

**EMPREGO DE NEBULIZADOR PNEUMÁTICO DE ICP-MS COMO CÂMARA DE DILUIÇÃO EM SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO PARA DETERMINAÇÕES MULTIELEMENTARES.****José Anchieta Gomes Neto**

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista - CP 355 - 14801-970 - Araraquara - SP

**José Bento B. Silva, Renato Rodrigues Neto, Adilson José Curtius e Ivan G. Souza**

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - SC

Recebido em 2/4/97; aceito em 8/10/97

**PNEUMATIC NEBULIZER AS A DILUTION CHAMBER IN A FLOW-INJECTION SYSTEM FOR MULTIELEMENT ANALYSIS BY ICP-MS.** An automatic dispenser based on a flow-injection system used to introduce sample and analytical solution into an inductively coupled plasma mass spectrometer through a spray chamber is proposed. Analytical curves were constructed after the injection of 20 to 750  $\mu\text{L}$  aliquots of a multielement standard solution ( $20.0 \mu\text{g L}^{-1}$  in Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ag, Cd, Ba, Tl, Pb) and the acquisition of the integrated transient signals. The linear concentration range could be extended to ca. five decades. The performance of the system was checked by analyzing a NIST 1643d reference material. Accuracy could be improved by the proper selection of the injected volume. Besides good precision (r.s.d. < 2%), the results obtained with the proposed procedure were closer to the certified values of the reference material than those obtained by direct aspiration or by injecting 125  $\mu\text{L}$  of several analytical solutions and samples.

**Keywords:** pneumatic nebulizers; ICP-MS; on-line dilution.**1. INTRODUÇÃO**

A espectrometria de massas com fonte de plasma de acoplamento indutivo (ICP-MS) é uma técnica analítica apropriada para determinações multielementares quantitativas, semi-quantitativas ou isotópicas<sup>1-3</sup>. Com relação às determinações quantitativas, os procedimentos de calibração mais usuais utilizam curvas de adições de padrão ou curvas analíticas. Estas últimas requerem várias soluções de referência (usualmente  $\geq 5$ ) nas quais os elementos de interesse estão presentes em diferentes concentrações. A concentração dos analitos é obtida por meio de interpolação gráfica<sup>4,5</sup>. Neste contexto, o preparo de diferentes soluções analíticas é um procedimento que além de influenciar na exatidão e precisão das medidas, diminui a frequência analítica.

A eficiência de uma determinação por ICP-MS é altamente dependente do dispositivo de introdução de amostras, pois este têm influência direta na ocorrência de interferências espectrais e não espectrais<sup>6-8</sup>. Existem diversos acessórios para a introdução de amostras sólidas, líquidas ou gasosas. Entretanto, como a grande maioria das amostras analisadas por ICP-MS são solubilizadas ou mineralizadas para a obtenção de soluções<sup>3</sup>, os nebulizadores pneumáticos, os ultra-sônicos ou os vaporizadores eletrotérmicos constituem-se nos dispositivos de introdução de amostras mais amplamente empregados<sup>9</sup>. A escolha de um determinado acessório de introdução de amostras pode contribuir para melhorar o desempenho de uma análise por ICP-MS.

As câmaras de nebulização pneumática selecionam uma pequena fração da amostra em solução (ca. 1 a 2%) na forma de um aerossol de gotículas finamente divididas<sup>3,10</sup>. O restante da amostra que se condensa no interior da câmara é descartado. Apesar de suas limitações intrínsecas, os nebulizadores pneumáticos ainda são os acessórios de introdução de amostras mais empregados em análises químicas de rotina por ICP-MS<sup>9</sup>. Isto se deve à simplicidade operacional, rapidez, boa estabilidade na formação do aerossol, baixo custo relativo, baixo efeito de memória, além da compatibilidade com o fluxo de argônio que sustenta o plasma.

O acoplamento a sistemas de análises químicas por injeção em fluxo (FIA) tem se mostrado uma alternativa para minimizar

ou até eliminar os problemas relativos à aspiração convencional<sup>11-13</sup>. Os sistemas FIA fundamentam-se na inserção de uma alíquota de amostra em um fluido líquido que a transporta até o detector. Durante o percurso, a zona de amostra pode sofrer tratamentos em linha, tais como separação, pré-concentração, diluição, etc. A passagem da zona de amostra no detector resulta em um sinal transiente que é registrado na forma de pico. Este sinal pode ser correlacionado com a concentração do analito na amostra após tratamento matemático conveniente da altura, área ou largura do pico<sup>12</sup>. Além das características positivas intrínsecas aos sistemas FIA, tais como aumento da velocidade analítica, da precisão e da eficiência de amostragem, menor consumo de amostras e reagentes, possibilidade de pré-tratamento de amostras em linha, entre outras, o acoplamento FIA/ICP-MS/nebulizadores pneumáticos proporciona maior tolerância a sólidos dissolvidos. Isto é atribuído às lavagens contínuas entre as injeções<sup>12,13</sup> e ao volume morto da câmara de nebulização<sup>1</sup>. Deposição de sólidos sobre os cones de amostragem e "skimmer" é freqüentemente observada quando soluções com teores de sólidos totais dissolvidos superiores a 1-2% m/v são aspiradas continuamente. A deposição de sólidos sobre a interface do espectrômetro é minimizada mediante lavagens entre as injeções, viabilizando análises de amostras com teores salinos 30 vezes maiores que os encontrados em amostras analisadas pelo procedimento convencional<sup>14,15</sup>. O procedimento automatizado também oferece resultados satisfatórios na determinação de As, Sb, Sn, Bi, Se e Tl em solubilizados de aço em presença de 500  $\text{mg L}^{-1}$  de ferro e acidez elevada<sup>16</sup>, demonstrando a redução de entupimento dos cones de amostragem na interface. Como os sistemas de análises químicas por injeção em fluxo estão fundamentados no conceito da dispersão, a magnitude do sinal analítico é altamente dependente do comprimento, geometria, diâmetro interno, tipo de superfície interna do percurso analítico, além das vazões envolvidas e do comprimento da alça de amostragem. Destes, a dimensão da alça de amostragem e do percurso analítico são parâmetros de relevância, pois a seleção do comprimento da alça de amostragem deve ser compatível com a sensibilidade requerida e com

o intervalo operacional do detector<sup>17</sup>. O artifício de variar o comprimento da alça de amostragem para ampliar o intervalo linear de concentrações combina perfeitamente com o caráter multielementar da técnica ICP-MS. Em determinações multielementares, os analitos encontram-se distribuídos em um espectro largo de concentrações. Consequentemente, os intervalos de concentrações dos elementos nas soluções analíticas multielementares também são amplos, tornando o preparo de soluções uma etapa laboriosa. Esta pode ser substituída por diluidores ou dispensadores automatizados, disponíveis comercialmente. Entretanto, o alto custo relativo destes acessórios limita a sua aquisição e aplicação. O emprego de sistemas FIA constitui-se em alternativa para a construção de tais acessórios<sup>18</sup>.

Neste trabalho empregou-se uma câmara de nebulização pneumática em um sistema de análises por injeção em fluxo para efetuar diluições em linha de amostras e soluções analíticas. Como demonstração, efetuou-se uma análise multielementar (Li, Be, Al, V, Cr, Mn, Ni, Co, Cu, Zn, As, Se, Sr, Ag, Cd, Ba, Tl, Pb) de um material de referência (NIST, SRM 1643d) por ICP-MS.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Materiais

Foram utilizados um espectrômetro de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado da Perkin Elmer-Sciex, Modelo ELAN 6000 equipado com sistema de nebulização pneumática (tipo "cross-flow"), uma bomba peristáltica Gilson Plus com tubos de bombeamento (Tygon), tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno, um injetor-comutador proporcional e conectores.

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água destilada e desionizada (Milli-Q, 18,2 MΩ/cm).

O ácido nítrico empregado nas diluições era de alta pureza (Merck, Suprapur) e o argônio (White Martins) era de 99,996% de pureza.

Para calibração do ICP-MS, utilizou-se uma solução 10,0 µg L<sup>-1</sup> Mg, Rh, Ba, Ce, Pb, Ce em 2 % (v/v) HNO<sub>3</sub> (Perkin Elmer, PN 812 2014).

As soluções analíticas contendo Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, U e Zn foram preparadas por diluição apropriada de uma solução estoque multielementar de 10,0 mg L<sup>-1</sup> (Spex, ICP-MS2). A amostra de água certificada (SRM: NIST 1643d) foi utilizada sem qualquer tratamento prévio. O material volumétrico utilizado foi imerso em cada uma das seguintes soluções por duas horas: 10 % (m/v) de Extran; 10 % (v/v) HCl; 20 % (v/v) HNO<sub>3</sub>; 10 % (v/v) HNO<sub>3</sub>. Em seguida, foram lavadas abundantemente com água desionizada.

### 2.2. Métodos

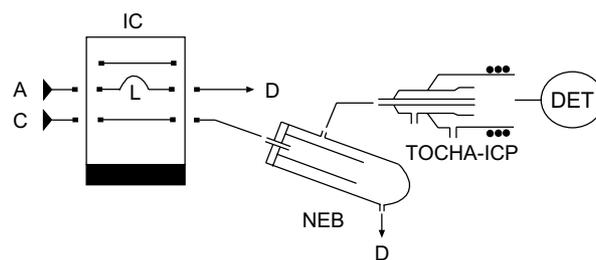
A resposta do instrumento quanto à produção de íons M<sup>+</sup>, M<sup>++</sup>, MO<sup>+</sup>, foi averiguada diariamente por meio de nebulização contínua da solução 10,0 µg L<sup>-1</sup> em Mg, Rh, Ba, Ce, Pb e Ce e monitoramento das contagens de <sup>24</sup>Mg<sup>+</sup>, <sup>103</sup>Rh<sup>+</sup>, <sup>138</sup>Ba<sup>+</sup>, <sup>138</sup>Ba<sup>++</sup>, <sup>140</sup>Ce<sup>+</sup>, <sup>208</sup>Pb<sup>+</sup>, <sup>156</sup>CeO<sup>+</sup> e m/z = 220. Os principais parâmetros utilizados na otimização diária do instrumento e no procedimento proposto neste trabalho estão resumidos na tabela 1.

O diagrama de fluxos do sistema utilizado está representado na figura 1. Na posição especificada na figura, o volume de amostra previamente selecionado pela alça de amostragem L, é injetado em um fluido líquido C com auxílio do injetor-comutador IC. Durante o transporte da zona de amostra ela passa pelo sistema de nebulização que atua como uma câmara de dispersão. A passagem da zona da amostra, em forma de íons, pelo detector resulta em um sinal transiente proporcional à concentração do analito na amostra. Em seguida, o injetor é

**Tabela 1.** Parâmetros instrumentais e de medida.

Parâmetros Instrumentais	
Cone e "skimmer"	Ni
Vazão do gás nebulizador	0,95 L/min
Potência do gerador de RF	1000 W
Potencial da lentes iônicas	5,75 V
Potencial do detector: pulso	-1250 V
analógico	925 V
Parâmetros de Medida	
Modo de leitura	"Peak hopping" "Scanning"*
"MCA Channels"	1 10*
Tempo de permanência/u.m.a.	50 ms 5 ms*
Varreduras/leitura	60 80*
Leituras/replicata	2*
Replicatas	1*
Operação do detector	"dual"
Unidade de medida	Contagens por segundo Contagens*
Processamento do sinal	Média Área de pico*
"Auto lens"	"On"

\* Modo de medida para aquisição de dados no sistema FIA.



**Figura 1.** Diagrama de fluxos. A: amostras ou soluções analíticas (2,4 mL min<sup>-1</sup>); C: carregador da amostra (H<sub>2</sub>O, 1,2 mL min<sup>-1</sup>); L: alça de amostragem; D: frasco para coleta de resíduos; NEB: câmara de nebulização pneumática; IC: injetor-comutador; DET: detector. Área hachureada: posição alternativa do injetor-comutador.

comutado para a posição inicial, restaurando o ciclo. A influência do volume injetado de amostra na magnitude do sinal analítico foi investigada injetando-se em replicatas (n = 5) diferentes volumes de uma solução analítica multielementar de 20,0 µg L<sup>-1</sup> (Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, U, Zn). Os diferentes volumes (15 < V < 800 µL) foram selecionados empregando-se diversas alças de amostragens (L = 3, 10, 15, 25, 50, 75, 100, 125, 150 e 200 cm) que foram construídas a partir de um tubo de polietileno de diâmetro interno igual a 0,8 mm. Para evitar vazamento e/ou interrupção do fluxo transportador, as mudanças de L eram sempre efetuadas na posição de amostragem do injetor-comutador IC. A influência da vazão do transportador C foi investigada variando-se a velocidade de rotação da bomba peristáltica de modo a se produzirem vazões no intervalo de 0,6 a 2,4 mL min<sup>-1</sup>. Neste estudo, efetuou-se a injeção de 125 µL da solução analítica de 20,0 µg L<sup>-1</sup>. Após o estudo dos principais parâmetros relacionados com o funcionamento do sistema proposto, o desempenho analítico foi avaliado por meio da análise do material de referência. Os isótopos monitorados dos analitos referem-se aos de maior abundância natural: <sup>7</sup>Li, <sup>9</sup>Be, <sup>27</sup>Al, <sup>51</sup>V, <sup>52</sup>Cr, <sup>55</sup>Mn, <sup>58</sup>Ni, <sup>59</sup>Co, <sup>63</sup>Cu, <sup>64</sup>Zn, <sup>75</sup>As, <sup>80</sup>Se, <sup>88</sup>Sr, <sup>107</sup>Ag, <sup>114</sup>Cd, <sup>138</sup>Ba, <sup>205</sup>Tl, <sup>208</sup>Pb.

Para comparação de resultados, o material certificado também foi analisado por meio de procedimentos envolvendo aspiração contínua (volume infinito ou método convencional) e pela injeção de 125  $\mu\text{L}$  de diferentes soluções analíticas ( $20,0 - 100 \mu\text{g L}^{-1}$ ).

Os sinais transientes, tratados matematicamente por área de pico, eram transferidos para uma planilha de cálculos para a obtenção das curvas analíticas e cálculos das concentrações. A transferência das contagens dos dezoito elementos em estudo caracterizou-se por laboriosa e demorada. Alterando-se o modo de entrada dos dados na página do programa referente à aquisição e tratamento dos dados, foi possível obter tanto as curvas analíticas como a concentração dos analitos pelo programa de gerenciamento do espectrômetro. O procedimento envolveu a substituição dos valores das concentrações de cada uma das soluções analíticas pelos comprimentos das alças de amostragem (ou volumes correspondentes) da única solução analítica empregada.

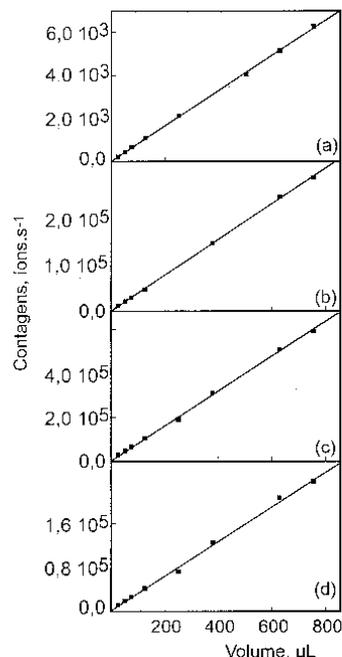
### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O principal objetivo deste trabalho foi investigar a potencialidade analítica da nebulização pneumática para diluição em linha de amostras e soluções analíticas em determinações multielementares por ICP-MS. Os nebulizadores pneumáticos dos espectrômetros de absorção atômica, de emissão atômica e de massa, são dispositivos de introdução de amostras que atuam como câmaras de dispersão quando acoplados a sistemas de injeção em fluxo<sup>18</sup>. O volume morto relativamente grande destas câmaras favorece a ocorrência de uma “pseudo diluição” da amostra injetada, fazendo com que a faixa dinâmica de concentrações seja estendida por várias décadas. Isto é de interesse, pois em análises de rotina a diluição manual de amostras que se encontram fora de faixa é um procedimento que compromete a frequência analítica, prédispõe a contaminações e erros e ainda exige uma quantidade apreciável de material volumétrico.

O sistema de fluxos empregado neste trabalho está representado na figura 1. Com relação à influência da vazão do transportador C, quando esta foi variada de 0,6 para 2,4  $\text{mL min}^{-1}$ , os sinais analíticos (em área de pico) tiveram uma redução, em geral, de aproximadamente 70%. A baixa ionização dos analitos (perda de sinal) foi atribuída a efeitos combinados de abaixamento de temperatura do plasma e formação de aerossóis irregulares<sup>2,3</sup>. Esses efeitos superam a maior quantidade de matéria no nebulizador. Como a 1,2  $\text{mL min}^{-1}$  os sinais analíticos sofreram uma redução de apenas 15% quando comparados com os obtidos na vazão de 0,6  $\text{mL min}^{-1}$ , a vazão do fluxo transportador C foi fixada em 1,2  $\text{mL min}^{-1}$  visando aumento da velocidade analítica. Deve ser aqui salientado que a condição de ‘saturação’ da câmara de nebulização é estabelecida pela vazão do fluxo transportador, volume injetado de amostra e pela concentração da solução analítica. Estes parâmetros devem ser selecionados como compromisso entre sensibilidade requerida, intervalo de concentrações de interesse e velocidade analítica. Para o tipo de amostra utilizada neste trabalho, a vazão do carregador foi selecionada em 1,2  $\text{mL min}^{-1}$ .

Com relação ao volume de amostra, o menor volume injetado (aproximadamente 20  $\mu\text{L}$ ) foi limitado pela distância entre os dois pontos de conexão da alça de amostragem, localizados na parte central móvel do injetador-comutador. Alças > 200 cm não foram investigadas pois na vazão selecionada, os sinais analíticos aproximavam-se daqueles obtidos por aspiração contínua da amostra. Os resultados da influência do volume injetado na magnitude do sinal analítico do  $^9\text{Be}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{138}\text{Ba}$  e  $^{208}\text{Pb}$  estão apresentados na figura 2.

Para fins didáticos e visando a simplificação, selecionaram-se quatro isótopos de forma a cobrir um espectro amplo de massas. Os coeficientes de correlação das curvas analíticas



**Figura 2.** Influência do volume injetado no sinal analítico. As curvas para berílio (a), cobalto (b), bário (c) e chumbo (d) correspondem a injeção de diferentes volumes da solução analítica de  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$  com o sistema FIA. Na tabela 1 encontram-se os parâmetros instrumentais e de medida utilizados.

( $r > 0,999$ ) sugerem relações lineares entre volume injetado e contagens. Esta característica estendeu-se também às curvas dos demais elementos estudados: Li ( $r=0,99919$ ); Al ( $r=0,99975$ ); V ( $r=0,99953$ ); Cr ( $r=1,0000$ ); Mn ( $r=0,99971$ ); Ni ( $r=1,0000$ ); Cu ( $r=0,99981$ ); Zn ( $r=0,99998$ ); As ( $r=0,99988$ ); Se ( $r=0,99943$ ); Sr ( $r=0,99919$ ); Ag ( $r=0,99916$ ); Cd ( $r=0,99989$ ); Tl ( $r=0,99976$ ).

Devido à impossibilidade do emprego de alças de amostragem < 2 cm, a concentração da solução multielementar, necessária para a construção das curvas analíticas, deve ser selecionada como compromisso entre sensibilidade requerida e o menor volume injetado. Como neste trabalho os melhores resultados foram obtidos com uma solução de  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$ , esta foi a concentração da solução multielementar selecionada para investigações subsequentes.

O desempenho do sistema proposto foi avaliado após a análise do material de referência. Na tabela 2 estão apresentados os resultados da análise do material certificado obtidos pela injeção de 125, 250 e 500  $\mu\text{L}$  de amostra com o sistema da figura 1.

De um modo geral, os resultados obtidos parecem mais concordantes com os valores certificados quando se injetam 125  $\mu\text{L}$  de amostra. Contudo, existem duas situações bem distintas: para os elementos presentes em concentrações mais elevadas (ex.: Ni, Zn, Al, Sr, Ba), melhoria em exatidão foi atingida para menores volumes injetados; por outro lado, para os elementos em concentrações mais baixas (ex.: Ag, Cd, Tl), resultados mais exatos foram observados quando maiores volumes de amostra foram injetados. De fato, estas tendências foram comprovadas pelo tratamento estatístico (testes ‘F’ e ‘t’). Os resultados obtidos para alumínio, estrôncio e bário com injeção de 125  $\mu\text{L}$  de amostra revelaram-se estatisticamente diferentes daqueles obtidos com injeção de 250 e 500  $\mu\text{L}$ , ao nível de 95% de confiabilidade. Contudo não apresentaram diferença estatística em relação aos valores certificados. Os menores erros relativos para prata, cádmio e tálio foram obtidos para a injeção de 500  $\mu\text{L}$  de amostra. A análise desta tabela sugere que as diferenças em exatidão devidas a variações em volume injetado deve estar relacionada com a

**Tabela 2.** Resultados comparativos. Os resultados (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) referem-se a análise da amostra (SRM: NIST 1643d) com o sistema da figura 1 após injeção (n=5) de diferentes volumes (20 - 750  $\mu\text{L}$ ) de solução analítica (20,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e 125 (A), 250 (B) e 500  $\mu\text{L}$  (C) de amostra.

Analito	Certificado	A	B	C
Li	16,50 ± 0,55	15,8 ± 0,2	15,0 ± 0,2	15,9 ± 0,1
Be	12,53 ± 0,28	10,3 ± 0,3	9,87 ± 0,25	10,2 ± 0,2
Al	127,6 ± 3,5	126,5 ± 0,9	105,6 ± 0,8	105,3 ± 0,6
V	35,1 ± 1,4	37,2 ± 0,4	34,6 ± 0,1	34,3 ± 0,1
Cr	18,53 ± 0,20	20,3 ± 0,5	17,5 ± 0,2	17,8 ± 0,2
Mn	37,66 ± 0,83	39,4 ± 0,5	36,4 ± 0,4	36,1 ± 0,1
Ni	58,10 ± 2,7	58,4 ± 0,4	53,0 ± 0,6	52,4 ± 0,1
Co	25,00 ± 0,06	24,5 ± 0,1	23,1 ± 0,2	22,9 ± 0,1
Cu	20,5 ± 3,8	20,5 ± 0,5	19,1 ± 0,1	19,0 ± 0,1
Zn	72,48 ± 0,07	60,1 ± 0,4	53,5 ± 0,7	51,5 ± 0,3
As	56,02 ± 0,07	54,2 ± 0,7	50,3 ± 0,2	49,0 ± 0,2
Se	11,43 ± 0,17	6,96 ± 0,42	7,61 ± 0,48	7,74 ± 0,15
Sr	294,8 ± 3,4	293,7 ± 0,2	278,7 ± 3,6	272,0 ± 1,5
Ag	1,27 ± 0,06	0,78 ± 0,22	1,03 ± 0,07	1,03 ± 0,02
Cd	6,47 ± 0,37	3,97 ± 0,03	4,56 ± 0,02	5,93 ± 0,04
Ba	506,5 ± 8,9	518,6 ± 0,6	490,0 ± 3,5	477,4 ± 3,3
Tl	7,28 ± 0,25	5,98 ± 0,13	6,76 ± 0,04	7,29 ± 0,04
Pb	18,15 ± 0,64	17,5 ± 0,3	17,4 ± 0,3	17,33 ± 0,16

dispersão sofrida pela amostra: a zona do analito deve apresentar concentração mais ou menos compatível com a porção mais linear da curva analítica.

Na tabela 3 estão apresentados os resultados da análise do material certificado obtidos com o processo da troca de alça de amostragem (sistema proposto) e com a injeção de um volume fixo (FIA) ou aspiração contínua (Convencional) de diferentes soluções analíticas. Uma análise preliminar da tabela 3 revela que os resultados para berílio, cromo, arsênio, selênio, prata, cádmio e tálio, obtidos com o método convencional, são mais concordantes que os obtidos com a injeção de 125  $\mu\text{L}$  de amostra com o procedimento proposto. Já os resultados para lítio, alumínio, vanádio, manganês, níquel, cobalto, cobre, zinco, estrôncio, bário e chumbo foram mais exatos com o sistema proposto. Entretanto, se forem considerados os resultados para prata, cádmio e tálio obtidos com injeção de 500  $\mu\text{L}$ , o sistema proposto apresentou resultados mais exatos para aproximadamente 80% dos elementos. Deve ser aqui realçado que a introdução contínua de água via transportador C prejudica a sensibilidade<sup>2,3</sup>. Portanto, o ponto vulnerável dos procedimentos que empregam a nebulização pneumática está relacionado com a determinação de elementos-traço. Mesmo assim, os resultados obtidos na análise multiparamétrica do material certificado são bastante satisfatórios uma vez que os desvios médios relativos podem ser significativamente reduzidos. Com duas ou, no máximo três injeções de solução amostra, é possível obter análise multiparamétrica de amostras de águas naturais com exatidões semelhantes ou superiores àquelas usualmente obtidas pelos métodos convencionais. No caso de análise multiparamétrica de águas naturais, os desvios médios encontrados referentes a analitos em baixas concentrações são aceitáveis em situações de elevados volumes injetados de amostra (Tabela 2, C). Esta situação apresenta-se desfavorável para a determinação de elementos majoritários devido à ocorrência de erros significativos. Os resultados apresentados nas tabelas 2 e 3 revelam uma tendência de serem obtidos menores resultados para a maioria dos analitos. Apesar de os resultados representarem média de seis experimentos, esta tendência pode estar atribuída à falhas na calibração do instrumento ou na diluição do material certificado. Efeitos matriciais aparecem como outra

**Tabela 3.** Resultados comparativos. Os resultados em  $\mu\text{g L}^{-1}$  (n=5) referem-se a análise do material certificado (NIST 1643d) com o sistema da Figura 1, por aspiração contínua (Convencional) e por injeção (FIA) de 125  $\mu\text{L}$  de 20; 40; 60; 80 e 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  ou pela injeção de diferentes volumes (Proposta) da solução de 20  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Analito	Certificado	Convencional	FIA	Proposta
Li	16,50 ± 0,55	17,7 ± 0,3	14,9 ± 0,3	15,8 ± 0,2
Be	12,53 ± 0,28	11,4 ± 0,4	10,2 ± 0,3	10,3 ± 0,3
Al	127,6 ± 3,5	101,9 ± 0,4	88,0 ± 1,2	126,5 ± 0,9
V	35,1 ± 1,4	32,8 ± 0,2	33,0 ± 0,2	37,2 ± 0,4
Cr	18,53 ± 0,20	18,5 ± 0,2	14,2 ± 0,6	20,3 ± 0,5
Mn	37,66 ± 0,83	33,9 ± 0,3	35,4 ± 0,4	39,4 ± 0,5
Ni	58,1 ± 2,7	48,5 ± 0,3	50,9 ± 0,5	58,4 ± 0,4
Co	25,00 ± 0,59	22,1 ± 0,1	22,4 ± 0,1	24,5 ± 0,1
Cu	20,5 ± 3,8	18,0 ± 0,2	18,8 ± 0,3	20,5 ± 0,5
Zn	72,48 ± 0,65	40,3 ± 1,7	54,7 ± 0,9	60,1 ± 0,4
As	56,02 ± 0,73	56,2 ± 2,2	47,8 ± 1,2	54,2 ± 0,7
Se	11,43 ± 0,17	10,5 ± 0,6	7,7 ± 0,3	6,96 ± 0,42
Sr	294,8 ± 3,4	278,4 ± 1,2	270,3 ± 0,9	293,7 ± 0,2
Ag	1,27 ± 0,06	1,20 ± 0,06	2,02 ± 0,04	0,78 ± 0,22
Cd	6,47 ± 0,37	5,16 ± 0,09	4,10 ± 0,07	3,97 ± 0,03
Ba	506,5 ± 8,9	521,6 ± 6,9	482,3 ± 2,1	518,6 ± 0,6
Tl	7,28 ± 0,25	6,98 ± 0,15	6,60 ± 0,17	5,98 ± 0,13
Pb	18,15 ± 0,64	16,7 ± 0,1	18,0 ± 0,7	17,5 ± 0,3

possibilidade de interferência. Com a finalidade de investigar influência da matriz amostra e expandir a aplicação do procedimento proposto a diferentes amostras, encontra-se em fase de desenvolvimento um dispensador automatizado para análise multiparamétrica de ligas metálicas e materiais vegetais.

Para se verificar a relação inversa entre concentração e comprimento de alça de amostragem para todos os elementos, quando 50  $\mu\text{L}$  de uma solução multielementar 100  $\text{mg L}^{-1}$  foram adicionados a 10 mL do material de referência, os melhores resultados para Tl, Ag, e Cd foram obtidos com injeção de pequenos volumes. Já os melhores resultados da análise de Ba, Sr, e Al na amostra diluída (1:100) foram obtidos para grandes alíquotas injetadas.

Com o procedimento proposto, o tempo total gasto (injeção e leitura) para a determinação dos dezoito elementos foi de aproximadamente 90 segundos. Como a mudança das alças de amostragem é relativamente rápida, o sistema possibilitou aproximadamente 30 injeções por hora. Entretanto, a frequência analítica depende, além do número de analitos, de outros parâmetros instrumentais que governam o tempo de aquisição do sinal transiente: número de leituras para cada elemento (m/z) por replicata, o número de replicatas, o número de varreduras por leitura, o tempo de leitura em cada m/z, o modo de leitura ("scanning" ou "peak hopping"), número de pontos de leitura por sinal transiente, entre outros. Estes parâmetros devem ser selecionados como compromisso entre velocidade analítica e precisão requeridos. Embora a frequência analítica do procedimento proposto esteja muito próxima daquela que seria obtida mediante a injeção de volume fixo de diferentes soluções analíticas, a melhoria em exatidão atingida justifica o emprego do nebulizador pneumático para diluir a amostra em análises multiparamétricas por ICP-MS.

## CONCLUSÃO

Os nebulizadores pneumáticos dos espectrômetros de massa com fonte de plasma de acoplamento indutivo podem ser acoplados a sistemas de análises por injeção em fluxo com diluição em linha de amostras e soluções analíticas com rapi-

dez e eficiência. O procedimento proposto apresentou-se útil no desenvolvimento de dispensadores automáticos de baixo custo para análise de rotina por ICP-MS.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a colaboração dos Professores Dr. Júlio C. Rocha e Dr. Romeu Magnani pelas discussões e sugestões apresentadas e ao CNPq pela bolsa de J.B.B. Silva e à CAPES pela bolsa de R.R. Neto.

#### REFERÊNCIAS

1. Date, A. R. & Gray, A. L.; *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Blackie and Son, New York, 1989.
2. Horlick, G.; Shao, Y. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry for Elemental Analysis. In: Montaser, A., Golightly, D. W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. 2 ed. VCH Publishers, New York, 1992.
3. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S.; *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Blackie and Son, New York, 1992.
4. Araújo, M. C. U.; Pasquini, C.; Bruns, R. E.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 182.
5. Sperling, M.; Fang, Z.; Welz, B.; *Anal. Chem.* **1991**, *63*, 151.
6. Buckley, W. T.; Budac, L.; Godfrey, D. V.; Koenig, K. M.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 724.
7. Klinenberg, H.; Beeren, T.; Van Borm, W.; *Spectrochim. Acta* **1994**, *49B*, 171.
8. Caruso, A. J.; Carey, M. J.; *Crit. Rev. Anal. Chem.* **1992**, *23*, 397.
9. Nonose, N. S.; Matsuda, N.; Fudagawa, N.; Kubota, M.; *Spectrochim. Acta* **1996**, *49B*, 955.
10. Stroh, A & Vollkopf, U.; *Anal. Proc.* **1992**, *29*, 105.
11. Burguera, J. B.; *Flow Injection Atomic Spectroscopy*; Marcel Dekker. Inc., New York, 1989.
12. Ruzicka, J. & Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*; John Wiley & Sons, New York, 1988.
13. Valcarcel, M.; Luque de Castro, M. D.; *Flow-Injection Analysis - Principles and Applications*; John Wiley & Sons, New York, 1987.
14. Suddenford, F. R.; Boyer, W. K.; *Anal. Chem.* **1978**, *50*, 1769.
15. Stroh, A.; Völlkopf, U.; Denoyer, E. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 1201.
16. Coedo, A. G.; Dorado, M. T.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 1111.
17. Reis, B. F.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 51.
18. Silva, J. B. B.; Rodrigues Neto, R.; Souza, I. G.; Curtius, A. J.; Gomes Neto, J. A.; In: *IV Encontro de Química da Região Sul*, Blumenau, Livro de Resumos **1996**, *11*, 123.