3 Técnicas analíticas empregadas

Considerando que esta é uma dissertação interdepartamental e cujo foco central é ambiental e relacionado com ecossistemas, a abordagem, sobre as técnicas analíticas será breve. O tema já foi exaustivamente discutido em trabalhos anteriores que constam do nosso acervo bibliográfico.

3.1. A Técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES).

A técnica de ICPOES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental.

A excitação da espécie ocorre quando seus elétrons mais externos têm seu nível de energia aumentado, passando do estado fundamental para o excitado, devido a colisão com elétrons ou íons argônio existentes no plasma. O elétron não é estável em níveis mais altos de energia, portanto retorna a seu estado fundamental, emitindo a energia que foi absorvida, sob a forma de energia luminosa.

Os elétrons da espécie emitem linhas espectrais, tantas quantas forem suas possíveis transições; as linhas espectrais é que vão determinar o espectro de cada elemento, a intensidade de cada linha vai depender da probabilidade de transição, e do número de átomos que atinge um determinado estado excitado. A luz emitida é focalizada para uma lente que tem a função de ampliar e focalizar a zona de descarga luminosa do plasma quando projetada sobre a fenda de entrada, promovendo melhor iluminação da rede de difração. Uma vez tendo passado pela lente, a luz emitida vai em direção à fenda de entrada do separador de linhas e chega ao monocromador, onde um prisma ou uma rede de difração isola a linha

medida. Em amostras com matrizes complexas, a escolha da linha isenta de sobreposições é necessária para funcionamento ideal da técnica. Essa é uma das razões pelas quais a linha de maior intensidade nem sempre seja a escolhida.

A técnica de ICPOES é uma técnica multielementar, executa grande número de determinações em muito pouco tempo, além de poder ser aplicada a diferentes concentrações, devido a possibilidade de escolha de linhas.

Existem equipamentos que fazem medidas seqüenciais e simultâneas das linhas de interesse. A medição simultânea, embora mais rápida não é aplicada a todos os tipos de amostras, porque a configuração do equipamento, ou seja as linhas já vem pré - determinadas na montagem do equipamento. Nos equipamentos seqüenciais, a rede de difração é móvel, o que permite a seleção das linhas mais adequadas para cada análise.

Em relação a possíveis interferências, estas poderiam ser espectrais, decorrentes da sobreposição ou grande proximidade dos picos. As interferências espectrais, em princípio podem ser eliminadas pela escolha da linha espectral mais adequada. Se não houver linha espectral, existem mecanismos para a sua correção, ou seja, para o desconto da concentração aparente causada pelo elemento que interfere na concentração medida, do elemento de interesse. As interferências também podem ser de transporte, causadas por diferenças nas propriedades físicas das soluções medidas, são minimizadas pelo uso de soluções de calibração de mesma acidez e salinidade da solução da amostra. Interferências de transporte assim como, o efeito do plasma, podem ser minimizados pelo uso de padrão interno, no entanto, em ICP-OES, o uso de padrão interno é crítico, porque é necessário que o comportamento físico-químico do elemento, especialmente em relação ao potencial de excitação espectral, seja semelhante ao dos elementos de interesse.(Montaser e Golightly, 1992).

3.2.

A Técnica de Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPMS)

A técnica de ICPMS é baseada na separação e posterior contagem de íons formados quando o aerossol, resultante da nebulização de uma solução, atravessa um plasma de argônio. É uma técnica multielementar e extremamente sensível, sendo a sensibilidade para cada elemento essencialmente uma função de sua primeira energia de ionização. A separação dos íons é feita eletronicamente, através da razão m/z , onde m é a massa do íon e z a sua carga. Para evitar interferências, sempre que possível procura-se selecionar isótopos do elemento cuja razão m/z não seja sobreposta pela razão do isótopo de algum outro elemento. Assim, quando a formação de íons monovalentes é otimizada, obtém-se, após a detecção, um espectro relativamente simples. Essa otimização é conseguida pelo controle da temperatura do plasma, dependente do potencial da radio - frequência aplicado a ele e pelo controle da temperatura do plasma, dependente da potência vazão do gás de nebulização.

O plasma, que é formado por uma mistura de íons e elétrons mais ou menos equivalentes, se forma quando um fluxo de argônio é submetido a uma descarga elétrica e é mantido por um potencial de rádio - frequência aplicado a mesma região. Esse processo libera calor produzindo altas temperaturas (6000 e 10000K). Devido à alta temperatura do plasma, o aerossol é seco e os compostos químicos nele contidos são atomizados, e esses são ionizados pelos íons de argônio presente. Algumas propriedades fazem do argônio um gás muito adequado ao uso em ICPMS. Como o fato do argônio possuir uma série de transições meta - estáveis, boas para a transferência de energia e a primeira energia de ionização bastante alta, cerca de 15 eV. O conjunto dessas propriedades faz seus íons serem capazes de ionizar todos os elementos da tabela periódica, com exceção do flúor. A eficiência de ionização é superior a 90% para maioria dos elementos.

Os íons formados são coletados e transferidos ao sistema de separação do instrumento. A coleta é feita pela passagem dos íons através do orifício de dois cones, distantes um centímetro um do outro, sendo a região entre eles, a interface,

mantida a uma pressão de aproximadamente 1 torr. A temperatura na interface é bem mais baixa, ficando situada entre 100 e 200°C. A geometria e o arranjo dos cones, amostrador e *Skimmer* são projetados de forma a descartar uma parte substancial do material vindo do plasma e, assim, evitar a saturação do sistema.

Como a tocha do plasma fica em uma região com pressão ambiente e na interface essa pressão é cerca de 1 torr, essa diferença causa a aceleração das partículas, expansão ultrassônica, aumentando a sua probabilidade de colisão com formação de íons complexos. Esses íons, além de reduzirem a eficiência do processo, podem ser responsáveis por interferências devidas a íons poliatômicos, quando a sua razão m/z é muito próxima ($<0,6u$) a de um elemento a ser determinado. O alinhamento dos orifícios dos cones aliado à sua geometria reduzem esse efeito, uma vez que promovem o descarte de parte radial e periférica do fluxo que atravessou o primeiro cone, onde a velocidade atingida e, conseqüentemente, a probabilidade de colisão são maiores. Por outro lado, a expansão ultra-sônica juntamente com a queda na temperatura causam uma espécie de congelamento do equilíbrio iônico, o que permite a seqüência do processo.

Os íons que passaram através do orifício do *skimmer* têm energias cinéticas, trajetórias, velocidades e massas diferentes e seu feixe contém fótons e átomos neutros. Portanto, o feixe deve ser focalizado e os fótons e átomos neutros removidos antes de ser submetido à separação de massas. O feixe focalizado é transferido ao separador ou analisador de massas, que funciona em um vácuo na faixa de 10^{-5} torr e consiste de barras paralelas, nas quais é aplicado um potencial de rádio - frequência e, um potencial de corrente contínua (duas a duas). A variação desses potenciais leva a situação, onde somente íons com uma determinada razão m/z têm uma trajetória homogênea e conseguem atravessar o quadrupolo. O conjunto dessas situações, que ocorrem em frações de milissegundos, permite uma análise seqüencial eficiente e muito rápida. Cada razão m/z separada atinge o detector, onde é contada sob a forma de pulsos elétricos de curtíssima duração, que são amplificados para produzir o sinal medido, intensidade, para cada elemento de interesse.

Embora o instrumento ofereça outros modos de medição, os mais empregados para a determinação de concentrações são os modos quantitativo e semiquantitativo, diferenciados pelo procedimento de calibração utilizado.

Antes de iniciar qualquer um desses procedimentos, é preciso selecionar os isótopos que serão medidos e fixar os parâmetros, além de estabelecer as condições de operação do plasma. As condições operacionais do plasma devem ser otimizadas de forma a se obter melhor relação entre sinais maiores e menores taxas de formação de óxidos e íons divalentes. Isso é conseguido variando-se a potência da rádio - frequência aplicada ao plasma, a vazão do argônio de nebulização e a escolha adequada da distância plasma/amostrador. Os parâmetros de medição, sua forma, englobam o tipo de varredura da escala de massa a ser usado, o tempo de residência em cada pico medido, o número de varreduras por medição, o número de medições por replicatas, o número de pontos medidos por pico, além do tempo de espera para o início da medição. O valor ideal de cada parâmetro é determinado experimentalmente quando a metodologia a ser usada é otimizada. Ambos os modos de calibração aceitam a introdução de elementos a serem usados como padrão interno, cuja função é a de corrigir variações nas medidas causadas por flutuações no sistema, ou seja, na nebulização, no plasma, na amostragem na interface do espectrômetro, no analisador de massas e no detector. Esses elementos devem estar presentes na mesma concentração em todas as soluções medidas e suas intensidades são usadas pelos programas do instrumento para a normalização das intensidades dos elementos de interesse, assim minimizando flutuações.

A calibração quantitativa baseia-se em curvas elementares de calibração, de modo geral construídas a partir de quatro soluções de calibração e de um branco. Normalmente, as retas obtidas têm coeficientes de correlação superiores a 0,995. Os resultados obtidos tendem a ser confiáveis, os problemas com a exatidão geralmente são decorrentes da digestão da amostra ou de interferências por íons divalentes e poliatômicos.

A calibração semiquantitativa é baseada na calibração do instrumento feita a partir de uma única solução de calibração. Ela consome muito menos tempo que

a anterior e permite a determinação simultânea de quase 80 elementos. Neste modo de calibração, as interferências isobáricas, ou seja, as causadas por isótopos de outros elementos com razão m/z muito próxima, são subtraídas automaticamente pelo programa semiquantitativo do instrumento, o mesmo acontecendo com algumas interferências poliatômicas, especialmente as derivadas dos gases da atmosfera (Ar, O, H, N). Os resultados obtidos podem se aproximar ou mesmo se igualar aos obtidos no modo quantitativo, quando a solução de calibração contém um grande número de elementos. Isto porque, o programa semiquantitativo avalia a resposta dos elementos ausentes na solução de calibração por intermédio de interpolações das intensidades medidas de seus elementos vizinhos. Quando o elemento está presente, não há a necessidade da avaliação e o fator de resposta é calculado diretamente a partir da intensidade medida, o que normalmente traz ainda incerteza ao mesmo nível da existente na calibração quantitativa.

Quanto às interferências, aspectos importantes a serem considerados é a diferença grande entre as concentrações do elemento interferente e do analito e à abundância dos isótopos que constituem o íon poliatômico interferente. (Montaser e Golightly, 1992).