



**Laís Nascimento Viana**

**Determinação de níquel e cromo por diluição isotópica em amostras geológicas utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Rio de Janeiro

Fevereiro de 2018



## **Laís Nascimento Viana**

### **Determinação de níquel e cromo por diluição isotópica em amostras geológicas utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof<sup>a</sup>. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre**  
Orientadora  
Departamento de Química - PUC-RIO

**Prof. Ricardo Erthal Santelli**  
UFRJ

**Prof. Ricardo Queiroz Aucélio**  
Departamento de Química - PUC-Rio

**Prof. Jefferson Rodrigues de Souza**  
UFOP

**Prof. Márcio da Silveira Carvalho**  
Coordenador Setorial do Centro  
Técnico-Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 19 de fevereiro de 2018

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

### Laís Nascimento Viana

Graduou-se em Licenciatura em Química pela Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro (UENF). Atua na área de química analítica e possui experiência em: isolamento e caracterização de compostos orgânicos na área de produtos naturais, análises físico-químicas e microbiológicas de águas, aplicação de espectroscopia Raman para diferenciação racial de sangue em análises forenses, determinação de metais em amostras geológicas por diluição isotópica, análises por cromatografia líquida, espectrometria de massa e ICP-MS. Realizou estágio em docência no Colégio Estadual Nilo Peçanha no ensino de química de nível médio.

### Ficha Catalográfica

Viana, Laís Nascimento

Determinação de níquel e cromo por diluição isotópica em amostras geológicas utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado/Laís Nascimento Viana ; orientadora: Tatiana Dillenburg Saint'Pierre. – 2018.

91 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2018.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. ICP-MS. 3. Diluição isotópica. 4. Níquel. 5. Cromo. 6. Amostras geológicas. I. Saint'Pierre, Tatiana Dillenburg. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho aos meus  
queridos pais, meus irmãos, e ao  
meu namorado Vinícius.

## Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida e por me sustentar nessa caminhada.

À minha orientadora, professora Tatiana Dillenburg Saint’Pierre pela paciência, orientação, pelos ensinamentos e pelo empenho dedicado à elaboração deste trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora, por aceitarem meu convite e pelas contribuições para este trabalho.

Aos professores do Departamento de Química da PUC-Rio, pela contribuição na minha formação acadêmica.

Aos meus amigos Amanda, Elizanne, Guilherme, Igor e Rafaela, pelo apoio, incentivo, amizade e por todos os bons momentos vividos ao longo do mestrado.

Aos amigos do LABSPECTRO, Jefferson, Rafael e Wendy por todos os ensinamentos, pela amizade, paciência e ajuda nesses dois anos de trabalho.

Agradeço aos meus pais, José e Sônia, pelo amor, incentivo, apoio incondicional e por não medirem esforços para que eu chegasse onde estou. Aos meus irmãos e primos por todo o carinho, compreensão e palavras de incentivo.

Ao Vinícius por me ouvir todos os dias, me confortar, apoiar, incentivar e por acreditar em mim.

Aos funcionários do Departamento de Química da PUC-Rio, em especial à Fátima.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos.

## Resumo

Viana, Laís Nascimento; Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg (orientadora). **Determinação de níquel e cromo por diluição isotópica em amostras geológicas utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.** Rio de Janeiro, 2018. 91p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Os metais estão presentes em diversos materiais e muitos deles, como o níquel e o cromo, possuem papéis significativos em diversos setores industriais. A quantificação desses metais é importante tanto para obtenção de informações relevantes a respeito desses materiais, como para avaliação de possíveis contaminações ambientais. No presente trabalho, foram desenvolvidos métodos analíticos para a determinação de níquel e cromo em amostras de asfalto, brita e CAP por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado usando calibração externa e diluição isotópica. Para a avaliação da exatidão dos métodos foram utilizados os materiais de referência certificados NIST 1084a e NBS 688. Como métodos de preparo de amostra, foram estudadas a decomposição ácida em bloco digestor, e a diluição em uma mistura de xileno/butanol na proporção 60:40 v:v (para amostras de óleo). Para a correção da interferência da espécie  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  sobre o isótopo de  $^{52}\text{Cr}$  foi utilizada a célula de reação dinâmica com introdução de  $\text{CH}_4$  como gás de reação, o que reduziu de forma significativa o sinal de fundo característico para o isótopo de cromo. Os métodos desenvolvidos se mostraram eficientes na determinação dos metais. As recuperações obtidas para os SRMs se encontram entre 80-120%. As concentrações médias, em  $\text{mg kg}^{-1}$ , encontradas para Ni pelos diferentes métodos nas amostras de CAP, brita e asfalto foram, respectivamente  $39,9 \pm 0,6$ ,  $6,7 \pm 0,5$  e  $11,2 \pm 0,8$ , enquanto para Cr as concentrações foram  $1,8 \pm 0,1$ ,  $15,3 \pm 0,3$ ,  $16,6 \pm 0,4$ . O sucesso da aplicação da diluição isotópica em amostras dissolvidas em solvente orgânico mostrou-se muito promissor, pois elimina a necessidade da decomposição ácida das matrizes tornando o preparo das amostras mais rápido e menos trabalhoso.

## Palavras-chave

ICP-MS; diluição isotópica; níquel; cromo; amostras geológicas.

## Abstract

Viana, Laís Nascimento; Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg (advisor). **Determination of nickel and chromium in geological samples by isotope dilution using inductively coupled plasma mass spectrometry.** Rio de Janeiro, 2018. 91p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Metals are present in several samples and many of them, such as nickel and chromium, have significant roles in several industry sectors. The quantification of these metals is important both for obtaining relevant information regarding these materials, and for evaluating possible environmental contaminations. In the present work, analytical methods were developed for the determination of nickel and chromium in asphalt, crushed stone and CAP samples by inductively coupled plasma mass spectrometry using both external calibration technique and isotopic dilution. To evaluate accuracy of the method, the certified reference materials NIST 1084a and NBS 688 were used. Two different methods of sample preparation were employed, block digestion and direct dilution in a xylene / butanol mixture using a 60:40 v:v ratio (for the oil samples). For the interference correction imposed by  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  over  $^{52}\text{Cr}$ , the dynamic reaction cell was used with  $\text{CH}_4$  as the reaction gas, which significantly reduced the characteristic background signal of the chromium isotope. The methods developed proved to be efficient in the determination of the metals in question. The recovery values obtained for the SRMs were between 80-120%. The average concentrations, in  $\text{mg kg}^{-1}$ , found for Ni by the different methods in CAP, crushed stone and asphalt samples were, respectively,  $39,9 \pm 0,6$ ,  $6,7 \pm 0,5$  and  $11,2 \pm 0,8$ , while for Cr the concentrations were  $1,8 \pm 0,1$ ,  $15,3 \pm 0,3$ ,  $16,6 \pm 0,4$ . The successful application of isotope dilution in samples dissolved in organic solvent is very promising because it eliminates the need for acid digestion, making the sample preparation faster and less labor intensive.

## Keywords

ICP-MS; isotope dilution; nickel; chromium; geological samples.

## Sumário

1	Introdução	15
2	Objetivos	17
2.1	Objetivos gerais	17
2.2	Objetivos específicos	17
3	Fundamentação teórica	18
3.1	Asfalto, brita e cimento asfáltico de petróleo	18
3.2	Cromo	20
3.3	Níquel	21
3.4	Métodos de preparo de amostra	22
3.4.1	Decomposição ácida de matrizes em sistema fechado	23
3.4.2	Dissolução em solvente orgânico	27
3.5	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado	28
3.5.1	Componentes do ICP-MS	28
3.5.1.1	Sistemas de introdução de amostra	29
3.5.1.2	Tocha e fonte de íons	31
3.5.1.3	Interface	32
3.5.1.4	Analisador de massa	33
3.5.1.5	Detector	35
3.5.2	Interferências	36
3.5.2.1	Interferências espectrais	36
3.5.2.2	Interferências não-espectrais	39
3.6	Célula de reação dinâmica	40
3.7	Diluição isotópica	42

4	Materiais e métodos	46
4.1	Instrumentação	46
4.1.1	Otimização do plasma	46
4.1.2	Otimização da célula de reação dinâmica	48
4.2	Soluções, reagentes e gases	48
4.3	Amostras	49
4.3.1	Decomposição ácida das amostras	50
4.3.1.1	Matriz rocha	51
4.3.1.2	Matriz óleo	51
4.3.2	Diluição em solvente orgânico	52
4.4	Procedimentos analíticos	52
4.4.1	Análise quantitativa por calibração externa aquosa	52
4.4.2	Diluição isotópica aquosa	53
4.4.3	Análise quantitativa por calibração externa em solvente	55
4.4.4	Diluição isotópica em solvente orgânico	56
4.5	Parâmetros de mérito	57
4.5.1	Linearidade da resposta analítica	57
4.5.1.1	Coeficientes da curva	57
4.5.1.2	Análise de variância	58
4.5.2	Homocedasticidade dos resultados	59
4.5.3	Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)	60
4.5.4	Precisão e exatidão	61
4.5.5	Comparação dos métodos	61
5	Resultados e discussões	63
5.1	Otimização das condições operacionais	63
5.1.1	Otimização da DRC	66

5.2 Avaliação dos métodos analíticos	68
5.2.1 Parâmetros de mérito	68
5.2.1.1 Linearidade e homocedasticidade dos resultados analíticos	68
5.2.1.2 Limites de detecção e quantificação	70
5.2.1.3 Exatidão e precisão	71
5.3 Aplicação analítica	74
5.4 Avaliação das variações dos resultados	77
6 Conclusões	80
7 Referências bibliográficas	81
8 Anexos	90
8.1 Curvas analíticas	90

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Esquema da bomba de decomposição do bloco digestor.	26
<b>Figura 2.</b> Representação de um ICP-MS.	29
<b>Figura 3.</b> Esquema da tocha de quartzo usada no ICP-MS.	31
<b>Figura 4.</b> Esquema da interface no ICP-MS.	33
<b>Figura 5.</b> Esquema do quadrupolo.	34
<b>Figura 6.</b> Diagrama de estabilidade do quadrupolo.	41
<b>Figura 7.</b> Otimização da vazão do gás de nebulização para análises aquosas	64
<b>Figura 8.</b> Otimização da potência de RF para análises aquosas	64
<b>Figura 9.</b> Otimização da vazão do gás de nebulização para análises orgânicas	65
<b>Figura 10.</b> Otimização da potência de RF para análises orgânicas	65
<b>Figura 11.</b> Otimização da vazão de CH <sub>4</sub> para o isótopo <sup>52</sup> Cr.	67
<b>Figura 12.</b> Variação do parâmetro de rejeição q para o isótopo <sup>52</sup> Cr.	67
<b>Figura 13.</b> Variação do parâmetro de rejeição a para o isótopo <sup>52</sup> Cr.	68
<b>Figura 14.</b> Comparação entre os valores obtidos para Ni e Cr pelos diferentes métodos utilizados na análise da amostra de brita.	74
<b>Figura 15.</b> Comparação entre os valores obtidos para Ni e Cr pelos diferentes métodos utilizados na análise da amostra de asfalto.	75
<b>Figura 16.</b> Comparação entre os valores obtidos para Ni e Cr pelos diferentes métodos utilizados na análise da amostra de CAP.	76

<b>Figura 17.</b> Curva analítica para níquel em solução aquosa.	90
<b>Figura 18.</b> Curva analítica para cromo em solução aquosa com DRC.	90
<b>Figura 19.</b> Curva analítica para níquel em solução de xileno/butanol.	91
<b>Figura 20.</b> Curva analítica para cromo em solução de xileno/butanol com DRC.	91

## Lista de tabelas

<b>Tabela 1.</b> Condições operacionais para os métodos de calibração externa (CE) e diluição isotópica (ID) em amostras aquosas e orgânicas.	47
<b>Tabela 2.</b> Programa de temperatura do bloco digestor.	51
<b>Tabela 3.</b> Preparo das soluções para ID por adição dos materiais enriquecidos ( <i>spike</i> ) após a decomposição ácida.	54
<b>Tabela 4.</b> Preparo das soluções para ID por adição dos materiais enriquecidos ( <i>spike</i> ) antes da decomposição ácida.	55
<b>Tabela 5.</b> Preparo das soluções para ID com adição dos materiais enriquecidos às amostras em solvente orgânico.	56
<b>Tabela 6.</b> Resultados obtidos para os coeficientes das curvas analíticas, teste de Cochran e razões das médias quadráticas.	69
<b>Tabela 7.</b> Valores de LD e LQ para os analitos nos diferentes métodos.	70
<b>Tabela 8.</b> Resultados de concentração, RSD e recuperação obtidos para os SRMs pelos métodos aplicados.	72
<b>Tabela 9.</b> Resultados dos testes F e t-Student para os SRMs.	73
<b>Tabela 10.</b> Resultados analíticos obtidos para a amostra de brita.	74
<b>Tabela 11.</b> Resultados analíticos obtidos para a amostra de asfalto.	75
<b>Tabela 12.</b> Resultados analíticos obtidos para a amostra de CAP.	76
<b>Tabela 13.</b> Resultados dos testes F e t-Student para comparação das CEs.	78
<b>Tabela 14.</b> Resultados dos testes F e t-Student.	78

## Lista de abreviaturas

- AAS** - Espectrometria de absorção atômica
- ABNT** – Associação brasileira de normas técnicas
- ATSDR** - Agency for toxic substances and disease registry
- CAP** - Cimento asfáltico de petróleo
- CE** – Calibração externa
- DC** – Corrente direta
- DRC** – Célula de reação dinâmica
- ETV** – Vaporização eletrotérmica
- ICP OES** – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado
- ICP-MS** – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
- ID** – Diluição isotópica
- KED** – Discriminação de energia cinética
- LA** – Ablação a laser
- LD** - Limite de detecção
- LQ** - Limite de quantificação
- m/m** - Massa por massa
- MMQ** – Método dos mínimos quadrados
- m/z** - Massa por carga
- NBS** - National Bureau of Standards
- NIST** - National Institute of Standards & Technology
- PTFE** - Politetrafluoroetileno (Teflon)
- RF** – Radiofrequência
- RSD** – Desvio padrão relativo
- Rpa** – Parâmetro de rejeição “a” segundo equação de Mathieu
- Rpq** – Parâmetro de rejeição “q” segundo equação de Mathieu
- SQ** – Soma quadrática
- SRM** – Material de referência certificado
- u.** - Unidade de massa atômica
- v/v** - Volume por volume

# 1

## Introdução

Os metais então presentes em diversos materiais de origem natural ou antrópica. Muitos deles possuem papéis significativos em diversos setores da indústria, como é o caso do níquel e do cromo. A quantificação desses metais se mostra importante tanto para obtenção de informações relevantes a respeito de materiais e produtos, como para avaliação de possíveis contaminações ambientais. O descarte inapropriado de espécies de cromo no ambiente pode causar contaminação de águas e solo, pondo em risco a população devido ao seu potencial carcinogênico. No caso do níquel, além do estudo de contaminação, sua determinação é importante também para a classificação de óleos, tópico de grande relevância para a geoquímica (BARWISE, 1990). Os elementos metálicos presentes em petróleo e derivados podem ser de origem natural ou originados pela adição durante os processos de produção, transporte ou estocagem. Esses metais têm efeitos adversos sobre o refino e qualidade do produto obtido. Além disto, os metais podem fornecer informações relevantes sobre a maturidade do óleo e a localização geográfica de onde ele foi extraído (SILVA, 2012). Os metais também podem ser encontrados em materiais geológicos, utilizados como agregados minerais na produção de pavimentos asfálticos, bem como no próprio cimento asfáltico de petróleo, usado como ligante na mistura. Isto pode implicar na liberação desses metais para o solo através do desgaste do pavimento ou fatores adversos. Por essas razões, é necessário buscar métodos analíticos eficientes para quantificação de metais, como o Ni e Cr, em matrizes complexas como as mencionadas. Para tanto, são necessárias técnicas analíticas sensíveis, sendo que limitações quanto à forma de introdução e interferências devem ser superadas. Dentre as técnicas analíticas eficientes para tais determinações pode-se citar a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Trata-se de uma técnica de análise multielementar de alta frequência analítica, que possui boa sensibilidade e baixos limites de detecção, e permite a determinação de elementos ultra-traço. Uma dificuldade encontrada com utilização da ICP-MS para determinação de Ni e Cr em amostras geológicas é a forte interferência causada pelo íon  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  sobre o  $^{52}\text{Cr}$ . Uma forma de sanar tal problema é a utilização da célula de reação dinâmica

(DRC), um dispositivo localizado entre as lentes iônicas e o analisador de massas, utilizado na eliminação de interferências, onde é introduzido um gás responsável por reagir com a espécie interferente, formando espécies neutras ou poliatômicas de razão  $m/z$  diferente do analito.

Uma técnica interessante que pode ser empregada na determinação de Ni e Cr por ICP-MS é a análise por diluição isotópica. Ela se baseia na medição da razão isotópica de analitos em amostras, onde uma quantidade conhecida de um material isotópico enriquecido (*spike*) é adicionada. A diluição isotópica pode ser empregada na quantificação dos analitos tanto em amostras aquosas como em amostras orgânicas, sendo a última a aplicação mais vantajosa estudada neste trabalho. A análise de amostras diluídas em solvente orgânico no ICP-MS requer a utilização de um sistema de introdução de amostra específico, onde é usado um nebulizador de microfluxo acoplado a uma unidade de dessolvatação criogênica, responsáveis por limitar a quantidade de solvente que chega ao plasma. Além disto, é necessário a introdução de oxigênio, responsável por promover a oxidação do carbono no plasma e redução da deposição do mesmo nos cones. A fim de que se obtenha a melhor sensibilidade nas análises, com baixas taxas de formação de óxidos e espécies bivalentes, é preciso preocupar-se, também, com o ajuste das condições operacionais do equipamento, bem como das condições de utilização da célula de reação dinâmica.

## 2

### Objetivos

#### 2.1

##### Objetivos gerais

O objetivo do presente trabalho foi o desenvolvimento de um método eficiente para a determinação de níquel e cromo em amostras de brita, asfalto e cimento asfáltico de petróleo por diluição isotópica em espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado.

#### 2.2

##### Objetivos específicos

Propor um método para análise das amostras após decomposição ácida das matrizes por diluição isotópica em ICP-MS.

Desenvolver procedimentos eficientes para decomposição das matrizes das diferentes amostras em bloco digestor.

Avaliar a utilização do gás metano na célula de reação dinâmica para correção de interferências espectrais sobre o  $^{52}\text{Cr}$ .

Propor um método para análise das amostras orgânicas diretamente diluídas em uma mistura de xileno/butanol por diluição isotópica em ICP-MS.

Ajustar as condições operacionais do ICP-MS para introdução das soluções preparadas em xileno/butanol.

Comparar os resultados obtidos pelos métodos desenvolvidos, empregando decomposição ácida ou diluição em solvente orgânico, e calibração externa ou diluição isotópica.

## 3 Fundamentação teórica

### 3.1 Asfalto, brita e cimento asfáltico de petróleo

O asfalto é um dos materiais mais antigos e versáteis utilizados pelo homem na construção civil. O asfalto utilizado em pavimentação é composto, aproximadamente, por 95 % de agregados minerais e 5% de cimento asfáltico de petróleo. Como os componentes do asfalto podem apresentar diferentes composições, os asfaltos resultantes também apresentarão composições químicas distintas (BERNUCCI *et al.*, 2006; RIBEIRO; CORREIA; SEIDL, 2005).

A norma NBR 9935/2005 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) define o termo agregado como material sem forma ou volume definido, geralmente inerte, de dimensões e propriedades adequadas para produção de argamassas e de concreto. Para Bernucci *et al.* (2006) o agregado é, de forma geral, uma mistura de areias, pedregulhos e rochas minerais em estado natural ou britadas.

Os agregados podem ser classificados tanto quanto à sua natureza, agregados naturais, artificiais ou reciclados, como quanto ao seu tamanho, agregados miúdos ou graúdos. Eles são responsáveis pela resistência química e mecânica das misturas asfálticas, e suas propriedades são muito importantes para o bom funcionamento das misturas, visto que representam a maior parte da composição das mesmas. Os agregados devem apresentar características como: tenacidade, dureza, resistência à compressão, resistência química e capacidade de adesão ao ligante.

As britas se enquadram como agregado natural, pois se originam de fontes de ocorrência natural. Elas podem ser obtidas a partir de rochas ígneas, metamórficas ou sedimentares e possuem composição variável. Segundo a NBR 7211/2005 da ABNT, as britas são classificadas de acordo com sua granulometria, tendo cada categoria sua função específica na construção civil. As britas mais finas são utilizadas como agregado mineral na composição do asfalto, no entanto, em camadas inferiores do pavimento, as britas com maior granulometria podem ser utilizadas (NASCIMENTO, 2011).

Outro componente fundamental da mistura asfáltica é o cimento asfáltico de petróleo (CAP). O CAP é um ligante betuminoso constituído por 90 a 95 % de hidrocarbonetos e 5 a 10% de heteroátomos, entre eles oxigênio, nitrogênio, enxofre, e metais como níquel, vanádio, ferro, magnésio e cálcio. Ele constitui a fração pesada obtida como resíduo da destilação do petróleo (BERNUCCI *et al.*, 2006; RIBEIRO; CORREIA; SEIDL, 2005; JOHN *et al.*, 2000).

A composição química do CAP influencia o desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas. Os hidrocarbonetos presentes no CAP são constituídos por maltenos e asfaltenos. Os maltenos compõem a parte oleosa do CAP, responsável pela viscosidade e plasticidade do mesmo. Já os asfaltenos constituem a parte sólida do material, responsável por sua rigidez e coloração. O CAP apresenta propriedades físicas influenciadas pela temperatura. Em temperaturas baixas sua viscosidade é muito elevada, e o ligante se comporta como um semi-sólido, em temperatura ambiente seu comportamento é viscoelástico, enquanto em temperaturas elevadas, é líquido. A medida da viscosidade do ligante é utilizada para especificação do mesmo, e determinação da consistência adequada que ele deve apresentar no processo de mistura dos agregados, para que total cobertura seja garantida.

O CAP é um material adesivo termoplástico, impermeável e pouco reativo. No entanto, quando exposto à radiação solar, chuvas ácidas, infiltração de águas sulfatadas e condições de derramamentos de óleos, pode sofrer reações irreversíveis devido a sua constituição química (NASCIMENTO, 2000; BERNUCCI *et al.*, 2006; FARAH, 2012).

Segundo Bernucci *et al.* (2006), a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento de vias na maioria dos países. No Brasil, cerca de 95 % das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico. Tendo em vista a grande utilização deste material, é importante preocupar-se com os efeitos ambientais decorrentes desse uso, assim como com maneiras de garantir uma maior qualidade do material, aumentando sua vida útil. Para tanto, é essencial o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam a determinação de compostos de interesse, tanto no asfalto como em seus componentes principais. Desta forma é possível monitorar o teor de contaminantes ambientais, bem como avaliar a qualidade dos materiais de partida através de sua composição química.

## 3.2

### Cromo

Cromo é um elemento de ocorrência natural presente em animais, plantas, rochas e solo. Sua ocorrência pode ser, também, de origem antrópica, sendo a indústria a maior responsável pela liberação do metal no ambiente. O cromo existe em combinação com outros elementos formando diferentes compostos, dentro dos quais o  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  é o principal. As principais formas estáveis do cromo são Cr(0), Cr(III) e Cr(VI). Pequenas doses de Cr(III) são essenciais na dieta humana e animal para prevenir efeitos adversos no metabolismo de lipídios e glicose, no entanto, em doses elevadas, pode ser prejudicial à saúde. Já o Cr(VI) é conhecido por sua toxicidade, e por seu poder carcinogênico (ATSDR, 2012; BARALKIEWICS; SIEPAK, 1999; ZAYED; TERRY, 2002).

O cromo possui um papel importante na indústria, sendo utilizado na metalurgia, na produção de cromato, instalações de curtimento, produção de tintas e pigmentos de cromo e ferro-cromo, e produção de papel e celulose. Ele também é utilizado pela indústria petrolífera, podendo ser encontrado no petróleo e em seus derivados (ZAYED; TERRY, 1999).

A maior parte dos rejeitos industriais de cromo é liberada no solo. É necessário um tratamento prévio desses rejeitos para conversão do Cr(VI) em Cr(III), no entanto, a contaminação do solo com Cr(VI), e posterior contaminação de lençóis freáticos representa um problema. Outras formas de contaminação ambiental com cromo são a queima de combustíveis fósseis e a escorrência rodoviária, que inclui, por exemplo, contaminações por derramamento de óleos nas vias e o desgaste da pavimentação (ATSDR, 2012; NORA, 2017; PERNAGORDA, 2007).

A quantidade de cromo de ocorrência natural no solo varia de acordo com a composição da rocha da qual se originou o solo. A mobilidade do cromo depositado no solo depende da espécie do metal e do pH do solo. Na maioria dos casos o cromo está presente na forma de Cr(III). Esta espécie tem baixa solubilidade e baixa reatividade, o que torna sua mobilidade baixa no ambiente. Em condições de oxidação o Cr(VI) pode estar presente no solo, mais comumente na forma de  $\text{HCrO}_4^-$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Em águas naturais, onde há baixa concentração de materiais redutíveis, o Cr(VI) é mais estável e pode ser mais comumente encontrado.

O potencial de toxicidade do cromo depende de seu estado de oxidação. O cromo, quando na forma Cr(III), pode formar complexos com peptídeos e proteínas resultando em quebra de cadeias de DNA e alteração nas vias de sinalização celular. Os efeitos primários da exposição a doses elevadas de Cr(III) estão nos sistemas respiratório e imunológico. A maior toxicidade do Cr(VI) em relação ao Cr(III) se deve principalmente ao maior potencial de redução do Cr(VI) e à maior habilidade do mesmo em entrar nas células. As diferenças geométricas também contribuem para um maior acúmulo celular do Cr(VI). Os efeitos primários decorrentes da exposição à compostos de Cr(VI) são respiratórios, gastrointestinais, imunológicos, hematológicos, reprodutivos e de desenvolvimento. O Cr(VI) também é conhecido por ser um poderoso agente carcinogênico (ATSDR, 2012).

### 3.3

#### Níquel

Níquel é um elemento de ocorrência natural na Terra. Trata-se de um metal essencial à nutrição, e em baixas ou altas doses pode causar, respectivamente, sintomas de deficiência e toxicidade (HARASIM; FILIPEK, 2015; CEMPEL; NIKEL, 2005).

Níquel e seus compostos são muito utilizados industrialmente, por exemplo, na cunhagem de moedas, galvanização, produção de ligas de níquel, dispositivos de ignição, aquecedores com resistência elétrica e baterias. O níquel também está presente em petróleo e derivados, sendo um importante traçador geológico do óleo. O tipo de rocha de origem, sua localização, idade e profundidade influenciam na incorporação desse metal nos óleos, assim, a quantificação desse elemento oferece informações importantes sobre a gênese do material, além de permitir a classificação do óleo quando associado com o teor de vanádio (IYAKA, 2011; LEWAN, 1984; LEWAN; MAYNARD, 1982).

As fontes naturais de Ni incluem incêndios florestais e de vegetação, emissões vulcânicas e poeiras trazidas pelo vento. As atividades antrópicas resultam em emissão de níquel através da combustão de carvão, óleo combustível, óleo diesel, incineração de lixos e lama, e outras fontes diversas. Grande parte do níquel liberado no ambiente acaba no solo ou em sedimentos, onde o metal se liga

fortemente a partículas contendo ferro e manganês. Em condições ácidas o níquel adquire maior mobilidade no solo, podendo atingir lençóis freáticos. O níquel pode também ser acumulado em plantas, o que aumenta as chances de sua introdução na cadeia alimentar (IYAKA, 2011; ATSDR, 2005).

Muitos dos efeitos tóxicos do níquel são resultado de sua interferência no metabolismo de metais essenciais, como Fe(II), Mn(II), Ca(II), Zn(II), Cu(II) e Mg(II). O níquel possui a habilidade de substituir outros íons metálicos em enzimas e proteínas, e de se ligar a compostos celulares que contêm átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio. A exposição a doses elevadas de níquel pode causar reações alérgicas, inflamações pulmonares, redução da função pulmonar e câncer (CENPEL; NIKEL, 2005; ATSDR, 2005; COOGAN *et al.*, 1989).

### 3.4

#### Métodos de preparo de amostra

A maior parte das técnicas analíticas empregadas na determinação de elementos traço e ultratraço em amostras sólidas ou óleos requer uma digestão prévia da amostra, envolvendo um tratamento com ácidos, em frascos fechados ou abertos (CHAKRABORTY *et al.*, 1996).

Em geral as técnicas analíticas apresentam melhor desempenho com soluções aquosas. Além disto, tais amostras permitem um fácil preparo de curvas analíticas de calibração a partir de soluções de referência, bem como possibilitam diluições e pré-concentrações dos analitos.

Algumas amostras sólidas podem ser dissolvidas diretamente em água, no entanto, muitos materiais são pouco solúveis em água, tornando necessária a aplicação de condições químicas drásticas para dissolução dos mesmos. Para garantir a dissolução ideal, é importante utilizar um procedimento que: (KRUG, 2016)

- Seja capaz de dissolver completamente a amostra sem deixar resíduos;
- Utilize somente reagentes com alto grau de pureza, e não interfira na determinação do analito nem na separação dos constituintes de interesse;
- Evite perdas do analito por volatilização, formação de aerossóis, adsorção ou absorção na superfície dos frascos de reação;

- Possibilite que a solução final contenha todos os analito;
- Minimizar as contaminações devidas ao ambiente.

Dentre os procedimentos de dissolução ácida onde há mudança química, podem ser citados: Decomposição por via úmida em sistemas abertos ou fechados, com aquecimento convencional ou por micro-ondas; fusão, e combustão em sistemas abertos ou fechados, por via seca, via seca a baixas temperaturas ou frascos de combustão (NOGUEIRA, 2003).

De modo geral, esses procedimentos são eficientes e muito empregados, porém, dependendo da complexidade da matriz da amostra, podem consumir muito tempo, além de facilitar a perda de amostra devido ao manuseio, e a ocorrência de erros sistemáticos por contaminações. Desta forma, a possibilidade de uma análise quantitativa, com mínimo ou nenhum pré-tratamento da amostra, se torna atrativo (KRUG, 2016).

A análise direta pode ser aplicada, dentre outras, a amostras de óleo por meio de sua dissolução em solventes orgânicos. Neste procedimento os riscos de contaminação são minimizados.

### 3.4.1

#### **Decomposição ácida de matrizes em sistema fechado**

A decomposição ácida em frascos fechados normalmente utiliza temperatura e pressão elevadas ou radiação micro-ondas para digestão da matriz. Nesses procedimentos as massas das amostras são normalmente pequenas, e geralmente é requerido o uso de ácidos concentrados. Dentre os ácidos mais comumente utilizados encontram-se: ácido clorídrico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido fluorídrico e ácido perclórico (SOUSA; CAMPOS; ORLANDO, 2015; KRUG, 2016).

**Ácido clorídrico:** Possui ponto de ebulição de 109°C e é comercializado com alto grau de pureza. É um ácido forte, porém não possui propriedades oxidantes além das associadas ao íon H<sup>+</sup>. O HCl reage com vários cátions metálicos de transição, formando complexos estáveis especialmente com Au<sup>3+</sup>, Tl<sup>3+</sup> e Hg<sup>2+</sup>, e complexos de baixa estabilidade com Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup> e Sn<sup>4+</sup>, o que auxilia na

dissolução de alguns materiais. Com exceção do AgCl, TlCl e Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a maioria dos cloretos metálicos são solúveis em água.

O HCl é utilizado na dissolução de metais mais eletropositivos que o hidrogênio, seus óxidos e hidróxidos, boratos, carbonatos, sulfetos e fosfatos. Quando associado ao ácido nítrico na formação da água régia, pode ser empregado na dissolução de materiais geológicos e amostras ambientais.

**Ácido nítrico:** Com ponto de ebulição de aproximadamente 121°C e disponibilidade em forma bastante pura, o ácido nítrico é um ácido forte e um poderoso agente oxidante. Ele é muito utilizado na digestão de amostras orgânicas, e tem seu poder oxidante aumentado quando combinado ao HCl ou H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O ácido é capaz de oxidar todos os metais, com exceção do Au e Pt, mas elementos como Cr, B, Ga, Al, In, Hf, Ta, Ti, Zr e Th são passivados na sua presença. Tais elementos podem ser facilmente dissolvidos em HNO<sub>3</sub> diluído ou quando combinado a outros ácidos.

**Ácido sulfúrico:** Possui um ponto de ebulição em torno de 339°C num sistema água-ácido a 98,3% de ácido sulfúrico, o que o torna capaz de viabilizar processos de dissolução sob elevada temperatura até mesmo em frascos abertos.

O ácido sulfúrico é um ácido forte e apresenta propriedades desidratantes e capacidade oxidante para um grande número de metais. Com exceção do BaSO<sub>4</sub>, SrSO<sub>4</sub>, CaSO<sub>4</sub> e PbSO<sub>4</sub>, a maioria dos sulfatos metálicos são solúveis em água. O H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> é muito utilizado na dissolução de hidróxidos, óxidos, carbonatos e minérios variados, além de ser útil na remoção de HF e solubilização de fluoro-complexos.

**Ácido fluorídrico:** É um ácido fraco, não oxidante e com ponto de ebulição em torno de 111°C. Sua reatividade se baseia na natureza complexante do ânion F<sup>-</sup>, que é capaz de formar fluoro-complexos com vários elementos, especialmente com aqueles que formam óxidos refratários, os quais são difíceis de serem dissolvidos. Esse potencial complexante do fluoreto torna o ácido eficiente na dissolução de silicatos (conforme equação de reação (1)). O ácido fluorosilícico, produzido pela reação com o HF, pode ser separado da matriz como SiF<sub>4</sub> gasoso a partir de sua dissociação à quente em sistema aberto com ácido nítrico, perclórico ou sulfúrico.



O ácido fluorídrico é capaz de danificar estruturas de quartzo que normalmente compõem os instrumentos analíticos, portanto, esse ácido deve ser completamente removido antes das análises. Isto pode ser feito através da reação com ácido bórico. O HF também pode causar seríssimas queimaduras quando em contato com a pele, e sua manipulação deve ser feita atendendo a todas as normas de segurança.

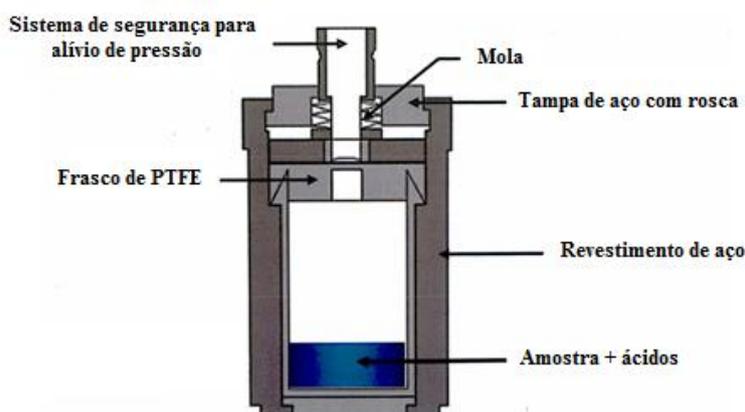
**Ácido perclórico:** Possui um ponto de ebulição de 203°C, e quando aquecido torna-se um poderoso agente oxidante capaz de dissolver ligas metálicas e todos os metais, com exceção dos nobres. Não metais também são complexados pelo HClO<sub>4</sub>, e uma de suas aplicações é a oxidação do fósforo. O ácido também é um forte oxidante para matéria orgânica, e apresenta um baixo poder complexante. Em concentrações acima de 72% (m/m) deve ser usado com cautela devido ao seu alto poder explosivo sob aquecimento. (KRUG, 2016; NOGUEIRA, 2003)

Os ácidos minerais podem ser utilizados em associação a outros reagentes com a intenção de melhorar a eficiência da dissolução. O poder oxidante de um ácido pode ser aumentado com o uso de agentes oxidantes auxiliares como H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Eletrólitos inertes como o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e o K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> podem ser adicionados para aumentar o ponto de ebulição de ácidos (neste caso, do H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), o que resulta em uma maior temperatura final para dissolução, no entanto, esta adição pode gerar contaminação da amostra. Agentes complexantes como os ácidos tartárico, cítrico e láctico podem ser combinados com os ácidos minerais para evitar a precipitação de analitos na forma de óxidos e hidróxidos. E a velocidade de dissolução pode ter um aumento significativo com o uso de catalisadores adequados.

A decomposição em sistemas fechados permite o uso de elevadas temperaturas e pressão, o que possibilita explorar ao máximo o potencial de oxidação dos ácidos, permitindo, inclusive, a utilização de ácidos diluídos. Nesses sistemas tem-se maior eficiência na decomposição das matrizes, minimização das perdas por volatilização dos analitos, menor risco de contaminação, menor quantidade de reagentes requerida, e maior rapidez nas reações devido às temperaturas acima da temperatura de ebulição dos reagentes.

Dentre os sistemas fechados de decomposição, pode-se citar o forno de micro-ondas e o bloco digestor. Este último é composto por um bloco metálico aquecido termostaticamente, onde são introduzidas as bombas de decomposição (Figura 1). Estas consistem em um recipiente de PTFE contido em um cilindro de

aço. O PTFE permite empregar temperaturas normalmente entre 160 e 200°C. O recipiente é fechado com uma tampa de mesmo material que é pressionada por uma mola. Quando uma pressão máxima de segurança é atingida, essa tampa é aberta pela pressão no interior do frasco, permitindo o escape de gases gerados e diminuindo o risco de explosão.



**Figura 1.** Esquema da bomba de decomposição do bloco digestor (adaptada de KRUG, 2016).

Uma série de parâmetros deve ser considerada para que se obtenham resultados adequados na decomposição ácida. A escolha da mistura de ácidos e da temperatura de decomposição deve levar em consideração a composição da matriz da amostra. O tempo de reação depende da concentração e do tipo de reagente, da massa de amostra e das condições de temperatura e pressão do sistema. A massa utilizada é determinada pela pressão máxima suportada pelo sistema. Na utilização de materiais de referência certificados, o valor estipulado nos certificados para a quantidade mínima de material a ser utilizada deve ser considerado. A quantidade de ácido necessária depende da massa de amostra utilizada. Estima-se, por exemplo, que volumes entre 0,4 e 2,0 mL de  $\text{HNO}_3$  65% (m/m) são indicados para a decomposição de até 200 mg de amostras orgânicas (KRUG, 2016).

### 3.4.2

#### Dissolução em solvente orgânico

Uma das formas de análise de petróleo e derivados em equipamentos como o espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de absorção atômica (AAS) é a dissolução em solventes orgânicos. Trata-se de um procedimento simples e rápido, que minimiza as chances de contaminação da amostra. A escolha do solvente adequado é importante e depende das características da amostra. Os principais solventes utilizados para dissolução de óleos são xileno, tetrahidrofurano, tolueno e querosene. O solvente deve ser capaz de solubilizar completamente a amostra, causando interferências mínimas ou nulas nos analitos. Em alguns casos, como a dissolução de frações pesadas de petróleo, misturas de solventes podem ser necessárias. Quando há necessidade de adição de padrões aquosos às amostras, misturas do solvente com álcoois, como propanol e butanol, são úteis (HARDAWAY; SNEDDON; BECK, 2004; LIENEMANN, 2005; POLETTI, 2014).

Apesar da praticidade no preparo da amostra, a dissolução em solvente orgânico apresenta sérias limitações na análise em ICP-MS. Interferências isobáricas podem ser observadas devido à formação de íons poliatômicos de carbono, as quais podem ser contornadas pelo uso de células de reação. Redução da sensibilidade e efeitos físicos no transporte da amostra também podem ocorrer, além da deposição de carbono nos orifícios dos cones. A introdução de O<sub>2</sub> como gás auxiliar ajuda na redução desta deposição, pois auxilia na decomposição das espécies orgânicas no plasma evitando a formação de espécies não queimadas de carbono. A introdução de solvente no ICP-MS também pode desestabilizar o plasma, pois há um alto consumo de energia usada na dissociação das moléculas, em casos extremos pode-se observar até mesmo a extinção do plasma. Para contornar este problema, é necessária a utilização de micronebulizadores e câmaras de dessolvatação refrigeradas o que permite a redução do volume de solvente que atinge o plasma (KUMAR; GANGADHARAN, 1999; BOTTO, 1993; POLETTI, 2014).

### 3.5

#### **Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)**

A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado tem sido constantemente melhorada, desde o início da comercialização do instrumento em 1983, e, atualmente, possui um papel importante em diversas áreas de pesquisa e ciência aplicada, como a geoquímica, ciência forense, arqueologia, indústria e ciências ambientais. Trata-se de uma técnica de análise multielementar de alta eficiência analítica, amplamente empregada em detecção e quantificação, não apenas de elementos traço e ultra traço, como também de concentrações mais elevadas. A técnica pode ser aplicada a diferentes tipos de amostras, tais como derivados de petróleo, materiais biológicos, sedimentos, amostras ambientais, entre outras (AMMANN, 2007; THOMAS, 2004).

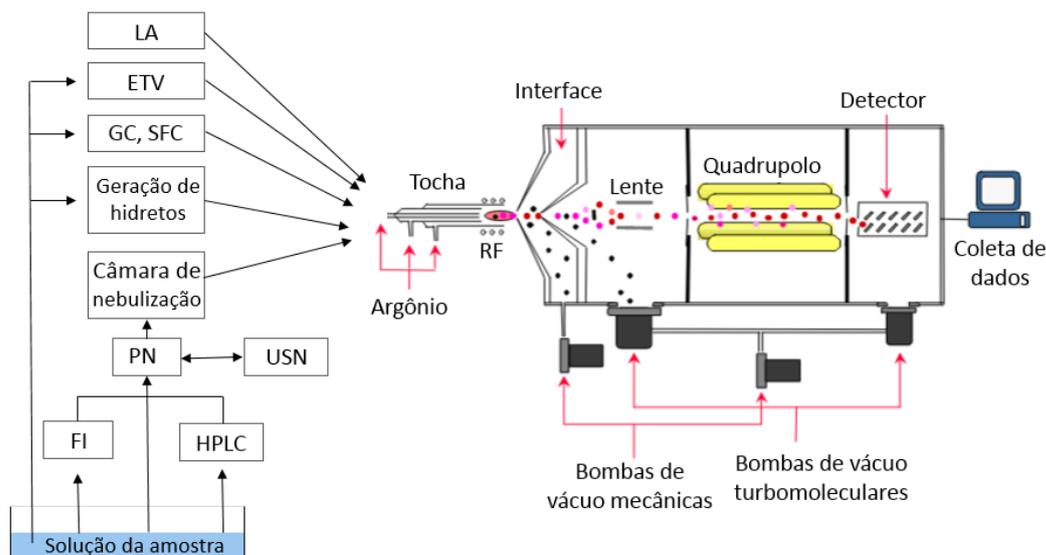
Devido à elevada temperatura do plasma, a técnica permite a formação de íons carregados positivamente, os quais são, posteriormente, separados no espectrômetro de massa por sua razão  $m/z$  e encaminhados para o detector. O ICP-MS é um instrumento extremamente atrativo, porque possui boa sensibilidade e baixos limites de detecção quando comparado, por exemplo, ao ICP OES e à espectrometria de absorção atômica com chama ou forno de grafite (HORLICK & SHAO, 1992).

#### **3.5.1**

##### **Componentes do ICP-MS**

Os principais componentes de um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado são: sistema de introdução de amostras, fonte de íons, interface, analisador de massas e detector de íons (GINÉ-ROSIAS, 1999).

A Figura 2 apresenta um esquema geral dos componentes do ICP-MS.



**Figura 2.** Representação de um ICP-MS (adaptada de JARVIS, GRAY, HOUK, 1992).

### 3.5.1.1 Sistemas de introdução de amostras

A introdução da amostra no ICP-MS pode ser feita através da geração química de vapor, por formação de um aerossol líquido ou, até mesmo, por análise direta de sólidos. Em geral, a análise de líquidos é mais utilizada por se tratar de uma técnica simples e de baixo custo, que garante maior facilidade na homogeneização e manipulação, além de também permitir o uso de soluções padrão para calibração e aplicação da técnica de diluição isotópica (ID) (MCLEAN, 1998; GINÉ-ROSIAS, 1999).

O sistema convencional de introdução de amostra é composto por uma bomba peristáltica, um nebulizador pneumático e uma câmara de nebulização. A amostra é bombeada em um fluxo constante para o nebulizador, onde será transformada em um fino aerossol uniformemente disperso pela ação de um fluxo de gás (argônio). Este aerossol é, então, carregado pelo fluxo de argônio para a tocha, onde os compostos presentes sofrerão diversos processos químicos, culminando na ionização. Os principais modelos de nebulizadores pneumáticos incluem o concêntrico, micro concêntrico, micro fluxo e fluxo cruzado. Dentre as principais desvantagens do uso de nebulizadores pneumáticos estão a baixa eficiência no transporte do analito (apenas 1-2% da amostra chega ao plasma),

dependência das propriedades físico-químicas da amostra e baixa tolerância a sólidos totais dissolvidos (THOMAS, 2004; MCLEAN, 1998; JARVIS; GRAY; HOUK, 1992).

Os nebulizadores pneumáticos podem ser combinados a sistemas de dessolvatação ou a câmaras de nebulização com sistema de refrigeração. Estes sistemas de introdução de amostra, bem como a ablação por laser (LA) e vaporização eletrotérmica (ETV), permitem a análise de amostras em solventes orgânicos, sem necessidade de decomposição ácida da matriz (BJORN; FRECH, 2003).

A ETV permite a análise de amostras líquidas complexas, suspensões e análise direta de sólidos, o que não é possível com a nebulização pneumática. O processo de vaporização ocorre em uma câmara com aquecimento resistivo, que é acoplada com a tocha do ICP-MS e possui uma abertura para introdução da amostra, e entradas para o gás de arraste (MAIA *et al.*, 2001; LIAW; JIANG, 1996; GINÉ-ROSIAS, 1999).

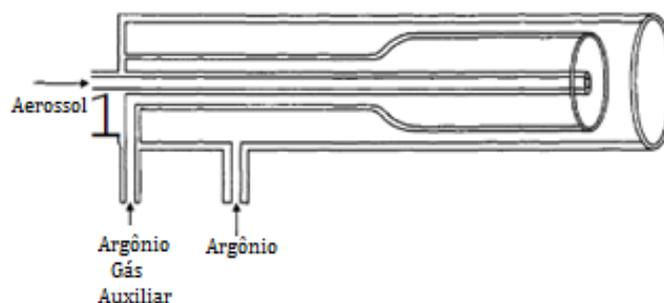
A ablação por laser é utilizada, também, na amostragem de sólidos. Nesse sistema, a amostra é colocada numa câmara fechada onde é atingida por um laser responsável por vaporizar parte da amostra. As partículas vaporizadas são carregadas por argônio na forma de um aerossol seco diretamente para a tocha do ICP-MS (FURUSAWA, 1999; BARBOUR, 2011).

Outro nebulizador que pode ser utilizado para a introdução de amostras no plasma é o nebulizador ultrassônico. Ele possui maior eficiência que o nebulizador pneumático, e é recomendado para análises onde a concentração dos analitos na amostra é muito baixa (UCHIDA *et al.*, 1993). A nebulização ultrassônica garante a formação de um aerossol fino com alta eficiência de transporte, permitindo que uma maior quantidade de amostra chegue ao plasma, quando comparada a nebulização pneumática convencional. Desta maneira, tem-se maior sensibilidade e limites de detecção menores (CASTILLANO; VELA; CARUSO, 1992).

### 3.5.1.2

#### Tocha e fonte de íons

A tocha é um dispositivo, normalmente de quartzo, que suporta o plasma no ICP-MS. Trata-se de três tubos concêntricos cuja extremidade é centralizada na bobina de indução eletromagnética, e que possui entradas independentes de gás em cada sessão laminar (Figura 3). No tubo mais externo tem-se um fluxo de argônio de 10-20 L min<sup>-1</sup>, responsável pela formação do plasma. Na sessão intermediária flui o gás auxiliar, também argônio, cuja função é estabilizar o plasma durante a introdução da amostra, a qual ocorre pelo tubo central a uma vazão de gás de arraste de 0,7-1,5 L min<sup>-1</sup> (GINÉ-ROSIAS, 1999; TAYLOR, 2001; THOMAS, 2004).



**Figura 3.** Esquema da tocha de quartzo usada no ICP-MS (TAYLOR, 2001).

O plasma é um gás parcialmente ionizado que contém moléculas, radicais, íons e elétrons livres. É uma fonte apropriada para atomização e ionização de espécies elementares por ser capaz de atingir temperaturas elevadas (5000-10000 K). A sua formação ocorre a partir da interação do argônio com o campo eletromagnético gerado pela bobina de indução através de uma corrente alternada de radiofrequência. Uma bobina de Tesla é responsável por fornecer os primeiros elétrons para o gás de argônio, os quais são acelerados pelo campo eletromagnético juntamente com íons argônio. Neste processo, alguns elétrons adquirem energia suficiente para sofrer colisões inelásticas com átomos neutros de argônio, gerando íons argônio que fornecem novos elétrons capazes de ionizar outros átomos neutros. Este efeito em cascata é responsável pela criação e sustentação do plasma, e ocorre

até que se atinja um equilíbrio dinâmico (JARVIS; GRAY; HOUK, 1992; GINÉ-ROSIAS, 1999; MONTASER, 1998).

O processo de ionização no plasma ocorre à pressão atmosférica, e o argônio possui potencial de primeira ionização de 15,76 eV. A maioria dos elementos possui potenciais de primeira ionização abaixo de 16 eV e de segunda ionização acima do respectivo potencial para o argônio. Desta forma o plasma é capaz de produzir de forma eficiente íons monocarregados para grande parte dos elementos, tendo formação de apenas alguns íons duplamente carregados, e íons moleculares decorrentes de recombinações (TAYLOR, 2001; GINÉ-ROSIAS, 1999).

### 3.5.1.3

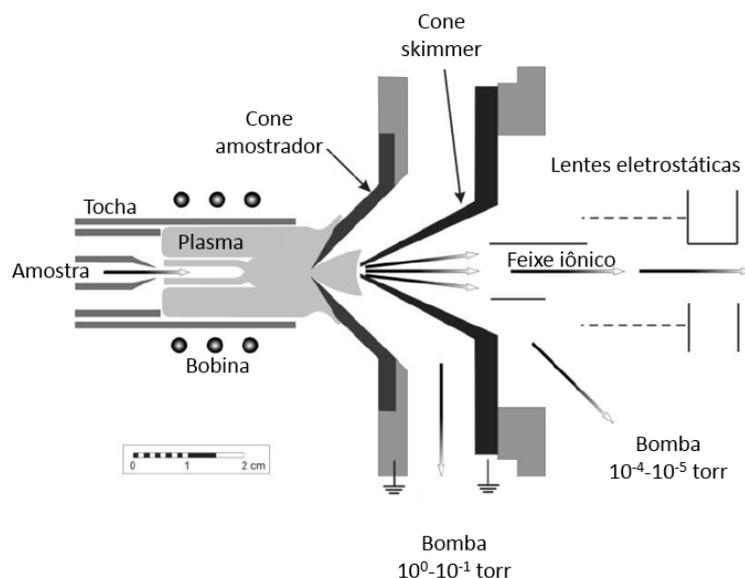
#### Interface

O acoplamento entre o plasma (pressão ambiente) e o espectrômetro (região de alto vácuo) representou um importante entrave para o desenvolvimento da técnica, até a elaboração de uma interface que tornou viável tal acoplamento.

A interface do ICP-MS é responsável pela amostragem representativa das espécies iônicas produzidas no plasma, e pelo transporte das mesmas a partir do plasma até o espectrômetro de massa. A interface é composta pelo cone amostrador e cone *skimmer*. Os cones são estruturas metálicas, constituídas de platina ou liga de níquel, com um pequeno orifício central por onde fluem os íons, e são posicionados em sequência na interface (Figura 4). O cone amostrador é posicionado de forma que seu orifício se encontra no interior do plasma. Os íons produzidos no plasma são amostrados e passam por este orifício, formando um feixe de íons. O cone *skimmer* possui um orifício de diâmetro menor que o cone amostrador, e é responsável por fazer uma amostragem de íons no jato de gás supersônico que expande a partir do cone amostrador, e auxiliar no direcionamento desses íons para o espectrômetro de massa.

Após o cone *skimmer*, encontra-se uma série de placas carregadas eletricamente (lentes iônicas). Elas são responsáveis pela geração de um campo eletromagnético que promove a separação das cargas positivas das espécies neutras. As espécies neutras são eliminadas pelas bombas de vácuo, e as cargas positivas são focalizadas em feixe colimado através de uma variação de potencial nas lentes

iônicas, e guiadas ao separador de massas (GINÉ-ROSIAS, 1999; TAYLOR, 2001).



**Figura 4.** Esquema da interface no ICP-MS (adaptada de HOUK, 1986).

O analisador de massas requer um vácuo superior a  $3,8 \times 10^{-5}$  Torr, e os íons são formados no plasma à pressão atmosférica. Desta forma, a interface é uma região intermediária entre os dois componentes (plasma e espectrômetro de massa). Esta transição de pressão que ocorre na interface se deve a um sistema duplo de bombeamento de vácuo. Na primeira etapa, a região entre o cone amostrador e o cone *skimmer* é evacuada a uma pressão de aproximadamente 1 Torr, utilizando uma bomba de vácuo mecânica. Na segunda etapa uma bomba turbomolecular, ou de difusão de óleo, é usada para reduzir a pressão da região posterior ao cone *skimmer* até aproximadamente  $10^{-5}$  Torr (MONTASER, 1998; TAYLOR, 2001).

#### 3.5.1.4

##### Analisador de massa

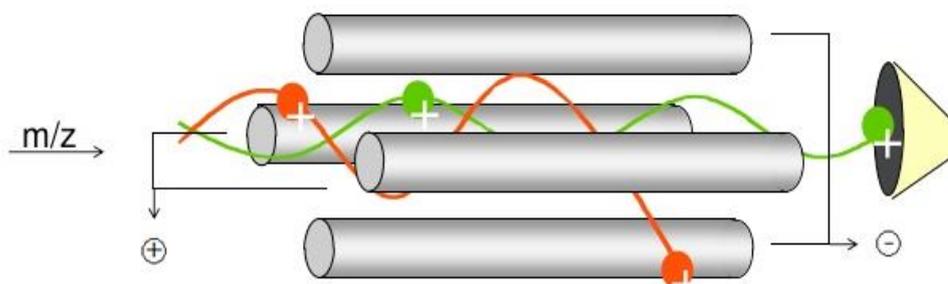
O analisador de massa é a parte principal do instrumento, ele consiste em um filtro de massa cujo propósito é isolar os íons de interesse, que possuem razões massa/carga específicas, dos demais íons presentes no feixe iônico. O analisador se encontra posicionado entre a interface e o detector a um vácuo de aproximadamente

$10^{-5}$  Torr. Nele são definidas as condições da determinação, como a resolução, sensibilidade, etc. (TAYLOR, 2001; THOMAS, 2001; GINÉ-ROSIAS, 1999)

A separação dos íons pode ser alcançada de diferentes maneiras, e para cada aplicação existe um analisador de massas mais adequado. Dentre os principais analisadores utilizados encontram-se: tempo de voo, duplo foco e quadrupolo. O duplo foco é utilizado em instrumentos de alta resolução, enquanto o quadrupolo é mais utilizado nos instrumentos de análise de rotina (BARBOUR, 2011; THOMAS, 2001).

### Quadrupolo

O analisador do tipo quadrupolar é o mais utilizado na espectroscopia de massa. Ele é composto por quatro hastes metálicas hiperbólicas posicionadas paralelamente de duas a duas, e equidistantes de um eixo central pelo qual passa o feixe de íons. Elas são normalmente feitas de aço ou molibdênio, e podem ser recobertas por cerâmica metalizada com ouro para aumento da resistência à corrosão. A operação do quadrupolo depende da aplicação de diferenças de potenciais (corrente contínua - DC) e radiofrequência (RF) às hastes. A um par de hastes opostas é aplicado um potencial elétrico positivo, enquanto ao outro par é aplicado um potencial negativo. Os íons entram no eixo central e são conduzidos em espiral ao longo das hastes através da alternância do potencial elétrico aplicado (Figura 5). A intensidade destes potenciais gera variações na trajetória dos íons de diferentes razões massa/carga, o que resulta na separação dos mesmos.



**Figura 5.** Esquema do quadrupolo (adaptada de FACCIABENE, 2013).

Os critérios de desempenho do quadrupolo são a resolução e sensibilidade de abundância. Estas especificações revelam a capacidade do analisador de massa

de separar os sinais do analito dos sinais dos interferentes. A resolução é definida como a largura de um sinal em 10% da sua altura, e a sensibilidade é a contribuição de sinal da cauda de um sinal adjacente com uma unidade de massa maior e uma menor que o do analito. É necessário que haja um compromisso entre a resolução e a sensibilidade dos analisadores. Dentre as características do quadrupolo pode-se destacar a alta velocidade de análise, simplicidade de operação, alta estabilidade e baixo custo quanto comparado a outros analisadores (TAYLOR, 2001; GINÉ-ROSIAS, 1999; THOMAS, 2001).

### 3.5.1.5

#### Detector

O detector é responsável por medir a magnitude da corrente de íons que emergem do analisador de massa, e convertê-la em sinal elétrico. Esta magnitude é proporcional à concentração do íon no feixe iônico, e este é, normalmente, proporcional à concentração do analito na amostra original. Desta forma, é importante medir criteriosamente esta magnitude para se obter uma análise quantitativa. Um detector adequado deve produzir resposta com alta sensibilidade, principalmente em determinações de elementos traço, baixo fundo e alta velocidade de resposta. O detector mais comumente utilizado com analisador de massa quadrupolar é o multiplicador de elétrons. Nele os íons positivos colidem com o primeiro eletrodo, arrancando elétrons secundários. Estes são acelerados e se chocam com os eletrodos seguintes, produzindo um efeito em cascata que amplifica o sinal (TAYLOR, 2001; BARBOUR, 2011).

Os detectores multiplicadores de elétrons possuem uma configuração que utiliza dois estágios de medição, um em um ponto intermediário da cadeia de eletrodos (modo analógico), e outro ao final da cadeia (modo pulso). Essa configuração permite a determinação de íons em uma ampla faixa de concentração. A contagem em modo analógico é utilizada na medição dos sinais dos elementos presentes em concentrações mais elevadas. O modo de contagem pulso fornece uma maior sensibilidade que o analógico, portanto nele os elementos com menores concentrações são medidos. Na detecção dual, o sistema efetua uma varredura inicial dos elementos e estabelece em quais posições de massa os modos analógico

e pulso serão necessários. Quando um número de íons superior a um valor limite é detectado, o sinal é processado através do circuito analógico. No entanto, quando o número de íons detectados é inferior ao valor limite, a multiplicação de elétrons segue por toda a cadeia de eletrodos e a medição é feita no modo pulso. Após essa avaliação, uma segunda varredura é utilizada para a aquisição de dados. Nela ocorre uma rápida mudança entre os modos do detector de acordo com a massa analisada. Desta forma, não é necessário que o analista saiba previamente o modo a ser utilizado em uma análise (THOMAS, 2001; MONTASER, 1998).

### 3.5.2

#### Interferências

Apesar de a ICP-MS ser uma técnica que produz resposta analítica de elevada sensibilidade e ser muito versátil, ela não se encontra isenta de problemas. Muitos estudos sobre os fatores que afetam o sinal dos analitos vêm sendo realizados desde a primeira publicação sobre a técnica. O sinal dos analitos pode ser influenciado não apenas por parâmetros operacionais do instrumento, como também por elementos concomitantes presentes na matriz da amostra ou espécies originadas no plasma. As interferências em ICP-MS são classificadas como espectrais e não-espectrais (KIM *et al.*, 1990).

#### 3.5.2.1

##### Interferências espectrais

As interferências espectrais são causadas pela sobreposição de íons com razões  $m/z$  muito próximas, as quais o separador de massa não consegue resolver, gerando, desta forma, um sinal maior que o devido para o analito. Nos instrumentos que utilizam analisador de massa quadrupolar, essas sobreposições ocorrem quando a diferença na razão  $m/z$  entre as espécies iônicas é inferior a 1 u. Desta forma, o uso de instrumentos de alta resolução pode, em geral, minimizar a ocorrência de algumas sobreposições de massa. As interferências espectrais são as mais abrangentes no ICP-MS, e mais difíceis de serem contornadas. Elas podem ser

separadas em categorias de acordo com a origem da espécie interferente (EVANS; GICLIO, 1993; GINÉ-ROSIAS, 1999).

### **Interferências Isobáricas**

As interferências isobáricas ocorrem quando há sobreposição de massa entre isótopos de elementos diferentes. Estas interferências são previstas facilmente e são bem documentadas. Visto que a maioria dos elementos possui ao menos um isótopo livre de interferências isobáricas, estas podem ser contornadas com a escolha de um isótopo alternativo. Para os elementos que não possuem isótopos sem interferência, como o  $^{113}\text{In}$  e  $^{115}\text{In}$  que tem sobreposição com  $^{113}\text{Cd}$  e  $^{115}\text{Sn}$ , respectivamente, as correções podem ser feitas pelo próprio *software* através de equações matemáticas (EVANS; GIGLIO, 1993; BARBOUR, 2011).

Além dos métodos já mencionados, outras rotinas analíticas podem ser aplicadas para a correção de diferentes interferências: separação do analito da matriz para eliminação dos efeitos da mesma, e pré-concentração do analito; uso de diferentes métodos de introdução de amostra no plasma; uso de alternativas instrumentais tais como câmaras de nebulização refrigeradas (DIAS, 2004).

### **Íons Poliatômicos**

As interferências de íons poliatômicos são geradas a partir da combinação de duas ou mais espécies atômicas presentes no plasma. Estas espécies podem ser provenientes do próprio plasma, ou serem originárias dos solventes, da amostra e até mesmo da atmosfera circundante. Os principais elementos que sofrem combinação, gerando óxidos e íons moleculares, são: Ar, H, O, N, Ca, Na, K, Cl, P e S. Além do plasma, as reações de recombinação também podem ocorrer na camada formada ao redor da abertura do cone de amostragem, ou na interface entre o cone de amostragem e o *skimmer*. Os sinais gerados pelas espécies poliatômicas podem causar erros significativos se não forem corrigidos propriamente, principalmente se as concentrações dos analitos forem baixas. A separação do analito da matriz, o uso de equações de correção ou DRC são maneiras de contornar esse tipo de interferência (DIAS, 2004; GINÉ-ROSIAS, 1999).

## Íons de Óxidos Refratários

Os óxidos refratários se formam a partir da dissociação incompleta da matriz da amostra, ou da recombinação de íons na região mais fria do plasma. Essas recombinações resultam em interferências com 16, 32 ou 48 unidades de massa atômica a mais que a massa do íon original ( $M^+$ ), devido à formação dos óxidos  $MO^+$ ,  $MO_2^+$ ,  $MO_3^+$ . A introdução da amostra na forma de aerossol aquoso pode contribuir para as reações de recombinação devido ao fornecimento de oxigênio, e ao resfriamento do plasma (parte da energia do plasma é utilizada na dissociação das moléculas de água). A correção das interferências geradas pelos óxidos refratários pode ser feita através da remoção da matriz, por extrações, coprecipitação, ou uso da célula de reação dinâmica (DRC). Além disso, a taxa de formação de óxidos pode ser verificada e controlada na *daily performance* do ICP-MS. A relação  $CeO^+/Ce^+$  deve ser inferior a 3%, e é ajustada através da otimização da vazão do gás do nebulizador e da potência de RF (JARVIS; GRAY; HOUK, 1992; DIAS, 2004).

## Íons de Dupla Carga

Os íons de dupla carga são formados no plasma devido ao baixo potencial de segunda ionização de alguns elementos, como bário e estrôncio. Esses íons aparecem no espectro com metade da massa devida, pois são filtrados no analisador de massa pela sua razão  $m/z$ . No entanto, para o plasma de argônio, apenas elementos com energia de segunda ionização inferior à primeira ionização do argônio terão uma formação significativa de íons dupla carga. A minimização destes interferentes pode ser feita pelo aumento da vazão do gás de nebulização, o que provoca um resfriamento no canal central do plasma desfavorecendo a formação desses íons, ou pela avaliação de um isótopo alternativo. O nível de íons de dupla carga também pode ser controlado na *daily performance* pelo monitoramento da relação  $Ce^{2+}/Ce^+$ , que deve ser mantida inferior a 3% (BARBOUR, 2011).

### 3.5.2.2

#### Interferências não-espectrais

As interferências não-espectrais estão ligadas à fatores que afetam o transporte da amostra, ionização no plasma, extração de íons e condução dos mesmos até o analisador de massa. A natureza e concentração da matriz da amostra influenciam diretamente a severidade dessas interferências. No ICP-MS pode-se observar tanto efeitos de supressão como de aumento de sinal devido a interferências não-espectrais. Estas interferências podem ser separadas em quatro classes: interferências de transporte, interferência de ionização, discriminação de massa e efeito do carbono (EVANS; GIGLIO, 1993; BARBOUR, 2011).

As interferências de transporte são causadas por diferenças entre as propriedades físico-químicas das soluções de calibração e da amostra. Diferenças na viscosidade e tensão superficial afetam a taxa de aspiração e nebulização, causando variações nos resultados. O teor de sólidos dissolvidos na amostra também pode causar interferências, pois esses podem se depositar nos orifícios dos cones, o que causa entupimentos e afeta significativamente a amostragem de íons. Esses efeitos podem ser minimizados por ajuste de matriz, separação do analito da matriz, injeção em fluxo, uso de padrão interno, adição de analito e diluição isotópica (BARBOUR, 2011; EVANS; GIGLIO, 1993; GINÉ-ROSIAS, 1998).

As interferências de ionização são supressões no sinal do analito causadas pela presença de concomitantes na matriz. As condições de ionização do plasma são frágeis, portanto, a introdução de concentrações mais elevadas de ácidos ou solventes orgânicos pode interferir no sinal do analito. A correção dessa interferência pode ser feita por eliminação da matriz, diluição ou diluição isotópica (THOMAS, 2004; EVANS; GIGLIO, 1993).

Fatores que alteram a condução dos íons de massas diferentes também geram interferências. Altas concentrações de íons pesados podem causar perda dos íons leves na interface do plasma com o analisador de massa. A perda dos íons mais leves do feixe é atribuída ao efeito de distribuição da carga na região entre o cone e as lentes iônicas (efeito espaço-carga). Os íons de maior massa alteram a trajetória dos íons mais leves, e são preferencialmente focalizados. A correção desse efeito pode ser realizada, por exemplo, através da separação do analito da matriz, diluição da amostra e ajuste de matriz (GINÉ-ROSIAS, 1999; BARBOUR, 2011).

Por fim, a presença de carbono nas amostras aumenta o sinal de analitos com alto potencial de ionização, como o selênio, arsênio, mercúrio, entre outros (BARBOUR, 2011).

### 3.6

#### **Célula de reação dinâmica**

Alguns íons não são detectáveis com exatidão no ICP-MS. Estes, normalmente, são íons que sofrem grandes interferências espectrais causadas por outros íons derivados do gás do plasma, provenientes da matriz, ou de solventes e ácidos utilizados no preparo das amostras. Essas interferências, em alguns casos, podem ser atenuadas pelo uso de células de colisão e reação. A célula de reação dinâmica é localizada entre as lentes iônicas e o analisador de massa em alguns modelos de ICP-MS, e é formada por um multipolo operado apenas no modo de radiofrequência, o que permite a focalização dos íons. Na célula ocorre a introdução de gases (como hélio, hidrogênio, metano e amônia) a baixa pressão, que são responsáveis por colidir ou reagir com os íons interferentes. No modo de reação são usados gases específicos, que convertem determinados íons interferentes em espécies não-interferentes através de reações químicas em fase gasosa. As reações ocorrem de forma rápida e tornam o processo eficiente para a remoção de algumas interferências. No modo de colisão, um gás não reativo e um processo chamado discriminação de energia cinética (KED) são utilizados para atenuar interferências poliatômicas baseado no tamanho dos íons interferentes comparado aos analitos. As espécies poliatômicas possuem maior seção transversal de colisão que os íons monoatômicos, e, portanto, colidem mais facilmente com os gases introduzidos na célula, perdendo mais energia cinética. O estabelecimento de um potencial positivo na célula de colisão, em relação ao potencial do quadrupolo, cria uma barreira aos interferentes de baixa energia cinética, prevenindo que estas espécies cheguem ao detector. O uso da DRC oferece limites de detecção inferiores a  $1 \text{ ng L}^{-1}$  para elementos facilmente ionizáveis, como o chumbo. Os limites de detecção para ferro, cromo, cálcio e potássio, por exemplo, estão na ordem de  $10 \text{ ng L}^{-1}$  (THOMAS,

2001; GINÉ-ROSIAS, 1999; KOPPEMAAL; EIDEN; BARINAGA, 2004; COTTA; ENZWEILER, 2009; MONTASER, 1998).

Os parâmetros  $q$  e  $a$  da equação de Mathieu descrevem a região de estabilidade dos multipolos. Para o quadrupolo, especificamente, esses parâmetros são definidos pelas equações (2) e (3) (TANNER, BARANOVA, BANDURA, 2002).

$$q = \frac{2eV_{rf}}{m\omega^2 r_0^2} \quad (2)$$

$$a = \frac{4eV_{dc}}{m\omega^2 r_0^2} \quad (3)$$

Onde,

$e$  é carga eletrônica

$V_{rf}$  é a voltagem da RF de pico a pico

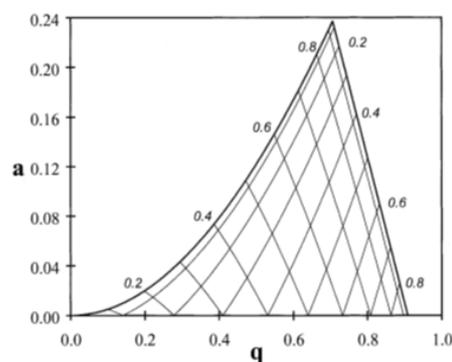
$V_{dc}$  é voltagem DC aplicada entre os pares de polo

$m$  é massa do íon

$\omega$  é a frequência angular da RF

$r_0$  é raio do círculo inscrito no arranjo quadrupolar

A região de estabilidade no espaço paramétrico  $q, a$  (representada na Figura 6) permite que os íons sejam transmitidos através de um campo multipolar teórico infinitamente grande. Desta forma, os íons com massas tais que os parâmetros  $q$  e  $a$  se encontrem nessa região possuem trajetórias estáveis dentro do multipolo, e os demais íons são ejetados da célula devido à instabilidade de suas trajetórias.



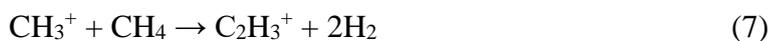
**Figura 6.** Diagrama de estabilidade do quadrupolo (TANNER, BARANOVA, BANDURA, 2002).

Os íons de trajetória estável permanecem na célula e sofrem a ação dos gases adicionados na mesma. As reações podem ocorrer tanto com o analito quanto com as espécies interferentes. Por esta razão, os gases são escolhidos de modo que reajam especificamente ou mais rapidamente com os interferentes.

A determinação de cromo por ICP-MS é fortemente dificultada pela presença de espécies interferentes, como  $^{34}\text{S}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ,  $^1\text{H}^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$  e  $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ , entre outras. Tanner (2008) e Owaga (2010) estudaram formas de superação dessas interferências utilizando a DRC e obtiveram sucesso utilizando amônia como gás de reação. Outra alternativa é a utilização do  $\text{CH}_4$ , que se mostra eficiente na superação da interferência espectral da espécie  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$  sobre o  $^{52}\text{Cr}$  (SOUZA *et al.*, 2012; BEDNAR; KIRGAN; JONES, 2009; GUO *et al.*, 2012). Segundo D'Ilio *et al.* (2011) o metano é capaz de reagir com o  $\text{Ar}^+$  através de reações de transferência de carga, como pode ser visto a seguir:



Os produtos intermediários das reações mencionadas podem sofrer reações subsequentes, como:



### 3.7

#### Diluição Isotópica

O ICP-MS permite a rápida medição de razões isotópicas para diversos elementos, o que permite que seja utilizado em diferentes aplicações, como, por exemplo, a quantificação por diluição isotópica. Esta é uma técnica analítica que se

baseia na medição da razão isotópica de analitos em amostras, onde uma quantidade conhecida de um isótopo enriquecido (*spike*) foi adicionada. A ID tem sido muito utilizada em determinação total de elementos ou de compostos em diferentes amostras, e, atualmente, existem diversos artigos e *reviews* sobre esse assunto. Uma aplicação mais recente da ID tem sido a especificação elementar, onde o objetivo é a determinação das espécies químicas individuais nas quais um elemento se distribui em uma dada amostra (MONTASER, 1998; AMMANN, 2007; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2005).

A ID depende da alteração intencional da abundância natural de dois isótopos de um elemento numa amostra. Para tanto, é necessário que o elemento possua ao menos dois isótopos estáveis e livres de interferências espectrais. A ID, quando bem aplicada, é considerada a abordagem mais exata e precisa para análise elementar. Ela permite corrigir variações decorrentes de instabilidades instrumentais, interferências no transporte, efeito da matriz, formação de óxidos, íons poliatômicos e de dupla carga, ou perda de analito ao longo do preparo de amostra. Além disso, a ID é o método de padronização interna ideal, pois um isótopo do próprio elemento funciona como padrão interno (RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ *et al.*, 2005; THOMAS, 2004; DIAS, 2004).

A concentração original do elemento na amostra pode ser determinada a partir da equação (9), bastando saber as abundâncias naturais dos isótopos escolhidos, as abundâncias dos mesmos no *spike*, a concentração do *spike* e as quantidades de *spike* e amostra utilizadas.

$$C_x = \left( \frac{C_s W_s (A_s - R_m B_s)}{W_x (R_m B_x - A_x)} \right) \quad (9)$$

Onde, respectivamente,  $C_x$  e  $C_s$  são as concentrações do analito na amostra e no *spike*,  $W_x$  e  $W_s$  são as massas de amostra e *spike* utilizadas,  $A_x$  e  $A_s$  são as abundâncias do isótopo de referência na amostra e no *spike*,  $B_x$  e  $B_s$  são as abundâncias do isótopo enriquecido na amostra e no *spike*, e  $R_m$  é a razão isotópica alterada (GINÉ-ROSIAS, 1999).

Antes de uma quantificação por diluição isotópica, é necessário o preparo de uma solução da amostra sem adição do *spike*. Esta solução será utilizada para estimar a concentração do analito na amostra e permitir o cálculo da quantidade de

*spike* necessária para que a razão isotópica alterada seja a ideal (normalmente próxima a 1). Esta análise permite, também, a verificação de interferências espectrais sobre os isótopos, através da medição das concentrações individuais dos isótopos em materiais de referência certificados e comparação do resultado com os valores tabelados. Esta etapa é seguida pelo preparo da solução da amostra com *spike*. O material enriquecido pode ser adquirido sob a forma de sólidos ou solução, e é ideal que seja adicionado ainda na primeira etapa do preparo da amostra. Desta forma, o *spike* passará pelos mesmos processos que a amostra e, após completa mistura de ambos, todas as vantagens da análise por diluição isotópica serão possíveis. As razões isotópicas alteradas são medidas no ICP-MS através de varreduras com tempo de permanência curto em cada isótopo, e a concentração do analito pode ser determinada pelo uso da Equação 1, ou pode ser fornecida pelo próprio instrumento a partir da introdução dos dados no *software*. As principais desvantagens da ID são o alto custo de materiais isotopicamente enriquecidos, a impossibilidade de analisar elementos monoisotópicos, e a não correção de interferências espectrais que afetam os isótopos em proporções diferentes (DIAS, 2004; RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, 2005; THOMAS, 2004).

Alguns dos fatores que necessitam de atenção quando se realiza uma análise isotópica, são: a discriminação de massa, tempo morto do detector e caracterização do material isotópico enriquecido. Tais fatores podem ser responsáveis por erros sistemáticos nas análises.

A discriminação de massa é o grau com que a eficiência do transporte de um íon varia dependendo de sua massa. Íons de massa elevada são preferencialmente focalizados e deslocam os íons de massa leve, afetando sua transmissão até o analisador de massa. Essa interferência pode ser corrigida através da aplicação de um fator de correção, o qual pode ser obtido pela medida da razão isotópica natural dos isótopos em uma solução do padrão analítico (THOMAS, 2004; BARBOUR, 2011; ESCALFONI JUNIOR, 2009).

O tempo morto do detector corresponde ao tempo necessário para detecção e registro eletrônico de um pulso gerado por um íon. Se, durante o intervalo requerido para o registro de um primeiro pulso, um segundo pulso atinge o detector, este não será registrado. Desta forma, a contagem observada será inferior a contagem real, gerando desvios nos resultados das razões isotópicas. O efeito do tempo morto do detector é aumentado quando as contagens reais excedem 100000

cps, para compensar esse efeito correções na taxa de contagem são necessárias, e diluições das soluções também são recomendadas. A exatidão dos resultados analíticos depende da acurácia da correção do tempo morto do detector (DIAS, 2004; NONOSE; HIOKI; CHIBA, 2014).

Os materiais isotópicos enriquecidos podem não possuir valores certificados de concentração. Neste caso, é necessário a caracterização destes materiais através de um procedimento chamado diluição isotópica reversa. Neste procedimento uma alíquota de uma solução do padrão analítico com abundância natural é adicionada a uma solução do material isotópico enriquecido. O cálculo da concentração deste material é feito através da equação (9), sendo que o padrão analítico é o *spike*, e o material isotópico enriquecido é a amostra. Normalmente os valores encontrados experimentalmente são iguais (ou próximos) aos informados pelos fabricantes, no entanto, se esses valores forem diferentes, os valores experimentais devem ser utilizados nos cálculos da diluição isotópica (REYES *et al.*, 2003; POZEBON, 1998).

## 4

### Materiais e métodos

#### 4.1

##### Instrumentação

No presente trabalho, as determinações de Ni e Cr foram feitas utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, equipado com uma célula de reação dinâmica, modelo Nexion 300X produzido pela PerkinElmer (Canadá). A introdução de amostras aquosas foi feita utilizando um nebulizador Meinhard e câmara e nebulização do tipo *Twister* (PerkinElmer, Canadá). A solução do padrão interno foi introduzida em linha diretamente no fluxo da amostra através de um tubo T. As amostras em solvente orgânico foram introduzidas utilizando um nebulizador de microfluxo do tipo PFA-100<sup>TM</sup> (*Elemental Scientific*, EUA) acoplado a uma unidade de dessolvatação criogênica (IsoMist<sup>TM</sup>, *Glass Expansion*, EUA) mantida a -5 °C. A introdução de oxigênio foi realizada por meio de um controlador de fluxo de massa modelo 247 D (MKS *Instruments*, Inc., EUA) e visa promover a combustão do carbono no plasma e redução da deposição do mesmo nos cones.

Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica modelo AY220 (Shimadzu, Japão). A decomposição ácida das matrizes das amostras foi efetuada em bloco digestor modelo DAH 904 (BERGHOF, Alemanha) utilizando copos de Teflon modelo DAB 3. Para a evaporação do HF e pré-concentração das amostras foi utilizada uma chapa de aquecimento produzida pela Fisatom (Brasil).

No preparo das amostras foi utilizada uma estufa modelo SP-100 (SP Labor, Brasil) para aquecimento do CAP, e centrífuga KCS (Kindly, Brasil).

##### 4.1.1

##### Otimização do plasma

Para garantir a obtenção da melhor sensibilidade no método, com o mínimo de interferências geradas pela formação de óxidos e espécies bivalentes, foi

realizada a otimização da vazão do gás de nebulização e da potência de RF para as amostras aquosas e orgânicas. Neste estudo foram utilizadas soluções contendo In, U, Mg, Be e Ce nas concentrações de  $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$  preparada em água ultrapura, obtida de um purificador MilliQ, com 5%  $\text{HNO}_3$ , e  $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$  preparada em xileno/butanol 60:40 v:v.

Na otimização do plasma para amostras aquosas, a vazão do gás de nebulização foi variada entre  $0,90$  e  $1,10 \text{ L min}^{-1}$  e as intensidade obtidas para In, CeO/Ce e  $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}$  foram monitoradas. Fixada a vazão ideal, variou-se a potência de RF de  $1050$  a  $1300 \text{ W}$  e prosseguiu-se com o monitoramento das espécies.

Para as amostras orgânicas foi utilizado o sistema de introdução de amostra apropriado, e a vazão do gás de nebulização foi variado entre  $0,40$  e  $0,60 \text{ L min}^{-1}$ . Quando determinado o valor de vazão ideal, este foi fixado e a potência foi variada entre  $1050$  e  $1300 \text{ W}$ . Novamente, as intensidades do In, CeO/Ce<sup>+</sup> e  $\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+$  foram monitoradas durante todo o procedimento. As condições operacionais empregadas nos métodos de calibração externa e diluição isotópica para amostras aquosas e orgânicas se encontram na Tabela 1.

**Tabela 1.** Condições operacionais para os métodos de calibração externa (CE) e diluição isotópica (ID) em amostras aquosas e orgânicas.

Parâmetro	CE e ID aq.	CE e ID org.
Potência RF	1100 W	1300 W
Vazão de argônio (plasma)	$17 \text{ L min}^{-1}$	$17 \text{ L min}^{-1}$
Vazão de argônio (auxiliar)	$1 \text{ L min}^{-1}$	$1 \text{ L min}^{-1}$
Vazão de oxigênio	-	$0,1 \text{ L min}^{-1}$
Vazão de argônio (nebulizador)	$1,04 \text{ L min}^{-1}$	$0,56 \text{ L min}^{-1}$
Vazão de metano	$1,5 \text{ mL min}^{-1}$	$1,5 \text{ mL min}^{-1}$
RPq	0,45	0,45
RPa	0	0
Modo de varredura	<i>Peak-hopping</i>	<i>Peak-hopping</i>
Replicatas	5	5
Operação do detector	<i>Dual mode</i>	<i>Dual mode</i>

### 4.1.2

#### Otimização da célula de reação dinâmica

Para correção das interferências espectrais (especialmente da espécie  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ ) sobre o isótopo mais abundante de cromo ( $^{52}\text{Cr}$ ) foi necessário o uso da célula de reação dinâmica, sendo o  $\text{CH}_4$  o gás de reação. As condições de utilização da célula foram otimizadas para a análise. Para tanto, foram preparadas soluções do padrão orgânico S-21 na concentração de  $20 \mu\text{g kg}^{-1}$  e um branco em xileno/butanol na proporção 60:40 v:v.

Na otimização da vazão do gás de reação, a mesma foi variada entre 0,1 e 3  $\text{mL min}^{-1}$  para determinação do valor no qual o melhor resultado para o  $^{52}\text{Cr}$  era obtido. Inicialmente os valores foram variados através do aumento gradual de 0,5  $\text{mL min}^{-1}$ , e, após determinada a faixa ideal, o valor foi refinado através de uma variação de 0,1  $\text{mL min}^{-1}$ .

O parâmetro RPq, que controla a radiofrequência aplicada ao quadrupolo e corresponde ao valor baixo de corte de massa, teve seu valor variado a partir do 0 com um aumento gradual de 0,1 até determinação da faixa ideal. Em seguida a variação estabelecida foi de 0,01 para refinar o valor, levando em consideração a sensibilidade.

O RPa, parâmetro que controla a tensão de corrente contínua aplicada ao quadrupolo e corresponde ao valor alto de corte de massa, foi variado no intervalo de 0 a 0,1 (valor máximo permitido para que a voltagem não atingisse o limite), com um aumento gradual de 0,01.

## 4.2

### Soluções, reagentes e gases

Nos procedimentos de decomposição ácida foram utilizados:  $\text{HNO}_3$  de grau analítico (VETEC, Brasil), purificado adicionalmente no próprio laboratório por sub-bidestilação;  $\text{HF}$  40% (VETEC, Brasil);  $\text{HClO}_4$  70–72% (Merck);  $\text{H}_2\text{O}_2$  30%

(Merck). Na diluição das amostras em solvente orgânico foram utilizados Xileno P.A. (VETEC, Brasil) e Butanol P.A. (VETEC, Brasil).

Todas as soluções foram preparadas com água purificada no laboratório por um sistema contendo uma coluna de troca iônica, e, posteriormente, purificada por deionização em um sistema Milli-Q (Millipore, EUA).

As curvas de calibração foram preparadas com o padrão analítico PE-29  $10,0 \text{ mg L}^{-1}$  (PerkinElmer, EUA), e o padrão analítico S-21  $885,0 \text{ mg L}^{-1}$  (Conostan, Canadá). As concentrações utilizadas para construção da curva foram 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, 50,0 e  $80,0 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ . Com o intuito de corrigir as possíveis interferências não espectrais, foi empregado Rh como padrão interno numa concentração de  $40,0 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$  introduzido em linha através de uma peça em T, a todas as soluções analíticas, brancos e amostras na calibração externa aquosa. As soluções analíticas aquosas foram preparadas em 5% de ácido nítrico, enquanto as orgânicas foram preparadas em uma solução de xileno/butanol na proporção 60:40.

Foram utilizados os padrões isotópicos enriquecidos certificados de  $^{61}\text{Ni}$  na concentração de  $9,7 \text{ mg L}^{-1}$  (VHG Labs, EUA) e  $^{50}\text{Cr}$  na concentração de  $10,1 \text{ mg L}^{-1}$  (VHG Labs, EUA) para as análises por diluição isotópica. As abundâncias dos isótopos  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{61}\text{Ni}$ ,  $^{50}\text{Cr}$  e  $^{52}\text{Cr}$  nos materiais isotopicamente enriquecidos foram, respectivamente, 5,18%, 92,11%, 96,9% e 2,84%. Para a verificação dos parâmetros operacionais através da *daily performance* no ICP-MS, foi utilizada uma solução *setup* (PerkinElmer, EUA) contendo In, U, Mg, Be e Ce na concentração de  $3,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ . Na análise em solvente orgânico, a solução *setup* foi preparada com a mesma mistura de xileno/butanol utilizada para as amostras.

Para realização das análises em ICP-MS foram empregados argônio 99,99% (Linde Gás, Brasil), oxigênio 99,5% (Linde Gás, Brasil) e metano (White Martins, Brasil).

### 4.3

#### Amostras

A avaliação da exatidão do método desenvolvido foi realizada através do uso dos seguintes materiais de referência certificados: *National Institute of Standards & Technology* (NIST) SRM 1084a wear-metals in lubricating oil, e

*National Bureau of Standards* (NBS) SRM 688 Basalt Rock. O NIST SRM 1084a consiste em uma mistura de 18 elementos com uma concentração nominal de 100,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ , em uma base de óleo. O material foi preparado na divisão de cerâmicos do instituto, por P. Pei e Lin-Sien Lum. O NBS SRM 688 foi obtido próximo a Jackpot, Nevada (EUA), e consiste em um pó fino de rocha basáltica.

A amostra de asfalto foi coletada no município do Rio de Janeiro, no bairro Jardim Botânico. Após coleta o material foi levado ao laboratório, e cerca de 50,0 g foram moídos em almofariz de porcelana para obtenção de uma mistura homogênea. A amostra foi, então, submetida a peneiramento em peneira com 0,180 mm de abertura (GRANUTEST, Brasil) para homogeneizar a granulometria do material.

A amostra de brita foi doada ao laboratório, e sua coleta foi realizada no município de Seropédica, RJ. Cerca de 50,0 g do material foram moídos em almofariz de porcelana para homogeneização da mistura. Para uniformizar a granulometria, a amostra foi submetida a peneiramento em peneira de 0,180 mm de abertura (GRANUTEST, Brasil).

O cimento asfáltico de petróleo foi fornecido pela Refinaria Duque de Caxias (REDUC) na especificação CAP 30/45. Essa classificação se deve a sua consistência, medida pela penetração de uma agulha em décimos de milímetro, à 25 °C.

#### **4.3.1**

##### **Decomposição ácida das amostras**

Na intenção de avaliar a eficiência do método proposto para determinação de Ni e Cr em amostras de brita, asfalto e CAP por ICP-MS, os materiais de referência certificados foram analisados, após serem submetidos a processos de decomposição ácida das matrizes. Os procedimentos utilizados na decomposição das amostras e SRMs foram semelhantes, variando os reagentes e suas quantidades de acordo com a composição da matriz, e aplicando o programa de aquecimento do bloco digestor apresentado na Tabela 2, com duração total de 6 h.

**Tabela 2.** Programa de temperatura do bloco digestor.

<b>Etapa</b>	<b>Rampa (min)</b>	<b>Hold (min)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
1	30	30	100
2	30	30	120
3	30	30	140
4	30	30	150
5	30	30	160
6	30	30	215

#### 4.3.1.1

##### **Matriz rocha**

Para o preparo das amostras NBS SRM 688, brita e asfalto, utilizou-se o seguinte procedimento: Aproximadamente 250,0 mg das amostras foram pesados em triplicata, e transferidos para os copos de PTFE do bloco digestor. Foram adicionados 3,0 mL de HNO<sub>3</sub>, 3,0 mL de HClO<sub>4</sub> e 3,0 mL de HF. As amostras foram submetidas ao programa de digestão apresentado na Tabela 2. Depois de finalizada a digestão, as amostras foram recolhidas em cadinhos de teflon e foram submetidas a aquecimento em chapa, a aproximadamente 150 °C, até completa evaporação dos ácidos. O procedimento de evaporação foi repetido três vezes para garantia da eliminação total do HF e, ao final de cada evaporação, as soluções das amostras foram retomadas com 3 mL de HNO<sub>3</sub>. Ao fim do procedimento, as amostras foram transferidas para tubos Falcon de 50,0 mL com adição de mais 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> utilizado no processo de transferência para garantir que nenhuma fração da amostra tenha permanecido no cadinho.

#### 4.3.1.2

##### **Matriz óleo**

A amostra de CAP foi submetida a um aquecimento em estufa por um período de 5 a 10 min a 50 °C para que a viscosidade do material fosse reduzida, e

a pesagem fosse possível. O procedimento a seguir foi aplicado tanto ao NIST SRM 1084a, como ao CAP: aproximadamente 250,0 mg das amostras foram pesados em balança analítica e transferidos para o copo de PTFE do bloco digestor. Um volume de 2,5 mL de HNO<sub>3</sub> e 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados. As amostras foram submetidas ao programa de digestão (Tabela 2), e foram, então, recolhidas em tubos Falcon de 50,0 mL com adição de 1,0 mL de HNO<sub>3</sub> utilizado na transferência das amostras. O procedimento foi realizado em triplicata.

### **4.3.2**

#### **Diluição em solvente orgânico**

Alternativamente, as amostras de óleo (NIST 1084a e CAP) foram analisadas após diluição em solvente orgânico. Para tanto, foi empregada uma mistura de xileno e butanol na proporção 60:40. Os solventes e a proporção aplicada foram escolhidos por permitir a adição de pequenos volumes de soluções aquosas sem que houvesse separação de fases. Esta característica da mistura é fundamental para o sucesso da aplicação da diluição isotópica às amostras em solvente orgânico.

Todas as diluições foram realizadas usando proporção massa/massa em tubos Falcon de 50,0 mL, e a mistura de solventes foi aplicada tanto a diluição isotópica quanto a calibração externa.

## **4.4**

### **Procedimentos analíticos**

#### **4.4.1**

##### **Análise quantitativa por calibração externa aquosa**

Na determinação de Cr e Ni nas amostras geológicas através de calibração externa, foi preparada uma curva analítica, a partir do padrão multielementar PE-29 com as concentrações 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, 50,0 e 80,0 µg L<sup>-1</sup>, em água ultrapura e 5% de HNO<sub>3</sub>. O branco da curva foi preparado com água ultrapura e 5% de HNO<sub>3</sub>.

Foram escolhidos para análise os isótopos  $^{60}\text{Ni}$  e  $^{52}\text{Cr}$ . O  $^{60}\text{Ni}$  possui a segunda maior abundância natural (26,2%) e foi escolhido preferencialmente ao  $^{58}\text{Ni}$  (68,1%) por possuir menos interferências espectrais que o último, o qual é interferido, por exemplo, pelo  $^{58}\text{Fe}$ ,  $^{40}\text{Ca}^{18}\text{O}^+$  e  $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$ . Foi utilizado o modo *standard* para a determinação do isótopo  $^{60}\text{Ni}$ . O  $^{52}\text{Cr}$  foi escolhido por possuir a maior abundância natural (83,8%), apesar da grande interferência sofrida pela espécie  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , a qual foi contornada através do uso da célula de reação dinâmica nas condições definidas na otimização.

As amostras analisadas foram NIST SRM 1084a, NBS SRM 688, CAP, brita e asfalto, previamente decompostas no bloco, e preparadas em triplicata. As diluições mencionadas a seguir, sempre em volume (v/v), foram aplicadas tanto às triplicatas quanto ao branco das amostras. Para a NIST 1084a, foram preparadas soluções com uma diluição de aproximadamente 100 vezes sobre a amostra decomposta. As triplicatas da SRM 688 foram preparadas com uma diluição da amostra decomposta de aproximadamente 125 vezes para Ni e 500 vezes para Cr. Brita e asfalto foram preparadas com diluição de 200 vezes. Para o CAP foi preparada uma diluição de 40 vezes para determinação de Ni e 10 vezes para o Cr.

#### 4.4.2

##### Diluição isotópica aquosa

Na análise pela técnica de diluição isotópica se mede a razão entre o isótopo enriquecido e o de referência em uma amostra, após a adição do material isotopicamente enriquecido. Os isótopos  $^{60}\text{Ni}$  e  $^{52}\text{Cr}$  foram utilizados como referência, enquanto os isótopos enriquecidos foram  $^{61}\text{Ni}$  e  $^{50}\text{Cr}$ . Desta forma, foram medidas as razões isotópicas  $^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$  e  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ . A razão  $^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$  foi medida no modo *standard* do equipamento, enquanto a razão  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  foi determinada utilizando o modo DRC.

Foram utilizados dois procedimentos para a diluição isotópica em amostras preparadas por decomposição ácida. No primeiro, os materiais enriquecidos foram adicionados às amostras já decompostas, enquanto no segundo os materiais foram adicionados às amostras antes do processo de decomposição, para que sofresse os

mesmos efeitos que a amostra e compensasse qualquer perda durante o procedimento de preparo.

As razões isotópicas naturais foram medidas com uma solução analítica PE-29 na concentração de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , com a qual foram determinados os fatores de correção para Ni e para Cr, que foram aplicados às amostras. As quantidades de material enriquecido a serem adicionadas às amostras foram calculadas de forma que a razão fosse próxima a 1.

Na diluição isotópica por adição do material enriquecido após decomposição ácida as soluções foram preparadas conforme a Tabela 3. Já para a diluição isotópica com adição do material antes do processo de decomposição, o procedimento utilizado foi o apresentado na Tabela 4. As concentrações originais dos materiais enriquecidos de Ni e Cr são, respectivamente,  $9,7$  e  $10,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

**Tabela 3.** Preparo das soluções para ID por adição dos materiais enriquecidos (*spike*) após a decomposição ácida.

Amostra	Vol. da amostra (mL)	Spike Ni ( $\mu\text{L}$ )	Spike Cr ( $\mu\text{L}$ )	Vol. Final (mL)***
NIST 1084a	0,1	165,0*	457,0*	10,0
NBS 688	0,1	112,0*	694,0*	10,0
CAP (Ni)	0,1	65,0*	-	5,0
CAP (Cr)	0,5	-	439,0**	2,0
Brita	0,2	232,0**	160,0*	2,0
Asfalto	0,1	202,0**	87,0*	2,0

\*material enriquecido diluído 10 vezes a partir da concentração original

\*\* material enriquecido diluído 100 vezes a partir da concentração original

\*\*\*soluções diluídas até o volume final com água

**Tabela 4.** Preparo das soluções para ID por adição dos materiais enriquecidos (*spike*) antes da decomposição ácida.

<b>Amostra</b>	<b>Vol. da amostra (mg)</b>	<b>Spike Ni*</b> ( $\mu\text{L}$ )	<b>Spike Cr*</b> ( $\mu\text{L}$ )	<b>Vol. ácido (mL)</b>
NIST 1084a	10,0	30,0	82,0	3,5
NBS 688	25,0	112,0	694,0	9,0
CAP	250,0	294,0	41,0	3,5
Brita	250,0	47,0	320,0	9,0
Asfalto	250,0	75,0	347,0	9,0

\* material enriquecido nas concentrações originais

Nas amostras com adição do material isotopicamente enriquecido antes do processo de decomposição ácida, foram realizadas diluições adicionais, em volume, posterior à decomposição. A diluição empregada sobre a amostra digerida foi de aproximadamente 4 vezes para o NIST 1084a e 20 vezes para o NBS 688. As amostras de brita e asfalto foram preparadas com diluições de 10 vezes e 14 vezes, respectivamente. Para o CAP foi preparada uma diluição de 37 vezes para determinação de Ni e 2 vezes para o Cr.

#### 4.4.3

##### **Análise quantitativa por calibração externa em solvente orgânico**

Na determinação de Ni e Cr pelo método de calibração externa em solvente orgânico, foi preparada uma solução analítica com concentração  $1 \text{ mg L}^{-1}$  a partir da dissolução direta de uma massa do padrão Conostan S-21 em xileno/butanol na proporção 60:40 v:v. As curvas analíticas foram construídas com soluções em concentrações de 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, 50,0 e  $80,0 \mu\text{g L}^{-1}$  preparadas em xileno/butanol a partir da solução  $1 \text{ mg L}^{-1}$ . O branco da curva e das amostras foi a mistura de xileno/butanol. Foi utilizado o modo *standard* para determinação do Ni e o modo DRC (nas condições otimizadas) para o Cr.

As soluções do NIST 1084a foram preparadas em triplicata a partir de uma diluição de 2000 vezes m/m, que corresponde à uma concentração de  $50,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito, e para o CAP foram utilizadas as diluições de 1 vez e 1000 vezes m/m, também em triplicata. A solução de CAP com diluição de 10 vezes foi utilizada na determinação de cromo, enquanto a de 1000 vezes foi usada para o níquel.

#### 4.4.4

#### Diluição isotópica em solvente orgânico

Na diluição isotópica em amostra dissolvida em solvente orgânico, as mesmas razões isotópicas da ID em solução aquosa foram empregadas. Neste método as amostras foram dissolvidas diretamente numa mistura de xileno/butanol na proporção 60:40 v:v. A presença do butanol na mistura de solventes permite a provável formação de uma microemulsão quando são adicionados os pequenos volumes de solução aquosa do material enriquecido. A razão  $^{61}\text{Ni}/^{60}\text{Ni}$  foi determinada no modo *standard*, e a célula de reação dinâmica foi aplicada na medição da razão  $^{50}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$ .

A solução padrão para determinação do fator de correção foi preparada com o padrão Conostan S-21 diluído na mistura xileno/butanol, na concentração de  $50,0 \text{ ng g}^{-1}$  em cada analito. As amostras foram preparadas de acordo com o procedimento apresentado na Tabela 5. As concentrações originais dos materiais enriquecidos de Ni e Cr são, respectivamente,  $9,7$  e  $10,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ .

**Tabela 5.** Preparo das soluções para ID com adição dos materiais enriquecidos às amostras em solvente orgânico.

Amostra	Vol. da amostra (mg)	Spike Ni (mg)	Spike Cr (mg)	Massa Final (g)
NIST 1084a	10,0	29,7	82,2	20,0
CAP	10,0	10,1	16,4*	20,0

\*Material enriquecido diluído 10 vezes a partir da concentração original

## 4.5

### Parâmetros de mérito

A validação de um método analítico é fundamental para garantir a sua confiabilidade. Segundo a resolução - RE nº 899 da ANVISA, a validação visa assegurar que o método atenda às exigências das aplicações analíticas e garanta a confiabilidade dos resultados. Dentre os parâmetros que devem ser avaliados na validação, podem ser citados a linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e exatidão.

#### 4.5.1

##### Linearidade da resposta analítica

A linearidade das curvas analíticas utilizadas nas análises quantitativas foi averiguada através da avaliação dos coeficientes de regressão e da análise de variância da regressão.

##### 4.5.1.1

##### Coeficientes da curva

O método de regressão linear por mínimos quadrados (MMQ) permite a estimativa dos coeficientes da curva analítica apresentados na equação da reta de regressão. O MMQ é uma ferramenta estatística utilizada para encontrar o melhor ajuste para um conjunto de dados através da minimização da soma dos quadrados das diferenças entre os dados observados e os valores ajustados. A reta de regressão relaciona a concentração e a resposta instrumental e é expressa pela equação (11).

$$y = ax + b \quad (11)$$

Onde,

$y$  é a variável dependente (sinal obtido)

$a$  é o coeficiente angular

$x$  é a variável independente (concentração)

$b$  é o coeficiente linear

O coeficiente angular representa a inclinação da reta, e o coeficiente linear indica a interseção da reta no eixo  $y$ . (BAHIA FILHO *et al.*, 2011) Além dos coeficientes, o MMQ permite a obtenção do coeficiente de determinação ( $R^2$ ). Um valor de  $R^2$  próximo a 1, indica que o modelo matemático se aproxima de uma situação real. Neste estudo, em particular, um valor mais próximo de 1 sugere a linearidade do modelo.

#### 4.5.1.2

##### Análise de variância

O estudo dos resíduos também é importante para se determinar a qualidade do ajuste do modelo. Uma maneira de avaliar numericamente esta qualidade é através da análise de variância. Este método se baseia na decomposição do desvio de uma resposta individual em relação à média das respostas ( $y_i - \bar{y}$ ), em desvio do valor ajustado em relação à média ( $\hat{y}_i - \bar{y}$ ) mais desvio do ponto em relação ao valor ajustado pela regressão ( $y_i - \hat{y}_i$ ), como mostra a equação (12). (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001)

$$(y_i - \bar{y}) = (\hat{y}_i - \bar{y}) + (y_i - \hat{y}_i) \quad (12)$$

Onde,

$y_i$  = dado obtido experimentalmente

$\bar{y}$  = média global

$\hat{y}_i$  = valor previsto pelo modelo

Em um próximo passo é possível calcular as somas quadráticas (SQ) através do somatório do quadrado dos termos da equação (13). Assim, chegamos a equação (8) (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001):

$$SQ_T = SQ_R + SQ_f \quad (13)$$

Onde,

$SQ_T$  = somas quadráticas totais

$SQ_R$  = somas quadráticas da regressão

$SQ_f$  = somas quadráticas dos resíduos

A divisão das somas quadráticas pelos graus de liberdade associados a elas permite encontrarmos as médias quadráticas de regressão ( $MQ_R$ ) e residual ( $MQ_f$ ). O cálculo da razão das médias quadráticas pode ser usado para averiguar se a regressão é significativa, através da comparação do resultado encontrado com o valor de F tabelado (levando em consideração os graus de liberdade da média quadrática de regressão e residual). Se o valor da razão calculada for maior que o valor de F tabelado, a significância estatística da regressão é atestada.

#### 4.5.2

##### **Homocedasticidade dos resultados**

A homocedasticidade indica uma variância constante (homogeneidade) dos erros experimentais para observações distintas. Esse fator pode ser avaliado através da aplicação do teste de Cochran, no qual é feita uma comparação entre a variância máxima e as demais variâncias. Para tanto, é necessário calcular o valor de C ( $C_{calc}$ ) através da equação (10), e compará-lo ao valor crítico tabelado ( $C_{tab}$ ) para o número de replicatas (n) e de níveis de concentração (k) utilizados. Se o valor calculado for inferior ao valor tabelado, o sistema é homocedástico, ou seja, não apresenta nenhum comportamento ou tendência na distribuição dos seus pontos (INMETRO, 2010; BAHIA FILHO *et al.*, 2011).

$$C_{calc} = \frac{S_{max}^2}{\sum S^2} \quad (10)$$

### 4.5.3

#### Limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ)

Os limites de detecção e quantificação são parâmetros importantes na avaliação da sensibilidade de instrumentos e métodos analíticos. O LD corresponde a concentração mínima da espécie de interesse detectável em um procedimento experimental, e pode ser calculado para análises quantitativas através da equação (14). O LQ representa a concentração mínima do analito que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis. Seu cálculo é feito através da equação (15). (RIBEIRO *et al.*, 2008; BRITO *et al.*, 2003)

$$LD = \frac{3\sigma}{s} \quad (14)$$

$$LQ = \frac{10\sigma}{s} \quad (15)$$

Onde,

$\sigma$  = desvio padrão do branco

$s$  = inclinação da curva analítica (*slope*)

Na diluição isotópica, a razão isotópica medida não é uma função linear da concentração do analito. Desta forma, as formulações para determinação dos limites de detecção e quantificação para as funções lineares de calibração não são aplicáveis à IDA. Para o cálculo do LD e LQ na diluição isotópica, o material isotópico enriquecido foi adicionado ao branco em quantidades próximas às adicionadas nas amostras. Foram feitas, então, 10 medições das concentrações do branco através das razões isotópicas alteradas, e calculado o desvio padrão. Os limites de detecção e quantificação foram calculados de acordo com as Equações (16) e (17).

$$LOD = 3\sigma \quad (16)$$

$$LOQ = 10\sigma \quad (17)$$

Onde,

$\sigma$  = desvio padrão

#### 4.5.4

##### Precisão e exatidão

A precisão refere-se à proximidade dos resultados obtidos para uma série de determinações de diferentes alíquotas de uma mesma amostra. Ela deve ser demonstrada através da dispersão dos resultados, por meio do cálculo do desvio padrão relativo (RSD) da série de medições.

A exatidão diz respeito a concordância entre os resultados obtidos através do método analítico, e um valor de referência aceito como verdadeiro. Para avaliação da exatidão do método é necessário a utilização de um material de referência certificado, o que permite a comparação entre os valores experimentais encontrados com o valor certificado do material. Para tanto é necessário calcular a porcentagem de recuperação obtida para o SRM. Neste estudo serão consideradas aceitáveis recuperações entre 80 e 120%.

#### 4.5.5

##### Comparação dos métodos

O teste t-Student foi utilizado para avaliar o desempenho dos métodos utilizados na quantificação de níquel e cromo. Os resultados obtidos pelas análises por calibração externa foram comparados entre si, e aos resultados obtidos por diluição isotópica para as amostras aquosas e em solvente orgânico. Para aplicação do teste t-Student é necessário, primeiramente, verificar se as variâncias dos métodos podem ser consideradas estatisticamente semelhantes. Para tanto, aplica-se o teste F, de acordo com a equação (18).

$$F_{Calculado} = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (18)$$

$S^2_1$  e  $S^2_2$  correspondem às variâncias dos métodos, sendo  $S^2_1$  a maior variância. O valor encontrado para F calculado é comparado ao valor tabelado de F para o número de graus de liberdade  $(n_1-1)$  e  $(n_2-1)$  com 95 % de confiança. Se o valor de F calculado for menor que o F tabelado, as variâncias são consideradas semelhantes. Caso contrário, existem diferenças significativas nas variâncias dos dois métodos. Para o primeiro caso, o valor de t pode ser calculado pelas equações (19) e (20).

$$t_{Calculado} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{s_{Combinado}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}} \quad (19)$$

$$s_{Combinado} = \sqrt{\frac{s_1^2(n_1-1) + s_2^2(n_2-1)}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (20)$$

Onde,

$\bar{X}_1$  e  $\bar{X}_2$  são os valores médios

$s_1$  e  $s_2$  são os desvios padrão dos resultados

$n_1$  e  $n_2$  são os números de amostras utilizadas

Quando o teste F evidencia diferença nas variâncias, o valor de t e o número de graus de liberdade efetivos ( $v$ ) devem ser calculados conforme as equações (21) e (22).

$$t_{Calculado} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}} \quad (21)$$

$$v = \frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{\left(\frac{\left(\frac{s_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1+1} + \frac{\left(\frac{s_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2+1}\right)} - 2 \quad (22)$$

O valor de t obtido nos cálculos deve ser comparado ao valor tabelado para 95 % de confiança. Se o valor calculado for menor que o tabelado, pode-se concluir que não existem diferenças significativas nos resultados obtidos pelos dois métodos. Os testes t-student aplicados nesse trabalho foram, em todos os casos, bicaudais presumindo variâncias equivalentes.

## 5

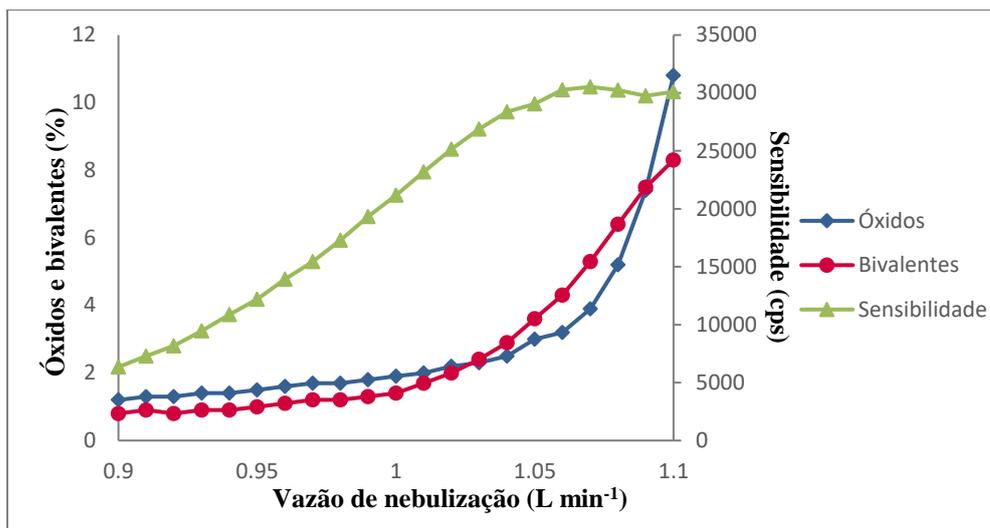
### Resultados e discussões

#### 5.1

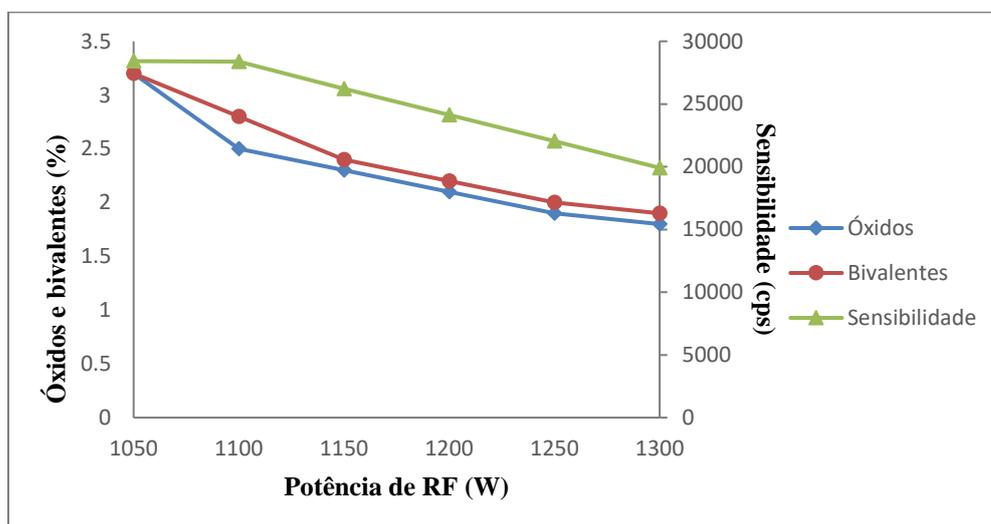
##### Otimização das condições operacionais

As condições operacionais do ICP-MS necessitam ser otimizadas para que se alcance o melhor desempenho instrumental em termos da sensibilidade e da minimização das interferências. Assim sendo, foi realizado um estudo da contribuição da vazão do gás de nebulização e da potência de RF na sensibilidade, e formação de óxidos e bivalentes. Para tanto os valores da vazão do gás do plasma e do gás auxiliar fixados em 17 L min<sup>-1</sup> e 1 L min<sup>-1</sup> (valores recomendados pelo fabricante). Na otimização, a sensibilidade e a porcentagem de formação de óxidos e espécies bivalentes foi verificada em uma solução contendo In, U, Mg, Be e Ce nas concentrações de 1,0 µg L<sup>-1</sup> preparada em água ultrapura com 5% HNO<sub>3</sub>, e 3,0 µg L<sup>-1</sup> preparada em xileno/butanol na proporção 60:40. O In possui um baixo potencial de ionização (inferior a 7 eV), e é utilizado para monitorar a sensibilidade do instrumento visto que é facilmente ionizável, baseando-se na energia disponível no plasma referente ao potencial de ionização do Ar. (GINÉ-ROSIAS, 1999) As interferências causadas pela formação de óxidos são monitoradas pela razão CeO/Ce, pois o Ce é um dos elementos que se ligam facilmente ao oxigênio. Além disto, o Ce possui um segundo potencial de ionização de aproximadamente 10,88 eV (inferior ao potencial de 15,76 eV do Ar), e é utilizado, também, para monitorar as interferências causadas pela formação de espécies bivalentes através da razão Ce<sup>2+</sup>/Ce.

As Figuras 7 e 8 mostram os resultados obtidos para o In e para as razões CeO/Ce e Ce<sup>2+</sup>/Ce com a variação da vazão do gás de nebulização e da potência de RF para a solução aquosa, respectivamente. Idealmente a intensidade do In deve estar acima de 30000 cps e as razões CeO/Ce e Ce<sup>2+</sup>/Ce devem estar abaixo de 3%.

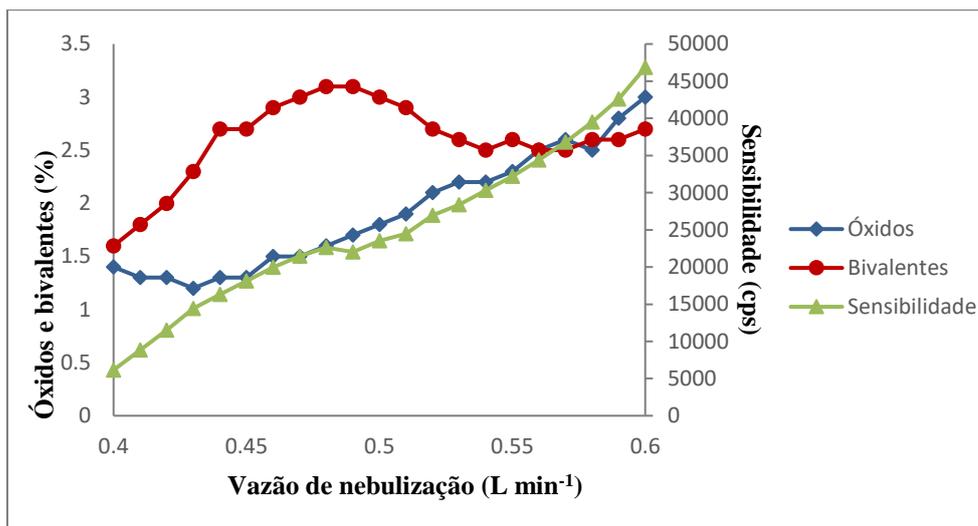


**Figura 7.** Otimização da vazão do gás de nebulização para análises aquosas.

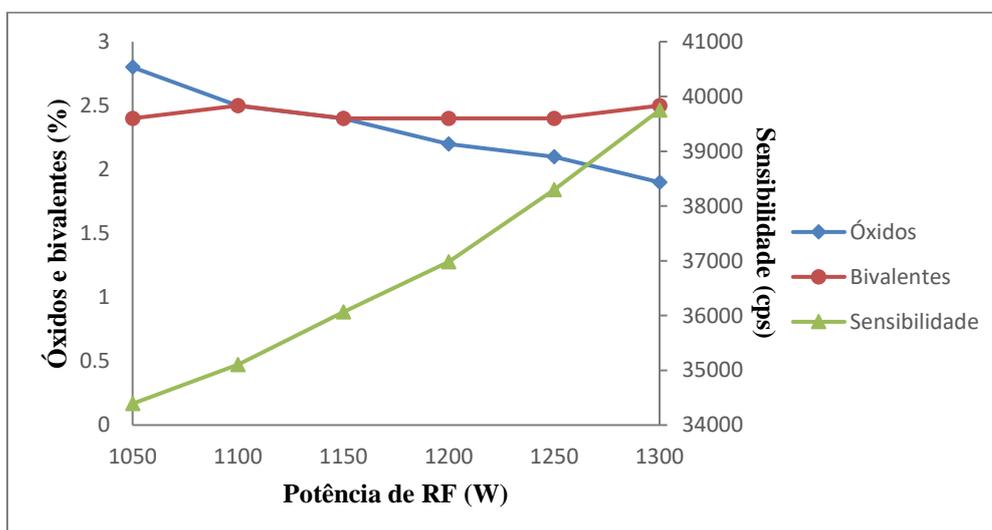


**Figura 8.** Otimização da potência de RF para análises aquosas.

As Figuras 9 e 10 apresentam os resultados obtidos para o In e para as razões CeO/Ce e Ce<sup>2+</sup>/Ce com a variação da vazão de nebulização e da potência de RF para a solução em xileno/butanol.



**Figura 9.** Otimização da vazão do gás de nebulização para análises orgânicas.



**Figura 10.** Otimização da potência de RF para análises orgânicas.

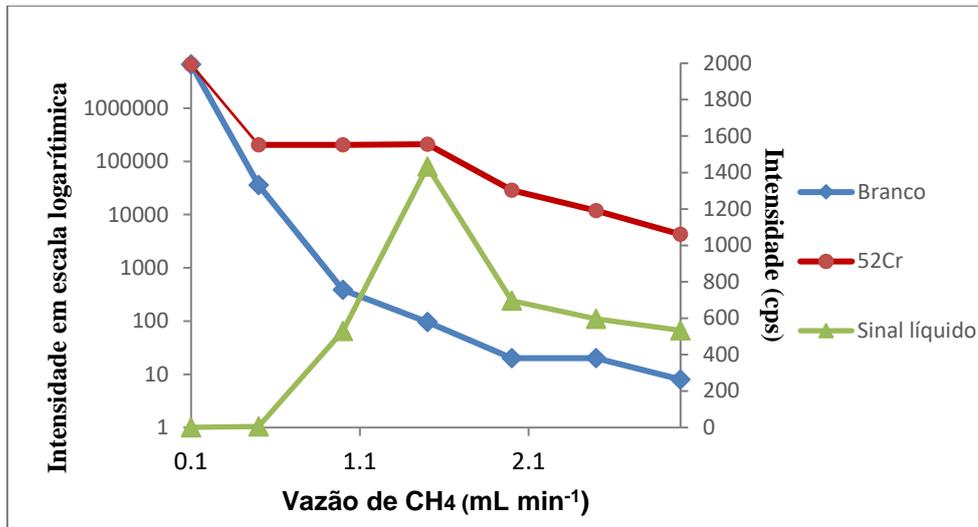
Avaliando os resultados obtidos nas otimizações de potência de RF e vazão de nebulização, foram escolhidos, respectivamente os valores de 1100W e 1,04 L min<sup>-1</sup> para as amostras aquosas, e 1300W e 0,56 L min<sup>-1</sup> para as amostras em xileno/butanol. Apesar de a sensibilidade estar inferior a 30000 cps na potência de 1100 para amostras aquosas, este valor foi escolhido pois se tratava da maior sensibilidade obtida com valores de óxidos e bivalentes dentro do limite.

### 5.1.1

#### Otimização da DRC

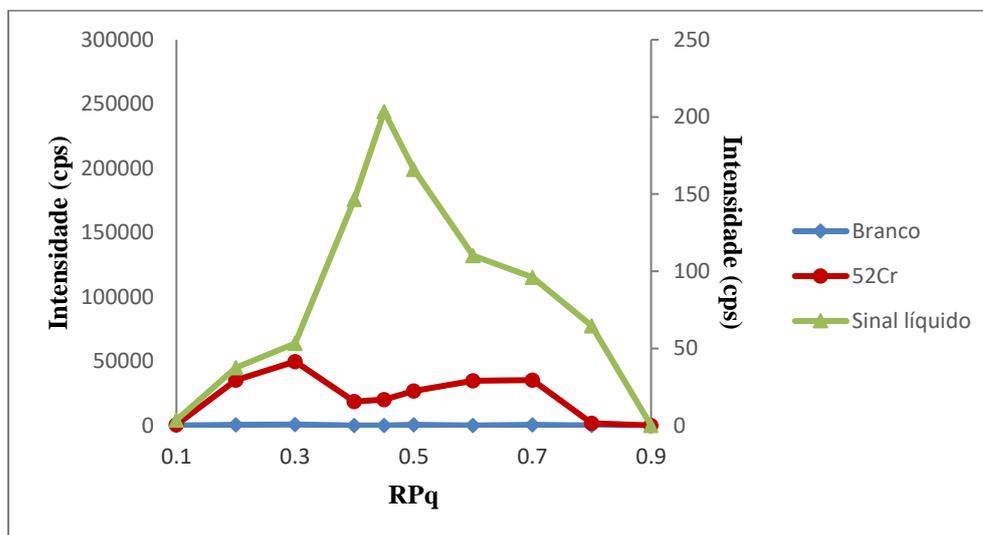
O desenvolvimento de métodos para determinação de Cr em ICP-MS, em especial com introdução direta da amostra orgânica, é desafiador, pois, além dos problemas inerentes a introdução de solventes orgânicos no plasma, a espécie sofre fortes interferências espectrais, principalmente da espécie  $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$ , em seu isótopo mais abundante ( $^{52}\text{Cr}$ ). As interferências sobre o  $^{52}\text{Cr}$  podem se originar das recombinações no plasma de elementos presentes na amostra ou nos solventes introduzidos. O  $\text{CH}_4$  é eficiente na remoção de íons poliatômicos formados por argônio, devido a sua capacidade de reagir com a espécie  $\text{Ar}^+$ , formando espécies neutras ou poliatômicas de razão  $m/z$  diferente do analito (SOUZA *et al.*, 2012; BEDNAR; KIRGAN; JONES, 2009; GUO *et al.*, 2012; D'ILIO *et al.*, 2011).

Para garantir uma adequada eliminação das interferências garantindo máxima sensibilidade na resposta do analito, os parâmetros operacionais da DRC devem ser otimizados. Para tanto, foi utilizada uma solução do padrão S-21 na concentração de  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  preparada em xileno/butanol (60:40), e foi monitorado o isótopo  $^{52}\text{Cr}$ . A otimização foi realizada de forma univariada, sendo a potência de RF 1300 W, e a vazão de nebulização e do gás auxiliar, respectivamente, 0,56 e  $1,0 \text{ L min}^{-1}$ . Inicialmente, os parâmetros de rejeição da DRC foram fixados nos valores *default* do equipamento (RPq 0,25 e RPa 0), e variou-se a vazão do gás de reação (Figura 11). Após determinada a vazão ideal, foi realizada uma varredura do parâmetro de rejeição “q”, e do parâmetro de rejeição “a”. Através da análise do sinal líquido, foi definida como ideal a faixa entre 1,5 e  $2,5 \text{ mL min}^{-1}$ . No refinamento do valor ideal da vazão, é possível observar uma maior sensibilidade para a vazão de  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ , sendo este, portanto, o valor ótimo definido para o método. Como pode ser observado (Figura 11), a utilização do metano foi eficiente na redução do *background* na  $m/z$  do isótopo  $^{52}\text{Cr}$ .

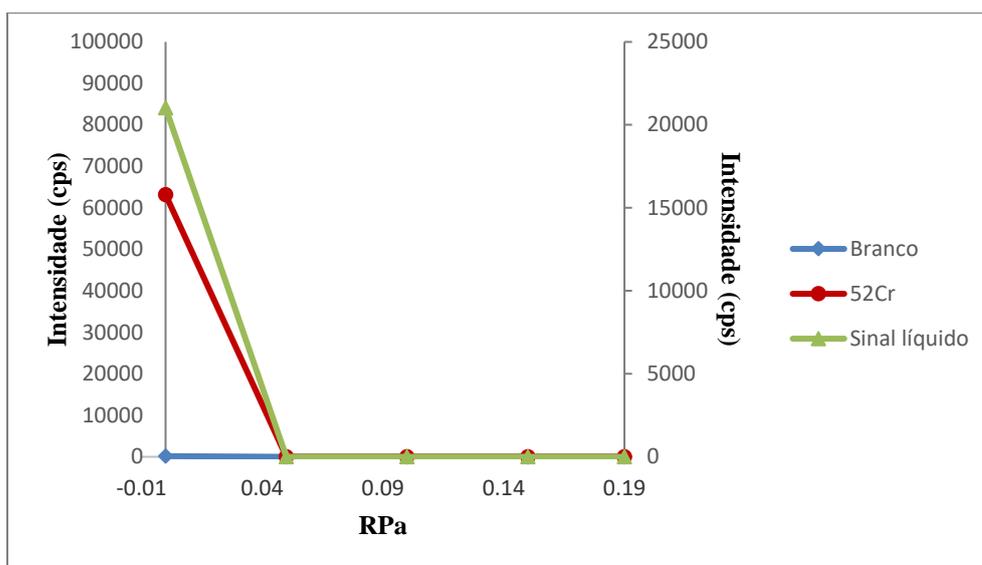


**Figura 11.** Otimização da vazão de CH<sub>4</sub> para o isótopo <sup>52</sup>Cr.

Os resultados obtidos para a otimização dos parâmetros RPq e RPa são apresentados na Figura 12 e Figura 13, respectivamente. Considerando a vazão ótima do metano como 1,5 L min<sup>-1</sup>, os valores de RPq e RPa que geraram maior sinal líquido, ou seja, sensibilidade máxima para o <sup>52</sup>Cr, foram, respectivamente, 0,45 e 0.



**Figura 12.** Variação do parâmetro de rejeição q para o isótopo <sup>52</sup>Cr.



**Figura 13.** Variação do parâmetro de rejeição a para o isótopo  $^{52}\text{Cr}$ .

## 5.2

### Avaliação dos métodos analíticos

#### 5.2.1

##### Parâmetros de mérito

##### 5.2.1.1

##### Linearidade e homocedasticidade dos resultados analíticos

Curvas analíticas foram construídas para as análises quantitativas usando soluções aquosas e em solvente orgânico, usando, respectivamente, os padrões PerkinElmer PE-29 e Conostan S-21 no intervalo de concentração de 1 a  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  (as curvas analíticas se encontram no item 8.1 do anexo). A regressão linear foi feita utilizando o método dos mínimos quadrados a partir dos resultados obtidos para a construção das curvas, onde foram determinados os coeficientes angular (a), linear (b) e de determinação ( $R^2$ ). Com o intuito de averiguar a linearidade das curvas analíticas, também foi avaliada a homocedasticidade dos resultados através do teste de Cochran (ver página 56). Os valores de  $C_{\text{calc}}$  foram calculados e comparados aos valores críticos tabelados ( $C_{\text{tab}}$ ) para as condições utilizadas. A homocedasticidade

é verificada para valores de  $C_{\text{calc}}$  menores que  $C_{\text{tab}}$ . Os resultados foram obtidos sendo  $n = 2$ ,  $k = 6$  e  $C_{\text{tab}} = 0,7808$ , para um nível de significância de 95 %.

Para atestar a significância estatística da regressão, foi realizada a análise de variância (ver página 58). Os resultados para a razão  $\frac{MQ_R}{MQ_r}$  foram obtidos, sendo o número de graus de liberdade de regressão = 1, o número de graus de liberdade residual = 4 e o  $F_{\text{tabelado}} = 7,7086$ , para 95 % de confiança.

Na Tabela 6 são apresentados os coeficientes linear, angular e de determinação das curvas analíticas, os valores obtidos para o teste de Cochran e para as razões das médias quadráticas para o ajuste do modelo linear construído.

**Tabela 6.** Resultados obtidos para os coeficientes das curvas analíticas, teste de Cochran, e razão das médias quadráticas.

Isótopo medido	Meio	Coefficiente angular	Coefficiente linear	$R^2$	$C_{\text{calc}}$	$\frac{MQ_R}{MQ_r}$
$^{60}\text{Ni}$	Aq.	10436	2526	0,9994	0,5038	6776,4
	Org	1347	1106	0,9995	0,6943	7961,4
$^{52}\text{Cr}$	Aq.	18655	13795	0,9997	0,6670	13118,8
	Org.	3734	8156	0,9991	0,6852	3740,4

Os resultados encontrados para o  $R^2$  foram, em todos os casos, superiores a 0,999, sugerindo que o modelo linear proposto representa a realidade. Os valores encontrados para o  $C_{\text{calc}}$  são inferiores ao  $C_{\text{tab}}$ , caracterizando um sistema homocedástico, ou seja, não há diferença de variância na faixa de concentração trabalhada.

Os valores das razões das médias quadráticas foram comparados aos valores de F tabelado (7,7086). Os valores calculados foram, em todos os casos, superiores aos valores críticos tabelados, indicando que os modelos lineares propostos são estatisticamente válidos.

### 5.2.1.2

#### Limites de detecção e quantificação

Os limites de detecção e quantificação são parâmetros que definem a sensibilidade dos métodos analíticos. Os limites de detecção instrumental e de quantificação dos métodos foram calculados para os diferentes procedimentos analíticos (ver página 59) e estão apresentados na Tabela 7. Os resultados de LQ, apresentados em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , foram calculados considerando um fator de diluição da amostra de 10 vezes.

**Tabela 7.** Valores de LD e LQ para os analitos nos diferentes métodos.

Método	LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )		LQ ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ )	
	Ni	Cr	Ni	Cr
CE aq.	0,01	0,01	5,3	5,4
ID aq.	0,44	0,31	232	164
CE org.	0,05	0,01	26,4	52,8
ID org.	0,22	0,48	116	253

Os limites de detecção encontrados na literatura para Ni e Cr foram, respectivamente: 0,01 e 0,02  $\mu\text{g L}^{-1}$  para calibração externa aquosa (TOWNSEND, 2000), 0,03 e 0,10  $\mu\text{g L}^{-1}$  para calibração externa orgânica (HUTTON, 1986), e entre 0,01 e 1,00  $\mu\text{g kg}^{-1}$  para diluição isotópica (EGGINS *et al.*, 1997; MAKISHIMA *et al.* 2001). Os limites apresentados neste trabalho, em geral, se mostram próximos aos encontrados na literatura. Nota-se que as calibrações externas permitem, em teoria, a detecção e quantificação de concentrações menores que as diluições isotópicas, no entanto, os resultados para as duas formas de calibração foram baixos.

### 5.2.1.3

#### Exatidão e precisão

A fim de avaliar a exatidão dos métodos e a eficácia das otimizações realizadas, foram analisados os materiais de referência certificados NIST 1084a (óleo lubrificante) e NBS 688 (rocha basáltica), tanto por diluição isotópica, como por calibração externa em solução aquosa e em solvente orgânico. Naturalmente, apenas a amostra de óleo (NIST 1084a) foi analisada empregando os métodos por diluição em solvente orgânico.

A análise por diluição isotópica para as amostras em solução aquosa foi realizada de duas formas: na primeira, o material enriquecido foi adicionado antes do processo de decomposição ácida, e na segunda, a adição foi realizada na amostra já decomposta. Os isótopos  $^{60}\text{Ni}$  e  $^{61}\text{Ni}$  foram monitorados no modo *standard* de análise, enquanto os isótopos  $^{50}\text{Cr}$  e  $^{52}\text{Cr}$  foram monitorados no modo DRC para eliminação de interferências.

Os resultados encontrados para os materiais de referência certificados pelos diferentes métodos estudados encontram-se na Tabela 8.

**Tabela 8.** Resultados de concentração, RSD e recuperação obtidos para os SRMs pelos métodos aplicados.

	<b>1084a</b>		<b>BR 688</b>	
	Ni	Cr	Ni	Cr
Certificado (mg kg <sup>-1</sup> )	99,7 ± 1,6	98,3 ± 0,8	150*	332 ± 9,0
CE aq. (mg kg <sup>-1</sup> )	100,5 ± 0,7	92,8 ± 0,9	155,5 ± 1,3	287,0 ± 0,4
Rec (%)	100,8	94,4	103,7	86,3
RSD (%)	0,7	1,1	0,8	0,2
ID spike ant (mg kg <sup>-1</sup> )	84,9 ± 3,1	87,2 ± 3,6	126,7 ± 6,2	271,9 ± 5,9
Rec (%)	85,1	88,9	84,5	81,9
RSD (%)	3,7	4,1	4,9	2,2
ID spike post (mg kg <sup>-1</sup> )	97,6 ± 1,0	93,9 ± 0,9	136,7 ± 1,7	282,9 ± 2,3
Rec (%)	97,9	94,2	91,1	85,2
RSD (%)	1,0	1,0	1,2	0,8
CE org. (mg kg <sup>-1</sup> )	95,1 ± 1,3	87,9 ± 2,2	-	-
Rec (%)	95,4	89,4	-	-
RSD (%)	1,4	2,6	-	-
ID org. (mg kg <sup>-1</sup> )	100,4 ± 1,1	117,8 ± 0,8	-	-
Rec (%)	100,7	119,8	-	-
RSD (%)	1,1	0,7	-	-

\*Valor informado

Foram aplicados os testes F e t-Student para avaliar a significância das variações entre os resultados obtidos para os SRM pelos diferentes métodos e os valores certificados para esses materiais. Os valores tabelados para 95 % de confiança foram:  $F_{\text{tab}} = 8,76$  e  $t_{\text{tab}} = 2,14$  para as análises aquosas,  $F_{\text{tab}} = 230,2$  e  $t_{\text{tab}} = 2,45$  para as análises orgânicas. Os valores calculados estão apresentados na Tabela 9.

**Tabela 9.** Resultados dos testes F e t-Student para os SRMs.

<b>Método</b>	<b>F calculado</b>	<b>t calculado</b>
CE aq.	1,56	0,21
ID spike anterior	1,57	0,54
ID spike posterior	1,55	0,34
CE org.	33,59	2,24
ID org.	155,57	1,41

Os valores obtidos para recuperação dos SRMs indicam a boa exatidão dos resultados, visto que todos se apresentam na faixa de recuperação de 80 a 120 % em relação aos valores de concentração certificados. Os baixos valores de RSD encontrados, todos menores do que 5 %, indicam a boa precisão dos métodos analíticos. Os resultados encontrados para F e t calculados foram inferiores aos valores tabelados, confirmando que as variações observadas entre os resultados das análises e os certificados não são significativas. Essas informações permitem inferir que os métodos analíticos aplicados e os procedimentos utilizados no preparo das amostras (decomposição ácida e dissolução em solvente orgânico) foram eficientes.

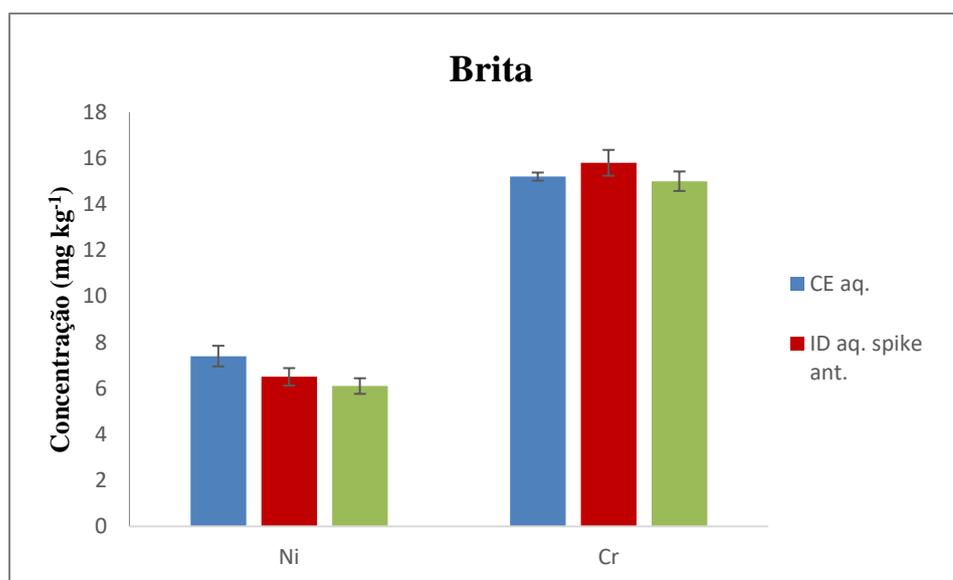
A ID com adição do material enriquecido após a decomposição ácida apresentou resultados de recuperação melhores que os observados com adição anterior à decomposição. A adição do material enriquecido antes do processo de decomposição da amostra visa corrigir qualquer perda durante este procedimento e, teoricamente, deveria fornecer resultados mais exatos e confiáveis para as concentrações. No entanto, recuperações melhores foram observadas para a adição do *spike* após decomposição. Através do teste t-Student foi confirmado que a variação entre os dois métodos não foi significativa ( $t_{\text{calc}} = 0,21$  para Ni e 0,08 para Cr, sendo  $t_{\text{tab}} = 2,05$ ). Porém, acredita-se que as diferenças observadas podem ter ocorrido devido ao fato de uma quantidade menor do que a sugerida nos certificados ter sido usada na digestão dos SRMs para a aplicação da ID com adição do *spike* anterior à decomposição. As concentrações elevadas dos analitos nos materiais de referência demandavam um volume maior dos *spikes*, o que afetava a eficiência da decomposição das amostras. Para sanar este problema, massas menores dos SRMs foram utilizadas, o que pode ter influenciado na exatidão dos resultados obtidos.

### 5.3

#### Aplicação analítica

Os métodos propostos foram empregados na determinação de Ni e Cr em amostras de brita, asfalto e CAP com a intenção de avaliar o perfil de distribuição desses metais nas referidas amostras.

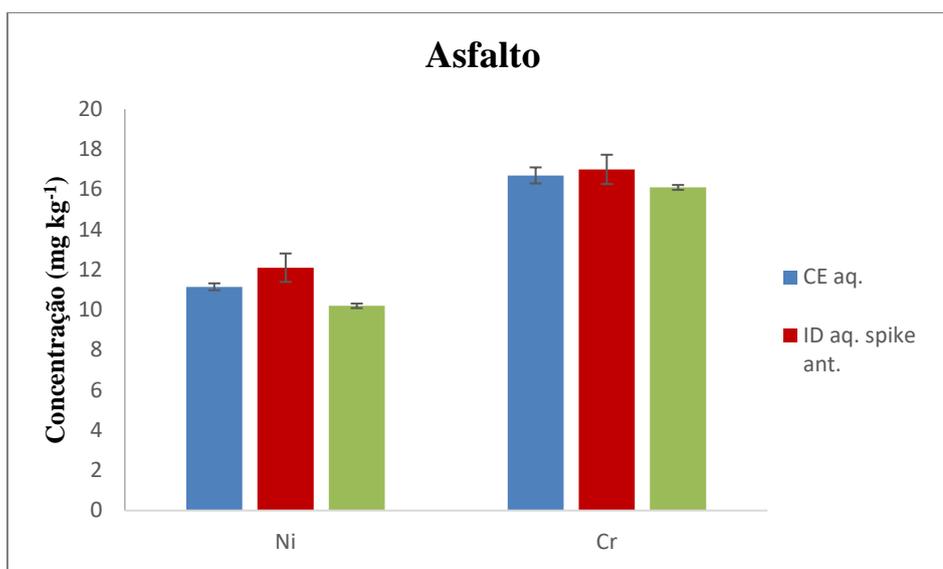
A determinação de Ni e Cr na amostra de brita e asfalto foi realizada por calibração externa e diluição isotópica em soluções aquosas das amostras decompostas. A ID foi aplicada tanto com adição do material enriquecido antes da decomposição ácida, quanto depois. Os resultados obtidos para essas análises são apresentados nas Figuras 14 e 15 e os resultados numéricos completos estão apresentados nas Tabela 10 e 11.



**Figura 14.** Comparação entre os valores obtidos para Ni e Cr pelos diferentes métodos utilizados na análise da amostra de brita.

**Tabela 10.** Resultados analíticos obtidos para a amostra de brita.

Método	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)
Calibração externa aquosa	7,4 ± 0,4	6,1	15,2 ± 0,2	1,2
ID com adição anterior de <i>spike</i>	6,5 ± 0,4	5,8	15,8 ± 0,6	3,5
ID com adição posterior de <i>spike</i>	6,1 ± 0,3	5,5	15,0 ± 0,4	2,8



**Figura 15.** Comparação entre os valores obtidos para Ni e Cr pelos diferentes métodos utilizados na análise da amostra de asfalto.

**Tabela 11.** Resultados analíticos obtidos para a amostra de asfalto.

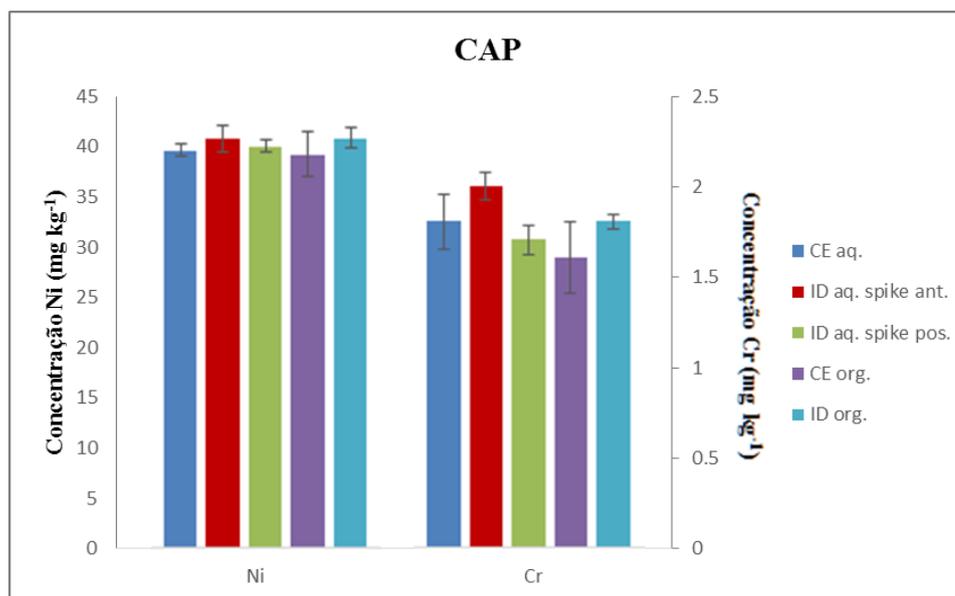
Método	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)
Calibração externa aquosa	11,15 ± 0,2	1,6	16,7 ± 0,4	2,8
ID com adição anterior de <i>spike</i>	12,1 ± 0,6	5,9	17,0 ± 0,7	4,3
ID com adição posterior de <i>spike</i>	10,2 ± 0,1	1,1	16,1 ± 0,1	0,7

A amostra de CAP foi submetida à análise por calibração externa e diluição isotópica em soluções aquosas da amostra decomposta e soluções preparadas pela dissolução direta da amostra em solvente orgânico (xileno/butanol 60:40). A ID aquosa foi aplicada, tanto com a adição do material enriquecido antes da decomposição ácida, quanto depois.

O procedimento de dissolução da amostra em uma mistura de xileno/butanol reduziu drasticamente o tempo e o trabalho empenhados no preparo das amostras, quando comparado aos procedimentos em que houve decomposição ácida. As amostras foram preparadas no mesmo dia da análise para evitar que a evaporação afetasse a determinação. A presença do álcool no solvente, na proporção utilizada, permitiu a adição de pequenas quantidades dos materiais isotopicamente

enriquecidos aquosos, sem que houvesse separação de fases. Desta maneira, foi possível aplicar a ID com um procedimento de preparo de amostra simples e eficiente.

Os resultados encontrados para essas análises são apresentados na Figura 16 e os resultados numéricos completos se encontram na Tabela 12.



**Figura 16.** Comparação entre os valores obtidos para Ni e Cr pelos diferentes métodos utilizados na análise da amostra de CAP.

**Tabela 12.** Resultados analíticos obtidos para a amostra de CAP.

Método	Ni (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)	Cr (mg kg <sup>-1</sup> )	RSD (%)
Calibração externa aquosa	39,5 ± 0,7	1,6	1,8 ± 0,2	8,4
Calibração externa orgânica	39,1 ± 2,2	5,5	1,6 ± 0,2	11,0
ID com adição anterior de <i>spike</i>	40,6 ± 1,4	3,4	2,0 ± 0,08	3,9
ID com adição posterior de <i>spike</i>	39,9 ± 0,5	1,3	1,7 ± 0,08	4,8
ID orgânica	40,7 ± 1,0	2,4	1,8 ± 0,04	2,1

Os resultados encontrados para os analitos nas amostras estudadas pelos diferentes métodos empregados foram semelhantes entre si, o que pôde ser confirmado pelos testes estatísticos aplicados e discutidos no item 5.4. A precisão dos métodos foi avaliada através das porcentagens obtidas para o desvio padrão

relativo (demonstrado nas tabelas em anexo). Os baixos valores encontrados, em sua maioria inferiores a 6 %, indicam uma boa precisão nas análises.

A variação das concentrações de níquel e cromo em diferentes tipos de rochas foi reportada por Mielke (1979) como sendo, respectivamente, de 4,5 a 2000 mg kg<sup>-1</sup> e 4 a 1600 mg kg<sup>-1</sup>. Turekian (1963) reportou em seu estudo as concentrações de Ni e Cr em rochas basálticas encontradas em diferentes cidades brasileiras, esses valores variam entre 14 e 285 mg kg<sup>-1</sup> para Ni, e 21 e 375 mg kg<sup>-1</sup> para Cr. Em óleo cru, os valores encontrados por Pereira *et al.* (2010) para Ni e Cr variam de 4,1 a 23,6 mg kg<sup>-1</sup> e 0,05 a 0,25 mg kg<sup>-1</sup>, respectivamente.

Os valores médios encontrados para Ni e Cr em brita, asfalto e CAP nesse trabalho se apresentam, em geral, na mesma ordem de grandeza que valores normalmente encontrados para estes elementos em rochas e óleos. A brita apresentou valores inferiores ao mínimo reportado para rochas basálticas no Brasil, porém se encontra na faixa apresentada por Mielke para diferentes tipos de rochas. O CAP apresentou, tanto para Ni quanto para Cr, concentrações mais elevadas que as encontradas por Pereira *et al.* para óleos brutos. Esta variação é justificável visto que o CAP se trata de uma fração pesada do material bruto.

## 5.4

### Avaliação das variações dos resultados

Foram feitas comparações entre os métodos de calibração externa aquosa e em solvente orgânico, e das diluições isotópicas com as calibrações externas em seus respectivos meios. Para tanto, foram aplicados os testes F e t-Student a fim de avaliar a significância das variações observadas para as concentrações de Ni e Cr encontradas pelos diferentes métodos propostos.

Para as calibrações externas, os resultados encontrados para o NIST 1084a e CAP pela CE aquosa foram comparados aos obtidos pela CE orgânica. Os valores encontrados para os testes F e t-Student se encontram na Tabela 13. O valor de F e t tabelados são  $F_{tab} = 5,1$  e  $t_{tab} = 2,2$ , para 95 % de confiança.

**Tabela 13.** Resultados dos testes F e t-Student para comparação das CEs.

<b>Analito</b>	<b>F calculado</b>	<b>t calculado</b>
Ni	1,2	0,2
Cr	1,1	0,1

Na avaliação dos métodos de diluição isotópica, as comparações foram feitas entre as diluições isotópicas e as calibrações externas. Para o meio aquoso, os testes aplicados para comparação das IDs com a CE envolveram as amostras de NIST 1084a, NBS 688, CAP, brita e asfalto, já para o meio orgânico apenas as amostras de NIST 1084a e CAP foram utilizadas na comparação. Os resultados encontrados para os testes F e t-Student estão resumidos na Tabela 14. O valor de F e t tabelados para as IDs aquosas são  $F_{\text{tab}} = 2,5$  e  $t_{\text{tab}} = 2,05$ , e para a ID orgânica são  $F_{\text{tab}} = 5,1$  e  $t_{\text{tab}} = 2,2$ , para 95 % de confiança.

**Tabela 14.** Resultados dos testes F e t-Student.

<b>Método</b>	<b>Analito</b>	<b>F calculado</b>	<b>t calculado</b>
ID com adição anterior de <i>spike</i>	Ni	1,6	0,5
	Cr	1,1	0,09
ID com adição posterior de <i>spike</i>	Ni	1,3	0,3
	Cr	1,0	0,008
ID orgânica	Ni	1,1	0,2
	Cr	0,6	0,5

Os valores de F calculados se apresentaram menores que os F tabelados com 95 % de confiança em todos os casos analisados, indicando que as variâncias podem ser consideradas semelhantes em todos os métodos. A partir desta informação, a equação adequada foi utilizada na aplicação do teste t-Student. Os resultados calculados para este teste também foram inferiores aos valores de t tabelados, permitindo concluir que não há diferenças significativas entre os métodos.

Com base nos testes aplicados neste trabalho, pode-se inferir que os métodos de diluição isotópica propostos e os de calibração externa possuem eficiência

equivalente na determinação de Ni e Cr em amostras geológicas. A aplicação dos métodos de diluição isotópica se mostra vantajosa, por exemplo, quando interferências não espectrais, ou espectrais que afetem igualmente os isótopos, precisam ser superadas. O método de diluição isotópica também pode ser utilizado como uma forma de validação dos métodos de calibração externa, através da comparação dos resultados obtidos por ambos. Esta é uma aplicação interessante principalmente para laboratórios de análise de rotina, onde os métodos de calibração externa são normalmente utilizados e a qualidade dos resultados deve ser assegurada.

## 6

### Conclusões

Foi demonstrado no presente trabalho, através da análise de materiais de referência certificados, a eficiência da calibração externa e da diluição isotópica na determinação de níquel e cromo em amostras geológicas, tanto em soluções aquosas quanto em solvente orgânico.

A utilização da célula de reação dinâmica com introdução de CH<sub>4</sub> como gás de reação, e aplicação das condições otimizadas neste trabalho, mostrou eficácia na eliminação das interferências espectrais sobre o <sup>52</sup>Cr. A possibilidade de utilização deste isótopo foi de grande interesse por ser o de maior abundância, o que forneceu uma maior sensibilidade nas análises e permitiu uma quantificação mais confiável em amostras de baixa concentração.

A aplicação da dissolução em solvente orgânico como método de preparo de amostra elimina a necessidade da digestão ácida das matrizes, procedimento normalmente demorado, e que envolve um grande manuseio das amostras. O sucesso da diluição isotópica aplicada na quantificação dos metais nas matrizes oleosas dissolvidas diretamente em solvente orgânico foi o grande diferencial do trabalho. A utilização da mistura de xileno e butanol tornou possível a aplicação do método, pois permitiu a adição dos materiais enriquecidos aquosos à solução da amostra dissolvida em solvente orgânico sem separação de fases.

As recuperações obtidas para os materiais de referência certificados (NIST SRM 1084a e NBS SRM 688) se encontram entre 80-120%, confirmando a exatidão dos métodos desenvolvidos. As concentrações médias encontradas para os analitos, em mg kg<sup>-1</sup>, nas amostras de CAP, brita e asfalto pelos diferentes métodos aplicados foram, respectivamente, 39,9 ± 0,6, 6,7 ± 0,5 e 11,2 ± 0,8 para Ni, e 1,8 ± 0,1, 15,3 ± 0,3, 16,6 ± 0,4 para Cr. Os RSDs foram, em todos os casos, inferiores a 11%.

Apesar de não terem sido estudados neste trabalho, certamente os procedimentos desenvolvidos não se restringem à determinação de Ni e Cr, e podem ser aplicados na determinação de outros analitos.

## Referências bibliográficas

AMMANN, A. A. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP MS): a versatile tool. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 42, p. 419-427, 2007.

ANVISA, Resolução – RE nº 899, de 29 de maio de 2003. Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. **Diário Oficial da União**, 2 de junho de 2003.

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **Toxicological profile for chromium**. Atlanta, 2012. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp7.pdf> (Acessado dia 25 de setembro de 2017)

ATSDR – Agency for Toxic Substances and Disease Registry, **Toxicological profile for nickel**. Atlanta, 2005. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp15.pdf> (Acessado dia 25 de setembro de 2017)

BAHIA FILHO, O.; PRADA, P. R.; MENEGHESSO, C.; LANÇAS, F. M. Desvendando a medição nos ensaios químicos: 1. A curva analítica ou de calibração. **Scientia Chromatographica**, v. 3, n. 3, p. 251–261, 2011.

BARALKIEWICS, D.; SIEPAK, J. Chromium, nickel and cobalt in environmental samples and existing legal norms. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 8, n. 4, p. 201-208, 1999.

BARBOUR, R. **Determinação de impurezas em cobre eletrolítico por espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado**. Salvador, 2011. Tese (especialização em química analítica) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia.

BEDNAR, A. J.; KIRGAN, R. A.; JONES, W. T. Comparison of standard and reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry in the determination of chromium and selenium species by HPLC–ICP–MS. **Analytica Chimica Acta**, v. 632, n. 1, p. 27-34, 2009

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G. da; SOARES, J. B. **Pavimentação asfáltica**: formação básica para engenheiros. PETROBRAS. ABEDA. Rio de Janeiro, 2006.

BJORN, E; FRECH, W. Introduction of high carbon content solvents into inductively coupled plasma mass spectrometry by a direct injection high efficiency nebuliser. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 376, n. 2, p. 274-278, 2003.

BOTTO, R. I. Applications of ultrasonic nebulization in the analysis of petroleum and petrochemicals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of analytical atomic spectrometry**, v. 8, p. 51-57, 1993.

BRITO, N. M.; JUNIOR, O. P. de A.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

CASTILLANO, T. M.; VELA, N. P.; CARUSO, J. A. Evaluation of an ultrasonic nebulizer for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 7, p. 807-811, 1992.

CEMPEL, M.; NIKEL, G. Nickel: A review of its sources and environmental toxicology. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 15, n. 3, p. 375-382, 2006.

CHAKRABORTY, R. DAS, A. K., CERVERA, M. L., DE LA GUARDIA, M. Literature study of microwaved-assisted digestion using electrothermal atomic absorption spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 355 p. 99-111, 1996.

COOGAN, T. P.; LATTA, D. M.; SNOW, E. T.; COSTA, M. Toxicity and carcinogenicity of nickel compounds. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 19, n. 4, p. 341-384, 1989.

COTTA, A. J. B.; ENZWEILER, J. Quantification of major and trace elements in water samples by ICP-MS and collision cell to attenuate Ar and Cl-based polyatomic ions. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 1406-1413, 2009.

D'ILIO, S.; VIOLANTE, N.; MAJORANI, C.; PETRUCCI, F. Dynamic reaction cell ICP-MS for determination of total As, Cr, Se and V in complex matrices: Still a challenge? A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 698, n. 1-2, p. 6-13, 2011.

DIAS, L. F. **Determinação de metais traço em sedimentos por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra na forma de suspensão por vaporização eletrotérmica**. Florianópolis, 2004. Tese (Especialização em química analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.

EGGINS, S. M.; WOODHEAD, J. D.; KINSLEY, L. P. J.; MORTIMER, G. E.; SYLVESTER, P.; MCCULLOCH, M. T.; HERGT, J. M.; HANDLER, M. R. Simple method for the precise determination of > 40 trace elements in geological samples by ICPMS using enriched isotope internal standardisation. **Chemical Geology**, v. 134, p. 311-326, 1997.

ESCALFONI JUNIOR, R. **Determinação de elementos menores e traço em rochas por LA-ICPMS: progressos na utilização de vidros boratos como alvos**. Rio de Janeiro, 2009. Dissertação (Especialização em química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

EVANS, E. H.; GIGLIO, J. J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, n. 1, p. 1-18, 1993.

FACCIABENE, D. **Introduzione alla spettrometria di massa in CG**. ThermoFisher Scientific, 2013. Disponível em: <https://www.slideshare.net/davidefacciabene/introduzione-alla-spettrometria-di-massa-in-gc> (acessado dia 29 de junho de 2017)

FARAH, M. A. **Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

FURUSAWA, H. A. **Razão isotópica de enxofre em material atmosférico por ICP-MS de alta resolução**. São Paulo, 1999. Tese (especialização em química analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de Emissão Atômica com plasma acoplado indutivamente. (ICP AES)**. 1. ed. Piracicaba: CPG-CENA-USP, Série Didática III, 1998.

GINÉ-ROSIAS, M. F. **Espectrometria de massas com fonte de plasma ICP-MS**. 1. ed. Piracicaba: CPG-CENA-USP, Série Didática IV, 1999.

GUO, W.; HU, S.; ZHANG, J.; HU, Z.; ZHANG, H.; WANG, Y. Reduction of acid effects on trace element determination in food samples by CH<sub>4</sub> mixed plasma-DRC-MS. **Talanta**, v. 91, p. 60-64, 2012.

HARASIM, P.; FILIPEK, T. Nickel in the environment. **Journal of Elementology**, v. 20, n. 2, p. 525-534, 2015.

HARDAWAY, C.; SNEDDON, J.; BECK, J. N. Determination of metals in crude oil by atomic spectrometry – a review. **Analytical Letters**, v. 17, n. 37, p. 2881, 2004.

HORLICK, G.; SHAO, Y. Inductively coupled plasma mass spectrometry for elemental analysis, in **Inductively coupled plasma for analytical atomic spectrometry**, Montaser, A. and Golightly, D. W.. Eds. New York: VCH Publishers Inc., 1992.

HOUK, R. S. Mass spectrometry of inductively coupled plasmas. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 1, p. 97A-105A, 1986.

HUTTON, R. C. Application of inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS) to the determination of trace metals in organics. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 1, p. 259-263, 1986.

IGLÉSIAS, M.; GILON, N.; POUSSSEL, E.; MERMET, J. -M. Evaluation of an ICP-collision/reaction cell-MS system for the sensitive determination of spectrally interfered and non-interfered elements using the same gas conditions. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n.10, p. 1240-1247, 2002.

INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**, 2010. Documento de caráter orientativo.

IYAKA, Y. A. Nickel in soils: A review of its distribution and impacts. **Scientific Research and Essays**, v. 6, n. 33, p. 6774-6777, 2011.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. 1 ed. London: Blackie Academic & Professional, 1992.

JOHN, V. M., VILELA, L. O., WU L. e YUKI, M. A. **Materiais Betuminosos para Pavimentação**. Relatório Técnico, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2000.

KIM, Y. S.; KAWAGUCHI, H.; TANAKA, T.; MIZUIKE, A. Non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 45, n. 3, p. 333-339, 1990.

KOPPENAAL, D. W.; EIDEN, G. C.; BARINAGA, C. J. Collision and reaction cells in atomic mass spectrometry: development, status, and applications. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 5, p. 561-570, 2004.

KRUG, F. J. **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. 1 ed. São Paulo: *EditSBQ*, 2016.

KUMAR, S. J.; GANGADHARAN, S. Determination of trace elements in naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p. 967-971, 1999.

LEWAN, M. D. Factors controlling the proportionality of vanadium to nickel in crude oils. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 48, p. 2231-2238, 1984.

LEWAN, M. D.; MAYNARD, J. B. Factors controlling enrichment of vanadium and nickel in the bitumen of organic sedimentary rocks. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 46, n.12, p. 2547-2560, 1982.

LIAW, M.; JIANG, S. Determination of copper, cadmium and lead in sediment samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 11, p. 555, 1996.

LIENEMANN, C. P. Analysis of trace metals in petroleum products, state of the art. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, n. 6, p. 951-965, 2005.

MAIA, S. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. Feasibility of isotope dilution calibration for the determination of thallium in sediment using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 56, p. 1263, 2001.

MAKISHIMA, A.; KOBAYASHI, K.; NAKAMURA, E. Determination of Chromium, Nickel, Copper and Zinc in Milligram Samples of Geological Materials Using Isotope Dilution High Resolution Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **The Journal of Geostandards and Geoanalysis**, v. 26, n. 1, p. 41-51, 2001.

MCLEAN, J. A.; ZHANG, H.; MONTASER, A. A Direct Injection High efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 1012-1020, 1998.

MIELKE, J. E. **Composition of the Earth's crust and distribution of the elements**. In: Review of Research on Modern Problems in Geochemistry, p. 13-37, 1979, Paris.

MONTASER, A. **Inductively coupled plasma mass spectrometry**. New York: Wiley-VCH, 1998.

NASCIMENTO, M. das V. do **Estudo do comportamento mecânico de misturas asfálticas recicladas**. Campina Grande, 2011. Dissertação (Especialização em Engenharia Civil e Ambiental) – Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande.

NETO, B. de B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 2 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2001.

NOGUEIRA, A. R. de A. **Preparo de amostras**. In: Encontro Nacional sobre Métodos dos Laboratórios da Embrapa, 8., 2003, Jaguariúna. Disponível em: <http://www.cnpsa.embrapa.br/met/images/arquivos/08MET/Palestras/preparoamostras.pdf> (acessado dia 28 de setembro de 2017)

NONOSE, N.; HIOKI, A., CHIBA, K. Effect of the detector dead-time uncertainty on the analytical result of minor elements in low-alloy steel by isotope dilution/ICP sector field mass spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 30, p. 871-883, 2014.

NORA, F. M. D.; CRUZ, S. M.; GIESBRECHT, C. K.; KNAPP, G.; WILTSCHE, H.; BIZZI, C. A.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. A new approach for the digestion of diesel oil by microwave-induced combustion and determination of inorganic impurities by ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 32, p. 408, 2017.

OGAWA, Y.; YAMASAKI, S.-I.; TSUCHIYA, N. Application of a dynamic reaction cell (DRC) ICP-MS in chromium and iron determinations in rock, soil and terrestrial water samples. **Analytical Sciences**, v. 26, 2010.

PEREIRA, J. S. F.; MORAES, D. P.; ANTES, F. G.; DIEHL, L. O.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; FONSECA, T. C. O.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 4-11, 2010.

PERNAGORDA, P. J. R. **Retenção de metais pesados de escorrências rodoviárias por filtração reactiva**. Braga, 2007. Dissertação – Departamento de Engenharia Civil, Universidade do Minho.

POLETTI, J. **Desenvolvimento de metodologia para quantificação de elementos-traço em petróleo usando espectrômetro de massa de duplo foco com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS de duplo foco)**. Porto Alegre, 2014. Dissertação (especialização em química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

POZEBON, D. **Uso da vaporização eletrotérmica para a introdução de amostras no ICP-MS**. Florianópolis, 1998. Tese (especialização em química analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina.

REYES, L. H.; GAYÓN, J. M. M.; ALONSO, J. I. G.; SANZ-MEDEL, A. Determination of selenium in biological materials by isotope dilution analysis with

an octapole reaction system ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, p. 11-16, 2003.

RIBEIRO, F. A. de L.; FERREIRA, M. M. C.; MORANO, S. C.; DA SILVA, L. R.; SCHNEIDER, R. P. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

RIBEIRO, R. C. C.; CORREIA, J. C. G.; SEIDL, P. R. **Utilização de rejeitos minerais em misturas asfálticas**. In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 21., 2005, Natal.

RODRÍGUEZ-GONZÁLEZ, P.; MARCHANTE-GAYÓN, J. M.; ALONSO, J. I. G.; SANZ-MEDEL, A. Isotope dilution analysis for elemental speciation: A tutorial review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 151-207, 2005.

SILVA, I. K. V. da. **Avaliação de metodologia de preparo de amostra de petróleo por digestão ácida auxiliada por microondas para determinação de metais por ICP OES**. Natal, 2012. Dissertação (especialização em ciência e engenharia de petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SLOTH, J. J.; LARSEN, E. H. The application of inductively coupled plasma dynamic reaction cell mass spectrometry for measurement of selenium isotopes, isotope ratios and chromatographic detection of selenoamino acids. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 669-672, 2000.

SOUSA, R. A. de; CAMPOS, N. da S.; ORLANDO, R. **Preparação de amostras para análise elementar**. Apostila de apoio, Universidade Federal de Juiz de Fora, 2015.

SOUZA, J. R.; DUYCK, C. B.; FONSECA, T. C. O.; SAINT'PIERRE, T. D. Multielemental determination in oil matrices diluted in xylene by ICP-MS with a dynamic reaction cell employing methane as reaction gas for solving specific interferences. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 1280-1286, 2012.

TANNER, P. A.; MA, H. –L. Speciated isotope dilution analysis of Cr(III) and Cr(VI) in water by ICP-DRC-MS. **Talanta**, v. 77, p. 189-194, 2008.

TAYLOR, H. E. **Inductively coupled plasma-mass spectrometry**. Boulder: Academic Press, 2001.

THOMAS, R. A beginner's guide to ICP-MS. **Spectroscopy**, v. 16, n. 4, 2001.

THOMAS, R. **Practical guide to ICP-MS**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2004.

TOWNSEND, A. T. The accurate determination of the first row transition metals in water, urine, plant, tissue and rock samples by sector field ICP-MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 307-314, 2000.

TUREKIAN, K. K. The chromium and nickel distributions in basaltic rocks and eclogites. **Geochimica Acta**, v. 27, p. 835-846, 1963.

UCHIDA, T.; ISOYAMA, H.; ODA, H; WADA, H. Determination of ultratrace metals in biological standards by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization. **Analytica Chimica Acta**, v. 283, p. 881-886, 1993.

WANDEKOKEN, F. G. **Desenvolvimento de método para a quantificação de porfirinas de vanadila em frações de petróleo por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência com Injeção em Fluxo e Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado**. Rio de Janeiro, 2016. Tese (especialização em química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

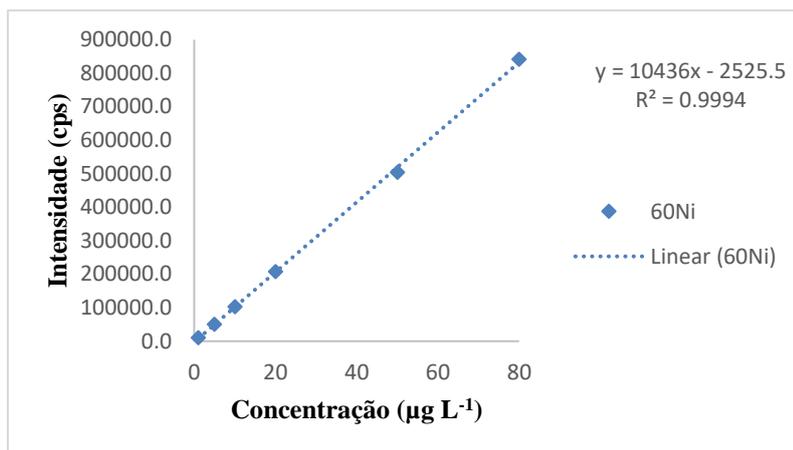
ZAYED, A. M.; TERRY, N. Chromium in the environment: factors affecting biological remediation. **Plant and Soil**, v. 249, n. 1, p. 139-156, 2003.

## 8

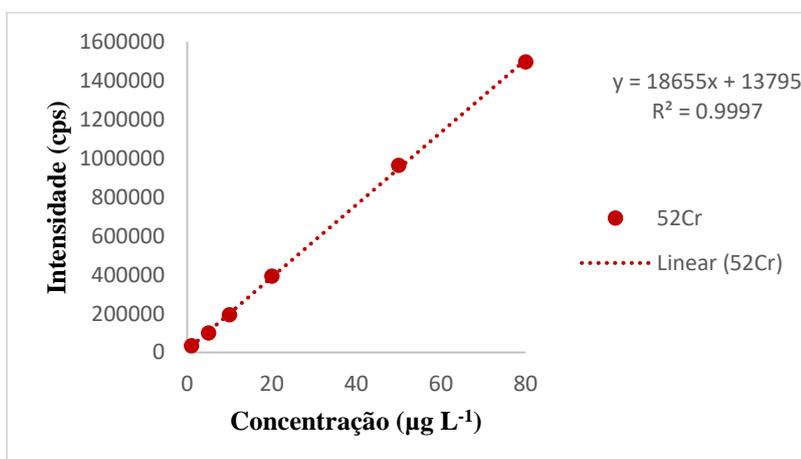
### Anexos

#### 8.1

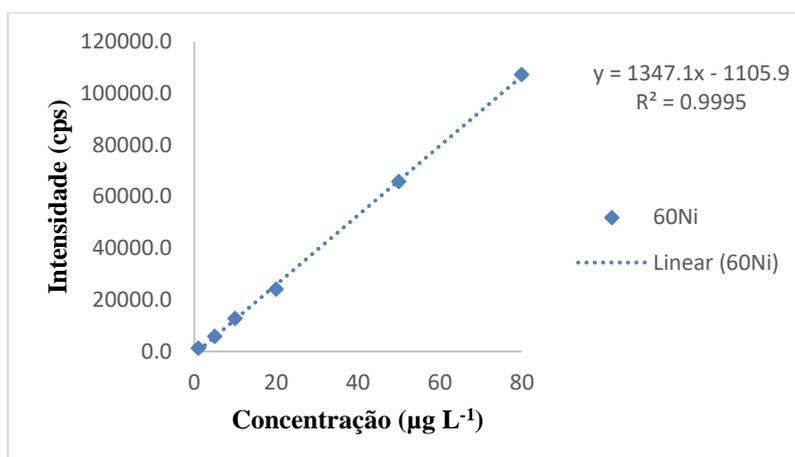
#### Curvas analíticas



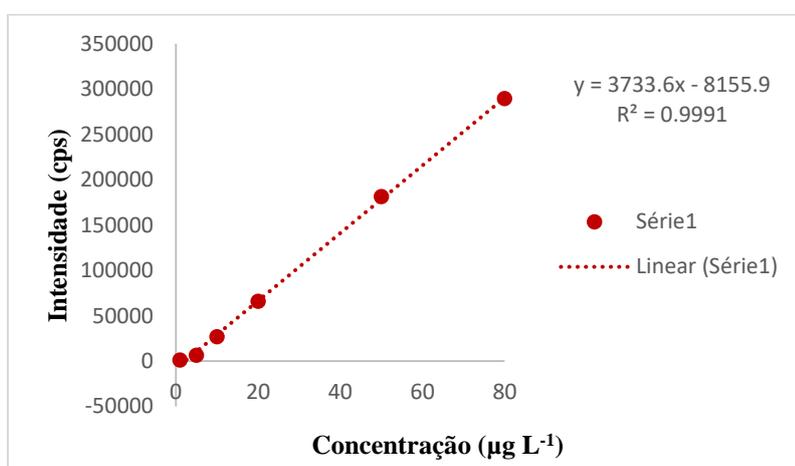
**Figura 17.** Curva analítica para níquel em solução aquosa.



**Figura 18.** Curva analítica para cromo em solução aquosa com DRC.



**Figura 19.** Curva analítica para níquel em solução de xileno/butanol.



**Figura 20.** Curva analítica para cromo em solução de xileno/butanol com DRC.