organometálicos mais voláteis são transferidos para as frações mais leves. A corrosão também é outra forma de contaminação, uma vez que longos períodos de estocagem provocam a corrosão de tanques e equipamentos, favorecendo a introdução de compostos como substâncias contaminantes. O uso de catalisadores também pode ser fonte de metais, como por exemplo, a introdução de arsênio e antimônio na gasolina durante certa etapa do refino. Além destas contaminações através do processo de produção, existe a adição proposital de pequenas quantidades de elementos metálicos, na forma de compostos variados, com funções específicas (anticorrosivos, dispersantes, catalisadores, antioxidantes, agentes emulsificantes e antiespumantes) (SOUZA, R.M., 2007; LIENEMANN, C.P., *et al.*, 2007; ATHAYDE, G.P.B., 2007).

Quando não adicionados com um propósito específico, os elementos metálicos podem provocar efeitos nocivos, como a corrosão de caldeiras, o envenenamento dos catalisadores, uma vez que podem desativar compostos ativos, e a ocorrência de reações indesejadas durante o processo de refino (ATHAYDE, G.P.B., 2007; MOURA, F.A.L., 2006).

2.1.2. Selênio

Selênio foi descoberto em 1817 pelos químicos Jons Jacob Berzelius e J. G. Gahn. É ocasionalmente encontrado na natureza, em associação com o enxofre (GREENWOOD, N.N., 1997). Esse elemento é raramente encontrado no seu estado nativo, porém está presente na composição de diversos minerais (STRIPEIKIS, J. *et al.*, 2001). Esse elemento ocorre, geralmente, em pequenas quantidades, na maioria dos materiais da crosta terrestre, no ar, na água e em tecidos biológicos (VOKAL-BOREK, H., 1980). A Tabela 2 abaixo mostra exemplos desta ocorrência do selênio.

Tabela 2: ocorrência de selênio no ambiente americano.

		Concentração de Se (mg kg ⁻¹ e mg L ⁻¹ *)
Material da Terra	Crosta terrestre	0,09
	Solos, média (USA)	0,1-2,0
Combustíveis fósseis	Carvão (USA)	0,1-1,5
	Petróleo pesado	0,99
Água	Oceanos	0,09*
	Chuva e neve	0,04-1,40*
Ar	Ar, média	10*
	Atmosfera urbana	0,1-10*

Essas informações foram adaptadas de Vokal – Borek.

2.1.2.1. Propriedades físico-químicas

O selênio, de número atômico 34 e massa atômica 78,96 +/- 0,03, é o terceiro elemento do grupo VI A da tabela periódica e pertence ao grupo dos metalóides (semi-metais), podendo formar ligações iônicas como no composto SeCl_4 e ligações covalentes como nos compostos SeO_2 , $\text{Se}(\text{CH}_3)$ e $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$. Seis isótopos estáveis ocorrem naturalmente e possuem número de massa 74, 76, 77, 78, 80 e 82 com contribuições relativas de 0,9; 9,0; 7,6; 23,5; 49,6 e 9,4%, respectivamente (STOEPLER, M., 1992). Outras propriedades físicas estão listadas na Tabela 3.

Tabela 3: Propriedades físicas do selênio

Ponto de fusão	217 °C
Ponto de ebulição	684,9 °C
Densidade a 20 °C	4790 kg/m ³
Primeiro potencial de ionização	940 kJ mol ⁻¹
Estrutura eletrônica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴
Estados de oxidação	-2, 0, +4, +6

2.1.2.2. Produção e aplicação do selênio

O selênio comercializado é recuperado como subproduto de sedimentos anódicos provenientes do processo de refino eletrolítico de cobre. Ele é extraído desses sedimentos por métodos pirometalúrgicos, os quais envolvem, primeiramente, a conversão do selênio em uma forma solúvel em água, e em seguida, a redução ao estado elementar (VOKAL-BOREK, H., 1980). Uma quantidade significativa de selênio também é recuperada no processo de fabricação de ácido sulfúrico e durante a recuperação de prata, níquel e ouro (GREENWOOD, N.N., 1997). Os maiores produtores de selênio são os Estados Unidos, o Canadá, o Japão e a Suécia.

O selênio é usado na fabricação de retificadores que convertem corrente alternada em corrente contínua. Pelo fato de converter a luz diretamente em

eletricidade, é empregado em células fotoelétricas, em fotômetros e células solares. Quando em baixas concentrações, o selênio é usado como descorante de vidro. No entanto, se estiver em altas concentrações, ele fornece uma coloração vermelha ao vidro. Além disso, pequenas quantidades de selenoferroso são usadas para melhorar a fundição, forjamento e usinagem de aços inoxidáveis. Compostos de selênio (ditiocarbamatos) são utilizados no processamento de borrachas natural e sintética. Outra aplicação importante do selênio é na xerografia, desenvolvida nas últimas quatro décadas, para copiar documentos (JUNIOR, A.G., 2008).

2.1.2.3. Efeitos Biológicos

Nos últimos anos, o interesse em estudos sobre selênio aumentou consideravelmente devido ao seu caráter, tanto como elemento tóxico ou como elemento essencial aos seres humanos, de acordo com sua concentração e forma química (KUMAR, A.R., 2006).

O selênio é essencial ao organismo humano por integrar parte de uma enzima chamada de glutathiona peroxidase, que protege as membranas das células da ação dos radicais livres, desempenhando um papel importante na defesa imunológica por agir como antioxidante (STRIPEIKIS, J. *et al.*, 2001; PYRZYNSKA, K., 2002). Estudos mostraram que o selênio previne o câncer de próstata, os de cólon e reto e os de pulmão, além de amenizar vários vírus, desde gripes até a AIDS (<http://www.conheceraloe.com/Anteriores/artnutr0705b.php>, acessado em 15/12/2010).

O consumo diário de selênio deve ser na faixa de 100-250 µg, sendo que a ingestão de alimentos contendo menos que 0,1 µg Se g⁻¹ resulta em deficiência, a qual pode provocar doenças, como câncer e doenças cardíacas. Já a ingestão diária acima de 2500 µg é considerada tóxica e pode acarretar em náuseas, mau hálito, queda de cabelo, problemas neurológicos, falhas respiratórias e danos ao fígado (<http://www.conheceraloe.com/Anteriores/artnutr0705b.php>, acessado em 15/12/2010; REYES, M.N.M., *et al.*, 2009).

2.1.2.4. Formas de contaminação por Se

Em alguns países, a forma inorgânica Se IV, tem sido adicionada em fertilizantes, ração animal, produtos veterinários e suplementos alimentares como uma maneira de suprir a deficiência do selênio nos animais e nos humanos. Porém, o Se VI é tóxico e concentrações altas dessa forma química no meio ambiente podem causar problemas à biota (LIU, Q., 2009). Essa contaminação do selênio vem de um amplo espectro de atividades humanas, que vão desde as práticas agrícolas mais básicas até a mais alta tecnologia de processos industriais. Uma vez no ambiente aquático, o selênio pode rapidamente atingir níveis que são tóxicos para os peixes e animais selvagens devido à bioacumulação em cadeias alimentares (LEMLY, A.D., 2004). A figura 1 mostra essa rápida proliferação da contaminação de selênio na cadeia alimentar.



Figura 1: contaminação de selênio na cadeia alimentar (LEMLY, A.D., 2004).

2.1.2.5. Selênio no petróleo

Algumas cargas de petróleo, geradas sob determinadas formações geológicas, contêm grandes quantidades de material selenoferroso com elevado conteúdo de selênio. O selenocianato (SeCN^-) é formado em ambientes redutores, podendo esta espécie ser encontrada em efluentes oriundos do processo de refino,

uma vez que esse é composto por uma série de etapas distintas, com diferentes condições de potenciais de oxi-redução. Por isso, é possível encontrar significativas concentrações de selenocianato, SeCN^- , em efluentes de refinarias de petróleo e de indústrias minero-metalúrgicas (TONIETTO, G.B., 2005).

2.1.3. Arsênio

Arsênio foi descoberto em 1250, pelo teólogo e filósofo alemão Alberto Magno, e é classificado como um metalóide ou semi-metal. Esse elemento é dificilmente encontrado na forma livre, e sua presença se faz por minerais que o contém em suas estruturas, representando cerca de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$ da crosta terrestre (GREENWOOD, N.N., 1997). Existem diversas formas químicas do arsênio, as quais são encontradas na atmosfera, nos solos e sedimentos, e principalmente na água (ASSIS, R.A., 2006).

2.1.3.1. Propriedades físico-químicas

O arsênio, de número atômico 33 e massa atômica 74,92, é o terceiro elemento do grupo V A da tabela periódica. Possui apenas um isótopo estável, o qual ocorre com 100% de abundância em todas as fontes naturais desse elemento. A Tabela 4 resume as propriedades físicas desse elemento (http://www.tabela.oxigenio.com/nao_metais/elemento_quimico_arsenio.htm, acessado em 06/01/2011; GREENWOOD, N.N.,1997).

Tabela 4: propriedades físicas do arsênio

Ponto de fusão	817 °C a 28 atm
Ponto de ebulição	613 °C (sublima)
Densidade	$7,53 \text{ g/cm}^3$
Primeiro potencial de ionização	947 kJ/mol
Estrutura eletrônica	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$
Estados de oxidação	-3, +3, +5

2.1.3.2. Produção e aplicação do arsênio

A produção mundial de arsênio é estimada na faixa de 0,75 a 1000 toneladas por ano e a China lidera essa produção. O arsênio pode ser obtido pelo aquecimento do sulfeto de arsênio e ferro (FeSAs), também conhecido por arsenopirita, mineral mais comum dentre todos os minerais que contém arsênio. Com o aquecimento, ocorre a liberação do arsênio, que sublima e se separa do sulfeto ferroso (http://www.mspc.eng.br/quim1/quim1_033.asp, acessado em 06/01/2011). Outras fontes de arsênio são os processos de refino de rochas, que inclui a fusão de cobre, chumbo, cobalto e ouro, que dão origem ao trióxido de arsênio (As₂O₃). Esse composto é volatilizado e arrastado, durante o processo, pelos gases da chaminé, os quais são refinados e misturados a uma pequena quantidade de piritita para evitar a formação de arsenitos (As III), e posteriormente, queimados para a obtenção de As₂O₃ com pureza de 90 a 95%. Ao reduzir esse óxido, pode-se obter a forma livre do arsênio (<http://www.saberweb.com.br/quimica/arsenio.htm>, acessado em 06/01/2011).

Esse elemento é empregado em diversas atividades industriais como: adição de arsênio elementar na fabricação de ligas não ferrosas, na produção de vidro, para atuar como descolorante, na fabricação de fogos de artifício e na produção de tintas e corantes. Na agricultura, compostos orgânicos de arsênio são utilizados como pesticidas e também como conservantes de couro e madeiras, aumentando sua resistência ao apodrecimento. Na medicina veterinária, é utilizado como agente antiparasitário e como aditivo em ração mineral para acelerar o crescimento (ASSIS, R.A., 2006; <http://www.infoescola.com/elementos-quimicos/arsenio/>; http://www.sfiec.org.br/iel/bolsaderesiduos/Artigos/Artigo_Asp_Metais_pesados.pdf, acessados em 09/01/2011).

2.1.3.3. Efeitos biológicos

O arsênio é um elemento que não desempenha função biológica essencial e altas concentrações do mesmo são potencialmente tóxicas (SLOTH, J.J., 2000). A fim de evitar intoxicações, limites diários foram estabelecidos pela Organização

Mundial de Saúde (OMS), a qual prevê uma ingestão máxima de 2 µg de As por kg de massa corpórea (CORREIA, C.L.T., 2010). A ingestão de doses orais entre 3 e 30 mg de As por kg de massa corpórea pode acarretar dores estomacais, náuseas, vômitos e diarreia (ASSIS, R.A., 2006).

A exposição crônica às formas inorgânicas do arsênio, em longo prazo, pode provocar graves efeitos sobre o sistema cardiovascular e o sistema nervoso, doenças como anemia e leucopenia, além do comprometimento imunológico e hormonal da tireóide. Também pode provocar efeitos dérmicos nas palmas das mãos e nas plantas dos pés e a ocorrência de aborto espontâneo (http://www.sfiec.org.br/iel/bolsaderesiduos/Artigos/Artigo_Asp_Metais_pesados.pdf, acessado em 09/01/2011; SILVA, A.L.O., *et al.*, 2005).

Esse elemento tem sido considerado, por diversas instituições de saúde pública, precursor de diferentes formas de câncer, como de pele e pulmonar, podendo levar a morte por falência múltipla dos órgãos.

2.1.3.4. Formas de contaminação

A presença de arsênio no meio ambiente acontece através de fontes naturais e antropogênicas. As principais fontes naturais são a presença natural de As no meio ambiente que com o processo de volatilização, libera cerca de 26000 toneladas de arsênio por ano, e a atividade vulcânica que libera aproximadamente 17000 toneladas de arsênio por ano. As antropogênicas são caracterizadas pelas diversas atividades industriais citadas anteriormente (ASSIS, R.A., 2006). Entretanto, a principal forma de contaminação por As é a ingestão de água, principalmente água subterrânea, por negligência no controle da maioria dos poços quanto aos padrões pré-estabelecidos para sua perfuração e uso (<http://www.cq.ufam.edu.br/Artigos/arsenio/arsenio.html>, acessado em 09/01/2011). Outras formas de contaminação são pela respiração, pela ingestão de comida contaminada e por contato da pele com água ou solo contendo arsênio.

Os compostos de arsênio são altamente tóxicos e facilmente absorvidos, tanto por via oral quanto por inalação. A toxicidade das espécies de arsênio vai depender da forma química em que se encontra, sendo espécies inorgânicas mais tóxicas do que as orgânicas (SILVA, A.L.O., *et al.*, 2005). Em águas subterrâneas

encontra-se arsênio nas formas As(III) e As(V), sendo arsina (AsH_3) a espécie mais tóxica entre todas (TONIETTO, G.B., 2005).

Ao atingir o ambiente aquático, esse metalóide, presente nos tecidos dos organismos vivos, se deposita nos sedimentos com o passar dos anos, representando uma contaminação permanente da flora e fauna aquática, podendo se acumular nos organismos que fazem parte da cadeia alimentar do homem (CORREIA, C.L.T., 2010).

2.1.3.5. Arsênio no petróleo

Arsênio é encontrado no óleo em quantidades que dependem da origem geográfica do petróleo. Por apresentar alta afinidade com o enxofre, o arsênio fica ligado a este elemento por todo o processo de refino do petróleo, até atingir um separador específico, chamado *stripper*, onde ocorre a separação do enxofre. Nesta fase do processo, o arsênio permanece no fundo do *stripper*, e a água gerada nessa etapa transporta arsênio para a unidade de tratamento de águas residuais onde, dependendo do processo envolvido nesse tratamento, o arsênio não é completamente removido, estando presente nos efluentes hídricos finais da refinaria (CASSELLA, R.J., *et al.*, 2002).

2.2. Técnicas analíticas utilizadas na determinação de Se e As

Uma das principais técnicas empregadas para a determinação de Se e As encontrada na literatura é a geração de hidretos associada a técnicas como espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Também tem sido utilizada a célula de reação dinâmica (DRC) com o ICP-MS para o mesmo fim.

São encontrados na literatura diversos trabalhos empregando as técnicas citadas acima para os elementos em questão em diversos tipos de matrizes, como por exemplo, amostras biológicas, água advinda das refinarias de petróleo, sangue

etc, mas quando se trata da determinação em petróleo, ainda há certa escassez de material na literatura. A tabela 5 lista alguns exemplos desses trabalhos.

Tabela 5: trabalhos encontrados na literatura para a determinação de Se e As

Autor	Descrição do trabalho	LOD
STIGTER, J.B., 2000	Determinação de As em amostras de óleo bruto digeridas por HGAAS	10 $\mu\text{g kg}^{-1}$
CASSELLA, R.J., 2002	Determinação de As em amostras de água advinda das refinarias de petróleo por ETAAS	3,4 $\mu\text{g L}^{-1}$
REYES, M.N.M., 2009	Determinação de Se em amostras de alho por HG-AFS	1,3 ng g^{-1} (Se +4) e 1,0 ng g^{-1} (Se +6)
SLOTH, J.J., 2000	Determinação de Se e As em amostras biológicas por IC-DRC-ICP-MS utilizando o metano como gás de reação	0,01-0,02 ng mL^{-1} (Se) e 0,002-0,01 ng mL^{-1} (As)
D'ILIO, S., 2006	Determinação de Se e As em sangue por DRC-ICP-MS com gás oxigênio	37,7 ng mL^{-1} (Se) e 2,03 ng mL^{-1} (As).
STRIPEIKIS, J., 2001	Determinação de Se em amostra com alto conteúdo de cobre e ferro por HG-ICP OES	0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$

A determinação de elementos traços em matrizes orgânicas com plasma indutivamente acoplado é uma proposta desafiadora, uma vez que exige procedimentos de introdução de amostra diferentes dos empregados nas análises de amostras aquosas. Isso ocorre porque as propriedades do aerossol e o comportamento do plasma indutivamente acoplado (ICP) com a introdução de solventes orgânicos diferem significativamente daqueles encontrados com soluções aquosas. A análise de matrizes orgânicas necessita de alguns cuidados como o controle da quantidade de solvente que chega ao plasma, para que não haja a desestabilização do mesmo, além de que altas cargas de solvente podem acarretar no depósito de compostos de carbono nos cones. Apesar de este tipo de análise necessitar de cuidados que a análise de aquosos não necessita, é uma análise mais rápida e prática. Não exige pré-tratamento das amostras como a decomposição que requer bastante tempo. Porém, ainda existem poucas referências na literatura que empregam a diluição direta para a análise de Se e As em petróleo. A tabela 6 mostra alguns estudos encontrados na literatura onde este tipo de análise foi empregado.

Tabela 6: trabalhos encontrados na literatura para análise por introdução de direta

Autor	Descrição do trabalho	LOD
KAHEN, K., 2003	Determinação de elementos traços (As, Ni, V, Cd, Hg e Pb) em amostras de petróleo diluídas em xileno por ICP-MS	610 ng kg ⁻¹ para As
WOODS, G.D., 2007	Determinação de elementos traços em amostras de biocombustíveis diluídas em querosene por ICP-MS usando a célula de colisão (gás He)	Para As (µg kg ⁻¹): 0,0896 com célula e 0,0305 sem célula
POHL, P., 2010	Análise multielementar direta (Ag, Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, Ti, V and Zn) de óleo cru por ICP-MS	Não houve determinação de Se e As
LIENEMANN, C.P., 2007	Análise de metais traços em produtos de petróleo por introdução direta.	Não houve determinação de Se e As
CAUMETTE, G., 2009	Análise por ICP-MS em matrizes de combustíveis e petróleo leve diluídas em xileno	Não houve determinação de Se e As

2.2.1.

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

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tornou-se uma das técnicas mais importantes para análise multielementar, devido aos seus baixos limites de detecção, alta sensibilidade, baixo consumo de amostra e à sua boa precisão e exatidão (WANG, T., *et al.*, 2003; SKOOG, D.A., 2009). Na determinação de elementos (através de seus isótopos) utilizando ICP-MS, um sistema de introdução de amostra conduz a mesma até a fonte de ionização (plasma), onde é vaporizada, atomizada e ionizada, formando íons positivos, que são amostrados por uma interface para o analisador de massas, onde íons são separados pela sua razão massa/carga para, então, serem quantificados através do sinal elétrico gerado no detector (HARRIS, D.C., 2005).

Um plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, formado por átomos, em equilíbrio entre seu estado neutro e ionizado, e elétrons (ROUESSAC, F., 2001). A tocha (fonte de plasma indutivamente acoplado) possui três tubos de quartzo concêntricos, através dos quais o gás argônio é introduzido. O tubo externo recebe um fluxo de argônio de alimentação, o qual irá promover a

formação do plasma. Um fluxo de oxigênio, juntamente com o de argônio, previne os possíveis depósitos de carbono provenientes de análises em solventes orgânicos. O tubo intermediário recebe um fluxo de gás com o objetivo de refrigerar a tocha e de evitar a deposição de sais na parede da mesma. O tubo interno ou tubo injetor tem por finalidade transportar o aerossol formado no sistema de introdução de amostras para o interior do plasma. Com isso, o diâmetro do tubo injetor torna-se um fator importante numa análise. Tubos injetores com diâmetros grandes são utilizados para soluções aquosas e soluções que possuam alto teor de sólidos dissolvidos, a fim de evitar depósitos na sua extremidade. Os tubos injetores de diâmetros pequenos são utilizados na introdução de solventes orgânicos (CIENFUEGOS, F., 2000). Em torno do topo desses tubos fica uma bobina de indução, a qual é submetida a uma potência de radiofrequência, criando um campo magnético, pelo qual passa o fluxo de gás. Uma descarga do tipo Tesla no fluxo de gás produz elétrons livres no argônio, os quais são acelerados pelo campo de radiofrequência, causando uma ionização adicional do argônio, formando o plasma. O argônio é utilizado para a formação do plasma porque possui um potencial de ionização relativamente alto (aproximadamente 15 eV), sendo capaz de ionizar facilmente a grande maioria dos elementos químicos. Essa ionização ocorre com a transferência de energia cinética dos íons monovalentes de Ar^+ para os elementos de interesse (HARRIS, D.C., 2005 e CIENFUEGOS, F., 2000).

O plasma como fonte de íons tem mostrado ótimos resultados devido a sua alta estabilidade, baixo ruído e pela baixa incidência de interferências, quando operados em condições apropriadas. Os limites de detecção também são comparáveis ou melhores que os de outros métodos espectroscópicos atômicos. A figura 2 apresenta uma fonte de plasma.

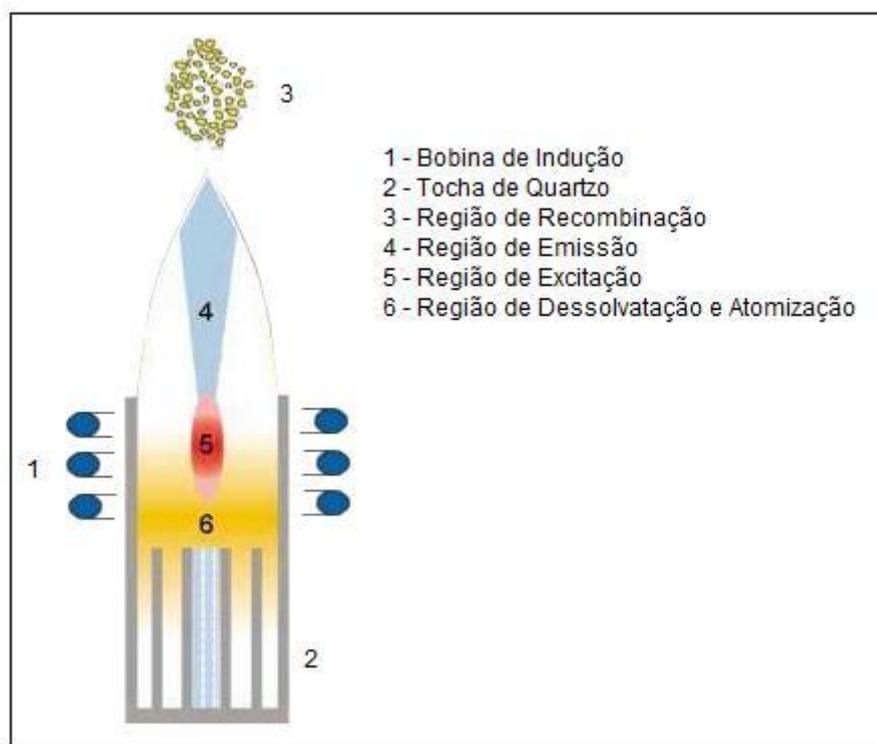


Figura 2: plasma indutivamente acoplado (ICP)

O plasma formado na tocha é acoplado através de uma interface com o espectrômetro de massas, o qual separa rapidamente íons em movimento, com base na razão massa-carga (m/z), onde m é a massa do íon e z é a sua carga.

Os espectrômetros de massas requerem um sistema de vácuo para manter a pressão baixa em todos os seus componentes, exceto no processador de sinais e no dispositivo de saída, o qual fornece os espectros de massa. A interface é a parte crítica de um instrumento de ICP-MS, uma vez que o plasma opera à pressão atmosférica e o espectrômetro de massas a uma pressão menor que 10^{-4} torr. A interface é composta por dois cones com pequenos orifícios centrais. O primeiro cone, conhecido como cone de amostragem é, normalmente, feito de níquel ou platina e resfriado com água. Quando o plasma gasoso quente atinge o primeiro cone é transmitido para uma região de baixa pressão, em torno de 1 torr, onde ocorre uma rápida expansão do gás e seu conseqüente resfriamento. Uma parte desse gás atravessa o segundo cone, conhecido como *skimmer*, e em seguida passa para uma câmara mantida à pressão do espectrômetro de massas. Nessa câmara, ocorre a separação dos íons positivos dos elétrons e das outras espécies, sendo o feixe de íons positivos, acelerado para o interior do analisador de massas. Após a

seleção dos íons de determinada razão m/z no analisador, o feixe é direcionado para um detector, o qual converte este feixe em sinal elétrico (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999 e SKOOG, D.A., 2009). A figura 3 representa um esquema da interface ICP-MS.

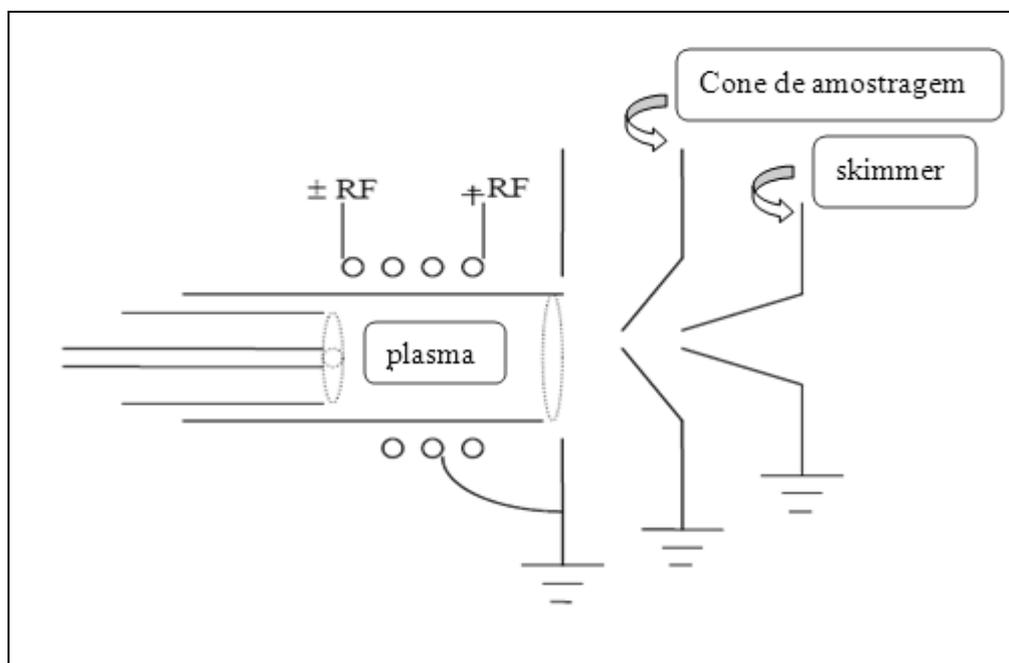


Figura 3: interface que acopla a tocha com o espectrômetro de massas (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999)

O quadrupolo é o analisador de massas mais utilizado na técnica ICP-MS. Este tipo de separador de massas é o mais compacto, mais barato e o que possui maior velocidade de varredura, existente no mercado. O analisador de massas quadrupolar contém 4 hastes cilíndricas paralelas 2 a 2, que são usadas como eletrodos. As hastes opostas são conectadas eletricamente, sendo um par ligado ao lado positivo de uma fonte e o outro par ligado ao terminal negativo. Potenciais de radiofrequência variáveis também são aplicados a cada par de hastes. Os íons são acelerados nos espaços entre as hastes e, enquanto isso, as voltagens nas hastes são aumentadas simultaneamente. Num certo momento, todos os íons, exceto aqueles tendo um valor determinado de m/z , atingem as hastes e são convertidos em moléculas neutras. Assim, somente os íons que têm valores de m/z dentro de um intervalo limitado atingem o detector. Por isso, esse instrumento resolve

facilmente íons que diferem de apenas uma unidade de massa (SKOOG, D.A., 2009).

Depois da separação dos íons do analito no analisador de massas, é necessária a presença de um dispositivo que meça a magnitude da corrente produzida pelos íons. Esta corrente é proporcional à concentração dos íons do analito no feixe de íons, que é, por sua vez, proporcional à concentração do analito na amostra original antes da atomização e ionização. Portanto, para se realizar análises quantitativas é necessário que a medição dessa corrente seja feita com precisão. Na análise de traços, em que o feixe de íons é de baixa magnitude, será de grande importância o papel de um detector altamente sensível. Geralmente é utilizado um detector do tipo multiplicador de elétrons, o qual é composto por uma série de dinodos revestidos com óxido metálico e submetidos a um potencial de sucessivamente maiores. A colisão do feixe de íons com o primeiro dinodo libera dois elétrons que são direcionados para o segundo dinodo que, ao se chocarem liberam mais dois elétrons cada e assim, sucessivamente, formando um processo chamado de cascata. O feixe final de elétrons multiplicados chega ao coletor que irá medir uma corrente elétrica proporcional ao número de íons que colidiram com o primeiro dinodo (TAYLOR, H.E., 2001). A figura 4 apresenta um esquema de um ICP-MS com analisador de massas do tipo quadrupolo.

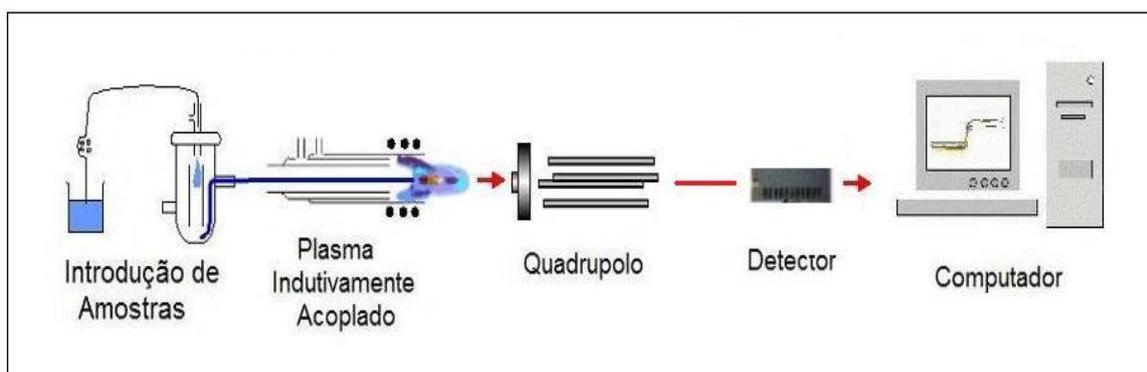


Figura 4: Esquema de um ICP-MS

Os espectros obtidos por ICP-MS são de interpretação mais fácil e simples que os espectros de emissão óptica e podem ser usados tanto para uma análise qualitativa quanto quantitativa de elementos presentes numa amostra. As medidas quantitativas baseiam-se em curvas analíticas, as quais podem ser construídas

através dos valores da contagem de íons para um analito, e colocados em um gráfico em função da concentração.

2.2.1.1.

Interferências em ICP-MS

Uma interferência pode ser definida como uma alteração do sinal analítico da amostra em relação ao padrão de calibração, ambos com a mesma concentração. Como em outras técnicas espectrométricas, existem dois tipos de interferências em ICP-MS, as espectrais e as não espectrais.

2.2.1.1.1.

Interferências não espectrais

Esse tipo de interferência é acarretado pela composição da matriz da amostra. Mudanças nas propriedades físicas da solução de amostra como viscosidade, densidade e tensão superficial afetam a eficiência do transporte da amostra ao plasma e a taxa de introdução da amostra, caracterizando a interferência de transporte (PETRY, C.F., 2005). A presença de altos teores de sais dissolvidos na amostra pode provocar entupimento do orifício do cone de amostragem, afetando a extração e condução dos íons para o analisador de massas e causando supressão de sinal (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999).

Interferências não-espectrais podem ser minimizadas ou reduzidas através de estratégias como: (1) simulação de matriz (*matrix matching*) – que consiste no preparo de soluções padrão de composição similar a da matriz da amostra; (2) padronização interna – consiste na adição de uma solução que contém o padrão interno, que é um elemento obrigatoriamente não presente na amostra, em quantidades iguais nas soluções da curva analítica e na amostra com o objetivo de corrigir as variações observadas no sinal do analito no decorrer da análise. Essas variações podem ser no transporte e nebulização da amostra ou flutuações elétricas; (3) adição do analito – consiste na adição de concentrações conhecidas do elemento de interesse na amostra, de forma crescente para que gere um aumento significativo no sinal do elemento a ser determinado a cada ponto da

curva analítica; e (4) diluição da amostra que contenha altos teores de sólidos dissolvidos.

2.2.1.1.2. Interferências espectrais

As interferências espectrais são causadas pela existência de espécies iônicas com mesma razão m/z que o analito em questão e pelo fato de o espectrômetro de massas não possuir resolução suficiente para distinguir essas espécies, resultando em um aumento do sinal. Essas interferências dividem-se em: (1) isobáricas – ocorre quando o analito e a espécie interferente possuem a mesma massa ou que diferem por menos de uma unidade de massa; (2) poliatômicas – ocorre quando íons poliatômicos são formados pela recombinação de íons presentes no plasma. Estes dois tipos de interferências podem ser resolvidos com a escolha de outro isótopo do analito que seja livre de interferentes ou com o uso de equipamentos de alta resolução. Porém, quando o analito não possuir outro isótopo ou se os outros isótopos do analito forem interferidos por outras espécies, é necessário o uso de equações de correção ou o uso de células de reação/colisão; (3) óxidos refratários – ocorre quando a decomposição dos componentes da matriz é incompleta e quando o pico do isótopo do analito é sobreposto por óxidos formados pelo próprio analito, pelos componentes da matriz, pelo solvente e pelos gases do plasma e (4) íons de dupla carga – que ocorre quando o analito tem sua razão m/z reduzida a metade, causando uma diminuição do sinal real do analito, ou quando a dupla ionização acontece em outros elementos presentes na solução da amostra, tendo massa correspondente ao dobro da massa do analito. Esses tipos de interferências (3 e 4) podem ser corrigidas pelo ajuste de diversas variáveis como vazão do gás de nebulização, potência do plasma, composição do gás do plasma e a eficiência de remoção do solvente (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999; TAYLOR, H.E., 2001; SKOOG, D.A., 2009).

Mesmo com o fato de o selênio possuir seis isótopos estáveis, a determinação desse elemento em amostras ambientais por ICP-MS é seriamente dificultada pela existência de interferências espectrais. Algumas delas são listadas na tabela 7, mostrando que o argônio é a maior fonte de interferentes na determinação de selênio (ELWAER, N., 2008). A dificuldade acontece porque

quatro dos isótopos (^{74}Se , ^{76}Se , ^{77}Se e ^{82}Se) possuem abundância menor que 10% e os outros dois isótopos de maior abundância (^{78}Se e ^{80}Se) sofrem potenciais interferências advindas do argônio do plasma. Para remover essas interferências espectrais tem sido usada a célula de reação dinâmica, evitando, então, uma perda de sensibilidade (ELWAER, N., 2007).

Tabela 7: Potenciais interferências existentes na determinação de Se por ICP-MS

Isótopos	Abundância (%)	Espécies interferentes
$^{74}\text{Se}^+$	0,89	$^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$
$^{76}\text{Se}^+$	9,37	$^{38}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{36}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^1\text{H}^+$
$^{77}\text{Se}^+$	7,63	$^{38}\text{Ar}_2\text{H}^+$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$, $^{76}\text{SeH}^+$
$^{78}\text{Se}^+$	23,77	$^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{36}\text{ArH}_2^+$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^1\text{H}^+$, $^{77}\text{SeH}^+$
$^{80}\text{Se}^+$	49,61	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$, $^{40}\text{Ar}^{38}\text{Ar}^1\text{H}_2^+$
$^{82}\text{Se}^+$	8,73	$^{40}\text{Ar}_2\text{H}_2^+$

2.2.1.2.

Célula de reação dinâmica - DRC

A célula de reação dinâmica é conhecida pela sua eficiência em minimizar as interferências poliatômicas, principalmente dos íons produzidos pelo argônio, sem perda de sensibilidade (BANDURA, D.R., *et al.*, 2001; D'ILIO, S., *et al.*, 2006). Esta célula contém um multipolo (quadrupolo, hexapolo, etc) em compartimento fechado e com entrada para o gás de reação, e fica localizada entre o conjunto de lentes iônicas e o analisador de massas, como mostrado na figura 5 (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999).

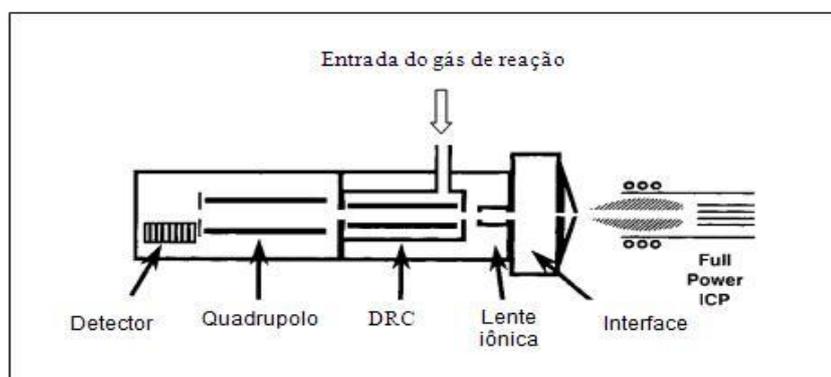


Figura 5: esquema de um DRC-ICP-MS

A célula é pressurizada com um gás de reação como CH₄, H₂, He, NH₃ e O₂ ou com a mistura deles (SLOTH, J.J., 2000). O gás promove colisões, as quais acarretam a perda de energia cinética dos íons introduzidos na célula. Com essa perda de energia, aumenta-se o tempo de interação do gás com os íons, favorecendo uma maior eficiência das reações na fase gasosa (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999).

A estabilidade de um íon em um multipolo depende da capacidade de confinamento entre os pólos e da transmissão longitudinal através deste. Fatores como amplitude e frequência da RF, que é fornecida pela fonte de radiofrequência ligada ao multipolo, voltagem de corrente DC, que é aplicada entre os pólos do multipolo, massa do íon e tamanho do multipolo afetam a estabilidade de um íon. A partir dos parâmetros, **a** e **q**, criados por Mathieu é estabelecida uma faixa de massa específica de transmissão, rejeitando os íons possivelmente formados por reações secundárias na célula e assim, definindo as regiões de estabilidade e instabilidade (ALMEIDA, C.M.S., 2008).

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_x = -\mathbf{a}_y = \frac{4eV_{dc}}{m\omega^2r^2}$$

$$\mathbf{q} = \mathbf{q}_x = -\mathbf{q}_y = \frac{2eV_{rf}}{m\omega^2r^2}$$

Onde *e* é a carga eletrônica; *V_{dc}* e *V_{rf}* são os potenciais da corrente DC e amplitude da radiofrequência pico a pico; *m* é a massa do íon; *w* é a frequência da RF e *r* é o raio do quadrupolo.

A figura 6 abaixo apresenta a região de estabilidade que o quadrupolo opera, definida em $0 < q < 0,908$ e $0 < a < 0,24$ (TANNER, S.D., 2000). Logo, íons com massas tal que **a** e **q** caiam dentro da região de estabilidade terão suas trajetórias estáveis e irão alcançar o analisador de massas e, conseqüentemente, o detector. Já os íons com massas tal que $q > 0,908$ terão suas trajetórias desestabilizadas e serão rapidamente ejetados do quadrupolo (TANNER, S.D., 1999; BARANOV,

V.I., 1999). O quadrupolo pode operar somente com RF, anulando o parâmetro a ($a = 0$) por não ter corrente DC. A adição de uma voltagem DC proporciona valores de $a > 0$ e estabelece limiares de estabilidade para massas altas e para massas baixas. As condições de operação no ponto de ápice ($q = 0,706$ e $a = 0,24$) proporcionam um feixe estreito de íons (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999).

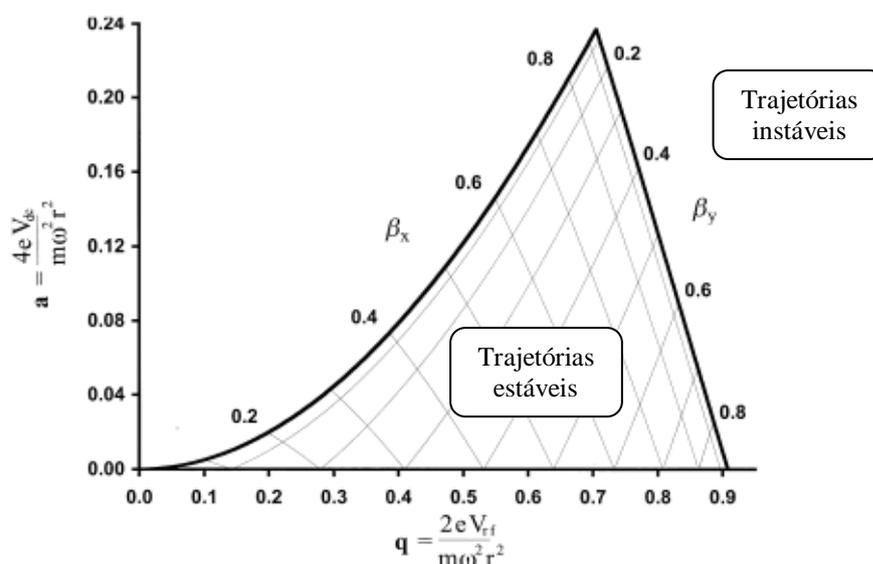


Figura 6: diagrama de estabilidade dos íons na célula de reação

Os íons com trajetórias estáveis são submetidos à ação dos gases de reação, podendo ocorrer vários mecanismos de reação na célula (SLOTH, J.J., 2000):

1. Reação de transferência de carga: $M^+ + X \longrightarrow M + X^+$
2. Transferência de prótons: $MH^+ + H_2 \longrightarrow H_3^+ + M$
3. Transferência de átomos de hidrogênio: $M^+ + XH \longrightarrow MH^+ + X$
4. Transferência atômica: $M^+ + XO \longrightarrow MO^+ + X$

Sloth (2000) e Wang (2007) estudaram diferentes gases de reação para a determinação de Se e As, onde o metano (CH_4) se mostrou o melhor gás de reação ao suprimir efetivamente os interferentes advindos do Ar.

As reações podem ocorrer, tanto com a espécie interferente, como com o analito de interesse. Nos estudos de Sloth e Wang, o gás reage com as espécies interferentes ($^{38}Ar^{40}Ar^+$ e $^{40}Ar^{40}Ar^+$) a fim de eliminá-las para realizar a determinação do $^{78}Se^+$ e $^{80}Se^+$. Já nos estudos realizados por D'Ilio (2006), o gás

reage com o analito de interesse (^{82}Se) formando um composto de massa maior e diferente das massas dos possíveis interferentes. Nesse trabalho, o selênio foi determinado a partir da formação do composto $^{82}\text{Se}^{16}\text{O}$.

Sendo assim, para garantir que o uso da célula está sendo eficaz deve-se conferir o sinal do interferente, do analito e o sinal de fundo (*background*) e garantir que houve uma redução nestes sinais.

2.2.2. Sistema de Introdução de amostras

Nas análises por ICP-MS, a amostra pode ser introduzida, a partir de um tratamento prévio ou com o auxílio de equipamentos específicos, nas formas líquida, gasosa ou sólida, até o tubo central da tocha onde é evaporada (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1998). O processo de introdução de amostra determinará o desempenho da análise, portanto, há a necessidade de converter a amostra em uma forma adequada para ser introduzida no plasma. Sendo assim, para se escolher a técnica de introdução de amostras, leva-se em conta diversos fatores como tipo de amostra a ser analisada, a concentração dos analitos a serem determinados e a quantidade de amostra disponível para a análise (TAYLOR, H.E., 2001). A tabela 8 apresenta várias técnicas de introdução de amostra na análise com ICP-MS.

Tabela 8: Principais sistemas de introdução de amostras no ICP-MS

Amostras gasosas	Amostras líquidas	Amostras sólidas
<ul style="list-style-type: none"> • Geração de hidreto • Geração de vapor frio • Cromatografia gasosa 	<ul style="list-style-type: none"> • Nebulizadores pneumáticos • Nebulizador tipo Babington • Nebulizador ultrassônico • Nebulizador microvolume <ul style="list-style-type: none"> - Injeção direta - Alta eficiência - Microconcêntrico 	<ul style="list-style-type: none"> • Injeção direta • Ablação a laser • Vaporização eletrotérmica (ETV)

A alta temperatura do plasma ocasiona a vaporização, decomposição, atomização, excitação e a ionização dos átomos do analito de interesse (A), predominantemente como íons monovalentes (A^+) (HOUK, R.S. *et al.*, 1992).

2.2.2.1. Introdução de amostra líquida

Na introdução de amostras líquidas, é necessária a formação de um aerossol gás/líquido, que se dá através de um nebulizador, responsável pela qualidade do aerossol formado. Acoplada ao nebulizador, encontra-se a câmara de nebulização, que tem a função de selecionar a névoa mais fina, que corresponde a cerca de 1% da amostra aspirada, para ser transferida para o plasma, sendo as gotículas maiores descartadas pelo dreno. Esta etapa de formação e seleção do aerossol introduzido no plasma é de grande relevância para a obtenção de bons resultados, por isso, é importante que se forme uma névoa com gotículas pequenas e homogêneas (GINÉ-ROSIAS, M.F., 1999). A forma mais comum de introdução de líquidos no plasma é feita por nebulizadores pneumáticos, como o concêntrico, no qual a amostra é transportada para a ponta de saída do nebulizador pela diferença de pressão gerada pelo gás a alta velocidade. O líquido é convertido em finas gotículas de diversos tamanhos, que seguem uma distribuição gaussiana, sendo as maiores eliminadas pelo efeito da gravidade e da condensação das mesmas nas paredes da câmara (MANNING, T.J., 1997). Existem vários tipos de nebulizadores disponíveis no mercado, para diferentes aplicações, como os nebulizadores de alta eficiência, nebulizadores de amostras com alto teor de sólidos e para a produção de névoas ultrafinas (SKOOG, D.A., 2009). A figura 7 mostra um esquema de um nebulizador pneumático acoplado à câmara de nebulização.

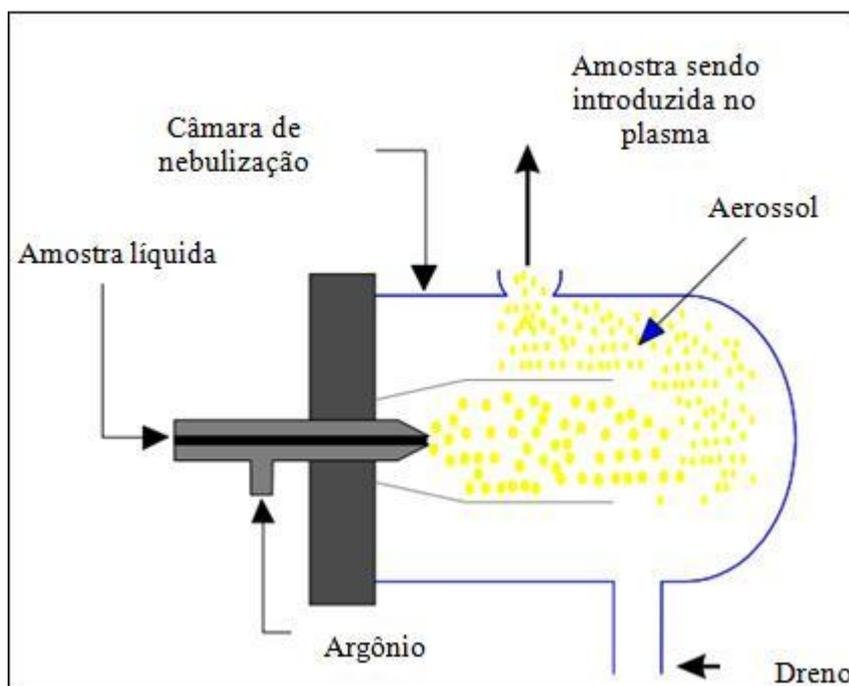


Figura 7: nebulizador de vidro concêntrico (MANNING, T.J.; GROW, W.R., 1997)

Além dos nebulizadores convencionais, existem os micronebulizadores que são empregados nas análises que necessitam a aspiração de pequenas quantidades de amostra, seja pela quantidade disponível de amostra ou pelas características da mesma. Os micronebulizadores são usados para gerarem aerossóis estáveis com uma vazão de $100\text{-}200\ \mu\text{L min}^{-1}$, enquanto os nebulizadores convencionais trabalham a uma vazão de $0,5\text{-}2,0\ \text{mL/min}$. Quando se trabalha com solventes orgânicos, a vazão de aspiração da amostra deve ser baixa para que as possíveis interferências causadas pelo solvente sejam minimizadas. São exemplos: o nebulizador microconcêntrico (MCN), o micromist (MMN), o miramist CE e o micronebulizador PFA (TODOLI, J.L., 2006).

2.2.2.2.

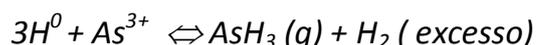
Introdução de amostra gasosa por geração de hidretos

A introdução de amostra no plasma na sua forma gasosa apresenta vantagens com relação à introdução da amostra por técnicas convencionais de nebulização como a nebulização pneumática, uma vez que menos de 2% da solução introduzida é transformada em aerossol útil. Já a transformação da espécie de interesse em um composto volátil, permite uma maior eficiência no transporte

do analito até o plasma, onde aproximadamente 100% do mesmo é introduzido, e conseqüentemente, ocorre ganho de sensibilidade. (TAKASE, I. *et al.*, 2002).

As espécies voláteis geradas são transportadas para o plasma continuamente, em batelada, ou por injeção em fluxo (MONTASER, A., 1998).

A determinação quantitativa de elementos formadores de hidretos teve seu início com a espectrometria de absorção atômica, onde as aplicações da geração de hidreto (HG) são descritas por Thompson *et al.* (MONTASER, A., 1998). Porém, o grande marco da geração química de vapor foi o trabalho de Holak, em 1969, o qual propôs a determinação de arsênio pela geração de hidreto, adicionando Zn metálico à solução ácida, para proporcionar a redução do elemento em questão, através das seguintes reações:



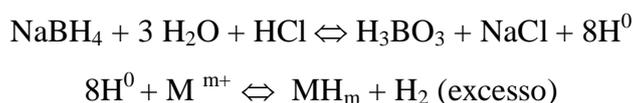
A arsina (AsH_3), é então, transportada para a chama de um equipamento de absorção atômica. Observou-se um ganho de sensibilidade, uma vez que houve uma maior eficiência no transporte do analito em comparação com as técnicas convencionais de nebulização. Entretanto, poucos elementos formavam hidretos voláteis com a adição de metais como Zn, Al ou Mg, limitando a aplicação da técnica (TAKASE, I. *et al.*, 2002; CAMPOS, R.C., 2008). Além disso, o uso desses metais provocava problemas na reprodutibilidade das leituras e brancos muito altos, pela dificuldade de se obter metais com alto grau de pureza.

Em 1972, Braman *et al.* determinaram arsênio e antimônio usando soluções redutoras de borohidreto de sódio (NaBH_4), estabilizadas em meio alcalino (NaOH) para evitar a hidrólise do NaBH_4 . Com o uso desse redutor ampliou-se o emprego da técnica de geração química de vapor, já que um maior número de elementos formadores de hidretos voláteis passou a ser determinado. Dentre eles estão: Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Cu, Au, Ag e Zn (TAKASE, I. *et al.*, 2002).

Estudos mostraram que a reação com NaBH_4 aumentou a eficiência de formação e liberação do hidreto e, conseqüentemente, a reprodutibilidade e rapidez da análise, fazendo com que esse redutor passe a ser amplamente utilizado

em HG, tanto para sistemas em batelada como para injeção em fluxo, independente do método de detecção (BORGES, E.M. *et al.*, 2005; MONTASER, A., 1998).

O ideal é que a solução redutora de borohidreto de sódio seja recém-preparada. A redução ocorre de acordo com as seguintes reações:



onde M é o elemento em questão e m pode ou não ser igual a n.

Esse esquema de reação foi adotado por muitos autores na literatura analítica, onde se tornou conhecido como o mecanismo do "hidrogênio nascente". Tornou-se uma explicação conveniente para a transferência de hidrogênio em reações de HG.

Porém, este mecanismo tem sido alvo de críticas. Estudos mais recentes têm contestado o mecanismo do "hidrogênio nascente", sugerindo a formação de hidreto a partir de intermediários gerados na hidrólise do NaBH_4 (D'ULIVO, A., *et al.*, 2007).

A técnica de geração de hidretos voláteis proporciona a separação das espécies de interesse dos concomitantes indesejáveis da matriz, uma vez que apenas poucos elementos formam essas espécies. Com isso, há uma eliminação de potenciais interferências causadas pelos componentes da matriz (CHEN, M. *et al.*, 2007; REYES, M.N.M. *et al.*, 2009). O transporte do vapor formado para o plasma é mais eficiente que nos sistemas convencionais de introdução de amostra, já que quase 100% do analito transformado em hidreto alcança o plasma. Isso ocasiona um ganho de sensibilidade e melhora nos limites de detecção (TAKASE, I. *et al.*, 2002).

Porém, a geração química de vapor é criticamente dependente do estado de oxidação ou da forma do analito (TAYLOR, H.E., 2001). Determinados elementos necessitam de uma mudança no seu estado de oxidação para, aí sim, passarem pela etapa de redução com o borohidreto de sódio.

2.2.2.2.1.

Sistema de geração de hidreto com injeção em fluxo

No método de introdução de amostra por injeção em fluxo, pequenos volumes de amostra são repetidamente injetados em um fluxo transportador, que são, geralmente, líquidos não reativos (KARLBERG, B., 1989).

No sistema de geração de hidreto com injeção em fluxo (FI-HG-ICP-MS), os reagentes, o borohidreto de sódio que é o agente redutor e o ácido usado como solvente carreador, são continuamente bombeados e encontram a amostra no tubo de transpore que atua como recipiente onde ocorre a reação química. O comprimento da linha de transporte e a vazão do fluxo do líquido carreador controlam o tempo de reação. Quando a reação é completada, os produtos são direcionados para um dispositivo conhecido como separador gás-líquido, no qual o hidreto gerado na reação é isolado do líquido e dos componentes da matriz que não formam hidreto, os quais são drenados. Já os hidretos, no estado vapor, são transportados diretamente para o plasma através de um fluxo de gás carreador, normalmente argônio (TAYLOR, H.E., 2001). Esta técnica gera um sinal transiente, exigindo um sistema de coleta de dados capaz de realizar o processamento deste tipo de resposta, quer na altura do pico ou na área de pico (TAYLOR, H.E., 2001; KARLBERG, B., 1989). A figura 8 apresenta o sinal transiente obtido por análises com injeção em fluxo.



Figura 8: sinal transiente, onde o máximo de concentração do analito está indicado (adaptada de KARLBERG, B., 1989).

A vantagem do uso de um sistema FIA está na sua simples configuração, sendo de operação automatizada e por oferecer resultados reprodutíveis, além da rápida introdução da amostra e de redução no consumo de amostra e reagentes (ZHANG, Y., 2008; XU, S., 2005).

Segundo Montaser, o acoplamento FI-HG-ICP-MS reduziu as interferências espectrais e os problemas de sensibilidade encontrados com o sistema convencional de nebulização pneumática e minimizou também problemas normalmente encontrados nas análises de amostras com alto teor de sólidos dissolvidos, como por exemplo, o depósito de sólidos no orifício do cone amostrador da interface do espectrômetro de massa (MONTASER, A., 1998).

Esta redução das interferências pode ser explicada pelo curto tempo de residência da amostra no sistema FI e pela rápida formação do hidreto enquanto, as mais lentas reações de interferências são suprimidas (KUMAR, A.R., 2006).