



**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química de Araraquara**



Marcos André Bechlin

**"AVALIAÇÃO DO BISMUTO COMO PADRÃO INTERNO UNIVERSAL PARA
DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS
ATÔMICAS E DE MASSAS"**

**ARARAQUARA
2017**

Marcos André Bechlin

**“AVALIAÇÃO DO BISMUTO COMO PADRÃO INTERNO UNIVERSAL PARA
DETERMINAÇÃO DE CHUMBO POR TÉCNICAS ESPECTROMÉTRICAS
ATÔMICAS E DE MASSAS”**

Tese apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual Paulista,
como parte dos requisitos para obtenção
do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

**ARARAQUARA
2017**

FICHA CATALOGRÁFICA

B391a Bechlin, Marcos André
Avaliação do bismuto com padrão interno para
determinação de chumbo por técnicas espectrométricas
atômicas e de massas / Marcos André Bechlin. –
Araraquara : [s.n.], 2017
119 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: José Anchieta Gomes Neto

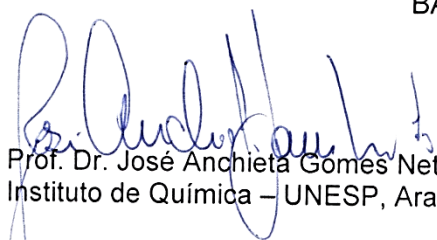
1. Chumbo. 2. Bismuto. 3. Calibração. 4. Espectrometria
de massa. 5. Espectroscopia de absorção atômica. I. Título.

MARCOS ANDRÉ BECHLIN

Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor em
Química.

Araraquara, 17 de fevereiro de 2017.


BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP




Profª Drª Edilene Cristina Ferreira
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Profª Drª Marisa Spirandeli Crespi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara - SP



Prof. Dr. Joaquim de Araújo Nóbrega
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, UFSCar – São Carlos - SP



Profª Drª Márcia Andreia Mesquita Silva da Veiga
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, USP – Ribeirão Preto - SP

Marcos André Bechlin

1. Dados pessoais

1.1 Data de nascimento: 02/02/1989

1.2 Nacionalidade: Brasileiro

1.3 Naturalidade: Toledo – PR

1.4 Filiação: Sadi Clovis Bechlin

Lourdes Ana Pasuch Bechlin

1.5 Profissão: Químico

2. Formação acadêmica

2.1 Graduação em Química – Bacharelado

Universidade Estadual do Oeste do Paraná – Unioeste, Toledo – PR.

Período: 03/2007 – 12/2010.

2.2 Mestrado em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara – SP.

Período: 03/2011 – 02/2013.

2.3 Doutorado em Química

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista – UNESP, Araraquara – SP.

Período: 03/2013 – 03/2016.

3. Artigos aceitos e submetidos para publicação

3.1 BECHLIN, M. .A.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A. *Evaluation of lines of boron, phosphorus and sulfur by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for plant analysis*, **Microc. J.**, v. 109, p. 134-138, 2013.

- 3.2 BECHLIN, M. A.; FORTUNATO, F. M.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; DONATI, G. L.; JONES, B. T. *Bismuth as a general internal standard for lead in atomic absorption spectrometry*, **Anal. Chim. Acta**, v. 831, p. 24-30, 2014.
- 3.3 BECHLIN, M. A.; FORTUNATO, F. M.; SILVA, R. M. DA; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. *A simple and fast method for assessment of the nitrogen-phosphorus-potassium rating of fertilizers using high-resolution continuum source atomic and molecular absorption spectrometry*, **Spectrochim. Acta, Part B**, v. 101, p. 240-244, 2014.
- 3.4 FORTUNATO, F. M.; BECHLIN, M. A.; GOMES NETO, J. A.; DONATI, G. L.; JONES, B. T. *Internal standard addition calibration: Determination of calcium and magnesium by atomic absorption spectrometry*, **Microc. J.**, v. 122, p. 63-69, 2015.
- 3.5 BECHLIN, M. A.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A.; RAMOS, J. C.; BORGES, D. L. G. *Contributions on the use of bismuth as internal standard for lead determinations using ICP-based techniques*, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 26, p. 1879-1886, 2015.
- 3.6 FORTUNATO, F. M.; BECHLIN, M. A.; GOMES NETO, J. A.; VIRGÍLIO, A.; DONATI, G. L.; JONES, B. T. *Standard dilution analysis in flow system: Sodium determination by flame atomic emission spectrometry*, **Microc. J.**, v. 124, p. 662-667, 2016.
- 3.7 MIRANDA, K.; VIEIRA, A. L.; BECHLIN, M. A.; FORTUNATO, F. M.; VIRGÍLIO, A.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. *Determination of Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Se and Zn in foodstuffs by atomic spectrometry after sample preparation using a low-cost closed-vessel conductively heated digestion system*, **Food Anal. Methods**, v. 9, p. 1887-1894, 2016.
- 3.8 BABOS, D. V.; BECHLIN, M. A.; BARROS, A. I.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A.; OLIVEIRA, S. R. *Cobalt internal standard for Ni to assist*

simultaneous determination of Mo and Ni in plant materials by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing direct solid sample analysis, **Talanta**, v. 152, p. 457-462, 2016.

3.9 BECHLIN, M. A.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A.; *Determination of chlorine in cement via CaCl molecule by high-resolution continuum source graphite furnace molecular absorption spectrometry with direct solid sample analysis*. **Microc. J.**, v. 132, p. 130-135, 2017.

3.10 BECHLIN, M. A.; BARROS, A. I.; BABOS, D. V.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. *Determination of cobalt, iron and nickel in high-purity silicon by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry employing solid sample analysis*. Submetido para publicação na Atomic Spectroscopy.

4. Principais trabalhos apresentados em congressos

4.1 BECHLIN, M. A.; GOMES NETO, J. A. Determinação de cloreto em cimento via CaCl por HR-CS GFMA empregando análise direta de sólidos. 18º Encontro Nacional de Química Analítica, 2016, Florianópolis – SC.

4.2 BECHLIN, M. A.; GOMES NETO, J. A. Avaliação do bismuto como padrão interno na determinação de cádmio por ICP OES. 4º Congresso Analítica Latin América, 2015, São Paulo - SP.

4.3 FORTUNATO, F. M.; BECHLIN, M. A.; VIRGÍLIO, A.; DONATI, G. L.; JONES, B. T.; GOMES NETO, J. A. Método de adição de padrão interno por gradient de concentração em fluxo: determinação de sódio por espectrometria de emissão atômica em chama. 4º Congresso Analítica Latin América, 2015, São Paulo - SP.

4.4 BECHLIN, M. A.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. Bismuth as internal standard for lead determinations by ICP OES. Pittcon Conference & Expo, 2015, Nova Orleans, Louisiana, EUA.

- 4.5 BECHLIN, M. A.; GOMES NETO, J. A.; RAMOS, J. C.; BORGES, D. L. G. Evaluation of bismuth as internal standard for lead in ETV-ICP-MS. 13th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2014, Mérida, Yucatán, México.
- 4.6 FORTUNATO, F. M.; BECHLIN, M. A.; GOMES NETO, J. A.; DONATI, G. L.; JONES, B. T. Internal standard addition method: calcium and magnesium determination. 13th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2014, Mérida, Yucatán, México.
- 4.7 BECHLIN, M. A.; FORTUNATO, F. M.; SILVA, R. M.; FERREIRA, E. C.; GOMES NETO, J. A. Determinação rápida e simples de N-P-K em misturas fertilizantes usando espectrometria de absorção atômica de alta resolução e fonte contínua. 3^o Congreso Uruguayo de Química Analítica, 2014, Montevideo, Uruguai.
- 4.8 BECHLIN, M. A.; GOMES NETO, J. A. Avaliação de bismuto como padrão interno na determinação de chumbo em balas e caramelos por HR-CS FAAS. 3^o Congresso Analítica Latin America, 2013, São Paulo - SP.
- 4.9 BECHLIN, M. A.; GOMES NETO, J. A. Bismuto como padrão interno para determinação de chumbo em amostras com diferentes teores de etanol por HR-CS FAAS. 17^o Encontro Nacional de Química Analítica, 2013, Belo Horizonte - MG.
- 4.10 BECHLIN, M. A.; RÊGO, J. F. do; VIRGILIO, A.; NÓBREGA, J. A.; GOMES NETO, J. A. Determination of cadmium in medicinal plants by solid sampling high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2012, Foz do Iguaçu - PR.
- 4.11 BECHLIN, M. A., GOMES NETO, J. A., NÓBREGA, J. A. Avaliação do efeito do somatório de absorbância de linhas e da integração de sinais sobre a sensibilidade na determinação de P e S em plantas por HR-CS F AAS. 16^o Encontro Nacional de Química Analítica, 2011, Campos do Jordão - SP.

4.12 SANTOS, B. A. S., BECHLIN, M. A., GOMES NETO, NÓBREGA, J. A., VIRGILIO, A., OLIVEIRA, A. P. Uso de razão de absorbâncias em HR-CS-AAS para detecção de interferências. 16° Encontro Nacional de Química Analítica, 2011, Campos do Jordão - SP.

*“Dedico este trabalho a Deus,
A minha esposa Luciana,
E ao nosso pequeno Joaquim.
AMO MUITO VOCÊS!”*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar a Deus por iluminar meus caminhos durante estes anos, por me dar força e sabedoria para seguir sempre em frente e por todas as bênçãos que me deu. Obrigado Senhor!

A minha mãe Lourdes Ana Pasuch Bechlin (*in memoriam*) por tudo que me ensinou, pelo carinho e dedicação que sempre teve conosco. Sinto sua falta e onde quer que estejas este trabalho é pra você também. TE AMO MÃE!

Ao meu pai Sadi Clovis Bechlin pelo apoio, carinho e preocupação, pelas noites que passou em claro trabalhando para garantir o nosso futuro. Obrigado Pai, por ser um exemplo de caráter e força de vontade. TE AMO PAI!

Ao meu irmão André e a minha cunhada Kathia e ao Thiago pelo apoio, conselhos e conversas. Obrigado por tudo!

A minha avó Iracema e ao tio Maninho pela preocupação, carinho e cuidados, além dos exemplos de superação e de vida que representam.

A todos meus outros familiares pela contribuição sempre positiva.

A Celi, Dirceu e Gabriela por terem me adotado como um filho e irmão e pela força que sempre me deram, por terem se tornado minha família. AMO MUITO VOCÊS!

A minha família em Araraquara, unida pelo GEA, Ariane, Mário, Alan, Diêgo, Kelber, Tiago, Carol, Felipe, Guilherme, Juliana e Carla pela amizade sincera e verdadeira, pelas conversas, ajuda e incentivos sem medida. OBRIGADO! Jamais imaginei encontrar amigos como vocês!

Um OBRIGADO em especial aos meus irmãos e compadres Guilherme e Felipe! Não há palavras para descrever a gratidão que tenho por vocês!

A minha esposa e eterna companheira Luciana só nós sabemos o que essa conquista significa todas as coisas pelas quais passamos juntos, o seu carinho, amor, esforço e dedicação que sempre me serviram de exemplo e motivação para seguir em frente e nunca desistir. Tenho certeza que juntos vamos alcançar nossos objetivos! TE AMO DEMAIS! Você é um anjo que Deus colocou no meu caminho! OBRIGADO por tudo meu amor!

E não poderia deixar de agradecer ao nosso pequeno Joaquim, esse pequenino que com seu sorriso ilumina nossos dias, cura nossos machucados e nos dá cada dia mais força pra seguir em frente! Obrigado Deus por esse presente que

mudou nossas vidas! Obrigado por tudo Joaquim! EU TE AMO MUITO FILHO!
VOCÊ É MUITO ESPECIAL PRA MIM!

Ao meu orientador Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto pela orientação, amizade e compreensão. Obrigado por ter me aceitado como aluno sem me conhecer e confiar no meu trabalho. Aprendi e cresci muito nestes anos e que muitos trabalhos ainda estejam por vir. Obrigado Professor!

Aos membros da banca examinadora.

Aos funcionários do IQ-UNESP Araraquara pelo auxílio e dedicação.

A UNESP pela estrutura cedida.

Ao CNPq pela bolsa de estudos e à FAPESP pelo apoio financeiro na execução desse projeto.

E a todas as pessoas que contribuíram de maneira positiva ou negativa, para que hoje eu pudesse estar aqui.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo a avaliação do bismuto como padrão interno para a determinação de chumbo pelas seguintes técnicas: espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução e fonte contínua (HR-CS FAAS); espectrometria de absorção atômica em chama com fonte de linhas (LS FAAS); espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte de linhas (LS GFAAS); espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES); espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS); vaporização eletrotérmica acoplada a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ETV-ICP-MS) em amostras diversas. Bismuto mostrou-se eficiente na correção de variações instrumentais e interferências matriciais. Para avaliar a exatidão dos métodos desenvolvidos, foram analisados três materiais de referência certificados sendo os valores obtidos concordantes a 95% de confiança com o valor certificado (teste t) quando a padronização interna foi aplicada. Testes de adição e recuperação apresentaram recuperações de 74 – 231% (sem PI) para 96 – 109% (com PI) em HR-CS FAAS; de 52 – 118% (sem PI) para 97 – 109% (com PI) em LS FAAS; de 36 – 125% (sem PI) para 96 – 110% (com PI) em LS GFAAS; de 56 – 91% (sem PI) para 95 – 110% (com PI) em ICP OES; de 36 – 136% (sem PI) para 95 – 106% (com PI) em ICP-MS e de 5 – 123% (sem PI) para 92 -119% (com PI) em ETV-ICP-MS. Além da melhoria da exatidão o emprego do padrão interno melhorou também a precisão dos resultados: de 0,7 – 7,7% (sem PI) para 0,1 – 4,0% (com PI) em HR-CS FAAS; de 0,6 – 9,2% (sem PI) para 0,3 – 4,3% (com PI) em LS FAAS; de 1,5 – 9,9% (sem PI) para 0,4 – 5,9% (com PI) em LS GFAAS; de 0,8 – 9,0% (sem PI) para 0,2 – 5,8% (com PI) em ICP OES; de 0,5 – 11,3% (sem PI) para 0,1 – 6,6% (com PI) em ICP-MS e de 0,4 – 7,1% (sem PI) para 0,1 – 4,2% (com PI) em ETV-ICP-MS. Com os sinais obtidos nos experimentos de adição/recuperação foram construídos gráficos de correlação para avaliar o comportamento dos dois elementos frente às diferentes condições de análise sendo obtidos coeficientes de correlação de: 0,999 (HR-CS FAAS); 0,993 (LS FAAS); 0,981 (LS GFAAS); 0,968 (ICP OES); 0,996 (ICP-MS) e 0,989 (ETV-ICP-MS). Esses valores demonstram a semelhança no comportamento de Bi e Pb em todas as situações estudadas. Essa similaridade se deve a proximidade das propriedades físico-químicas e dos mecanismos de atomização, excitação e ionização dos dois elementos. As 34 amostras tiveram os teores de Pb determinados por ICP-MS e ETV-ICP-MS, sendo que os resultados foram concordantes ao nível de 95% de confiança (teste t pareado). Bismuto pode ser tido como um padrão interno universal para determinação de Pb em uma ampla gama de aplicações sendo efetivo na correção de variações instrumentais e interferências matriciais em FAAS, GFAAS, ICP OES, ICP-MS e ETV-ICP-MS, atendendo aos principais critérios de seleção de um padrão interno nas técnicas espectrométricas avaliadas.

Palavras-chave: Chumbo. Bismuto. Padrão interno. Calibração. Técnicas espectrométricas.

ABSTRACT

The goal of this work was the evaluation of the bismuth as internal standard for lead determinations by the following techniques: high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry (HR-CS FAAS); line source flame atomic absorption spectrometry (LS FAAS); line source graphite furnace atomic absorption spectrometry (LS GFAAS); inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES); inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) in assorted samples. Bismuth showed efficiently correction for instrumental variations and matrix shifts. To evaluate the accuracy of developed methods three certified reference materials were analyzed and the obtained results were in agreement at 95% confidence level (*t*-test) with the certified values. Further addition/recovery tests showed recoveries of 74 – 231% (without IS) to 96 – 109% (with IS) in HR-CS FAAS; 52 – 118% (without IS) to 97 – 109% (with IS) in LS FAAS; 36 – 125% (without IS) to 96 – 110% (with IS) in LS GFAAS; 56 – 91% (without IS) to 95 – 110% (with IS) in ICP OES; 36 – 136% (without IS) to 95 – 106% (with IS) in ICP-MS and 5 – 123% (without IS) to 92 – 119% (with IS) in ETV-ICP-MS. Further the improvement in the accuracy, the employing of internal standard improve the precision of results from 0,7 – 7,7% (without IS) to 0,1 – 4,0% (with IS) in HR-CS FAAS; 0,6 – 9,2% (without IS) to 0,3 – 4,3% (with IS) in LS FAAS; 1,5 – 9,9% (without IS) to 0,4 – 5,9% (with IS) in LS GFAAS; 0,8 – 9,0% (without IS) to 0,2 – 5,8% (with IS) in ICP OES; 0,5 – 11,3% (without IS) to 0,1 – 6,6% (with IS) in ICP-MS and 0,4 – 7,1% (without IS) to 0,1 – 4,2% (with IS) in ETV-ICP-MS. With the analytical signals obtained in the addition/recovery experiments were built up correlation graphics to evaluate the behavior of the elements front of the different analytical conditions, the obtained correlation coefficients were: 0,999 (HR-CS FAAS); 0,993 (LS FAAS); 0,981 (LS GFAAS); 0,968 (ICP OES); 0,996 (ICP-MS) and 0,989 (ETV-ICP-MS). These values show the similarity in the behaviors of Bi and Pb in all the studied cases. These can be explained by the closeness of physical-chemical properties and mechanisms of atomization, excitation and ionization of Bi and Pb. Thirty-four samples were analyzed by ICP-MS and ETV-ICP-MS and the obtained Pb concentrations were in agreement at 95% confidence level (paired *t*-test). Bismuth can be stated as a universal internal standard for lead determinations in a large number of applications, been effective on the correction of instrumental variations and matrix interferences at FAAS, GFAAS, ICP OES, ICP-MS and ETV-ICP-MS, presenting the main selection criteria for the chosen of an internal standard for the evaluated spectrometric techniques.

Keywords: Lead. Bismuth. Internal standard. Calibration. Spectrometric techniques.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Curva de calibração típica empregada na padronização interna.23
- Figura 2** – Curvas analíticas para a linha secundária do Pb ($\lambda = 283,306$ nm) obtidas pela variação da área de integração entre 1 e 9 *pixels*.63
- Figura 3** – Influência do pH na absorvância de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ Bi (■) e de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Pb (▲).65
- Figura 4** – Influência da taxa de aspiração nos sinais de Bi (■) e Pb (▲) e na razão Pb/Bi (●) obtidos por HR-CS FAAS.66
- Figura 5** – Influência da altura de observação nos sinais analíticos de Bi (■) e Pb (▲) e na razão Pb/Bi (●) obtidos por HR-CS FAAS.67
- Figura 6** – Influência da vazão de acetileno nas absorvâncias de Bi (■) e Pb (▲) e na razão Pb/Bi (●) obtidos por HR-CS FAAS.68
- Figura 7** – Efeito do teor de sacarose nas absorvâncias de Bi (■: HR-CS FAAS; □: LS FAAS) e Pb (▲: HR-CS FAAS; △: LS FAAS).69
- Figura 8** – Efeitos do teor de sacarose na razão $A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$ (●: HR-CS FAAS; ○: LS FAAS).69
- Figura 9** – Efeito do teor de etanol nas absorvâncias de Bi (■: HR-CS FAAS; □: LS FAAS) e Pb (▲: HR-CS FAAS; △: LS FAAS).70
- Figura 10** – Efeitos do teor de etanol na razão $A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$ (●: HR-CS FAAS; ○: LS FAAS).71
- Figura 11** – Correção de fundo por mínimos quadrados para Bi em $223,061$ nm: (a) espectro de amostra de etanol fortificada com $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ Bi; (b) espectro de referencia obtido para uma solução $2,0\%$ (v/v) HNO_3 ; (c) espectro líquido obtido para $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ Bi empregando o LSBC.73
- Figura 12** – Efeitos do teor de etanol nas absorvâncias de Bi (■), Pb (▲) e na razão $A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$ (●) empregando o LSBC para correção de fundo.74
- Figura 13** – Espectros obtidos para Pb ($283,306$ nm) e Bi ($223,061$ nm) em ácido nítrico $2,0\%$ (v/v) (a, b); CRM de solo (c, d) e enxaguante bucal (e, f).75
- Figura 14** – (a) Correlação dos sinais obtidos para $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Pb + $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ Bi por HR-CS FAAS para Bi (■), Pb (▲) e a razão $A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$ (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.79
- Figura 15** – (a) Correlação dos sinais obtidos para $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ Pb + $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ Bi por LS FAAS para Bi (■), Pb (▲) e a razão $A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$ (●) nas diferentes matrizes

	avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.	80
Figura 16	– Sinais para Pb (a) e Bi (b) obtidos por LS GFAAS utilizando pirólise assistida por Ar (□) e pirólise assistida por ar (▨).....	83
Figura 17	– Curvas de pirólise (■: Pb; □: Bi) e de atomização (●: Pb; ○: Bi) referentes a 25 µg L ⁻¹ Pb + 100 µg L ⁻¹ Bi em solução aquosa (a); açúcar colorido (b); produto de limpeza multiuso (c); suco de limão (d); refrigerante de cola (e) e cachaça (f).....	84
Figura 18	– Perfis de absorção atômica (–) para Pb e Bi e absorção de fundo (–) obtidos por LS GFAAS usando Ru como modificador permanente para solução aquosa 2,0% (v/v) HNO ₃ (a, b); CRM de solo (c, d) e cachaça (e, f). Volume injetado: 20 µL.....	86
Figura 19	– (a) Correlação dos sinais obtidos para 15 µg L ⁻¹ Pb + 100 µg L ⁻¹ Bi por LS GFAAS para Bi (■), Pb (▲) e a razão A ^{Pb} /A ^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.	87
Figura 20	– Influência da potência de rádio frequência nos sinais de Bi (■), Pb (▲) e na razão I ^{Pb} /I ^{Bi} (●) em ICP OES.....	89
Figura 21	– Influência da vazão do gás nebulizador nos sinais de Bi (■), Pb (▲) e na razão I ^{Pb} /I ^{Bi} (●) em ICP OES.....	90
Figura 22	– (a) Correlação dos sinais obtidos para 100 µg L ⁻¹ Pb + 200 µg L ⁻¹ Bi por ICP OES para Bi (■), Pb (▲) e a razão I ^{Pb} /I ^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.	93
Figura 23	– (a) Correlação dos sinais obtidos para 1,0 µg L ⁻¹ Pb + 1,0 µg L ⁻¹ Bi por ICP-MS para Bi (■), Pb (▲) e a razão I ^{Pb} /I ^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.	97
Figura 24	– Influência da vazão do gás interno nos sinais de solução 10 µg L ⁻¹ Bi (■) e de Pb (▲) e na razão I ^{Pb} /I ^{Bi} (●) em ETV-ICP-MS.	99
Figura 25	– Influência da vazão do gás carreador nos sinais de solução 10 µg L ⁻¹ de Bi (■), Pb (▲) e na razão I ^{Pb} /I ^{Bi} (●) em ETV-ICP-MS.	99
Figura 26	– Curvas de pirólise (●: Pb; ○: Bi) e de vaporização (■: Pb; □: Bi) referentes a 10 µg L ⁻¹ Pb + 10 µg L ⁻¹ Bi sem modificador químico em solução	

aquosa 2,0% (v/v) HNO₃ (a); cachaça (c) e suco de limão (e) e com adição de 2 µg de Pd em b, d e f. 100

Figura 27 – (a) Correlação dos sinais obtidos para 10 µg L⁻¹ Pb + 10 µg L⁻¹ Bi por ETV-ICP-MS para Bi (■), Pb (▲) e a razão I^{Pb}/I^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes. 104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de Pb, Bi e seus compostos	46
Tabela 2 – Programa de aquecimento utilizado nas medidas de Bi e Pb por GFAAS. Volume injetado: 20 µL.....	52
Tabela 3 – Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Bi e Pb por ICP OES.....	52
Tabela 4 – Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Bi e Pb por ICP- MS e ETV-ICP-MS.	53
Tabela 5 – Programa de aquecimento utilizado nas medidas de Bi e Pb por ETV- ICP-MS. Volume injetado: 20 µL.....	54
Tabela 6 – Programa otimizado do forno micro-ondas utilizado para digestão das amostras de açúcares, caramelos, fertilizante líquido e produtos de limpeza	55
Tabela 7 – Programa otimizado do forno micro-ondas para digestão das amostras de plantas medicinais e casca de amendoim.....	56
Tabela 8 – Programa otimizado do forno micro-ondas para digestão da amostra de PET.....	56
Tabela 9 – Programa otimizado do forno micro-ondas para digestão dos materiais de referência certificados 2709a San Joaquin Soil e 2976 Mussel Tissue.	57
Tabela 10 – Parâmetros de desempenho analítico para Pb em 283,306 nm obtidos por HR-CS FAAS. Sensibilidade (b), coeficiente de correlação linear (r), concentração característica (C_0 , mg L ⁻¹), limite de detecção (LD, mg L ⁻¹), limite de quantificação (LQ, mg L ⁻¹) e desvio padrão relativo (RSD, %)...	62
Tabela 11 – Recuperações (média ± SD, %) para 0,5 mg L ⁻¹ Pb e resultados (média ± SD, µg g ⁻¹) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados obtidos por HR-CS FAAS.	76
Tabela 12 – Recuperações (média ± SD, %) para 5,0 mg L ⁻¹ Pb e resultados (média ± SD, µg g ⁻¹) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados obtidos por LS FAAS.	77
Tabela 13 – Resultados (média ± SD, µg g ⁻¹) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados e recuperações (média ± SD, %) para 15 µg L ⁻¹ Pb obtidos por LS GFAAS.	85

Tabela 14 – Resultados (média ± SD, $\mu\text{g g}^{-1}$) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados e recuperações (média ± SD, %) para $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb obtidos por ICP OES.	91
Tabela 15 – Resultados (média ± SD) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$) e nas 34 amostras ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtidos por ICP-MS.....	95
Tabela 16 – Recuperações (média ± SD, %) referentes a $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb obtidas por ICP-MS.....	96
Tabela 17 – Resultados (média ± SD) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$) e nas 34 amostras ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtidos por ETV-ICP-MS.....	102
Tabela 18 – Recuperações (média ± SD, %) para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb obtidas por ETV-ICP-MS.....	103

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AAS – Do inglês *atomic absorption spectrometry*, espectrometria de absorção atômica.

b – Coeficiente angular.

BG – Do inglês *background*, fundo espectral.

C₀ – Concentração característica.

CG – Cromatografia gasosa.

CP – Do inglês *central pixel*, pixel central.

CRI – Do inglês *collision reaction interface*, interface de colisão e reação.

CRM – Do inglês *certified reference material*, material de referência certificado.

DCP – Do inglês *direct current plasma*, plasma gerado por corrente direta.

DRC – Do inglês *dynamic reaction cell*, célula de reação dinâmica.

EDL – Do inglês *electrodeless discharge lamp*, lâmpada de descarga sem eletrodo.

EIE – Do inglês *easily ionizable elements*, elementos facilmente ionizáveis.

ETV – Do inglês *electrothermal vaporization*, vaporização eletrotérmica.

ETV-ICP-MS – Do inglês *electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, vaporização eletrotérmica acoplada a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.

FAAS – Do inglês *flame atomic absorption spectrometry*, espectrometria de absorção atômica em chama.

FAES – Do inglês *flame atomic emission spectrometry*, espectrometria de emissão atômica em chama.

GFAAS – Do inglês *graphite furnace atomic absorption spectrometry*, espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.

HCL – Do inglês *hollow cathode lamp*, lâmpada de cátodo oco.

HPLC – Do inglês *high performance liquid chromatography*, cromatografia líquida de alta eficiência.

HR-CS FAAS – Do inglês *high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry*, espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução com fonte contínua.

ICP – Do inglês *inductively coupled plasma*, plasma indutivamente acoplado.

ICP-MS – Do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*, espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado.

ICP OES – Do inglês *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

KED – Do inglês *kinetic energy discrimination*, discriminação por energia cinética.

LA – Do inglês *laser ablation*, ablação por laser.

LD – Limite de detecção.

LQ – Limite de quantificação.

LS – Do inglês *line source*, fonte de linha.

LSBC – Do inglês *least square background correction*, correção de fundo por mínimos quadrados.

LS FAAS – Do inglês *line source flame atomic absorption spectrometry*, espectrometria de absorção atômica em chama com fonte de linha.

LS GFAAS – Do inglês *line source graphite furnace atomic absorption spectrometry*, espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte de linha.

MIP – Do inglês *microwave induced plasma*, plasma induzido por micro-ondas.

NO – Monóxido de nitrogênio.

PCA – Do inglês *principal component analysis*, análise por componentes principais.

PFA – Perfluoroalcoóxido.

PI – Padrão interno.

PTFE – Politetrafluoretileno.

r – Coeficiente de correlação linear.

RF – Rádio frequência.

RSD% – Do inglês *relative standard deviation percentile*, desvio padrão relativo percentual.

SD – Do inglês *standard deviation*, desvio padrão.

STPF – Do inglês *stabilized temperature platform furnace*, forno com plataforma e temperatura estabilizada.

THGA – Do inglês *transversely-heated graphite atomizer*, atomizador de grafite aquecido transversalmente.

u.m.a – Unidade de massa atômica.

WIA – Do inglês *wavelength integrated absorbance*, absorvância integrada no comprimento de onda.

λ - Comprimento de onda.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 Padronização interna em espectrometria atômica	23
1.1.1 PADRONIZAÇÃO INTERNA EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	24
1.1.2 PADRONIZAÇÃO INTERNA EM ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	32
1.1.3 PADRONIZAÇÃO INTERNA EM ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	37
1.1.4 PADRONIZAÇÃO INTERNA NA VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO	42
1.1.5 OS ELEMENTOS CHUMBO E BISMUTO E SUAS PROPRIEDADES	45
2 OBJETIVOS	48
2.1 Objetivo geral	48
2.2 Objetivos específicos	48
3 MATERIAIS E MÉTODOS	49
3.1 Reagentes e soluções	49
3.2 Instrumentação	50
3.3 Preparo das amostras	54
3.4 Procedimento analítico	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
4.1 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em HR-CS FAAS e LS FAAS	62
4.2 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em LS GFAAS	82
4.3 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em ICP OES	88
4.4 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em ICP-MS	94
4.5 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em ETV-ICP-MS	98
5 CONCLUSÃO	106
REFERÊNCIAS	108

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico possibilita que as técnicas analíticas instrumentais possam determinar concentrações cada vez menores dos analitos. Contudo, o aumento da sensibilidade torna os resultados obtidos mais susceptíveis à ocorrência de erros, uma vez que variações nas condições instrumentais ou na matriz da amostra alteram o sinal gerando erros, deteriorando a precisão e a exatidão do método.

Um dos pontos críticos na determinação elementar requerida por praticamente todas as técnicas instrumentais é a calibração. Essa tem como função relacionar o sinal medido com a concentração do analito (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A calibração é usualmente realizada empregando os seguintes métodos: padrões externos, compatibilização de matriz, adição de padrão e padronização interna.

A calibração com padrão externo utiliza padrões preparados em meio aquoso ou sólido com concentrações crescentes e conhecidas do analito. A curva de calibração é estabelecida obtendo-se o sinal como uma função da concentração do analito. Esse tipo de calibração, no entanto, é susceptível a erros, pois se considera que uma mesma concentração do analito no padrão e na amostra terá um mesmo sinal e, a relação obtida pela calibração entre a resposta e a concentração do analito se aplicará a amostra. Porém, efeitos de matriz decorrentes da existência de concomitantes na amostra, que não estão presentes nos padrões e brancos, fazem com que a amostra possa produzir sinais distintos (SKOOG et al., 2006).

Para minimizar os efeitos causados pela matriz da amostra e, em certos casos variações instrumentais, alguns métodos de calibração podem ser utilizados. Como citado anteriormente, os mais utilizados são a compatibilização de matriz, a adição de padrões e a padronização interna.

Na compatibilização de matriz o modo de construção da curva de calibração é semelhante ao empregado no método do padrão externo empregando concentrações conhecidas e crescentes do analito, mas os padrões são preparados em meio semelhante ao da amostra. No entanto, a produção dessa matriz é complicada em muitos casos, devido à composição complexa das amostras e, a correção das interferências causadas pelos concomitantes não é total; outra consideração é que os compostos empregados no preparo dessas soluções podem

ser uma fonte de contaminação. Além disso, esse método de calibração não corrige alterações nas condições instrumentais.

Dessa forma, quando amostras complexas (cuja composição não é totalmente conhecida) precisam ser analisadas, o método das adições de padrão surge como uma alternativa para correção de interferências (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009). A curva de calibração é construída adicionando-se quantidades conhecidas e crescentes de solução padrão contendo o analito a diferentes alíquotas da amostra. O primeiro ponto da curva será a amostra sem a adição de solução padrão. A concentração do analito na amostra é determinada pela extrapolação da curva de calibração e, por esse motivo sua exatidão não é tão boa quanto à apresentada pelos métodos que fazem uso da interpolação (LAJUNEN; PERAMAKI, 2004). Além disso, este método apresenta outras desvantagens como a necessidade da construção de uma curva de calibração para cada replicata de uma amostra aumentando consideravelmente o tempo requerido para o preparo e medidas. A calibração por adições de padrão corrige alguns tipos de interferências como efeitos de transporte, no entanto, não é efetiva para contornar certos efeitos, tais como, variações nas condições de operação instrumentais e interferências de ionização em espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) (WELZ; SPERLING, 1999).

Outro método de calibração que pode ser empregado para melhoria dos resultados é a padronização interna. Esta se baseia na adição de uma quantidade fixa de um elemento ou composto aos brancos, soluções analíticas e amostras ou no monitoramento do sinal de uma espécie majoritária presente na amostra e padrões com uma concentração que pode ser considerada constante em todas as medidas. A curva de calibração é construída graficamente com a concentração do analito no eixo x e, no eixo y o quociente entre o sinal do analito e o sinal do padrão interno, como ilustrado na Figura 1.

Se o padrão interno é escolhido adequadamente, ou seja, se este apresenta respostas semelhantes às do analito frente a variações instrumentais e de matriz, os erros aleatórios e sistemáticos que influenciam os resultados podem ser eficientemente corrigidos. No entanto, a escolha do elemento ou composto a ser empregado como padrão interno é difícil, pois, cada técnica possui critérios específicos de seleção.

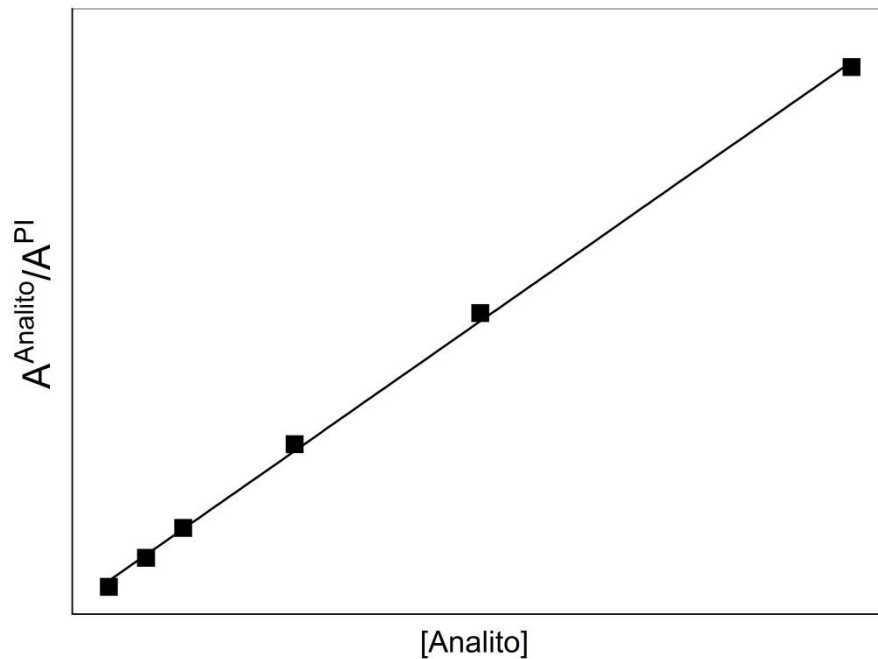


Figura 1 – Curva de calibração típica empregada na padronização interna.

Fonte: Autor.

Assim, este trabalho tem por objetivo a avaliação do uso do bismuto como padrão interno na determinação de chumbo em técnicas espectrométricas atômicas e de massas em uma ampla variedade de matrizes.

1.1 Padronização interna em espectrometria atômica

A padronização interna pode ser empregada como método de calibração em qualquer técnica analítica cujas medidas dos sinais do analito e do padrão interno sejam feitas de modo simultâneo ou sequencial rápido. Em espectrometria atômica esta foi proposta pela primeira vez por Gerlach e Schweitzer em 1925 para determinações empregando a espectrometria de emissão atômica em chama (FAES) (FERNANDES et al., 2003). Nas décadas seguintes este método de calibração passou a ser estudado e difundido para aplicações em diferentes técnicas de espectrometria atômica e de massas, tais como espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

1.1.1 PADRONIZAÇÃO INTERNA EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

A espectrometria de absorção atômica pode empregar como atomizadores chamas (FAAS) ou fornos de grafite (GFAAS), e a padronização interna pode ser aplicada em ambas as técnicas. A FAAS foi proposta como técnica analítica no início da década de 1950 por Alan Walsh. Esta se baseia na aspiração e nebulização de uma solução, o aerossol gerado atingirá a chama onde ocorrerão os processos de atomização formando átomos gasosos no estado fundamental que absorvem parte da radiação emitida pela fonte, o restante da radiação é transmitida e direcionada para o sistema de seleção do comprimento de onda e, em seguida, ao detector. Pela relação logarítmica entre a radiação incidente (I_0) e a radiação transmitida (I_t) é calculada absorvância, a qual é proporcional à concentração (WELZ; SPERLING, 1999).

O sistema de introdução de amostras empregado em FAAS é susceptível a efeitos de transporte devido às diferenças de viscosidade e tensão superficial entre as soluções, além disso, variações em alguns parâmetros instrumentais como vazão do gás combustível podem afetar a eficiência de atomização dos analitos.

Assim, o uso da padronização interna é benéfico para a melhoria dos resultados. No entanto, os primeiros espectrômetros desenvolvidos e comercializados apresentavam caráter monoelementar dificultando o uso da padronização interna. Na década de 1960 o desenvolvimento de equipamentos multicanais em alguns laboratórios permitiu o monitoramento de dois elementos simultaneamente. Em 1965, Massman introduziu a padronização interna na FAAS para a redução de problemas relacionados com a introdução da amostra por nebulização pneumática (FERNANDES et al., 2003). No mesmo ano, Butler e Strasheim empregaram ouro como padrão interno para a determinação de cobre em ligas metálicas (BUTLER; STRASHEIM, 1965).

Em 1968, Smith *et al.* determinaram Mg, Sn, Cu, Pb, Cd, Al e Fe em ligas metálicas à base de zinco. Dois elementos foram empregados como padrões internos: Cr e o próprio Zn presente nas amostras. Neste estudo o uso da padronização interna foi avaliado para flutuações no sinal causadas por mudanças na composição da chama e/ou da constituição da solução aspirada (soluções contendo etanol, acetona, entre outros). Os resultados obtidos demonstraram que o

uso da padronização interna corrigiu adequadamente as oscilações observadas no sinal. Além disso, a precisão das determinações aumentou em, aproximadamente, 200% quando o padrão interno foi empregado em comparação com a calibração externa (SMITH; BLASI; FELDMAN, 1968).

Em 1969, Feldman *et al.* utilizaram a padronização interna na determinação de Zn, Cu, Cr, Al, Mn, Ca, Fe, Ni e Si em cimentos, ligas metálicas e rações animais. Diferentes elementos (Cd, Cr, Mn, Zn) foram utilizados como padrões internos. Os resultados obtidos com a padronização interna foram mais precisos em todas as matrizes avaliadas, demonstrando que um mesmo padrão interno é eficiente para analisar diferentes amostras (FELDMAN; BLASI; SMITH, 1969).

No ano seguinte, Feldman realizou o primeiro estudo visando avaliar alguns parâmetros que influenciam o sinal em FAAS e FAES, tais como: vazão de combustível e oxidante, composição da matriz, temperatura, e taxa de aspiração. Com base nos resultados obtidos, o autor demonstrou as vantagens do uso da padronização interna e propôs alguns pares analito/padrões internos que podem ser empregados na correção dos vários efeitos decorrentes de flutuações dos parâmetros avaliados (FELDMAN, 1970).

Kramer (1979) desenvolveu um método para determinação de antimônio em ligas de chumbo-antimônio empregando índio como padrão interno. Os resultados obtidos apresentaram uma melhora na precisão e exatidão em comparação com o método de calibração externa ou de métodos clássicos como a volumetria (KRAMER, 1979). O mesmo comportamento foi observado por Dulude *et al.* (1981) na determinação de cálcio em cimento utilizando estrôncio como padrão interno (DULUDE; SOTERA; KAHN, 1981).

No mesmo ano o trabalho desenvolvido por Takada e Nakano visou postular critérios de seleção para um padrão interno em FAAS. Por meio dos resultados obtidos concluíram que os parâmetros para a escolha de um padrão interno devem considerar as mudanças no grau de atomização e os fatores que afetam a eficiência de atomização, os quais estão relacionados ao comportamento termoquímico dos elementos na chama (TAKADA; NAKANO, 1981).

No início dos anos 2000 espectrômetros de absorção atômica em chama com novos arranjos instrumentais foram desenvolvidos possibilitando o monitoramento de vários elementos de modo sequencial rápido. Um desses arranjos apresenta uma configuração similar aos demais equipamentos empregando lâmpadas de cátodo

oco (HCL) como fonte de radiação. No entanto, este pode operar até 8 lâmpadas simultaneamente. Este equipamento possui um espelho motorizado que seleciona a radiação de qual lâmpada irá passar pelo atomizador. Além disso, conta com um monocromador com velocidade de varredura de 33 nm s^{-1} (AMORIM et al., 2008). Assim, alguns trabalhos foram desenvolvidos empregando a determinação sequencial e a padronização interna.

A primeira aplicação envolvendo a padronização interna consistiu na determinação de Fe em amostras de etanol combustível utilizando Ni como padrão interno. Ambos, analito e PI apresentaram comportamentos similares frente a variações no teor de etanol, após a otimização das condições de análise o método foi automatizado permitindo a análise de 10 amostras por hora (SILVA et al., 2006).

Em 2008, Ferreira *et al.* desenvolveram um método para determinação de Fe e Mn em vinho, sendo alguns elementos avaliados como candidatos a padrão interno: Ag, Ni, Co e In, sendo os dois últimos empregados como padrões internos para Fe e Mn, respectivamente. O método da calibração externa forneceu RSD% entre 1,4 – 2,5%, sendo estes valores reduzidos para 0,5 – 1,1% com o uso da padronização interna (FERREIRA et al., 2008a). No mesmo ano os autores determinaram Cu em sucos de fruta empregando In como padrão interno, melhorando a precisão e a performance analítica do método. Os desvios padrão relativo obtidos para uma amostra contendo $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ Cu foram de 0,62% e 1,94% com e sem o uso da padronização interna, respectivamente (FERREIRA et al., 2008b).

Miranda e colaboradores desenvolveram um método para determinação de Cu em cachaças. Ag, Bi, Co e Ni foram avaliados como padrões internos variando-se o teor de etanol presente nos padrões utilizados para a construção da curva de calibração. Curvas com diferentes inclinações foram obtidas sem o uso da padronização interna. Quando a calibração externa foi empregada para determinação erros de 13 à 21% em relação ao valor verdadeiro foram observados, sendo estes reduzidos para 2% pelo emprego da Ag como PI (MIRANDA; DIONÍSIO; PEREIRA-FILHO, 2010).

Em 2014, Co foi utilizado como padrão interno para corrigir efeitos de matriz na análise de emulsões de biodiesel para determinação de Ca e Mg, sendo boas recuperações obtidas (PEREIRA et al., 2014).

Um outro arranjo instrumental levou ao desenvolvimento de um espectrômetro de absorção atômica em chama de alta resolução e fonte contínua (HR-CS FAAS). Este equipamento possui como fonte de radiação uma lâmpada de arco curto de xenônio operando no modo “*hot spot*” que emite radiação nos comprimentos de onda entre 190 e 900 nm, um monocromador de alta resolução e um detector de carga acoplada, possibilitando a determinação de n elementos de maneira sequencial rápida (WELZ et al., 2005). Desde o seu desenvolvimento alguns trabalhos utilizando a padronização interna foram realizados.

O primeiro deles visou a determinação de Pb em amostras de ácido fosfórico. Neste trabalho, Co foi empregado como padrão interno, no entanto, a padronização interna corrigiu somente os efeitos de transporte causados pela variação na viscosidade das soluções mais concentradas de H_3PO_4 . O comprimento de onda mais sensível em 217 nm foi utilizado para a quantificação, este sofre interferências espectrais causadas por moléculas diatômicas de PO. Para correção desta interferência a correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) foi empregado, este se baseia na utilização de um espectro de referencia da molécula e em um algoritmo matemático para subtração do fundo. O uso da padronização interna aliada ao LSBC permitiu a determinação de Pb com precisão e exatidão (RAPOSO et al., 2008).

Em 2011, Raposo *et al.* determinaram Si em óleo lubrificante. Para tal avaliaram Al, Ba, Ti, V e W como candidatos a padrão interno. Além da padronização interna, o LSBC foi empregado para subtração do fundo causado pela molécula diatômica de CS sobre a linha atômica do Si em 251,602 nm. Tungstênio apresentou os melhores resultados na correção de flutuações no sinal do Si causadas por variações na taxa de aspiração e composição da chama, sendo este escolhido como padrão interno. O RSD% reduziu de 1,9 - 7,2% (sem PI) para 2,1 - 5,4% (com PI). Ainda, as recuperações em amostras adicionadas de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ Si melhoraram de 72 - 82% (sem PI) para 94 - 99% (com PI) (RAPOSO et al., 2011).

Raposo e colaboradores, em 2012, desenvolveram um método para quantificação de Cu em diversos tipos de bebidas alcoólicas, neste Bi, In, Sn e Te foram avaliados como candidatos a padrão interno, sendo resultados satisfatórios obtidos pelo uso de Bi e Te. Nestas condições as recuperações melhoraram de 77 - 83% (sem PI) para 99 - 101% (com PI) e os desvios padrão relativos reduziram de

0,5 – 9,1% (sem PI) para 0,8 – 3,7% (Bi como PI) e 0,4 – 4,4% (Te como PI) (RAPOSO et al., 2012).

Com base nos estudos já realizados até o momento em FAAS, o principal critério de seleção de um padrão interno se baseia nas suas propriedades físico-químicas e no seu comportamento termoquímico que devem ser similares as do analito.

A padronização interna também é empregada em espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS), que foi proposta como técnica analítica por L'vov em 1958. A GFAAS se baseia na injeção de uma alíquota fixa da amostra no interior de um tubo de grafite, a amostra é então submetida a um programa de aquecimento do atomizador constituído de quatro etapas: secagem, pirólise, atomização e limpeza. Na etapa de atomização a amostra é vaporizada formando a nuvem atômica contendo o analito, sendo que nesta etapa ocorre a absorção da radiação proveniente da fonte pelos átomos gasosos no estado fundamental (BUTCHER; SNEDDON, 1998).

Por empregar uma única alíquota da amostra as determinações multielementares em GFAAS exigem medidas simultâneas. Porém, assim como em FAAS os primeiros espectrômetros tinham caráter monoelementar não possibilitando o uso da padronização interna. O primeiro estudo utilizando a técnica foi realizado somente em 1979 por Takada e Nakano, estes desenvolveram um espectrômetro multicanal que foi utilizado para determinar Fe empregando Co como padrão interno. Os autores avaliaram a influência de vários potenciais interferentes no sinal atômico do Fe e na razão A^{Fe}/A^{Co} . Com o uso da padronização interna os efeitos de matriz foram corrigidos e houve redução dos erros associados às flutuações dos parâmetros instrumentais (TAKADA; NAKANO, 1979).

Até a metade da década de 1980 os estudos envolvendo a padronização interna em GFAAS eram escassos. Porém, a introdução das condições STPF (SLAVIN; MANNING; CARNRICK, 1981) de análise e o desenvolvimento do primeiro espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite simultâneo comercial aumentou o uso da técnica e o número de trabalhos empregando a padronização interna.

Em 1999, Radziuk *et al.* avaliaram TI e Bi como candidatos a padrão interno para a determinação de Pb em amostras de sangue, urina e placenta utilizando um espectrômetro multielementar simultâneo com atomizador de grafite com

aquecimento transversal e corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal. Bismuto apresentou um comportamento térmico similar ao do chumbo sendo então empregado como padrão interno, havendo uma redução nas interferências matriciais e uma melhoria na repetibilidade dos resultados, reduzindo os desvios padrão relativo de 29% para 7% em urina, de 19 para 2% em sangue e de 22 para 4% em placenta pelo emprego da padronização interna (RADZIUK; ROMANOVA; THOMASSEN, 1999).

A partir de então diversos trabalhos foram realizados empregando este equipamento devido a sua versatilidade. Em 2002, Fernandes *et al.* avaliaram o bismuto como padrão interno na determinação de chumbo em vinhos. Vários parâmetros que afetam os resultados foram avaliados, tais como erros de diluição, efeitos causados pela matriz da amostra, tempo de vida do atomizador, entre outros. O uso da padronização interna corrigiu eficientemente todos estes efeitos e possibilitou um aumento de, aproximadamente, 25% no tempo de vida útil do tubo de grafite. Além disso, o uso da padronização interna melhorou as recuperações e o RSD%, de 83 – 122% para 91 – 104% e de 0,5 – 7,3% para 0,1 – 3,4%, respectivamente (FERNANDES *et al.*, 2002).

Em 2004, Correia *et al.* realizaram a primeira aplicação da padronização interna para determinação simultânea de dois analitos em GFAAS. Chumbo e cádmio foram quantificados em amostras de sangue empregando a prata como padrão interno. A escolha do elemento a ser usado como padrão interno foi feita com base nos comportamentos térmicos e parâmetros físico-químicos dos analitos e padrão interno. Outro ponto de destaque deste trabalho é o emprego de gráficos de correlação que permitiram analisar quantitativamente o desempenho do padrão interno frente a cada analito. Este gráfico é construído colocando-se os sinais obtidos para o analito para uma dada concentração fixa em meio das diferentes amostras no eixo x e os sinais referentes ao padrão interno obtidos nas mesmas condições no eixo y, sendo os mesmos correlacionados por uma regressão linear. Os parâmetros coeficiente de correlação (r) e coeficientes angular e linear servem como parâmetro de comparação, sendo que idealmente o r e o coeficiente angular devem se aproximar de 1 e o coeficiente linear de 0. O uso da prata melhorou as recuperações para Cd e Pb de 80% para 91 e 93%, respectivamente (CORREIA *et al.*, 2004).

Arsênio foi utilizado como padrão interno na determinação de selênio em amostras de água gaseificada em GFAAS por Oliveira *et al.* em 2004. O uso da padronização interna neste caso foi eficaz na diminuição dos erros de amostragem causados pelos gases dissolvidos nas amostras melhorando a precisão de 1,9 – 5% sem PI para 0,05 – 2% com PI. As recuperações obtidas variaram entre 94 – 109% e a vida útil do tubo de grafite aumentou em cerca de 15% (OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Em 2005, Oliveira *et al.* empregaram As como padrão interno para Se, para determinações em amostras de bebidas com relevância nutricional, tais como: leite bovino, leite de soja, leite de coco, água de coco e água mineral. O uso da padronização interna melhorou a precisão e a exatidão dos resultados analíticos, sendo o RSD% para amostras fortificadas com 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ Se de 6,0% (sem PI) e de 3,0% (com PI). Além disso, os efeitos de amostragem e de matriz foram contornados fornecendo recuperações na faixa entre 98 – 109% (OLIVEIRA *et al.*, 2005a).

Oliveira *et al.* (2005) compararam a eficiência de As e Ge na redução dos efeitos de matriz na determinação de Se em amostras de leite. Após a avaliação de alguns parâmetros físico-químicos dos elementos concluiu-se que ambos podem ser empregados como padrões internos. A precisão dos resultados melhorou de 6% para, aproximadamente, 1% pelo uso da padronização interna. As recuperações nas amostras apresentaram um aumento de 70 – 80% sem padrão interno para 99 – 105%. Devido a maior sensibilidade observada pelo uso de Ge, este foi escolhido para emprego na análise de materiais certificados de referência e das amostras (OLIVEIRA *et al.*, 2005b).

Neste mesmo ano a padronização interna foi aplicada na espectrometria de absorção atômica em forno de grafite acoplada a geração de hidretos (HG GFAAS) para a determinação de Sb utilizando As como padrão interno e, Ir como modificador permanente. O uso dessa estratégia de calibração corrigiu interferências que ocorrem na geração, transporte e trapeamento do hidreto, principalmente, as causadas por metais de transição como Co e Ni. O RSD% reduziu de 1,1 – 3,2% (sem PI) para 0,3 – 0,7% (com PI) com recuperações de 92 e 107% para soluções aquosas de Sb(III) e Sb(IV) (FRESCHI *et al.*, 2005).

Correia *et al.*, em 2005, avaliaram Co e Sn como candidatos a padrão interno para determinação simultânea de As e Se em amostras de urina por GFAAS. Cobalto foi escolhido para as determinações devido a maior similaridade observada nos gráficos de correlação entre os comportamentos de padrão interno e analitos. O

uso da padronização interna minimizou os efeitos causados pela variação na composição química das amostras, principalmente, sobre o sinal de As. Neste trabalho, melhores resultados foram obtidos quando a compatibilização de matriz foi empregada em combinação com o padrão interno com recuperações de, aproximadamente, 95% para As e 97 – 101% para Se (CORREIA; OLIVEIRA, 2005).

Cobalto também foi empregado como padrão interno para contornar erros na amostragem devido aos gases dissolvidos na determinação de níquel em refrigerantes. Houve melhora significativa na precisão e exatidão dos resultados obtidos (OLIVEIRA et al., 2005c).

Em 2007, Oliveira e Gomes Neto avaliaram a eficiência da utilização de Bi como padrão interno para a determinação de Pb em amostras de vinagre. O uso de Ru como modificador permanente e da mistura de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2/\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificadores convencionais apresentou-se como a melhor condição para análise, fornecendo um coeficiente de correlação de 0,989 para o gráfico de correlação entre os sinais de analito e padrão interno. Os efeitos de matriz foram avaliados comparando os coeficientes angulares de curvas de calibração construídas em diferentes meios. O uso da padronização interna, além de melhorar a qualidade dos resultados (redução do RSD% de 8,3 para 3,8% e recuperações da ordem de 96 – 108%), possibilitou um aumento na vida útil do tubo de grafite a 1600 queimas (OLIVEIRA; GOMES NETO, 2007).

Explorando a possibilidade de monitorar 6 elementos simultaneamente, Caldas, Oliveira e Gomes Neto (2009) determinaram As, Cu e Pb em amostras de cachaça. Devido às diferenças no comportamento termoquímico dos analitos Sb foi empregado como padrão interno para As e Bi foi o padrão interno escolhido para Cu e Pb. Os resultados obtidos foram concordantes com os obtidos após digestão ácida e determinação por ICP-MS. As recuperações obtidas sem o uso do padrão interno foram de 48 – 54%; 53 – 92% e 62 – 97% e com o padrão interno de 98 – 109%; 97 – 108% e 98 – 104% para As, Cu e Pb, respectivamente. Os desvios padrão relativo reduziram de, aproximadamente, 5% para 1% com o uso do padrão interno (CALDAS; OLIVEIRA; GOMES NETO, 2009).

Os trabalhos mais recentes empregando a padronização interna em GFAAS datam de 2014. No primeiro deles Pasiás *et al.* avaliaram o uso de Ge como padrão interno na determinação de B em amostras de camarão. Diversos modificadores químicos foram avaliados de modo a melhorar a sensibilidade do método. O uso da

padronização interna melhorou as recuperações de 86 para 101% (PASIAS et al., 2014a). Em outro artigo os autores empregaram Se como padrão interno para a determinação de As em material particulado obtendo uma melhora de 41 – 114% para 99 – 110%, sem e com padrão interno, respectivamente (PASIAS et al., 2014b).

Barkonikos e colaboradores realizaram a determinação de As e Se em amostras com matrizes complexas, tais como: material vegetal e sedimentos, empregando Te como padrão interno obtendo resultados satisfatórios, com precisão da ordem de 3,0% para As e 1,2% para Se (BARKONIKOS; PASIAS; TAUHOMAIDIS, 2014).

Assim como observado para as determinações em FAAS, os principais parâmetros para escolha de um padrão interno em GFAAS se baseiam nas propriedades físico-químicas e no comportamento termoquímico do padrão interno que deve ser similar ao do analito. No entanto, outro ponto que deve ser destacado é a possibilidade do uso de modificadores químicos e, assim, a necessidade de que ambos elementos possuam o mesmo mecanismo de interação com o modificador.

Porém, diferentemente de outras técnicas espectrométricas a espectrometria de absorção atômica não possui regras gerais, ou postulados sobre os critérios de seleção que devem ser atendidos para a escolha adequada do padrão interno. No entanto, algumas regras podem ser estabelecidas, como ausência do padrão interno na amostra, não interferência no comprimento de onda do analito, elevada pureza, além da similaridade nas propriedades físico-químicas.

1.1.2 PADRONIZAÇÃO INTERNA EM ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de emissão atômica se baseia na medida da emissão de radiação nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético por átomos ou íons excitados. Estes, inicialmente, apresentam seus elétrons nos níveis fundamentais de energia, a aplicação de uma fonte de energia externa, que pode ser uma chama, uma descarga elétrica, um plasma, entre outros, excita esses elétrons para um nível de energia mais alto. Após um curto intervalo de tempo (nanossegundos), estes elétrons sofrem uma relaxação para um nível de menor energia, emitindo energia na forma de fótons com energias e, conseqüentemente, comprimentos de onda específicos. A radiação emitida é então direcionada ao

sistema de seleção de comprimentos de onda e, posteriormente, ao detector. A intensidade de emissão é diretamente proporcional à concentração do analito na amostra (SKOOG et al., 2006).

Os primeiros estudos sobre emissão atômica foram realizados no século XIX, através de observações do espectro solar. Em 1850, Bunsen e Kirchhoff realizaram experimentos empregando uma chama observando a emissão do Na. Talbot e Herschel empregaram uma chama alcoólica para identificar as emissões de Li, Na, K, Ca, Sr, Ba, Fe e Cu (MOORE, 1989).

Na década de 1930, Lundegårdh desenvolveu um fotômetro de chama empregando uma chama ar-propano para a determinação de potássio em plantas. No entanto, devido a baixa energia fornecida por este tipo de chama apenas alguns elementos como Na, K, Li, Ca e Mg podem ser determinados por emissão atômica.

Para aumentar a população de espécies excitadas é necessário um aumento na temperatura, assim, o uso de plasmas que atingem temperaturas entre 4000 – 10000 K foi uma alternativa desenvolvida na década de 1970.

Em 1964 e 1965, Greenfield e Fassel propuseram o uso de plasmas para fins analíticos. Desde então diversos equipamentos foram produzidos utilizando fontes de plasma com acoplamento indutivo (ICP); com corrente contínua (DCP) e induzido por micro-ondas (MIP) (MOORE, 1989). Porém, a fonte de plasma por acoplamento indutivo apresentou os melhores resultados na hifenação com a espectrometria de emissão atômica e com a espectrometria de massas.

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) desenvolveu-se e tornou-se uma técnica bem estabelecida e amplamente empregada em análises de rotina para determinação de metais e alguns não metais.

No entanto, assim como ocorre na espectrometria de absorção atômica, esta é amplamente susceptível a interferências de matriz e variações nas condições instrumentais que prejudicam a qualidade dos resultados. O emprego da padronização interna para correção desses efeitos torna-se atrativo uma vez que os primeiros espectrômetros de emissão atômica desenvolvidos já permitiam a realização de medidas simultâneas ou sequenciais rápidas.

Assim, inúmeros trabalhos foram desenvolvidos desde então utilizando a padronização interna sendo esta aplicada na maioria dos métodos desenvolvidos atualmente e em análises de rotina. Com base nos trabalhos publicados na literatura serão abordados aqueles que trouxeram avanços significativos no que se refere ao

uso da padronização interna em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.

Em 1968, Barnett e colaboradores revisaram os critérios de seleção utilizados na escolha de um padrão interno adequado em emissão atômica postulados até o momento. Dentre esses se destacam: a concentração do PI na amostra original deve ser desprezível; o PI adicionado a amostra deve ter uma pureza elevada; a taxa de volatilização do PI e do analito devem ser similares; a energia de ionização do analito e do PI devem ser comparáveis e a massa atômica dos elementos devem ser próximas.

Além disso, na escolha da linha a ser usada deve-se observar alguns pontos como: a energia de excitação de ambos os elementos devem ser próximas; ambas as linhas devem ser livres de auto-absorção e as linhas devem ter comprimentos de onda próximos. Baseados nisso, os autores propuseram um procedimento sistemático para a escolha adequada do PI para cada linha analítica considerando as energias de ionização e excitação e a taxa de volatilização dos elementos (BARNETT; FASSEL; KNISELEY, 1968).

Nos anos seguintes alguns trabalhos foram feitos visando a avaliação da eficiência desses critérios de seleção na escolha de um padrão interno para um determinado analito utilizando-se observações experimentais (BARNETT; FASSEL; KNISELEY, 1970; BELCHAMBER; HORLICK, 1982; WALLACE, 1984; RAMSEY; THOMPSON, 1985; ROMERO; POUSSSEL; MERMET, 1997).

Myers e Tracy (1983) publicaram um trabalho onde avaliaram a influência das condições de operação do ICP OES (altura de observação, potência de RF e vazão do gás nebulizador) na performance da padronização interna, concluindo que, além da escolha adequada da linha e do elemento a serem utilizados como PI a otimização dessas condições operacionais causa um aumento na precisão e exatidão dos resultados obtidos (MYERS; TRACY, 1983).

Em 1992, Walsh propôs o uso de vários padrões internos para análises multielementares de modo a maximizar a precisão dos resultados na determinação de metais em amostras geológicas. Assim, Ga foi utilizado como PI para Si, Al e Mg, para a determinação de Ca e Fe, o PI escolhido foi Cd, e para os metais alcalinos que apresentam comportamento distinto dos demais elementos Li foi utilizado como PI. Os resultados obtidos demonstraram que a escolha do padrão interno adequado melhorou a precisão de 8% para 2% (WALSH, 1992).

Harmse e McCrindle utilizaram a padronização interna para a determinação de Sb em ligas de chumbo-antimônio. A aplicação para a qual serão destinadas esse tipo de liga depende da quantidade de Sb presente em sua composição, de modo que a determinação deve apresentar resultados precisos e exatos. Cádmio foi empregado como padrão interno devido a similaridade no comprimento de onda e na energia de excitação com o Sb. O método desenvolvido apresentou boa repetibilidade com um desvio de 1,4% (m/m) ao longo de vários dias, sendo adequado para análises laboratoriais de rotina com esta finalidade (HARMSE; MCCRINDLE, 2002).

Nos anos 2000 diversos trabalhos foram publicados empregando uma ferramenta quimiométrica a análise de componentes principais (PCA) para a escolha adequada visando a correção de efeitos de matriz. Diversas linhas de analitos e possíveis padrões internos foram selecionados e realizaram-se medidas de emissão em diferentes condições operacionais em diferentes matrizes. Utilizando quimiometria para processamento dos dados obtidos foi possível classificar os analitos e PI que se comportaram similarmente (GROTTI; FRACHE, 2003; GROTTI; MAGI; LEARDI, 2003; PAN; TYSON, 2007).

Em 2011, Mutic *et al.* avaliaram a eficiência de Bi, Co, V e Y como padrões internos na determinação de As em vinhos. Os parâmetros de operação do plasma como potência de RF e vazão do gás nebulizador foram previamente otimizados. Neste caso, o uso de condições robustas de operação do plasma, baixa vazão do gás nebulizador e alta potência reduziram as interferências matriciais. Contudo, a introdução direta de amostras sem preparo prévio no plasma pode causar variações nos processos de nebulização, atomização e excitação, de modo que o emprego da padronização interna se faz útil. Dentre os elementos avaliados como padrão interno, os melhores resultados foram obtidos pelo uso do V, sendo este empregado para a subsequente análise das amostras. O desvio padrão relativo das medidas foi reduzido de 3,2 – 8,7% para 1,1 – 6,0%, sem e com o uso do padrão interno, respectivamente. As recuperações de 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ As aumentaram de, aproximadamente, 55% para 95 – 103% com o uso do padrão interno (MUTIC *et al.*, 2011).

Alguns trabalhos publicados avaliaram a possibilidade do uso de linhas de emissão do próprio Ar como padrão interno. Scheffler e Pozebon avaliaram essa possibilidade para a determinação de Ba, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Sr e V em

digeridos de material vegetal. No entanto, o Ar não foi efetivo na correção dos efeitos matriciais, sugerindo que as oscilações no sinal são causadas na formação e transporte do aerossol até o plasma, ou seja, há uma alteração nos mecanismos de atomização e ionização dos analitos. Contudo, o Ar não passa pelos mesmos processos de modo que o sinal deste não sofre as mesmas variações. Assim, para contornar as interferências matriciais observadas os autores empregaram como padrões internos Ga, In e Y obtendo desvios padrão relativos menores que 1% para todos os analitos (SCHEFFLER; POZEBON, 2013).

Até o momento diferentes elementos foram empregados como padrões internos para diferentes analitos e alguns critérios de seleção foram postulados. No entanto, desde a década de 1970 dois elementos tem sido extensivamente estudados e avaliados como padrões internos de uso geral em ICP OES: escândio e ítrio (MOORE, 1989; ZACHARIADIS; VOGIATZIS, 2010). O uso de Y como padrão interno é recomendado por vários métodos oficiais para análises de rotina de amostras biológicas, alimentícias ou ambientais (MUTIC et al., 2011).

Estes elementos atendem aos principais critérios de seleção para a escolha de um padrão interno para aplicações em ICP OES (ZACHARIADIS; VOGIATZIS, 2010) e dentre estes se destacam por apresentarem poucas linhas de emissão no intervalo de 200 a 300 nm onde se localizam as linhas atômicas e iônicas de emissão mais proeminentes de muitos analitos (SOUZA, 2007).

Dentre as aplicações do Sc publicadas na literatura está a determinação de Mn em amostras de água com altos teores salinos, onde estudos para avaliar os efeitos de matrizes salinas e ácidos inorgânicos sobre o sinal do analito e a eficiência do padrão interno em corrigi-los foram realizados. O uso do Sc corrigiu as interferências matriciais e melhorou a precisão e exatidão (SCHMIDT; SLAVIN, 1982).

Já o ítrio é amplamente empregado em análises de rotina e no desenvolvimento de métodos analíticos. Dentre as aplicações encontradas na literatura podemos citar seu uso para determinações em platina de alta pureza (ZHANG; LI; YANG, 1995), amostras biológicas (GARAVAGLIA et al., 2002), águas com alto teor salino derivadas da produção de petróleo (BEZERRA et al., 2007), biodiesel (SANTOS et al., 2007; SOUZA; LEOCÁDIO; SILVEIRA, 2008), material vegetal (ZACHARIADIS; SARAFIDOU, 2009), cimento Portland (FARINAS; ORTEGA, 1992), água de coco (SOUSA et al., 2005), entre outros.

A padronização interna tem sido empregada em ICP OES desde o seu desenvolvimento devido ao seu potencial de monitoramento sequencial ou simultâneo. Além disso, a técnica é susceptível a interferências de transporte durante a introdução da amostra e de matriz devido aos mecanismos de atomização, ionização e excitação que ocorrem no plasma e que podem ser alterados pela presença dos concomitantes da amostra sendo a padronização interna em ICP OES necessária para correção desses efeitos. No entanto, apesar de suas vantagens, o Y não é um PI adequado para a determinação de todos os analitos, de modo, que para alguns elementos há apenas uma ligeira melhora nos resultados obtidos, porém, se um padrão interno com comportamento mais similar fosse empregado melhor precisão e exatidão poderiam ser obtidas.

1.1.3 PADRONIZAÇÃO INTERNA EM ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

O acoplamento da espectrometria de massas com ICP foi proposto por Houk e colaboradores em 1980 (HOUK et al., 1980). Assim, a técnica desenvolvida possui a capacidade multielementar do ICP OES, a sensibilidade da GFAAS e a possibilidade de realizar análises isotópicas. Desde o seu desenvolvimento a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado foi aperfeiçoada e é amplamente empregada para a análise de traços. A técnica se baseia na produção de íons gasosos no plasma, os quais são amostrados por meio de dois cones de amostragem (sampler e skimmer), após estes cones os íons são direcionados ao espectrômetro de massas por meio de lentes iônicas, no espectrômetro de massas os íons são separados em função da razão massa/carga e, em seguida, atingem o detector (THOMAS, 2008).

A principal forma de introdução de amostras líquidas no plasma é por meio da nebulização pneumática ou ultrassônica. Outras possibilidades para introdução de amostras em ICP-MS se baseiam no seu acoplamento a vaporização eletrotérmica (ETV) para análise de sólidos, suspensões e soluções; a ablação por laser (LA) para análise de sólidos; cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) estas empregadas, principalmente, para especificação. Contudo, esses métodos para introdução de amostra são susceptíveis a interferências. Por exemplo, a nebulização de amostras líquidas pode sofrer variações devido às

diferentes viscosidades e tensões superficiais das soluções. Nas análises empregando a vaporização eletrotérmica podem ocorrer oscilações na eficiência de transporte dos átomos gerados até sua introdução no plasma (BEAUCHEMIN et al., 2000).

Outra possível fonte de erros em ICP-MS consiste na amostragem dos íons produzidos no plasma pelos cones. Matrizes com alto teor de sólidos dissolvidos, acima de 2000 mg L^{-1} , tendem a formar depósitos de sais nos orifícios dos cones que possuem aberturas com diâmetros da ordem de 1 à 1,5 mm ou o entupimento do nebulizador e/ou da tocha, havendo uma redução na eficiência de transporte dos íons do plasma até o espectrômetro de massas (TAYLOR, 2001).

Após a passagem dos íons pelos cones de amostragem estes precisam ser direcionados para o espectrômetro de massas, isso é feito por meio das lentes iônicas. Esse direcionamento é necessário devido ao efeito de carga espacial, esse ocorre devido à interação eletrostática entre os íons, modificando suas trajetórias, sendo este efeito outra fonte de erros durante as análises por ICP-MS (THOMAS, 2008).

Assim, mesmo com o desenvolvimento instrumental e tecnológico ocorrido desde o desenvolvimento do ICP-MS esta ainda é susceptível a interferências que prejudicam a precisão e exatidão dos resultados, sendo o uso de estratégias de calibração como a adição de padrões, a padronização interna e a diluição isotópica amplamente empregadas em análises de rotina.

A diluição isotópica se baseia em medir as variações na razão da intensidade dos sinais de dois isótopos selecionados do analito de interesse, após o enriquecimento dos padrões e amostras com uma quantidade conhecida de um dos isótopos. Estas medidas permitem o cálculo da concentração do elemento na amostra. O método pode ser empregado para qualquer elemento que possua pelo menos dois isótopos ou a elementos monoisotópicos que tenham radioisótopos com longo tempo de meia-vida. O uso dessa estratégia de calibração tem como vantagem a correção eficaz de interferências físicas ou químicas que podem ocorrer durante a análise, uma vez que esses efeitos são cancelados pelo cálculo da razão entre os isótopos, que se comportam igualmente frente às variações no sinal. Além disso, por monitorar isótopos do mesmo elemento pode ser considerada a forma ideal de padronização interna.

No entanto, a diluição isotópica apresenta algumas desvantagens como o custo para aquisição dos padrões enriquecidos; a necessidade de que o elemento analisado não seja monoisotópico e que os isótopos monitorados não sofram interferências isobáricas de outros íons elementares ou poliatômicos. Contudo, a principal limitação deste método é o elevado custo e dificuldade de obtenção de padrões isotópicos (JARVIS; GRAY; HOUK, 1992).

Assim, a padronização interna é uma estratégia atrativa e tem sido explorada em ICP-MS desde o seu desenvolvimento devido à capacidade de monitoramento sequencial rápido de diferentes isótopos e também por ser, de certa forma, uma prática herdada da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (JARVIS; GRAY; HOUK, 1992). Em ICP-MS a padronização interna é usada para corrigir a instabilidade instrumental e/ou variações no sinal e interferências não espectrais causadas pela matriz da amostra (VANHAECKE et al., 1992).

Em 1987, Thompson e Houk avaliaram o uso da padronização interna para correção de efeitos de matriz na supressão ou aumento do sinal para cerca de 50 elementos. Os autores estudaram ainda os efeitos da potência de RF, profundidade de amostragem e da vazão do gás nebulizador no sinal desses elementos e concluíram que para certas condições de análise alguns elementos podem ser agrupados quanto ao seu comportamento e, conseqüentemente, podem ser empregados como padrões internos entre si. Além disso, parâmetros como as condições de operação do plasma e das lentes iônicas devem ser considerados na escolha do PI. Após essa série de experimentos os resultados indicaram que a massa do isótopo e a primeira energia de ionização devem ser consideradas na escolha do par analito-padrão interno (THOMPSON; HOUK, 1987).

No mesmo ano, Beauchemin, McLaren e Berman publicaram um trabalho em que os efeitos de diferentes concomitantes normalmente presentes nas amostras (Na, K, Ca, Mg, entre outros) sobre alguns analitos (Cr, V, Mn, Cd, Pb, entre outros) foram avaliados. Para correção das variações ocorridas no sinal dois padrões internos foram estudados: ^{12}C e $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$, sendo estes efetivos para os elementos de razão m/z baixos, como Mn e Cr. Contudo, para elementos pesados como Cd e Pb, padrões internos com razões m/z elevadas, ou seja, mais próximas as do analito, são necessários (BEAUCHEMIN; MCLAREN; BERMAN, 1987).

Vanhaecke e colaboradores desenvolveram um método para determinação de boro (^{11}B) em um material de referencia certificado de titânio empregando a padronização interna. Após a realização de alguns experimentos considerando a massa dos isótopos e a primeira energia de ionização o isótopo ^9Be foi escolhido como padrão interno. O método desenvolvido apresentou um limite de quantificação de 1 mg kg^{-1} e precisão de 2,9% (VANHAECKE et al., 1991).

Em 1992, Vanhaecke, Vanhoe e Dams publicaram um trabalho dedicado ao uso da padronização interna em ICP-MS avaliando a relação entre os efeitos de matriz e a massa do analito. Para tal os autores produziram matrizes sintéticas e analisaram uma matriz natural (água de mar). À essas soluções adicionaram $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de diferentes analitos que abrangem toda a faixa de massas e possuem diferentes energias de ionização. Com base nos resultados obtidos concluíram que resultados mais precisos e exatos são obtidos quando o padrão interno possui número de massa o mais próximo possível do analito e, que a energia de ionização não influencia na escolha como postulado por Thompson e Houk (THOMPSON; HOUK, 1987). Os autores ainda propuseram que para determinações multielementares 3 ou 4 elementos devem ser empregados como padrões internos para diferentes faixas de massas: baixa, intermediária e alta (VANHAECKE et al., 1992).

Essa estratégia de calibração utilizando mais de um padrão interno foi adotada por Koplík, Čurdová e Suchánek para a análise de CRM vegetais. Os autores determinaram de As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb e Zn empregando In e Bi como padrões internos. As amostras foram preparadas por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, e resultados satisfatórios foram obtidos quando a padronização interna foi aplicada (KOPLÍK; ČURDOVÁ; SUCHÁNEK, 1998).

Em 2001, Castiñeira *et al.* realizaram a determinação de 31 elementos traços em vinhos, sem preparo prévio da amostra. O efeito do teor de etanol nos sinais analíticos foi avaliado e, soluções contendo 10% (v/v) de etanol apresentaram uma redução de aproximadamente 100% nos sinais. Para contornar esse efeito ^{115}In foi empregado como padrão interno aliado ao uso de um micronebulizador (CASTIÑEIRA et al., 2001).

Xie, Nie e Tang empregaram a espectrometria de massas de alta resolução com plasma indutivamente acoplado para a determinação de impurezas em cobalto de alta pureza. A alta resolução fornecida pelo espectrômetro de massas permitiu a

análise de isótopos como ^{75}As sem interferências isobáricas de íons poliatômicos. Para contornar os efeitos de matriz três elementos foram empregados como padrões internos: Sc, Rh e Bi, o último sendo efetivo para os analitos Pt, Au e Pb (XIE; NIE; TANG, 2006). O mesmo método foi aplicado para análise de elementos traços em amostras de óleo residual sendo obtidos resultados com precisão e exatidão satisfatórios (XIE et al., 2009).

Finley-Jones e colaboradores propuseram o emprego da análise multivariada para a escolha do padrão interno adequado para um determinado analito, uma vez que o uso de um padrão interno que não apresenta comportamentos similares ao do analito prejudica a qualidade dos resultados. Para tal, os autores avaliaram as razões obtidas entre 51 elementos diferentes monitoradas em condições que visavam simular variações na composição da matriz (teor de NaCl e ácido acético) ou flutuações nos parâmetros de operação (taxa de aspiração e posição de amostragem da tocha). Por fim, equações ordinárias de mínimos quadrados foram calculadas para avaliar as propriedades físicas e químicas dos elementos e predizer o melhor par analito-padrão interno, levando em consideração ainda os resultados obtidos nas diferentes condições de análise estudadas. Os autores concluíram que o uso da padronização interna melhora a precisão e exatidão dos resultados, sendo a proximidade nas massas do analito e padrão interno um dos principais critérios de seleção, porém, este não foi efetivo para todos os pares estudados (FINLEY-JONES; MOLLOY; HOLCOMBE, 2008).

Nos anos 2000 diversos equipamentos utilizando diferentes mecanismos para redução de interferências isobáricas causadas por íons poliatômicos começaram a ser desenvolvidos, dentre eles pode-se citar a interface de colisão e reação (CRI), a discriminação por energia cinética (KED) e a célula de reação dinâmica (DRC) (D'ILIO et al., 2011). Em 2011, Salazar *et al.* avaliaram a performance da CRI aliada a padronização interna para melhoria na precisão e exatidão dos resultados na análise de elementos cujos isótopos sofrem interferências isobáricas tais como ^{51}Cr e ^{52}V em amostras sem nenhum preparo prévio. A introdução de H_2 através do skimmer reduziu as interferências causadas pelos íons poliatômicos e aliada ao uso de ^{45}Sc melhorou os resultados obtidos e o limite de detecção em, aproximadamente, dez vezes (SALAZAR et al., 2011).

O uso da padronização interna em ICP-MS, como exposto, é uma atividade de rotina assim como ocorre em ICP OES. Contudo alguns critérios de seleção

devem ser considerados para a escolha adequada do elemento a ser empregado como padrão interno para um determinado analito, dentre os quais estão a pureza do padrão interno, a não interferência isobárica desse com o analito e a similaridade na massa dos isótopos e energia de ionização dos elementos, apesar de este último critério não ser considerado por alguns autores, deve ser considerado, pois, em ICP-MS as medidas são realizadas pela produção de íons. Dessa forma, a proximidade nas energias de ionização fazem com que os comportamentos elementares sejam próximos frente a mudanças nas condições de análise. Assim, em análises de rotina alguns isótopos costumam ser empregados como ^9Be , ^{115}In e ^{209}Bi .

1.1.4 PADRONIZAÇÃO INTERNA NA VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA ACOPLADA A ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

Logo após o lançamento comercial dos primeiros espectrômetros de massas com plasma indutivamente acoplado em 1983, alguns trabalhos foram publicados citando as desvantagens do uso da nebulização pneumática como sistema de introdução de amostras. A combinação de um nebulizador pneumático concêntrico ou de fluxo cruzado com uma câmara de nebulização consome elevadas quantidades de amostra (> 1 mL) e tem uma eficiência de introdução do analito de apenas 1 – 2% (BROWNER; BOOM, 1984). Além disso, juntamente com o analito são inseridos no equipamento a matriz da amostra e o solvente causando interferências espectrais e não-espectrais.

Assim, alternativas para a introdução mais eficiente da amostra foram desenvolvidas. No mesmo ano, Gray e Date propuseram o acoplamento de um vaporizador eletrotérmico (ETV) ao ICP-MS (GRAY; DATE, 1983).

A ETV-ICP-MS tem como principais características o baixo consumo da amostra (5 – 40 μL), a alta eficiência de transporte ($\geq 75\%$) e a remoção completa do solvente e de praticamente toda a matriz da amostra (JARVIS; GRAY; HOUK, 1992; NELMS, 2005). Neste sistema, uma pequena quantidade de amostra é depositada dentro de uma célula de vaporização que pode ser um filamento metálico de tungstênio, tântalo, rênio ou platina, uma haste de carbono ou um forno de grafite. Em seguida, a amostra é submetida a um programa de aquecimento para evaporação do solvente, eliminação da matriz e vaporização dos analitos, sendo a

nuvem atômica produzida transportada por um fluxo de gás argônio através de um tubo conectado ao ICP onde esta é inserida no plasma para ionização dos analitos (BEAUCHEMIN et al., 2000).

O acoplamento com a vaporização eletrotérmica aumenta a sensibilidade da técnica devido à introdução de, praticamente, toda a nuvem atômica no plasma. Além disso, as diferentes etapas do programa de aquecimento possibilitam a remoção da matriz da amostra permitindo a análise de amostras contendo solventes orgânicos ou alto teor de sólidos dissolvidos. Outro ponto que deve ser considerado é a redução de interferências isobáricas causadas por óxidos, hidróxidos, cloretos, entre outros, uma vez que estes são eliminados anteriormente à formação da nuvem atômica contendo os analitos (BEAUCHEMIN et al., 2000).

Contudo, apesar das diversas melhorias observadas pelo uso da ETV-ICP-MS, algumas limitações devem ser consideradas. Dentre essas podemos citar a redução da capacidade multielementar da técnica devido à quantidade limitada de matéria vaporizada e inserida no plasma, produzindo sinais transientes com duração típica de poucos segundos; o maior tempo gasto por análise devido a necessidade da realização de um programa de aquecimento para cada medida e a deterioração da qualidade dos resultados obtidos, com desvios padrão relativos chegando a 10%, devido a variações na formação da nuvem atômica e no transporte desta até o plasma (NELMS, 2005).

Para melhorar a precisão e exatidão das análises algumas estratégias podem ser empregadas, tais como otimização do programa de aquecimento, uso de modificadores químicos e de métodos de calibração como a diluição isotópica ou a padronização interna.

O programa de aquecimento a ser empregado durante as análises é otimizado por meio da construção de curvas de pirólise e vaporização, sendo estas relacionadas ao comportamento termoquímico dos analitos. Assim, se estabelece a mais alta temperatura de pirólise que pode ser empregada sem que haja a perda de sensibilidade garantindo a eliminação da matriz da amostra. A temperatura de vaporização, por sua vez, é escolhida com base na sensibilidade, perfis de pico do sinal transiente e menores desvios padrão (BEAUCHEMIN et al., 2000).

Outro ponto a ser avaliado para melhoria do desempenho em ETV-ICP-MS é o emprego de modificadores químicos. Estes formam compostos intermetálicos estabilizando o analito permitindo o emprego de maiores temperaturas de pirólise e

paralelamente, catalisam a decomposição da matriz orgânica da amostra. Além disso, durante a etapa de vaporização os modificadores interagem com os analitos formando clusters, os quais são transportados mais facilmente até o plasma, conseqüentemente, melhorando a sensibilidade e reduzindo os desvios das medidas, já que na ausência do modificador concomitantes da matriz atuam como carreadores do analito, sendo esse processo afetado pela composição da amostra (KÁNTOR; MAESTRE; DE LOOS-VOLLEBREGT, 2005).

Além dos pontos citados pode-se empregar métodos de calibração para melhoria na precisão e exatidão dos resultados, como, por exemplo, a padronização interna, esta tem sido empregada em diferentes aplicações em ETV-ICP-MS. Hauptkorn *et al.* (1997) utilizaram ^{115}In como padrão interno na determinação de quatorze elementos tidos como impurezas em quartzo de alta pureza. Os autores avaliaram outros elementos como Au, Pd, V e Y como candidatos a padrão interno, contudo devido às características do In este foi empregado no método desenvolvido, sendo os resultados obtidos satisfatórios (HAUPTKORN *et al.*, 1997).

No mesmo ano, Fairman e Catterick determinaram As, Se e Sb em matrizes aquosas avaliando o comportamento dos pares analito-padrão interno utilizando diferentes modificadores/carreadores. Telúrio foi utilizado como padrão interno melhorando a reprodutibilidade dos resultados e gerando RSD de 3,9% para As, 6,9% para Se e 2,1% para Sb para concentrações da ordem de 1 ng g^{-1} (FAIRMAN; CATTERICK, 1997).

Em 1999, Hu *et al.* determinaram Ru em filmes e materiais fotográficos empregando amostragem de sólidos. Ródio e irídio foram avaliados como candidatos a padrão interno, sendo o último empregado para as análises devido a maior similaridade no comportamento termoquímico em relação ao analito. O uso da padronização interna possibilitou a determinação de Ru com boa precisão e exatidão sem a necessidade de preparo da amostra (HU *et al.*, 1999).

Como exposto a padronização interna vem sendo empregada para correções de efeitos instrumentais e matriciais em ETV-ICP-MS para diferentes aplicações. Contudo, a escolha adequada do elemento a ser utilizado como padrão interno deve levar em consideração alguns critérios de seleção, tais como alta pureza, não haver interferência isobárica com o analito, razão m/z e energia de ionização próximas as do analito e volatilidade e comportamento termoquímicos similares ao do elemento a ser quantificado.

1.1.5 OS ELEMENTOS CHUMBO E BISMUTO E SUAS PROPRIEDADES

O chumbo (Pb) é um elemento químico pertencente a família 14 da tabela periódica, sendo o 36º elemento em abundância natural na crosta terrestre e o mais abundante (13 mg kg^{-1}) dentre os metais tóxicos estando amplamente disperso pela litosfera e hidrosfera (LEE, 1999). É um metal de coloração branca-azulada, tornando-se acinzentado quando exposto ao ar devido a formação de PbO. O mesmo é altamente maleável, tem baixa condutividade elétrica e é altamente resistente a corrosão. Possui dois estados de oxidação +2 e +4, sendo o primeiro mais estável, assemelhando-se aos elementos vizinhos na tabela periódica Tl e Bi (HOUSECROFT; SHARPE, 2005). Tende a formar hidretos, haletos, sulfetos, óxidos, entre outros compostos, sendo algumas propriedades físicas e químicas do elemento apresentadas na Tabela 1.

A principal forma de obtenção do Pb é por meio da mineração da galena (PbS) e posterior aquecimento na presença de ar para formação do óxido (PbO) que é reduzido com carbono para produção de Pb metálico. No entanto, este metal tem sido empregado pelo homem desde o Egito antigo (7000 a.C.) na produção de cerâmicas (LEE, 1999). Há algumas décadas atrás o chumbo ainda era amplamente empregado em tintas e combustíveis (na forma de PbEt_4 ou PbMe_4), porém, com a descoberta de seu potencial tóxico o uso nesse tipo de produtos foi eliminado. Atualmente, as principais aplicações industriais do chumbo estão na produção de baterias automotivas e ligas metálicas (HOUSECROFT; SHARPE, 2005), sendo o consumo da indústria em 2013 de 5,4 milhões de toneladas.

No que se refere ao seu potencial tóxico estudos demonstraram que o Pb causa envenenamento se ingerido na forma de um sal solúvel ou por exposição prolongada. No corpo ele se complexa com oxo-grupos das enzimas ou com a cisteína presente nas proteínas, causando desde sintomas como cólica, anemia e dor de cabeça até a falência crônica dos rins, danos cerebrais e no sistema nervoso e a morte (GREENWOOD; EARNSHAW, 1998).

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas de Pb, Bi e seus compostos.

Propriedade	Pb	Bi
Número atômico	82	83
Estrutura eletrônica	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Número de isótopos naturais	4 (²⁰⁴ Pb; ²⁰⁶ Pb; ²⁰⁷ Pb; ²⁰⁸ Pb)	1 (²⁰⁹ Bi)
Peso atômico (u.m.a.)	207,2	208,98
Energia de ionização (kJ mol ⁻¹)	715,4 (I); 1450,0 (II); 3080,7 (III); 4082,3 (IV)	703,3 (I); 1610 (II); 2466 (III); 4370 (IV); 5400 (V)
Eletronegatividade	1,9	1,9
Raio covalente (pm)	146	150
Raio iônico (pm)	119 (+2); 78 (+4)	103 (+3); 76 (+5)
Ponto de fusão (°C)	327	271,4
Ponto de ebulição (°C)	1749	1564
Entalpia de fusão (kJ mol ⁻¹)	4,774	11,106
Entalpia de vaporização (kJ mol ⁻¹)	179,5	151
Entalpia de formação de átomos gasosos (kJ mol ⁻¹)	195,2±0,8	209,6±2,1
Energia de ligação M–M (kJ mol ⁻¹)	86,6±0,8	204,4
Energia de ligação M–O (kJ mol ⁻¹)	374	337,2±12,6
Energia de ligação M–Cl (kJ mol ⁻¹)	301±50	300,4±4,2
Energia de ligação M–S (kJ mol ⁻¹)	398	315,5±4,6
Energia de ligação M–H (kJ mol ⁻¹)	≤157	≤283,3

Fonte: (HOUSECROFT; SHARPE, 2005; GREENWOOD; EARNSHAW, 1998; LIDE, 2008).

O bismuto (Bi), por sua vez, é um elemento químico pertencente a família 15 da tabela periódica, sendo apenas o 71º elemento em abundância natural na crosta terrestre (0,008 mg kg⁻¹) (LEE, 1999). É um metal quebradiço de coloração prata esbranquiçada, embora na superfície possa apresentar uma coloração rósea, reagindo com o oxigênio somente em temperaturas elevadas. É o elemento metálico com menor capacidade de conduzir corrente elétrica e com uma das menores condutividades térmicas. Possui dois estados de oxidação +3 e +5, sendo o primeiro mais comum, o estado +5 só é alcançado na presença de um agente oxidante forte (GUERRA; ALVES; SILVA, 2011).

Na natureza o bismuto é encontrado, principalmente, na forma de bismutinita (Bi₂S₃) e bismita (Bi₂O₃), sendo extraído ainda como impureza no processo de produção de Pb, Zn e Cu. A produção mundial do elemento é de, aproximadamente,

15 mil toneladas (LEE, 1999). As principais aplicações industriais deste elemento se devem a sua baixa toxicidade e ponto de fusão sendo utilizado na produção de produtos farmacêuticos, ligas de baixo ponto de fusão, cerâmicas, cosméticos, armamentos, fusíveis, entre outros (GUERRA; ALVES; SILVA, 2011).

Os íons Bi^{3+} se hidrolisam facilmente em meio aquoso, sofrendo hidrólise formando os íons bismutila (BiO^+) (ALEXEYEV, 1967). Assim como o chumbo tende a formar hidretos, haletos, sulfetos, entre outros compostos, sendo algumas propriedades físicas e químicas do elemento apresentadas na Tabela 1.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo principal um estudo sistemático de avaliação e aplicação do bismuto como padrão interno na determinação de chumbo em amostras de matrizes diversas por técnicas de espectrometria atômica e de massas.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a eficiência do Bi como padrão interno na correção de efeitos instrumentais e matriciais na determinação de Pb por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte de linhas (LS FAAS); espectrometria de absorção atômica em chama de alta resolução e fonte contínua (HR-CS FAAS); espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte de linhas (LS GFAAS); por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES); espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS); por vaporização eletrotérmica acoplada a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ETV-ICP-MS);
- Quantificar o teor de Pb nas 34 amostras analisadas, comparando os resultados obtidos com e sem o uso da padronização interna.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

Todas as soluções empregadas nos experimentos foram preparadas em água desionizada de alta pureza obtida a partir de um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5TM combinado com desionizador Millipore Milli-QTM academic[®] 18,2 MΩ cm (Millipore, Bedford, MA, EUA).

As soluções analíticas foram preparadas diariamente pela diluição apropriada de soluções estoque 1000 mg L⁻¹ Pb e Bi (Specsol, São Paulo, Brasil) em diferentes intervalos de acordo com as técnicas: HR-CS FAAS (0,1; 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 mg L⁻¹ Pb em presença de 2,0 mg L⁻¹ Bi); LS FAAS (1,0; 2,0; 5,0; 7,5 e 10,0 mg L⁻¹ Pb em presença de 4,0 mg L⁻¹ Bi); LS GFAAS (5,0; 10; 20; 30; 40 e 50 µg L⁻¹ Pb em presença de 100 µg L⁻¹ Bi); ICP OES (5,0 - 10 - 25 - 50 - 100 - 250 - 500 µg L⁻¹ Pb em presença de 200 µg L⁻¹ Bi); ICP-MS (0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 5,0 - 10 µg L⁻¹ Pb + 1,0 µg L⁻¹ Bi) e ETV-ICP-MS (0,5 - 1,0 - 2,5 - 5,0 - 10 - 25 - 50 µg L⁻¹ Pb + 10 µg L⁻¹ Bi). Todas as soluções analíticas foram acidificadas de modo a conter 2,0 % (v/v) HNO₃ (Merck, Darmstadt, Alemanha).

Soluções contendo 1,0 mg L⁻¹ Pb + 2,0 mg L⁻¹ Bi em HR-CS FAAS; 5,0 mg L⁻¹ Pb + 4,0 mg L⁻¹ Bi em LS FAAS; 100 µg L⁻¹ Pb + 200 µg L⁻¹ Bi em ICP OES e 10,0 µg L⁻¹ Pb + 10,0 µg L⁻¹ Bi em ETV-ICP-MS foram empregadas nos estudos sobre avaliação da influência da variação das condições operacionais nos sinais de Pb e Bi.

Soluções contendo 50 µg L⁻¹ Pb + 100 µg L⁻¹ Bi foram preparadas em meio aquoso, cachaça, refrigerante de cola, açúcar, suco de limão e produto de limpeza multiuso para estudos do comportamento termoquímico dos analitos em LS GFAAS, por meio da construção de curvas de temperatura de pirólise e atomização.

Soluções contendo 10,0 µg L⁻¹ Pb + 10,0 µg L⁻¹ Bi em meio aquoso, cachaça e suco de limão foram preparadas e empregadas para avaliar o comportamento eletrotérmico de Pb e Bi em ETV-ICP-MS.

Solução 1000 mg L⁻¹ Ru (Fluka GmbH, Buchs, Suíça), sem diluições, foi empregada como modificador químico permanente para recobrimento do tubo de grafite utilizado nas análises por LS GFAAS.

Solução 1000 mg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ (Fluka GmbH, Buchs, Suíça) foi empregada como modificador químico convencional e carreador nas medidas por ETV-ICP-MS.

Soluções com pH entre 0 e 10 foram preparadas por diluições apropriadas de HNO₃ 65% (m/m) (Merck, Darmstadt, Alemanha) e NaOH 0,001 mol L⁻¹ devidamente padronizados. A solução estoque de base foi preparada pela dissolução de 0,04 g de NaOH (Spectrum, Gardena, CA, EUA) avolumados para 1000 mL com água desionizada.

Solução estoque 500 g L⁻¹ de sacarose foi preparada pela dissolução de 50 g de sacarose (Merck, Darmstadt, Alemanha) em 100 mL de água desionizada.

Soluções etanol-água com teores entre 0 e 95% (v/v) de etanol foram preparadas pela diluição apropriada de etanol 99,7% (JT Baker, Phillipsburg, NJ, USA).

Para a digestão das amostras empregaram-se os ácidos nítrico 65% (m/m) (Merck, Darmstadt, Alemanha), clorídrico 37% (m/m) (Spectrum, Gardena, CA, EUA) e o peróxido de hidrogênio 30% (m/v) (Merck, Darmstadt, Alemanha) todos com elevado grau de pureza.

Triton X-100 (Malinckrodt, Paris, KY, EUA) foi empregado para a análise da amostra de leite pelas técnicas de absorção atômica.

Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno de alta densidade (Nalgene[®], Rochester, NY, EUA). Os frascos plásticos e as vidrarias foram descontaminados por imersão em banho 10% (v/v) HNO₃ por no mínimo 24 horas e posterior lavagem com água desionizada em abundância.

3.2 Instrumentação

As medidas por espectrometria de absorção atômica em chama com alta resolução e fonte contínua (HR-CS FAAS) foram feitas empregando-se um espectrômetro Analytik Jena ContrAA 300 (Jena, Alemanha) equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio operando no modo “hot-spot” modelo XBO 301 (GLE, Berlin, Alemanha) como fonte de radiação e queimador com caminho óptico de 100 mm. Para atomização de chumbo e bismuto foi empregada chama ar-acetileno. Acetileno com grau de pureza 99,7% (Air Liquid, Sertãozinho, Brasil) foi utilizado como gás combustível. As vazões otimizadas de ar-acetileno foram 434 L h⁻¹ e 70 L h⁻¹, respectivamente. Todas as medidas foram feitas em sete replicatas

com taxa de aspiração fixada em $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ e altura de observação fixada em 7 mm. Para as determinações foram utilizados os comprimentos de onda 283,306 nm para Pb e 223,061 nm para Bi, todos com absorvância integrada no comprimento de onda (WIA) equivalente a 3 *pixels* ($CP \pm 1$).

As medidas em espectrometria de absorção atômica em chama com fonte de linhas (LS FAAS) foram conduzidas num espectrômetro sequencial rápido Varian AA240FS (Varian, Mulgrave, Austrália), equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo. Lâmpadas de catodo oco (HCL) de Pb e Bi foram empregadas como fonte de radiação, operando com correntes de 10 e 7 mA, respectivamente. Bismuto foi monitorado em 223,1 nm e chumbo em 283,3 nm usando tempo de integração de 3 segundos. Chama ar-acetileno foi empregada para atomização dos elementos com a mesma vazão de gases empregado na HR-CS FAAS. Todas as medidas foram feitas em sete replicatas com taxa de aspiração fixa em $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ e altura de observação fixada em 7 mm.

As determinações por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte de linhas (LS GFAAS) foram feitas empregando um espectrômetro de absorção atômica SIMAA-6000 (Perkin Elmer, Shelton, EUA) equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal, atomizador de tubo de grafite aquecido longitudinalmente (THGA) com plataforma integrada e um auto amostrador AS-72. Lâmpadas de descarga sem eletrodo (EDL) foram usadas para Pb (283,3 nm) e Bi (223,1 nm). Argônio de alta pureza 99,999% (Air Liquid, Sertãozinho, Brasil) foi utilizado como gás de purga; ar sintético de alta pureza foi utilizado na etapa de pirólise assistida por ar. Todas as determinações foram feitas em triplicata de acordo com o programa de aquecimento descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Programa de aquecimento utilizado nas medidas de Bi e Pb por GFAAS. Volume injetado: 20 μL .

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Tempo de permanência, s	Vazão de Ar, mL min ⁻¹	Vazão de ar, mL min ⁻¹
1	110	1	30	250	0
2	130	10	30	250	0
3	600	10	40	0	250
4	40	5	35	250	0
5	1200	10	10	250	0
6	1800	0	5	0	0
7	2500	1	5	250	0

Fonte: Autor.

Espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado Varian Vista AX (Mulgrave, Austrália) utilizado com o plasma em visão axial equipado com gerador de radiofrequência de 40 MHz, policromador echelle com janela espectral na faixa de 167 nm a 785 nm e detector de estado sólido CCD simultâneo foi empregado nas medidas de emissão atômica. Uma interface do tipo “*end-on-gas*” foi utilizada para remover a região fria do plasma, reduzindo interferências devido a recombinações e processos de auto absorção. Todas as medidas foram realizadas em triplicata nos comprimentos de onda 223,061 nm (I) e 217,000 nm (I) para Bi e Pb, respectivamente. A taxa de aspiração foi fixada em 1,0 mL min⁻¹, outros parâmetros operacionais são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Bi e Pb por ICP OES.

Parâmetros	ICP OES
Potência de RF (W)	1250
Vazão de Argônio (L min⁻¹)	
Principal	15,0
Auxiliar	1,5
Nebulizador	0,90
Introdução de amostras	
Nebulizador	Concêntrico
Câmara de nebulização	Scott

Fonte: Autor.

Um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado Perkin Elmer NexION 300X (Waltham, EUA) foi empregado nas medidas de ICP-MS. Um micro nebulizador e uma câmara de nebulização ciclônica foram utilizados para introdução das amostras. As medidas ($n = 3$) dos isótopos ^{208}Pb e ^{209}Bi foram feitas utilizando os parâmetros de operação especificados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais utilizados na determinação de Bi e Pb por ICP-MS e ETV-ICP-MS.

Parâmetros	ICP-MS	ETV-ICP-MS
Replicatas	3	3
Dwell time (ms)	25	25
Potência de RF (W)	1600	1100
Vazão de Argônio (L min⁻¹)		
Principal	18,0	15,0
Auxiliar	1,2	1,5
Nebulizador	1,0	1,3
Interno (ETV)	-	0,3
Cones		
Sampler/Skimmer	Pt	Pt
Introdução de amostras		
Nebulizador	Concêntrico	-
Câmara de nebulização	Ciclônica	-

Fonte: Autor.

Espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado Perkin Elmer Elan 6000 (Thornhill, Canadá) acoplado a um vaporizador eletrotérmico HGA 600 MS equipado com um auto amostrador AS-60 foi utilizado nas medidas por ETV-ICP-MS. O vaporizador eletrotérmico foi acoplado ao ICP-MS por meio de um tubo de PTFE com 125 cm de comprimento e 0,5 cm de diâmetro interno. Tubos de grafite com aquecimento longitudinal recobertos com grafite pirolítico foram utilizados no trabalho. Todas as medidas ($n= 3$) dos isótopos ^{208}Pb e ^{209}Bi foram realizadas seguindo o programa de aquecimento descrito na Tabela 5. Outros parâmetros instrumentais estão descritos na Tabela 4.

Tabela 5 – Programa de aquecimento utilizado nas medidas de Bi e Pb por ETV-ICP-MS. Volume injetado: 20 μ L.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Tempo de permanência, s	Vazão de Ar, mL min ⁻¹
1	130	15	30	300
2	500	10	10	300
3	2200	1	9	300
4	2600	1	1	300

Fonte: Autor.

Para digestão das amostras foram empregados os fornos de micro-ondas Anton Paar Multiwave (Graz, Áustria) equipado com rotor de 6 posições e frascos de reação de quartzo resistentes a alta pressão (70 KPa) e temperatura (230°C), e o Anton Paar Multiwave 3000 (Graz, Áustria) equipado com rotor de 48 posições e frascos de reação de PFA.

3.3 Preparo das amostras

As 34 amostras analisadas foram adquiridas no comércio local de Araraquara – SP e são as seguintes: cachaça, etanol de uso doméstico, três amostras de etanol combustível, vodka, cerveja, refrigerante de cola, refrigerante de guaraná diet, bebida de limão, suco de uva, água mineral, bebida de laranja, energético, vinagre, chá, dois multiusos, antisséptico bucal, desinfetante, três açúcares coloridos, três amostras de caramelos, casca de amendoim, garrafa de polietileno tereftalato (PET), plantas medicinais (*Maytenus ilicifolia* e *Peumus boldus*), fertilizante líquido, fertilizante sólido, xampu e leite. Todas as amostras foram preparadas em triplicata ($n= 3$) de acordo com os procedimentos descritos abaixo.

Para as análises por FAAS e GFAAS, o seguinte procedimento de preparo das amostras líquidas foi empregado: diluição 1:1 com água desionizada e acidificadas a 2,0% (v/v) HNO₃, sendo o volume final ajustado de acordo com o consumo de solução de cada técnica. Para a amostra de leite foram adicionados ainda 100 μ L de Triton X-100. Os açúcares coloridos e caramelos foram preparados pela dissolução de 0,25 gramas em 25 mL de solução 2,0% (v/v) HNO₃.

Para as técnicas de ICP as amostras de etanol, cachaça, vodka, cerveja, sucos de fruta, água mineral, vinagre, energético, chá e refrigerantes foram diluídas com água desionizada em diferentes proporções de acordo com a sensibilidade da técnica: 1:1 (ETV-ICP-MS); 1:100 (ICP OES) e 1:200 (ICP-MS) e acidificadas de modo a conter 2,0% (v/v) HNO₃.

Açúcares, caramelos, fertilizante líquido e produtos de limpeza foram digeridos em forno de micro-ondas com frascos de baixa pressão de acordo com o seguinte procedimento: aproximadamente, 0,25 gramas da amostra foram pesados e transferidos para um frasco de digestão do micro-ondas ao qual foram adicionados 3,0 mL de ácido nítrico concentrado, 2,0 mL de água desionizada e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio, os frascos foram fechados e submetidos ao programa de digestão apresentado na Tabela 6. Após a digestão, soluções resultantes foram transferidas para frascos volumétricos de 25 mL e o volume foi completado com água desionizada.

Tabela 6 – Programa otimizado do forno de micro-ondas utilizado para digestão das amostras de açúcares, caramelos, fertilizante líquido e produtos de limpeza.

Etapa	Potência inicial, W	Potência final, W	Tempo de aquecimento, min
1	0	600	15
2	600	1400	15
3	1400	1400	5
4	1400	0	20 (ventilação)

Fonte: Autor.

:

As demais amostras foram preparadas seguindo o mesmo procedimento tanto para as técnicas de FAAS e GFAAS quanto para as que utilizam o ICP. As amostras de plantas medicinais e casca de amendoim foram preparadas por digestão ácida assistida por micro-ondas de acordo com o seguinte procedimento: 0,25 gramas de amostra foram pesados e transferidos para os frascos do micro-ondas, em seguida, foram adicionados 3,0 mL de HNO₃ concentrado, 2,0 mL de H₂O₂ 30% (v/v) e 1,0 mL de água desionizada. Os frascos foram ajustados no interior do forno e submetidos ao programa de aquecimento descrito na Tabela 7. Após o resfriamento, os digeridos resultantes foram transferidos para balões volumétricos e os volumes ajustados para 25 mL com água desionizada.

Tabela 7 – Programa otimizado do forno de micro-ondas para digestão das amostras de plantas medicinais e casca de amendoim.

Etapa	Potência inicial, W	Potência final, W	Tempo de aquecimento, min
1	0	900	15
2	900	900	30
3	900	0	20 (ventilação)

Fonte: Autor.

A amostra de PET foi preparada por meio de digestão ácida assistida por micro-ondas empregando forno de alta temperatura e pressão (Multiwave). Aproximadamente 0,15 gramas de amostra foram pesados e transferidos para um frasco. Alíquotas de 2,0 mL de ácido nítrico concentrado, 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 3,0 mL de água desionizada foram adicionadas e a mistura foi submetida ao programa de digestão apresentado na Tabela 8. Após a digestão e resfriamento as soluções resultantes foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL e avolumadas com água desionizada.

Tabela 8 – Programa otimizado do forno de micro-ondas para digestão da amostra de PET.

Etapa	Potência inicial, W	Potência final, W	Tempo de aquecimento, min
1	0	800	15
2	800	800	40
4	800	0	20 (ventilação)

Fonte: Autor.

O fertilizante sólido foi preparado por extração aquosa: cerca de 1,0 grama de amostra foi pesado e transferido para Erlenmeyer de 250 mL, seguido de 50 mL de água desionizada. A mistura foi agitada por 1 hora à 120°C. O extrato foi filtrado em frascos volumétricos de 100 mL, foram adicionados 2,0 mL de ácido nítrico concentrado e o volume foi ajustado com água desionizada.

Três materiais de referência certificados (3246 Ginkgo Biloba, 2709a San Joaquin Soil e 2976 Mussel Tissue) do National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, EUA) foram analisados para avaliar a exatidão do método. Ginkgo Biloba foi digerido seguindo o mesmo procedimento usado para as plantas medicinais. Os materiais San Joaquin Soil e Mussel Tissue foram preparados por digestão ácida assistida por micro-ondas em forno de alta pressão e

temperatura. Aproximadamente 0,2 gramas do CRM San Joaquin Soil ou 0,3 gramas do CRM Mussel Tissue foram pesados e transferidos para os frascos. Alíquotas de 2,0 mL de ácido nítrico concentrado, 1,0 mL de ácido clorídrico concentrado e 3,0 mL de água desionizada foram adicionados e a mistura foi submetida ao programa de digestão apresentado na Tabela 9. Após a digestão e resfriamento, as soluções foram filtradas e avolumadas para 10 mL (San Joaquin Soil) e 25 mL (Mussel Tissue) com água desionizada.

Tabela 9 – Programa otimizado do forno micro-ondas para digestão dos materiais de referência certificados 2709a San Joaquin Soil e 2976 Mussel Tissue.

Etapa	Potência inicial, W	Potência final, W	Tempo de aquecimento, min
1	0	700	15
2	700	900	10
3	900	900	30
4	900	0	20 (ventilação)

Fonte: Autor.

Todas as amostras e CRM foram preparados em triplicata e a estes foram adicionados 2,0 mg L⁻¹ Bi (HR-CS FAAS); 4,0 mg L⁻¹ Bi (LS FAAS); 100 µg L⁻¹ Bi (LS GFAAS); 200 µg L⁻¹ Bi (ICP OES); 1,0 µg L⁻¹ Bi (ICP-MS) e 10 µg L⁻¹ Bi (ETV-ICP-MS).

A exatidão do método foi avaliada, também, por meio de testes de adição e recuperação. As amostras foram fortificadas com 0,5 mg L⁻¹ Pb + 2,0 mg L⁻¹ Bi (HR-CS FAAS); 5,0 mg L⁻¹ Pb + 4,0 mg L⁻¹ Bi (LS FAAS) e 15 µg L⁻¹ Pb + 100 µg L⁻¹ Bi (LS GFAAS); 100 µg L⁻¹ Pb + 200 µg L⁻¹ Bi (ICP OES); 1,0 µg L⁻¹ Pb + 1,0 µg L⁻¹ Bi (ICP-MS) e 10 µg L⁻¹ Pb + 10 µg L⁻¹ Bi (ETV-ICP-MS). Os sinais obtidos neste estudo foram utilizados para a construção de gráficos de correlação entre Bi e Pb e para avaliar os efeitos dos diferentes tipos de matriz sobre o analito e o padrão interno.

3.4 Procedimento analítico

Os primeiros experimentos foram feitos empregando HR-CS FAAS. Inicialmente buscou-se maximizar a sensibilidade para a determinação de Pb. Assim, construiu-se uma curva de calibração no intervalo de 0,1 - 2,0 mg L⁻¹ Pb e avaliou-se a influência da absorvância integrada no comprimento de onda (WIA) equivalente a 1 *pixel* (central pixel, CP); 3 *pixels* (CP±1); 5 *pixels* (CP±2); 7 *pixels* (CP±3) e 9 *pixels* (CP±4) nos parâmetros de desempenho analítico. Em seguida, o efeito do pH na estabilidade de soluções de Pb²⁺ e Bi³⁺ foi avaliado por meio da medida da absorvância de soluções contendo 0,5 mg L⁻¹ Pb + 2,0 mg L⁻¹ Bi preparadas em pH entre 0 e 10, sendo esta faixa estabelecida de acordo com o pH das amostras, os quais foram previamente determinados. Para realização das medidas os parâmetros de operação instrumentais foram então fixados de forma a fornecer a máxima sensibilidade. As condições de análise empregadas foram: taxa de aspiração de 5,0 mL min⁻¹; vazões de ar-acetileno de 434 L h⁻¹ e 70 L h⁻¹, respectivamente; altura de observação de 7 mm e WIA de 3 *pixels*. A eficiência do Bi na correção de flutuações nos parâmetros operacionais do instrumento em espectrometria de absorção atômica em chama foi estudada por HR-CS FAAS medindo-se a absorvância de uma solução contendo 0,5 mg L⁻¹ Pb + 2,0 mg L⁻¹ Bi e variando-se a taxa de aspiração (1,0 – 6,0 mL min⁻¹); a altura de observação (4 – 12 mm) e a vazão de acetileno (40 – 120 L h⁻¹). A influência dos teores de açúcares e etanol nas absorvâncias de Pb e Bi foram avaliados por HR-CS FAAS e por LS FAAS. As absorvâncias de soluções contendo 0,5 mg L⁻¹ Pb + 2,0 mg L⁻¹ Bi (HR-CS FAAS) e 5,0 mg L⁻¹ Pb + 4,0 mg L⁻¹ Bi (LS FAAS) com teores de sacarose no intervalo entre 0 – 200 g L⁻¹ e teores de etanol entre 0 – 95% (v/v) foram medidas para observar os efeitos de matriz sobre o sinal dos analitos. A correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC, do inglês *Least Square Background Correction*) foi aplicado na técnica de HR-CS FAAS para corrigir interferências causadas pela banda molecular de NO na linha atômica do Bi. O espectro de referência foi gerado utilizando uma solução de HNO₃ 2,0% (v/v). Usando as condições otimizadas previamente estabelecidas foram construídas curvas analíticas nos intervalos de concentração de 0,1 – 2,0 mg L⁻¹ Pb + 2,0 mg L⁻¹ Bi (HR-CS FAAS) e 1,0 – 10 mg L⁻¹ Pb + 4,0 mg L⁻¹ Bi (LS FAAS). As amostras e materiais de referência certificados foram então analisados empregando a calibração com e sem uso da padronização

interna. A exatidão do método foi avaliada, também, por meio de testes de adição e recuperação. As amostras foram fortificadas com $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb} + 2,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Bi}$ (HR-CS FAAS) e $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb} + 4,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Bi}$ (LS FAAS). A influência da matriz nas absorvâncias do analito e do padrão interno foi avaliada por meio da construção de gráficos de correlação utilizando os sinais líquidos relativos aos teores adicionados às amostras, ou seja, o sinal obtido na amostra sem fortificação foi subtraído do sinal obtido na amostra fortificada.

Nos estudos empregando a LS GFAAS, todas as medidas foram realizadas pela injeção sequencial de $20 \text{ }\mu\text{L}$ de brancos, padrões ou amostras sobre a plataforma de grafite recoberta com Ru como modificador permanente, o qual foi depositado sobre a plataforma empregando a metodologia proposta por Silva e colaboradores (SILVA et al., 1999), sendo o tubo recoberto novamente a cada 200 queimas. O primeiro estudo visou a avaliação da necessidade de uma etapa adicional de pirólise assistida por ar para auxiliar na eliminação da matriz evitando efeitos de memória. Para tal foram empregadas soluções contendo $50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$ preparadas em meio de ácido nítrico diluído 2,0% (v/v), produto de limpeza multiuso, suco de limão e açúcar colorido. Em seguida, o comportamento termoquímico de Pb e Bi foi avaliado por meio de curvas de pirólise e atomização construídas em seis diferentes matrizes (ácido nítrico diluído 2,0% (v/v); produto de limpeza multiuso; suco de limão; açúcar colorido; cachaça e refrigerante de cola). Para realização desses estudos foram utilizadas soluções fortificadas de modo a conter $50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$. Após a otimização do programa de aquecimento foram construídas curvas analíticas no intervalo de concentração de $5,0 - 50 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$. As amostras e materiais de referência certificados foram então analisados empregando a calibração com e sem uso da padronização interna. A exatidão do método foi avaliada, também, por meio de testes de adição e recuperação. As amostras foram fortificadas com $15 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$, sendo a influência da matriz nas absorvâncias do analito e do padrão interno avaliada por meio da construção de gráficos de correlação como descrito anteriormente.

Em espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado foi avaliada a influência dos parâmetros de operação do plasma, vazão do gás nebulizador e potência de rádio frequência entre $0,7 - 1,1 \text{ L min}^{-1}$ e $0,9 - 1,25 \text{ kW}$, respectivamente, nos sinais analíticos de Pb e Bi. Para tal empregou-se solução aquosa contendo $100 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 200 \text{ }\mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$. Após a avaliação os parâmetros de

operação do plasma foram fixados em: vazão do gás nebulizador igual a $0,9 \text{ L min}^{-1}$ e potência de rádio frequência em $1,25 \text{ kW}$. Nessas condições foram construídas curvas analíticas no intervalo de concentração de $5,0 - 500 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 200 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$. As amostras e materiais de referência certificados foram então analisados empregando a calibração com e sem uso da padronização interna. A exatidão do método foi avaliada, também, por meio de testes de adição e recuperação. As amostras foram fortificadas com $100 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 200 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$, sendo a influência da matriz nas intensidades de emissão do analito e do padrão interno avaliada por meio da construção de gráficos de correlação como descrito anteriormente.

Em espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado foram empregadas condições de operação do plasma e do espectrômetro fornecidas pelo fabricante. Nessas condições foram construídas curvas analíticas no intervalo de concentração de $0,05 - 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 1,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$. As amostras e materiais de referência certificados foram então analisados empregando a calibração com e sem uso da padronização interna. A exatidão do método foi avaliada, também, por meio de testes de adição e recuperação. As amostras foram fortificadas com $1,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 1,0 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$, sendo a influência da matriz nos sinais analíticos avaliada por meio da construção de gráficos de correlação como descrito anteriormente.

Em ETV-ICP-MS, avaliou-se a influência de variações nas vazões do gás nebulizador e do gás carreador nos intervalos entre $0,6 - 1,3 \text{ L min}^{-1}$ e $0 - 300 \text{ mL min}^{-1}$, respectivamente, empregando solução aquosa contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ambos os elementos. O comportamento termoquímico de Pb e Bi foi avaliado por meio da construção de temperatura de curvas de pirólise ($300^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$) e vaporização ($1500^\circ\text{C} - 2400^\circ\text{C}$) na presença e ausência de modificador/carreador nos seguintes meios: aquoso, cachaça e suco de limão, com soluções contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de ambos os elementos. Após a avaliação os parâmetros de operação do plasma e otimização do programa de aquecimento construíram-se curvas analíticas no intervalo de concentração de $0,5 - 50 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$. As amostras e materiais de referência certificados foram então analisados empregando a calibração com e sem uso da padronização interna.

A exatidão do método foi avaliada, também, por meio de testes de adição e recuperação. As amostras foram fortificadas com $10 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Pb} + 10 \mu\text{g L}^{-1} \text{ Bi}$, sendo a influência da matriz nos sinais do analito e do padrão interno avaliada por meio da construção de gráficos de correlação como descrito anteriormente.

Os parâmetros de desempenho analítico: coeficiente de correlação linear (r); concentração característica (C_0); limite de detecção (LD); limite de quantificação (LQ) e precisão (RSD) para todos os métodos desenvolvidos foram calculados de acordo com as recomendações da IUPAC (CURRIE, 1999).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em FAAS

O primeiro estudo realizado empregou a HR-CS FAAS e visou a otimização da área empregada para integração da absorbância no comprimento de onda (WIA) de modo a maximizar a sensibilidade do método. Para tal foram construídas curvas analíticas no intervalo de concentrações de 0,1 – 2,0 mg L⁻¹ Pb variando-se o número de *pixels* de 1 (CP, pixel central) à 9 (CP±4). Os parâmetros de desempenho analítico (sensibilidade, coeficiente de correlação linear, concentração característica, limite de detecção e quantificação e desvio padrão relativo) obtidos para as curvas estão dispostos na Tabela 10.

Tabela 10 – Parâmetros de desempenho analítico para Pb em 283,306 nm obtidos por HR-CS FAAS. Sensibilidade (b), coeficiente de correlação linear (r), concentração característica (C₀, mg L⁻¹), limite de detecção (LD, mg L⁻¹), limite de quantificação (LQ, mg L⁻¹) e desvio padrão relativo (RSD, %).

1 pixel (CP)				
b / r	C ₀	LD	LQ	RSD
0,027 / 0,9959	1,6	0,05	0,15	3,0
3 pixels (CP±1)				
b / r	C ₀	LD	LQ	RSD
0,072 / 0,9980	0,6	0,03	0,10	2,8
5 pixels (CP±2)				
b / r	C ₀	LD	LQ	RSD
0,0102 / 0,9971	0,4	0,04	0,14	2,8
7 pixels (CP±3)				
b / r	C ₀	LD	LQ	RSD
0,0116 / 0,9959	0,4	0,06	0,17	3,1
9 pixels (CP±4)				
b / r	C ₀	LD	LQ	RSD
0,0120 / 0,9957	0,4	0,08	0,23	3,8

Fonte: Autor

Com base nos dados da Tabela 10 observa-se que o coeficiente angular das curvas de calibração, que indica a sensibilidade, variou de 0,0027 a 0,0120 e a concentração característica foi reduzida de 1,6 para 0,4 mg L⁻¹ quando se variou a área de integração de 1 a 9 *pixels*, sendo o coeficiente de correlação linear superior a 0,995 em todos os casos. A análise da tabela revela que aumentando a WIA de CP para CP±1 há um ganho na sensibilidade de aproximadamente 2,5 vezes, enquanto que o aumento da área integrada de CP±1 para CP±2 resulta num ganho de apenas 1,4 vezes. Assim, observa-se que áreas de integração superiores a 3 *pixels* contribuem muito pouco para o ganho em sensibilidade (Figura 2). Pois, quando maiores áreas são utilizadas ocorre um aumento da absorbância integrada inferior ao incremento do erro, devido à redução da relação sinal/ruído nos *pixels* mais distantes do centro do pico, uma vez que o pequeno sinal observado está próximo ao ruído instrumental.

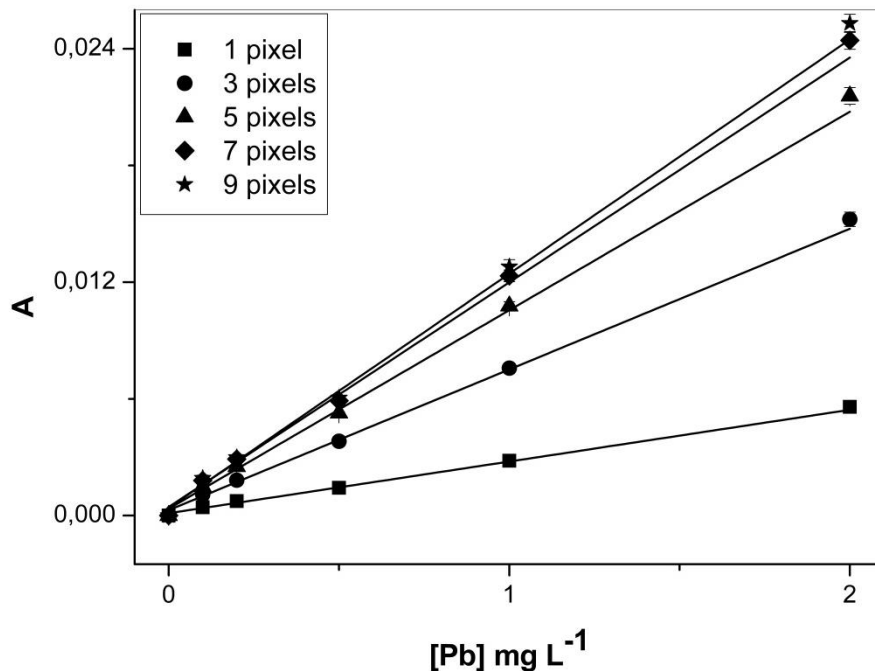


Figura 2 – Curvas analíticas para a linha secundária do Pb ($\lambda = 283,306$ nm) obtidas pela variação da área de integração entre 1 e 9 *pixels*.

Fonte: Autor.

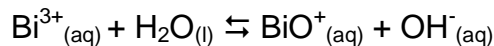
Variando a área de integração, tem-se que para WIA igual a 3 *pixels* apresentou o menor limite de detecção e quantificação dentre todas as situações

avaliadas. Já a concentração característica (C_0) tem seu menor valor para a área de integração de 5, 7 e 9 *pixels*, no entanto, o limite de detecção não apresenta o mesmo comportamento: decresce até certo incremento da área de integração e, em seguida, passa a crescer. Essa diferença de comportamento entre C_0 e LD deve-se a dependência da concentração característica com o coeficiente angular ($C_0 = \frac{0,0044}{b}$), o qual cresce com o aumento da área de integração. Como o LD é dependente da sensibilidade e do desvio padrão (SD) de 12 medidas do branco, para que se obtenham melhores LD é preciso que o aumento do coeficiente angular para maiores áreas de integração seja superior ao aumento do desvio padrão. Como observado para WIA superior a 3 *pixels*, há uma maior flutuação do sinal próximo ao zero nas medidas do branco devido à maior área englobada na integração e o aumento do desvio padrão é maior que o incremento do coeficiente angular obtendo-se maiores valores de LD apesar da melhoria da sensibilidade e da C_0 .

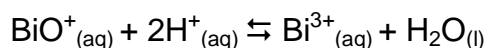
Com base nos resultados obtidos observa-se que os melhores parâmetros de desempenho analítico foram obtidos empregando a absorvância integrada no comprimento de onda de 3 *pixels*, sendo esta utilizada nos experimentos posteriores.

Após a otimização da área de integração para determinação de Pb realizaram-se os estudos para avaliação da eficiência do Bi como padrão interno por meio da variação dos parâmetros instrumentais na absorvância do Pb (A^{Pb}) e do Bi (A^{Bi}), e na razão A^{Pb}/A^{Bi} . No entanto, observou-se uma redução drástica no sinal obtido para o padrão interno mesmo em solução aquosa, sendo o mesmo comportamento não observado para o Pb.

De acordo com a literatura em meio aquoso o íon Bi^{3+} sofre hidrólise produzindo o íon bismutila (BiO^+) como exposto na reação abaixo (VOGEL, 1981).



Este íon forma sais insolúveis como o cloreto de bismutila ($BiOCl$) e o nitrato de bismutila ($BiONO_3$). A formação dessas espécies dificulta a atomização do Bi resultando em uma redução do sinal. No entanto, a reação de formação do íon bismutila é reversível por meio da adição de um ácido, de acordo com a reação abaixo (ALEXEYEV, 1967).



Assim, realizou-se experimento para avaliar a influência do pH nos sinais de Pb e Bi e qual a condição de trabalho ótima para garantir que a maior parte do Bi esteja presente em solução na forma de Bi^{3+} , levando em consideração a faixa de pH das amostras analisadas que variou entre 2,5 (vinagre) e 11,2 (produto de limpeza multiuso). Para tal mediu-se a absorvância de soluções contendo $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Pb + $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ Bi com o pH variando entre 0 e 10. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 3.

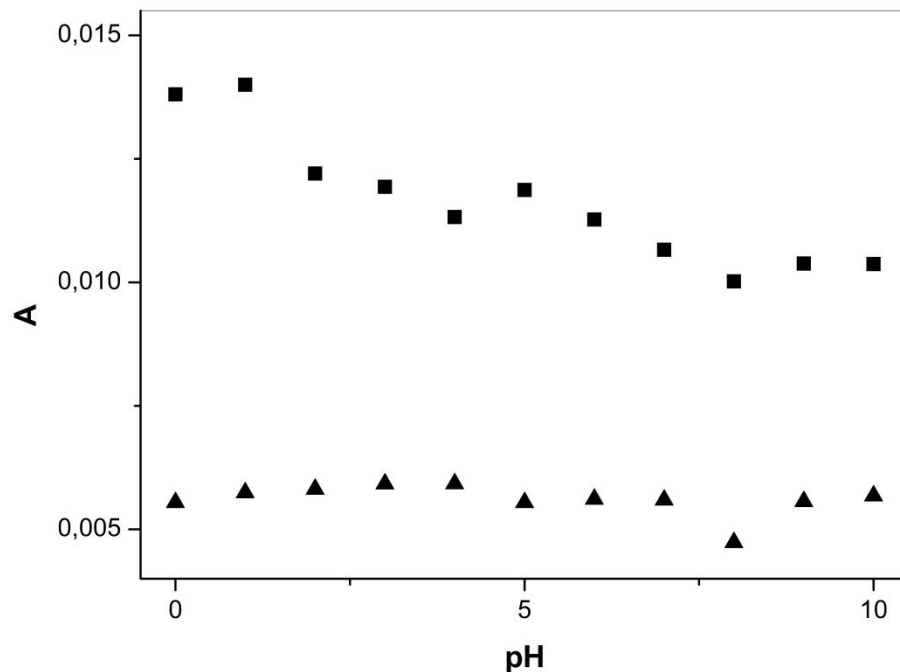


Figura 3 – Influência do pH na absorvância de $2,0 \text{ mg L}^{-1}$ Bi (■) e de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ Pb (▲).

Fonte: Autor.

Na Figura 3 é possível observar que para o Pb a variação do pH não afetou significativamente a absorvância. No entanto, para o Bi houve uma redução significativa do sinal para pH maiores que 1, sendo que em pH 10 houve uma diminuição de aproximadamente 35%. Com base nesses resultados, todos os experimentos posteriores foram realizados empregando soluções acidificadas a 2,0% (v/v) com HNO_3 concentrado, ou seja, em um pH de aproximadamente 0,5 evitando a hidrólise do bismuto.

Após a otimização do pH, avaliou-se a eficiência do bismuto como padrão interno na correção dos efeitos causados por variações instrumentais. O comportamento de Bi e Pb foi avaliado por HR-CS FAAS em diferentes condições de

atomização. Para tal, foram variadas a taxa de aspiração (1,0 a 6,0 mL min⁻¹), a altura de observação (4 a 12 mm) e a vazão de acetileno (40 a 120 L h⁻¹).

Na Figura 4 são apresentados os resultados obtidos para a variação da taxa de aspiração. O aumento da taxa de aspiração de 1,0 até 5,0 mL min⁻¹ causa um aumento no sinal de, aproximadamente, 324% para o Pb, e 310% para o Bi, devido ao incremento na quantidade de matéria inserida na chama. Para maiores taxas de aspiração observa-se uma estabilização no sinal para ambos os elementos devido a uma redução na eficiência de nebulização, pois ocorre a formação de um maior número de gotas grandes que são removidas da névoa que atinge o atomizador de modo que a mesma quantidade de matéria é inserida na chama (SZIVÓS; PÓLOS; PUNOOR, 1976). Observa-se que ambos analito e padrão interno se comportam de maneira similar frente as variações no sinal causadas pelo aumento da taxa de aspiração sendo a razão A^{Pb}/A^{Bi} constante ao longo de todo o intervalo avaliado.

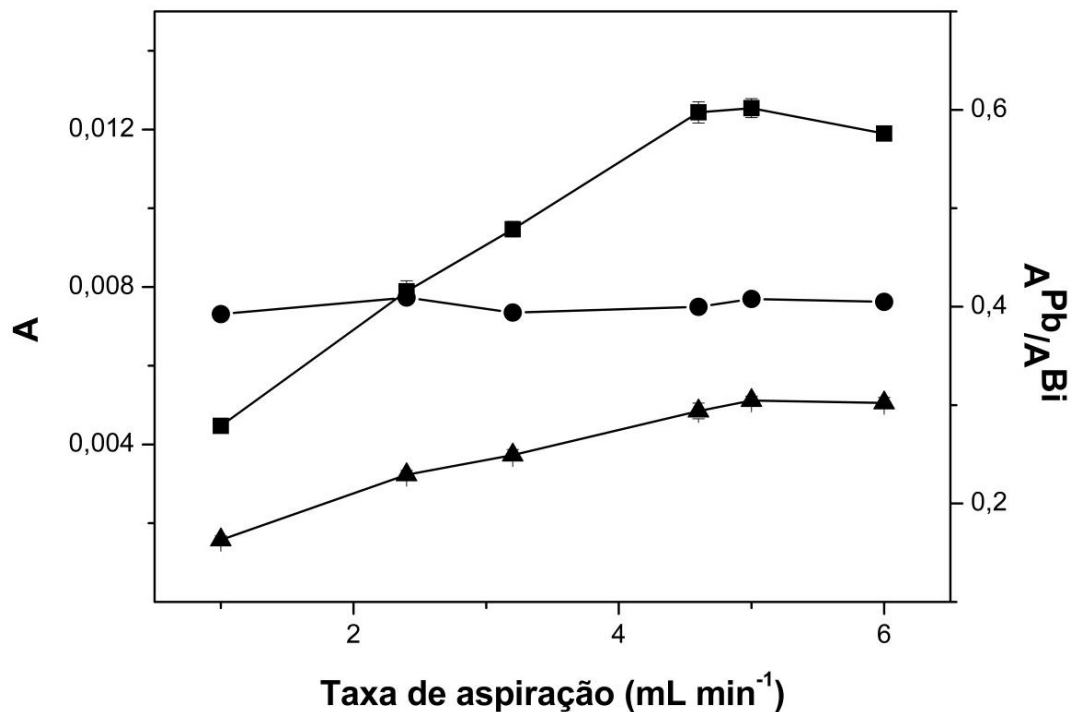


Figura 4 – Influência da taxa de aspiração nos sinais de Bi (■) e Pb (▲) e na razão Pb/Bi (●) obtidos por HR-CS FAAS.

Fonte. Autor.

A altura de observação causou apenas pequenas flutuações no sinal variando 8% para o Pb e 9% para o Bi quando a altura foi variada de 4 para 12 mm

(Figura 5). A razão dos sinais de Pb e Bi permaneceu ao redor de um valor médio no intervalo estudado, demonstrando que ambos os elementos não são afetados pelos diferentes ambientes químicos observados para diferentes alturas da chama.

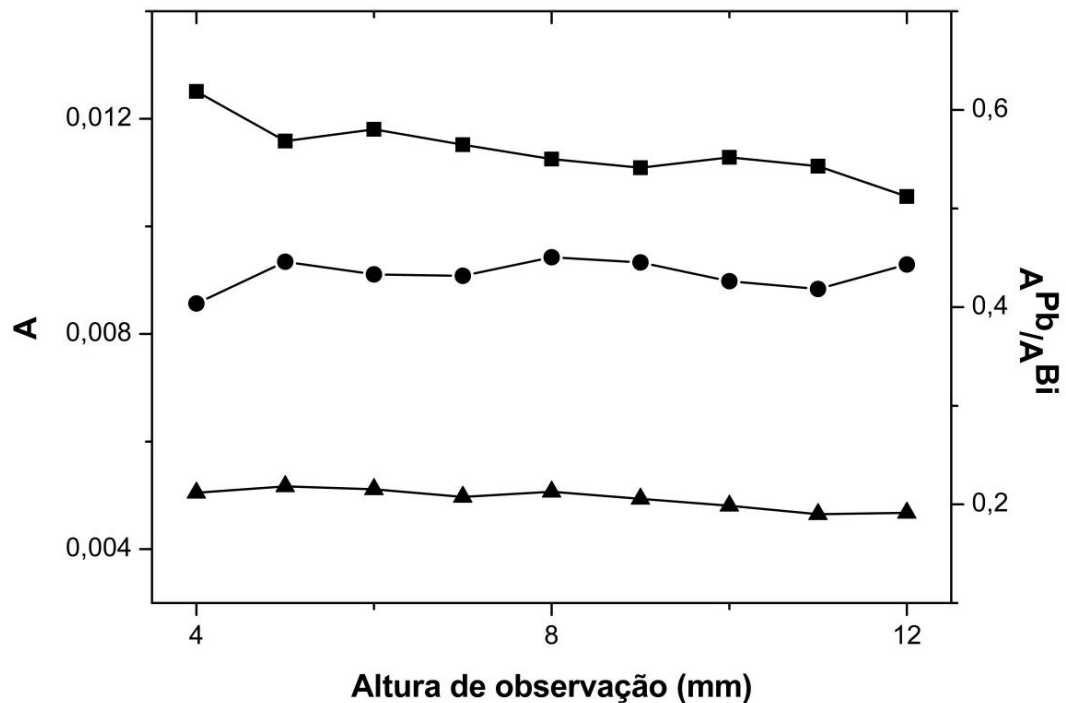


Figura 5 – Influência da altura de observação nos sinais analíticos de Bi (■) e Pb (▲) e na razão Pb/Bi (●) obtidos por HR-CS FAAS.

Fonte. Autor.

Variações na vazão de acetileno podem causar oscilações na temperatura e ambiente químico da chama (FELDMAN, 1970). Além disso, podem alterar o principal mecanismo de atomização de um elemento pelo aumento ou redução das concentrações de carbono e oxigênio presentes na chama, por exemplo. Assim, avaliou-se a influência da variação da vazão de acetileno no intervalo de 40 a 120 L h⁻¹, mantendo-se a vazão de oxidante constante.

Observa-se na Figura 6 que a absorvância do Bi permaneceu constante ao longo do intervalo, já para o Pb houve um aumento de aproximadamente 50%, sendo o mesmo comportamento relatado na literatura (SAKAI et al., 1984; TSUJINO et al., 1980). Assim, o uso da padronização interna foi mais efetivo na faixa entre 70 e 120 L h⁻¹, sendo a vazão de acetileno fixa em 70 L h⁻¹ para as medidas seguintes.

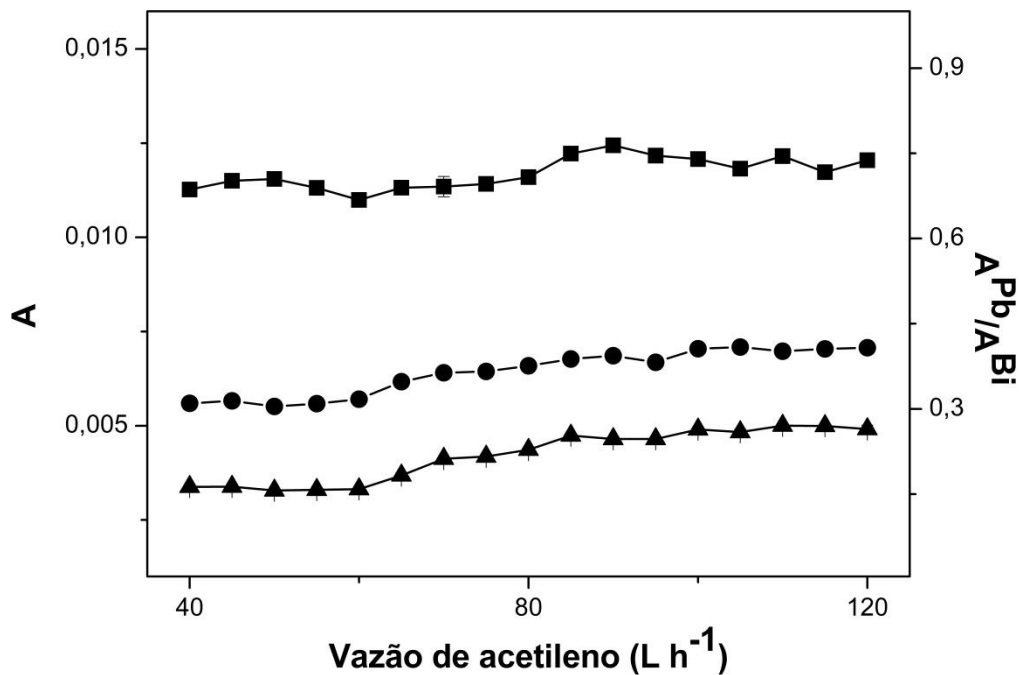


Figura 6 – Influência da vazão de acetileno nas absorvâncias de Bi (■) e Pb (▲) e na razão Pb/Bi (●) obtidos por HR-CS FAAS.

Fonte. Autor.

Após a avaliação da influência das condições de operação instrumentais nos sinais de Pb e Bi e da eficiência do uso da padronização interna na correção desses efeitos, estudos foram realizados para avaliar a correção de interferências de matriz pelo emprego do padrão interno.

Primeiramente, estudou-se o efeito da concentração de sacarose (0 – 200 g L⁻¹) sobre o sinal pelas técnicas de HR-CS FAAS e LS FAAS. O aumento da concentração de sacarose causou uma redução de 17 e 15% (HR-CS FAAS) e 54 e 50% (LS FAAS) nas absorvâncias de Pb e Bi, respectivamente, como apresentado na Figura 7.

A introdução direta dessas soluções nos espectrômetros aumenta o teor de carbono presente na chama, favorecendo o processo de atomização dos analitos por meio do mecanismo de redução de óxidos com carbono (FUJIWARA; HARAGUCHI; FUWA, 1975). Este efeito é responsável pelo pequeno aumento observado nas absorvâncias de Bi e Pb quando soluções contendo 25 g L⁻¹ de sacarose foram aspiradas, uma vez que nessas condições a redução na taxa de aspiração não é significativa.

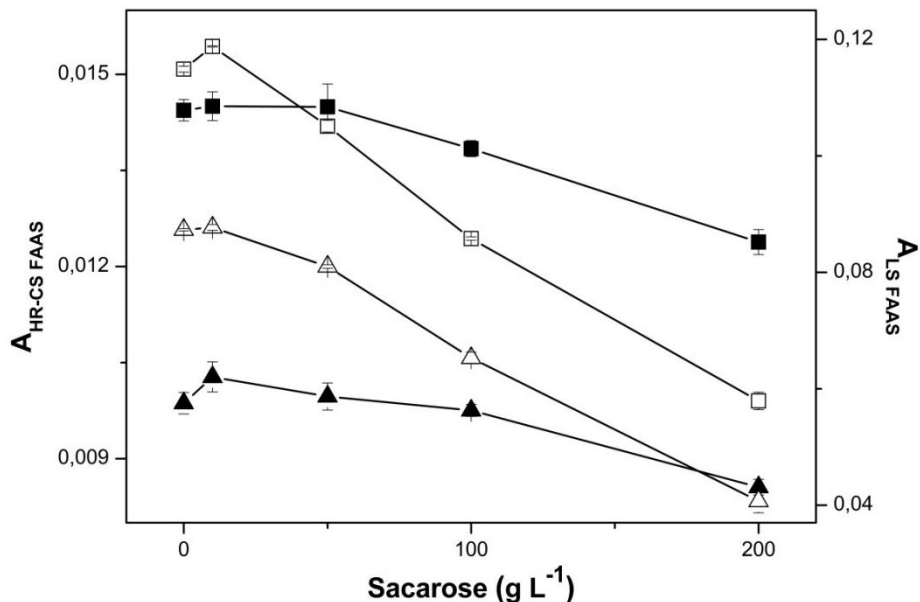


Figura 7 – Efeito do teor de sacarose nas absorvâncias de Bi (■: HR-CS FAAS; □: LS FAAS) e Pb (▲: HR-CS FAAS; △: LS FAAS).

Fonte: Autor.

Contudo, para maiores concentrações de sacarose há uma redução significativa na taxa de aspiração das soluções devido ao aumento da viscosidade (TSUJINO et al., 1980), de modo que este efeito se sobressai ao incremento de sinal causado pelo favorecimento da atomização.

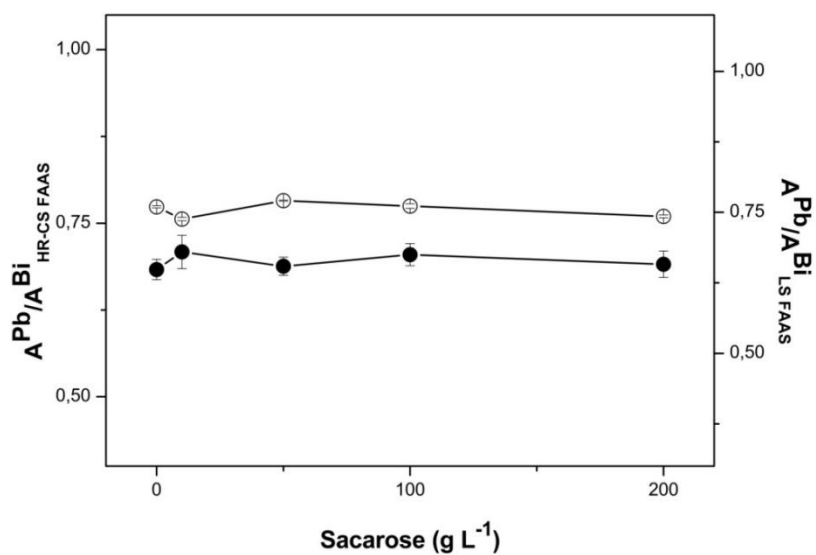


Figura 8 – Efeitos do teor de sacarose na razão A^{Pb}/A^{Bi} (●: HR-CS FAAS; ○: LS FAAS).

Fonte: Autor.

Ambos os elementos apresentam um comportamento semelhante frente às variações na taxa de aspiração, sendo a padronização interna eficiente na correção deste efeito de matriz (Figura 8).

Em seguida, foram avaliados os efeitos causados nos sinais de Bi e Pb pela aspiração de soluções contendo diferentes teores de etanol (Figura 9), uma vez que várias amostras analisadas apresentam este composto em sua constituição e, em diferentes concentrações. O teor etanólico das soluções pode afetar a taxa de aspiração da amostra e as condições de atomização dos analitos. Quando a concentração de etanol foi variada de 0 a 95% (v/v) observou-se uma redução na taxa de aspiração de $5,0 \text{ mL min}^{-1}$ para $1,8 \text{ mL min}^{-1}$ para teores próximos a 50% e, para maiores teores houve um novo aumento atingindo $3,8 \text{ mL min}^{-1}$ em 95% (v/v) de etanol. Esta oscilação se deve a mudanças na viscosidade e tensão superficial das diferentes misturas etanólicas (ROCHA; NÓBREGA, 1996).

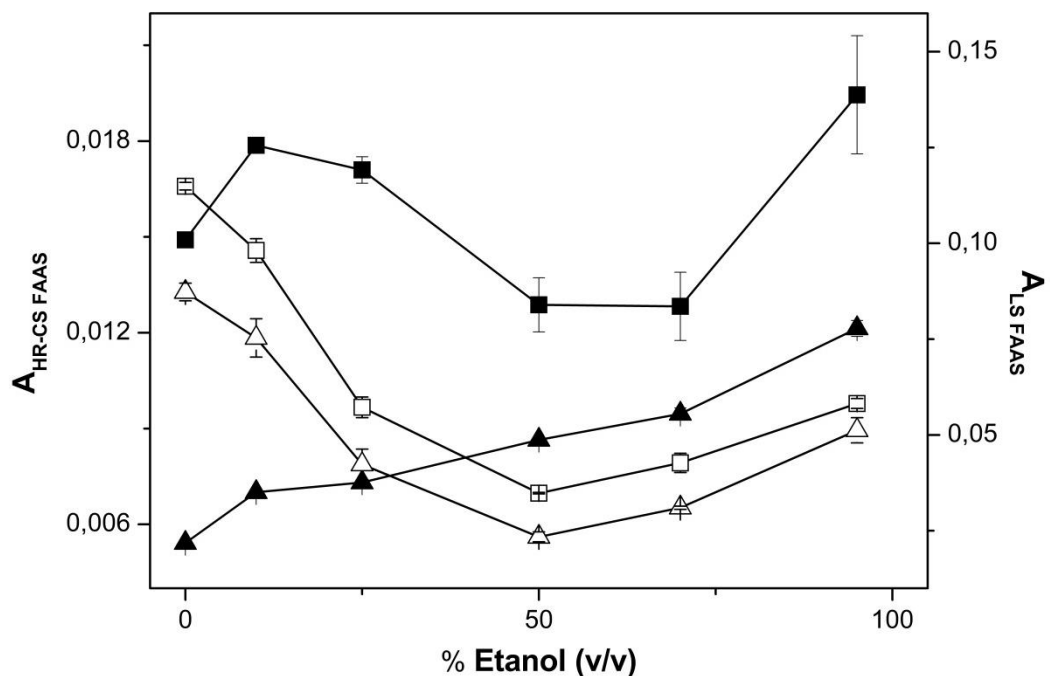


Figura 9 – Efeito do teor de etanol nas absorvâncias de Bi (■: HR-CS FAAS; □: LS FAAS) e Pb (▲: HR-CS FAAS; △: LS FAAS).

Fonte: Autor.

O etanol possui maior viscosidade ($0,0120 \text{ dina cm}^{-2}$) que a água ($0,0100 \text{ dina cm}^{-2}$), porém, menores tensão superficial e densidade: $22,75 \text{ dina cm}^{-1}$ e $0,790 \text{ g}$

cm^{-3} (etanol) e $73,05 \text{ dina cm}^{-1}$ e $1,000 \text{ g cm}^{-3}$ (água) (SZIVÓS, 1981). Assim, ao serem aspiradas as soluções contendo etanol tendem a formar gotas menores aumentando a eficiência de nebulização da solução em aproximadamente cinco vezes (SZIVÓS; PÓLOS; PUNOOR, 1976; TSUJINO et al., 1980). No entanto, a redução da taxa de aspiração devido à maior viscosidade causa uma diminuição da quantidade de matéria inserida na chama, sendo este último efeito mais pronunciado.

Além dos efeitos já citados a queima do etanol inserido na chama aumenta a temperatura da mesma em cerca de 300°C e, conseqüentemente, altera a taxa de atomização dos analitos (SZIVÓS, 1981). Outro ponto que deve ser considerado é a alteração nas condições de atomização dos elementos, uma vez que maiores concentrações de carbono estão presentes na chama.

A Figura 9 ilustra um comportamento completamente diferente para os sinais de Bi e Pb obtidos por LS FAAS e HR-CS FAAS, sendo o uso da padronização interna pouco eficiente na correção das variações causadas pelos diferentes teores de etanol das soluções (Figura 10).

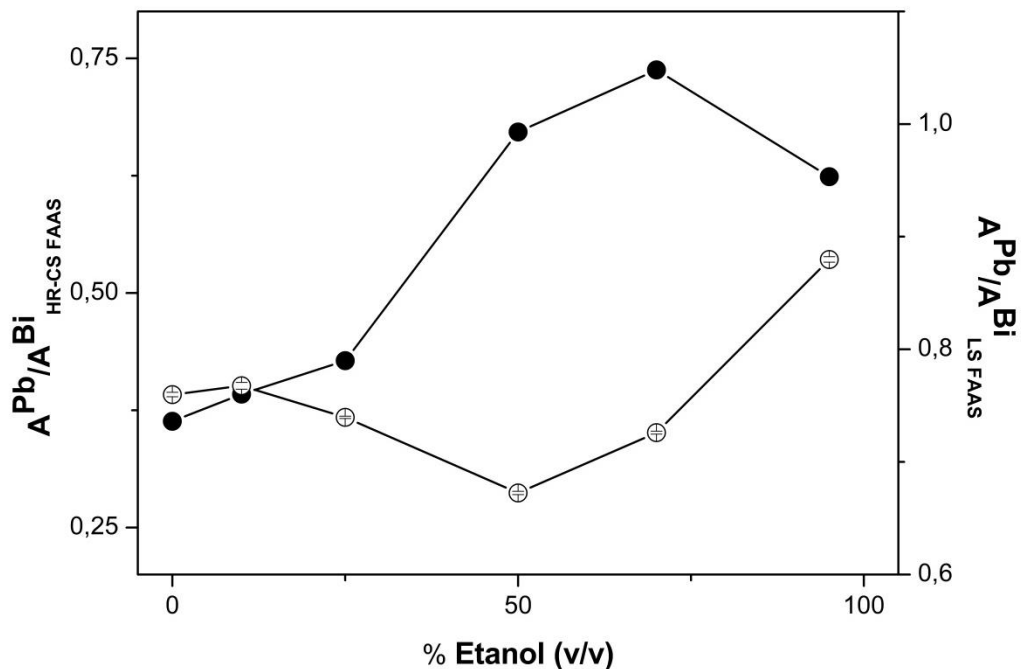


Figura 10 – Efeitos do teor de etanol na razão $A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$ (●: HR-CS FAAS; ○: LS FAAS).

Fonte: Autor.

Esses diferentes comportamentos se devem a interferência causada pela molécula diatômica de monóxido de nitrogênio (NO) no sinal do Bi em 223,1 nm. Em soluções contendo maiores teores de etanol há um aumento da temperatura da chama, que favorece a formação da molécula de NO e, o sinal da banda molecular aumenta em uma proporção maior em relação ao Bi, gerando uma supressão do sinal do elemento.

O espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte de linhas possui uma baixa resolução espectral, da ordem de 0,2 nm e, um sistema de correção de fundo (BG) com lâmpada de deutério, sendo este eficiente na correção de fundo para teores de etanol de até 25%, como pode ser observado na Figura 10. Para maiores concentrações de etanol há uma sobre correção do sinal do Bi. Isso se deve ao modo de funcionamento do corretor de fundo, este tipo de corretor calcula a média do BG no intervalo de comprimentos de onda da fenda, não sendo capaz de corrigir fundos estruturados (WELZ; SPERLING, 1999), uma vez que o fundo na região da linha analítica pode ser maior ou menor que a média obtida para o intervalo de comprimentos de onda medidos causando sub ou sobre correções do sinal (WELZ; SPERLING, 1999).

No caso da HR-CS FAAS, o Pb apresentou sinais crescentes em todo o intervalo avaliado (Fig. 9). Porém, para o Bi foram observadas três regiões distintas: inicialmente houve um aumento do sinal até 10% (v/v) de etanol, em seguida houve uma redução do sinal até 50% (v/v) e por fim houve um grande aumento do sinal para teores de etanol maiores que 75% (v/v). Sendo assim, o uso da padronização interna não foi efetivo. Em HR-CS FAAS é possível realizar a correção de fundo empregando um algoritmo matemático baseado em um espectro de referência da molécula, este é denominado correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC). Assim, empregou-se uma solução 2,0% (v/v) de HNO₃ como espectro de referência para eliminar o fundo estruturado causado pela molécula de NO. Na Figura 11 são apresentados os espectros obtidos para a amostra de etanol fortificada com 2,0 mg L⁻¹ Bi, ou seja, o sinal atômico do Bi mais o espectro da molécula de NO (a), somente o espectro gerado pela molécula de NO (b) e o espectro obtido pela subtração do fundo empregando o LSBC (c).

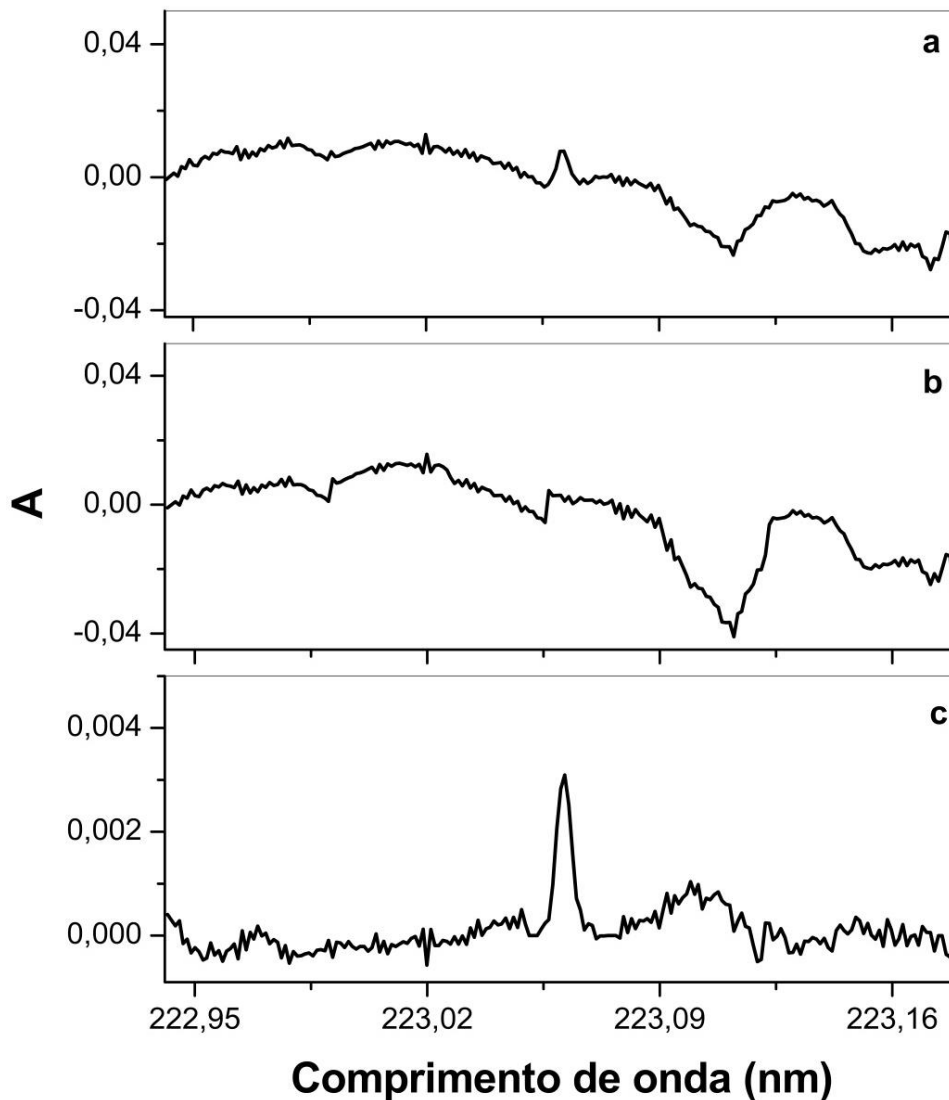


Figura 11 – Correção de fundo por mínimos quadrados para Bi em 223,061 nm: (a) espectro de amostra de etanol fortificada com 2,0 mg L⁻¹ Bi; (b) espectro de referência obtido para uma solução 2,0% (v/v) HNO₃; (c) espectro líquido obtido para 2,0 mg L⁻¹ Bi empregando o LSBC.

Fonte: Autor.

Assim, empregou-se o LSBC para correção da interferência espectral causada pela molécula de NO no sinal do Bi. Utilizando esta estratégia aliada a padronização interna observa-se uma correção eficiente para os efeitos de matriz causados pelo etanol em todo o intervalo avaliado como pode ser observado na Figura 12.

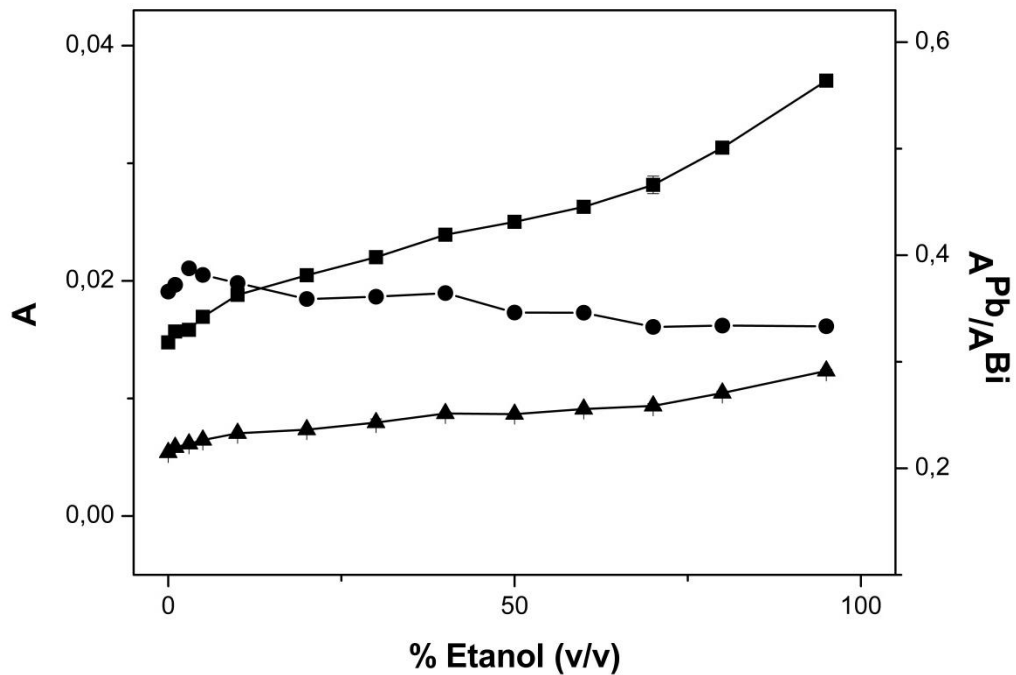


Figura 12 – Efeitos do teor de etanol nas absorvâncias de Bi (■), Pb (▲) e na razão A^{Pb}/A^{Bi} (●) empregando o LSBC para correção de fundo.

Fonte: Autor.

Após a avaliação da eficiência do Bi como padrão interno na correção de flutuações no sinal de Pb causadas por flutuações instrumentais e interferências matriciais foram construídas curvas analíticas utilizando as condições de operação otimizadas com e sem o uso da padronização interna nas seguintes faixas de trabalho: 0,1 – 2,0 mg L⁻¹ Pb + 2,0 mg L⁻¹ Bi (HR-CS FAAS) e 1,0 – 10 mg L⁻¹ Pb + 4,0 mg L⁻¹ Bi (LS FAAS). Foram obtidos coeficientes de correlação superiores à 0,9953 em todos os casos e os limites de quantificação obtidos foram de 0,07 mg L⁻¹ e 0,25 mg L⁻¹ para HR-CS FAAS e LS FAAS, respectivamente.

Em seguida, foram analisadas 34 amostras, sendo que a concentração de Pb encontrada nas amostras estava abaixo do limite de quantificação das técnicas. Para avaliar a exatidão do método e os efeitos causados pelas diferentes matrizes estudadas, as amostras foram fortificadas com 0,5 mg L⁻¹ Pb + 2,0 mg L⁻¹ Bi e 5,0 mg L⁻¹ Pb + 4,0 mg L⁻¹ Bi, para HR-CS FAAS e LS FAAS, respectivamente. A precisão e exatidão do método foram também avaliadas por meio da análise de um material certificado de referência de solo. Na Figura 13 são apresentados espectros

característicos obtidos para Bi e Pb por HR-CS FAAS em meio aquoso, CRM de solo e amostra de enxaguante bucal fortificada com Pb e Bi.

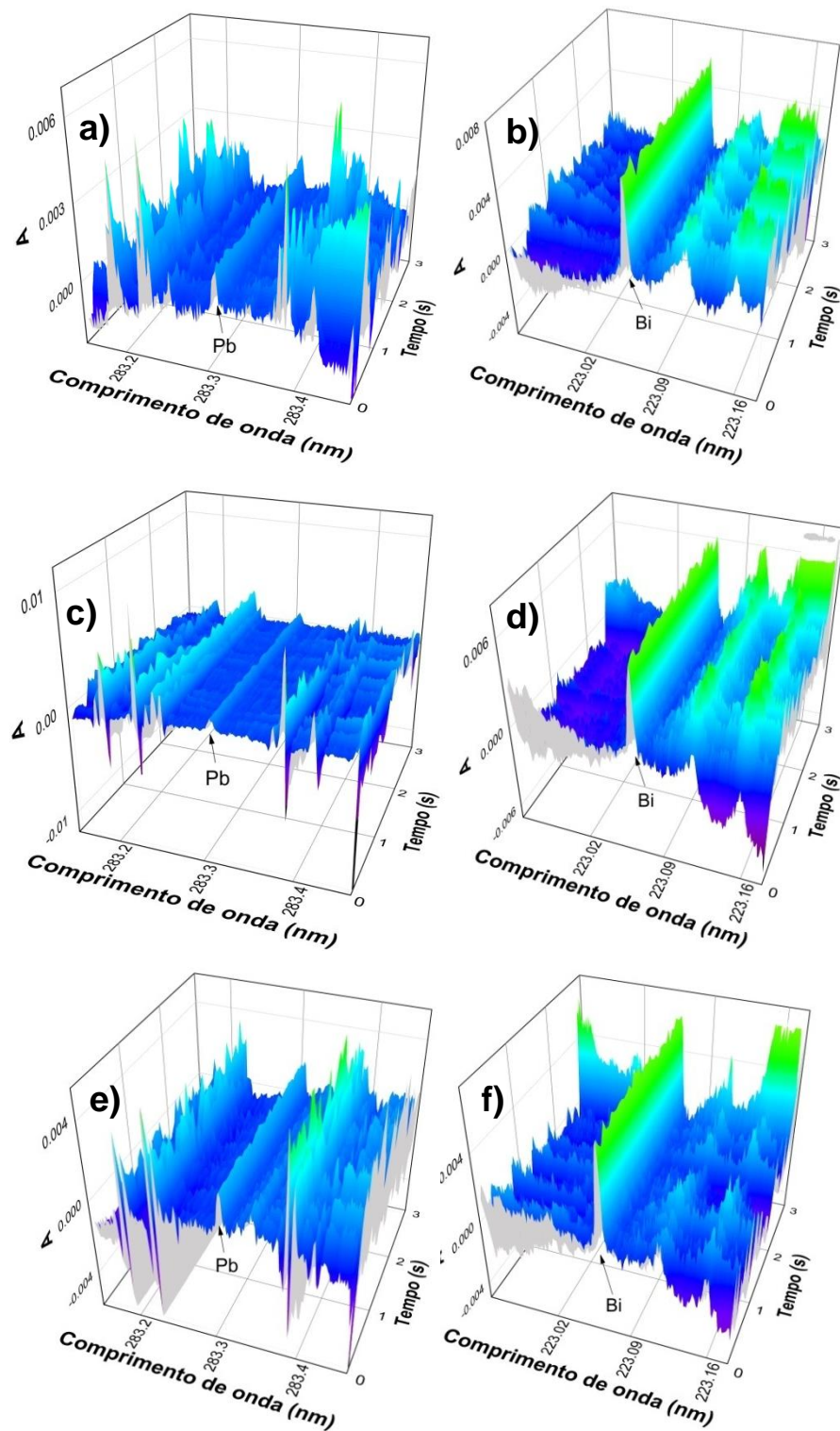


Figura 13 – Espectros obtidos para Pb (283,306 nm) e Bi (223,061 nm) em ácido nítrico 2,0% (v/v) (a, b); CRM de solo (c, d) e enxaguante bucal (e, f).

Fonte: Autor.

O teor de Pb determinado por HR-CS FAAS e LS FAAS para o CRM foram concordantes ao nível de 95% de confiança (teste *t*) com o valor certificado. Nas Tabelas 11 e 12 são apresentados os resultados obtidos para a análise do CRM e as recuperações obtidas para as amostras por HR-CS FAAS e LS FAAS, respectivamente.

Tabela 11 – Recuperações (média \pm SD, %) para 0,5 mg L⁻¹ Pb e resultados (média \pm SD, $\mu\text{g g}^{-1}$) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados obtidos por HR-CS FAAS.

Amostra	sem PI	com PI	Amostra	sem PI	com PI
Açúcar colorido 1	110,3 \pm 1,4	102,3 \pm 0,7	Produto de limp. 1	116,3 \pm 2,8	106,1 \pm 2,1
Açúcar colorido 2	101,5 \pm 2,3	100,1 \pm 1,5	Produto de limp. 2	90,7 \pm 3,4	104,2 \pm 1,8
Açúcar colorido 3	115,8 \pm 2,5	103,9 \pm 1,8	Produto de limp. 3	91,9 \pm 3,8	101,2 \pm 2,4
Vodka	96,6 \pm 4,8	108,1 \pm 1,5	<i>Maytenus ilicifolia</i>	144,5 \pm 2,7	106,4 \pm 2,1
Energético	94,3 \pm 5,3	103,1 \pm 1,7	<i>Peumus boldus</i>	119,8 \pm 4,8	98,7 \pm 1,7
Antisséptico Bucal	124,5 \pm 3,5	108,6 \pm 2,2	Casca de amen.	120,1 \pm 6,4	104,2 \pm 3,3
Etanol 1	196,3 \pm 6,3	99,1 \pm 3,0	PET	123,8 \pm 5,8	103,2 \pm 2,5
Etanol 2	222,4 \pm 5,2	98,3 \pm 1,5	Fertilizante sólido	131,9 \pm 4,0	96,3 \pm 2,7
Etanol 3	231,8 \pm 7,7	98,7 \pm 4,0	Fertilizante líquido	119,0 \pm 2,4	98,2 \pm 1,6
Etanol 4	222,2 \pm 4,7	98,9 \pm 0,9	Bala 1	107,6 \pm 2,4	102,2 \pm 0,5
Refrigerante 1	83,3 \pm 4,3	105,1 \pm 0,8	Bala 2	103,2 \pm 1,9	101,5 \pm 0,1
Refrigerante 2	95,9 \pm 2,4	108,0 \pm 0,5	Bala 3	94,5 \pm 0,7	100,9 \pm 1,0
Suco de laranja	103,2 \pm 2,1	105,1 \pm 0,3	Xampu	97,6 \pm 3,3	100,1 \pm 1,3
Suco de limão	74,6 \pm 3,9	105,7 \pm 2,1	Leite	120,7 \pm 6,0	98,8 \pm 2,4
Suco de uva	98,4 \pm 2,7	104,9 \pm 1,1	Chá	92,4 \pm 3,4	103,7 \pm 2,2
Cerveja	97,0 \pm 3,5	109,5 \pm 2,3	Cachaça	142,3 \pm 4,3	100,3 \pm 2,3
Vinagre	116,8 \pm 2,1	98,5 \pm 1,2	Água mineral	98,2 \pm 1,4	103,2 \pm 0,3
CRM	sem PI	com PI	CRM	sem PI	com PI
2709a San Joaquin soil ^a	15,9 \pm 1,7	16,8 \pm 0,6	2976 Mussel Tissue ^c	< LQ	< LQ
3246 Ginkgo biloba ^b	< LQ	< LQ			

^a Valor certificado: 17,3 \pm 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$.

^b Valor certificado: 0,995 \pm 0,030 $\mu\text{g g}^{-1}$.

^c Valor certificado: 1,19 \pm 0,18 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Fonte: Autor.

Tabela 12 – Recuperações (média \pm SD, %) para 5,0 mg L⁻¹ Pb e resultados (média \pm SD, μ g g⁻¹) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados obtidos por LS FAAS.

Amostra	sem PI	com PI	Amostra	sem PI	com PI
Açúcar colorido 1	92,9 \pm 2,0	101,3 \pm 0,3	Produto de limp. 1	100,3 \pm 3,6	98,0 \pm 2,3
Açúcar colorido 2	89,3 \pm 1,7	97,4 \pm 1,5	Produto de limp. 2	95,4 \pm 5,1	100,7 \pm 1,8
Açúcar colorido 3	93,5 \pm 0,6	101,0 \pm 1,8	Produto de limp. 3	62,7 \pm 2,9	103,1 \pm 2,4
Vodka	77,5 \pm 5,3	99,1 \pm 1,9	<i>Maytenus ilicifolia</i>	95,8 \pm 1,8	98,8 \pm 1,2
Energético	90,3 \pm 3,3	98,5 \pm 2,9	<i>Peumus boldus</i>	115,8 \pm 3,1	103,4 \pm 1,8
Antisséptico Bucal	52,4 \pm 4,9	98,7 \pm 3,0	Casca de amen.	95,4 \pm 4,3	101,8 \pm 2,1
Etanol 1	53,2 \pm 9,2	103,5 \pm 4,3	PET	104,0 \pm 3,9	101,6 \pm 2,5
Etanol 2	54,8 \pm 5,5	109,2 \pm 3,2	Fertilizante sólido	118,3 \pm 4,8	96,8 \pm 3,0
Etanol 3	53,5 \pm 6,7	100,5 \pm 2,7	Fertilizante líquido	94,2 \pm 2,2	100,6 \pm 1,7
Etanol 4	59,9 \pm 8,0	100,9 \pm 2,3	Bala 1	90,2 \pm 2,3	99,1 \pm 1,5
Refrigerante 1	94,5 \pm 2,1	103,8 \pm 0,9	Bala 2	92,3 \pm 2,9	98,7 \pm 0,9
Refrigerante 2	93,7 \pm 1,8	101,0 \pm 0,6	Bala 3	86,6 \pm 3,2	99,8 \pm 0,8
Suco de laranja	91,9 \pm 2,5	98,6 \pm 1,3	Xampu	86,6 \pm 5,4	102,2 \pm 1,7
Suco de limão	81,6 \pm 3,7	99,9 \pm 2,6	Leite	83,5 \pm 6,7	98,4 \pm 4,0
Suco de uva	67,6 \pm 5,2	98,1 \pm 3,1	Chá	81,3 \pm 1,9	102,5 \pm 1,1
Cerveja	83,9 \pm 7,3	100,7 \pm 2,3	Cachaça	72,8 \pm 3,7	103,3 \pm 2,5
Vinagre	85,4 \pm 2,0	97,5 \pm 0,7	Água mineral	91,7 \pm 2,4	100,2 \pm 1,1
CRM	sem PI	com PI	CRM	sem PI	com PI
2709a San Joaquin soil ^a	15,3 \pm 0,9	16,4 \pm 0,4	2976 Mussel Tissue ^c	< LQ	< LQ
3246 Ginkgo biloba ^b	< LQ	< LQ			

^a Valor certificado: 17,3 \pm 0,1 μ g g⁻¹.

^b Valor certificado: 0,995 \pm 0,030 μ g g⁻¹.

^c Valor certificado: 1,19 \pm 0,18 μ g g⁻¹.

Fonte: Autor.

Com base na análise das Tabelas 11 e 12 observa-se que as recuperações melhoraram de 74 – 231% (sem PI) para 96 – 109% (com PI) em HR-CS FAAS e de 52 – 118% (sem PI) para 97 – 109% (com PI) em LS FAAS. E que os desvios padrão relativos ($n=12$), que são relacionados com a precisão do método apresentaram uma melhora de 0,7 – 7,7% (sem PI) para 0,1 – 4,0% (com PI) em HR-CS FAAS e de 0,6 – 9,2% (sem PI) para 0,3 – 4,3% (com PI) em LS FAAS,

demonstrando a eficiência do Bi como padrão interno para Pb em espectrometria de absorção atômica em chama.

Quanto a Tabela 12 vale ressaltar que os estudos demonstraram que a LS FAAS não é efetiva na correção dos efeitos causados pela inserção de etanol na chama para teores acima de 25% e, as amostras de antisséptico bucal, cachaça, cerveja e etanol possuíam teores de 3%, 20%, 4,5% e 95%, respectivamente. Assim, para as três primeiras amostras boas recuperações eram esperadas. Contudo, as amostras de etanol apresentaram recuperações da ordem de 100%, pois, considerando as diluições feitas o teor de etanol ficou na faixa de 80%, região esta onde de acordo com a Figura 10, a razão A^{Pb}/A^{Bi} se encontra em valores próximos ao esperado para a solução aquosa.

Para observar o comportamento de Pb e Bi frente aos efeitos causados pelos diferentes tipos de matrizes, os sinais obtidos foram empregados para a construção de gráficos de correlação que estão apresentados nas Figuras 14 e 15 para a HR-CS FAAS e LS FAAS, respectivamente.

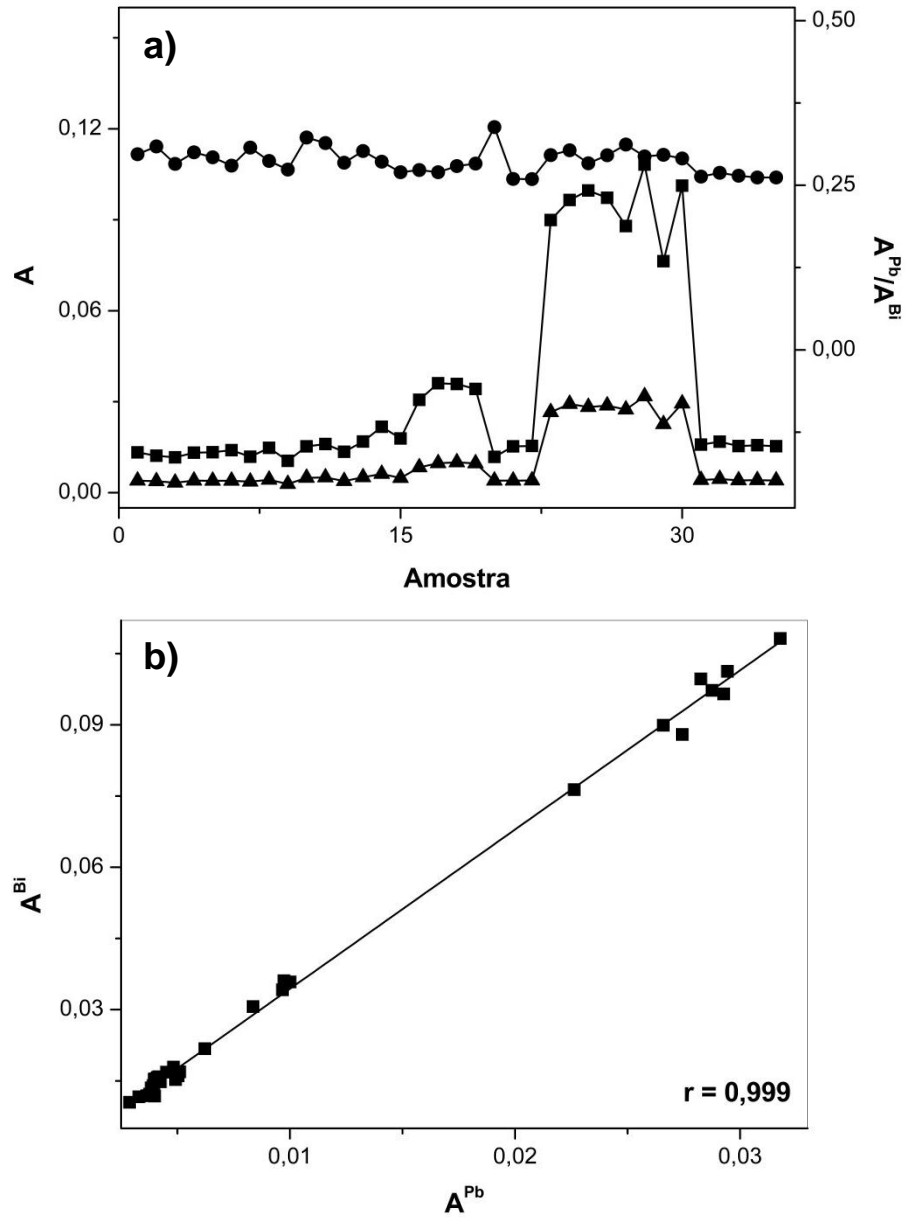


Figura 14 – (a) Correlação dos sinais obtidos para $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb} + 2,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Bi}$ por HR-CS FAAS para Bi (■), Pb (▲) e a razão A^{Pb}/A^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorbâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.

Fonte: Autor.

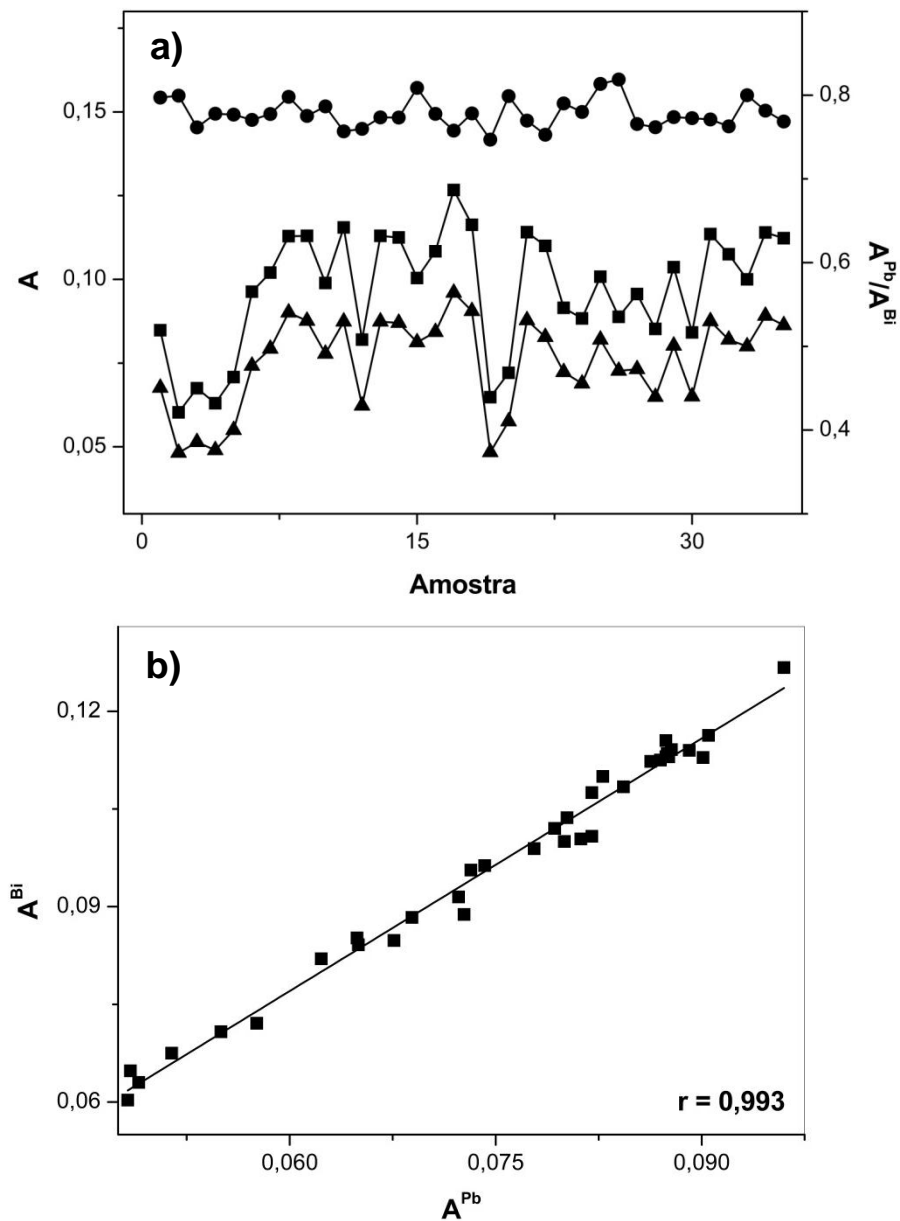


Figura 15 – (a) Correlação dos sinais obtidos para $5,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb} + 4,0 \text{ mg L}^{-1} \text{ Bi}$ por LS FAAS para Bi (■), Pb (▲) e a razão A^{Pb}/A^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.

Fonte: Autor.

Estas figuras revelam que a análise direta das amostras fazendo uma simples diluição é impraticável empregando a calibração externa, acarretando em erros elevados. Contudo, Bi se mostrou um padrão interno eficiente, apresentando variações na absorvância semelhantes às apresentadas pelo Pb frente as diferentes

matrizes avaliadas (Figuras 14a e 15a), sendo a razão dos sinais muito próximas à um valor médio.

Para melhor avaliar o desempenho do padrão interno adotou-se uma estratégia amplamente empregada em ICP OES. Assim, construíram-se gráficos de correlação a partir dos sinais instrumentais ($A^{Pb} \times A^{Bi}$), estes apresentados nas Figuras 14b e 15b. O uso destes gráficos além de facilitar a visualização dos sinais obtidos para as diferentes matrizes fornece algumas informações importantes sobre a similaridade dos comportamentos do analito e do padrão interno.

Os parâmetros obtidos pela regressão linear ($y = a + bx$) para os gráficos de correlação estão relacionados ao desempenho do padrão interno. O coeficiente de correlação linear (r) reflete o grau da similaridade entre as oscilações dos sinais obtidos para o analito e para o padrão interno nos diferentes meios, idealmente assumindo valor igual a 1. O coeficiente angular (b) reflete a semelhança entre as variações observadas para os sinais obtidos para o analito e padrão interno, essas devem ser proporcionais e, caso isso ocorra o coeficiente angular do gráfico será igual a 1. Valores diferentes de 1 indicam que a correção empregando o padrão interno não é eficiente e que ambos os elementos são afetados de modo diferente frente às variações instrumentais e matriciais. Por fim, o coeficiente linear (a) pode indicar a existência de erros sistemáticos na padronização interna, sendo isso verdadeiro quando o coeficiente linear for estatisticamente diferente de zero (MERMET; IVALDI, 1993).

As equações da reta obtidas para as duas técnicas foram $y = 4,02 \times 10^{-4} + 1,03x$ e $y = -5,20 \times 10^{-4} + 1,09x$ com coeficientes de correlação de 0,999 e 0,993 para a HR-CS FAAS e a LS FAAS, respectivamente. As equações das retas obtidas demonstram que o Bi é um padrão adequado para correção de efeitos instrumentais e matriciais que podem ocorrer na determinação de Pb por espectrometria de absorção atômica em chama.

Este comportamento análogo de Pb e Bi se deve a similaridade nos seus mecanismos de atomização que se baseiam na conversão dos respectivos nitratos de Pb e Bi em seus óxidos (MO) que, em seguida, são reduzidos pelo carbono ou dissociados em $Pb_{(g)}$ e $Bi_{(g)}$ (HALLS, 1977a, 1977b). Concomitantes provenientes da amostra podem alterar a temperatura e o ambiente químico da chama influenciando na dissociação de MO. A formação dos óxidos metálicos na chama é o processo dominante na atomização destes elementos e pode ser afetado pelo ambiente

químico da chama. A redução de BiO e PbO pelo carbono, por exemplo, explica as absorvâncias ligeiramente maiores observadas para maiores vazões de acetileno (chama redutora) (FUJIWARA; HARAGUCHI; FUWA, 1975).

Assim, a introdução direta de açúcares e etanol na chama favorece o processo de atomização devido ao aumento do teor de carbono na chama. Além disso, o etanol aumenta a temperatura da chama pela sua combustão, no entanto, estes compostos diminuem a taxa de aspiração da amostra refletindo na redução da absorvância medida (SZIVÓS, 1981). Entre as principais propriedades físico-químicas que governam o processo de atomização dos analitos estão a energia de dissociação de $MO_{(g)}$ e $MX_{(g)}$ e as entalpias de vaporização (STURGEON; CHAKRABARTI; LANGFORD, 1976). Estas e outras propriedades físicas e químicas de Pb e Bi são apresentadas na Tabela 1, onde é possível observar a proximidades nos valores, afirmando novamente a semelhança entre os comportamentos dos elementos e o potencial do Bi como padrão interno para Pb.

4.2 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em LS GFAAS

Como exposto anteriormente, o Bi já foi empregado como padrão interno para Pb em LS GFAAS. No entanto, estes estudos estavam voltados para um único tipo de matriz. Neste trabalho de tese o uso do Bi foi avaliado para diversas matrizes com composições químicas diferenciadas.

Considerando o alto teor de carbono presente em algumas amostras foi realizado um estudo inicial para avaliar a necessidade do emprego de uma etapa adicional de pirólise assistida por ar no programa de aquecimento para auxiliar na remoção de resíduos carbonáceos do atomizador. Para tal, as absorvâncias referentes a $25 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb + $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi em meio de solução aquosa, produto de limpeza multiuso, suco de limão e açúcar colorido foram medidas empregando somente uma pirólise assistida por argônio de 40 segundos e utilizando uma etapa adicional de pirólise assistida por ar à 600°C . Os resultados obtidos para Pb e Bi estão apresentados na Figura 16. Análise desta figura revela que o uso de uma única etapa de pirólise com Ar não é suficiente para a completa remoção da matriz das amostras, resultando em sinais menores para Pb e Bi. O emprego de etapa preliminar de pirólise assistida por ar de 40 segundos seguido de pirólise assistida por Ar de 10 segundos permitiu a obtenção de sinais equivalentes em todos os

meios analisados e com menores desvios relativos. Esta condição foi então adotada para os estudos posteriores.

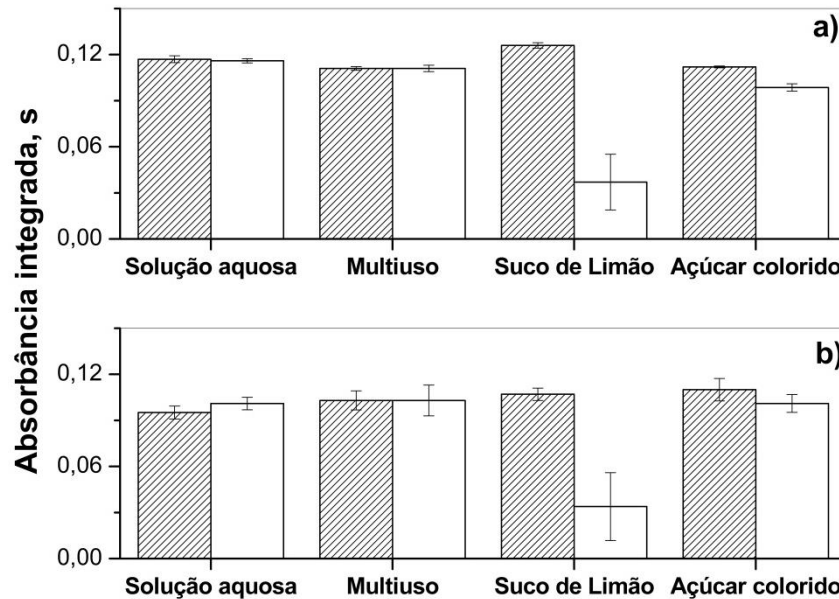


Figura 16 – Sinais para Pb (a) e Bi (b) obtidos por LS GFAAS utilizando pirólise assistida por Ar (□) e pirólise assistida por ar (▨).

Fonte: Autor.

Em seguida, avaliou-se o comportamento termoquímico de Bi e Pb por meio da construção de curvas de pirólise (600 a 1600°C) e atomização (1400 a 2400°C) em meio aquoso e em meio de cinco amostras que representam as principais classes de matrizes estudadas. Rutênio foi empregado como modificador químico devido aos bons resultados reportados na literatura para Pb e Bi (CAI; MCDONALD, 1997; FRESCHI; FRESCHI; GOMES NETO, 2006, 2009). As curvas de pirólise e de atomização obtidas estão apresentadas na Figura 17.

A escolha das temperaturas a serem empregadas no programa de aquecimento foi baseada na sensibilidade, perfil do sinal transiente e precisão. O uso do modificador químico permanente estabilizou ambos analito e padrão interno até 1200°C em todas as matrizes avaliadas, sendo esta a temperatura de pirólise fixa para as medidas posteriores. No que se refere a atomização, os sinais mais intensos foram obtidos no intervalo entre 1600 e 2000°C; a melhor precisão, sensibilidade e o melhor perfil dos sinais transientes (mais definidos e estreitos)

foram obtidos empregando-se uma temperatura de atomização de 1800°C, sendo esta a fixada para os experimentos seguintes.

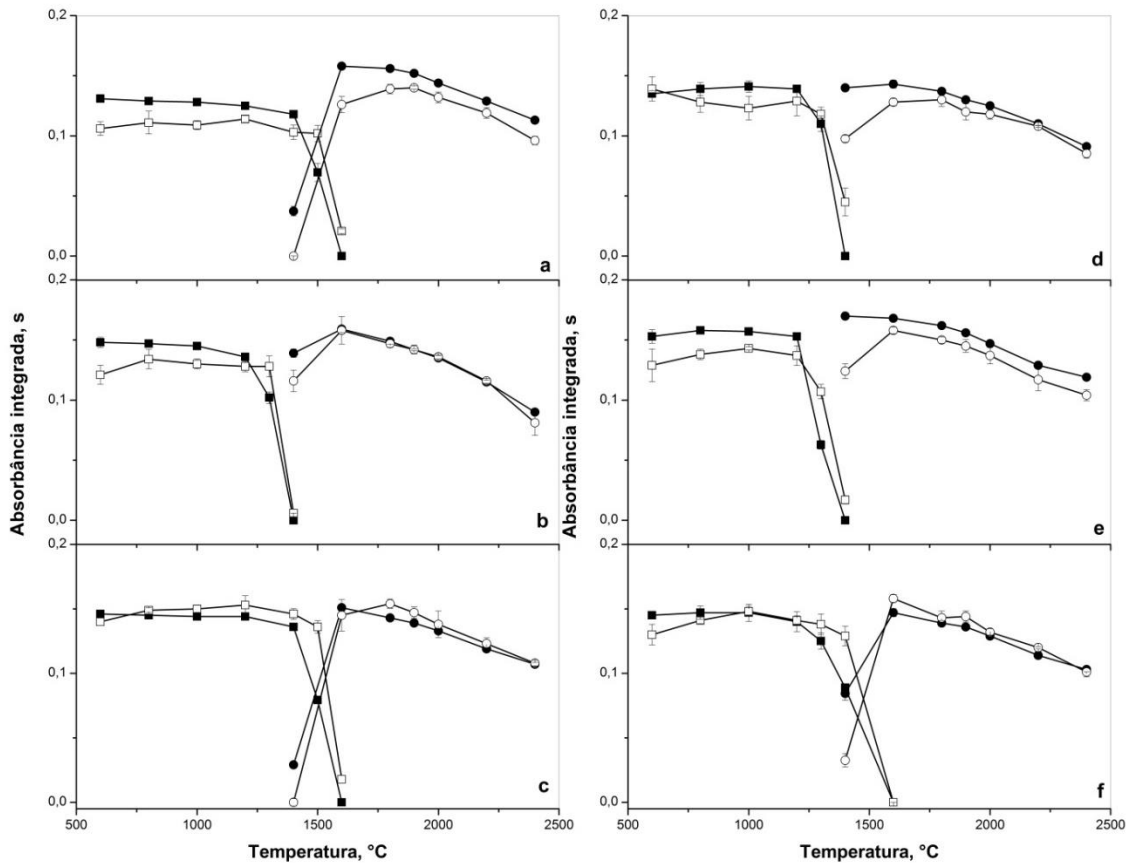


Figura 17 – Curvas de pirólise (■: Pb; □: Bi) e de atomização (●: Pb; ○: Bi) referentes a 25 µg L⁻¹ Pb + 100 µg L⁻¹ Bi em solução aquosa (a); açúcar colorido (b); produto de limpeza multiuso (c); suco de limão (d); refrigerante de cola (e) e cachaça (f).

Fonte: Autor.

Com base na Figura 17, observa-se que ambos Bi e Pb apresentaram diferenças relativamente pequenas no comportamento termoquímico em todas as matrizes estudadas na presença do modificador químico Ru, indicando que os mecanismos de estabilização devem ser similares. Na presença de Ru, os dois elementos podem ser estabilizados pela formação de compostos intermetálicos como Ru₂M e Ru₃M (CAI; MCDONALD, 1997).

Após a otimização do programa de aquecimento, apresentado na Tabela 2, foram construídas curvas de calibração no intervalo de 5,0 – 50 µg L⁻¹ Pb + 100 µg L⁻¹ Bi com e sem o uso da padronização interna. Os coeficientes de correlação obtidos foram superiores a 0,9993. O limite de quantificação calculado foi de 2,1 µg

L⁻¹. Em seguida, foram analisadas as 34 amostras e os 3 CRM. A concentração de Pb encontrada nas amostras foram menores que o limite de quantificação. A precisão e exatidão do método foram avaliadas por meio da análise de três materiais de referência certificados. A exatidão do método também foi avaliada por meio da adição e recuperação do analito nas amostras que foram fortificadas com 15 µg L⁻¹ Pb + 100 µg L⁻¹ Bi. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Resultados (média ± SD, µg g⁻¹) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados e recuperações (média ± SD, %) para 15 µg L⁻¹ Pb obtidos por LS GFAAS.

Amostra	sem PI	com PI	Amostra	sem PI	com PI
Açúcar colorido 1	93,1 ± 2,4	102,7 ± 0,7	Produto de limp. 1	57,3 ± 4,8	102,1 ± 2,1
Açúcar colorido 2	102,5 ± 1,9	100,3 ± 1,2	Produto de limp. 2	63,5 ± 5,4	104,7 ± 5,9
Açúcar colorido 3	104,0 ± 2,3	98,7 ± 1,4	Produto de limp. 3	36,5 ± 3,2	100,7 ± 2,5
Vodka	85,5 ± 4,8	98,2 ± 2,5	<i>Maytenus ilicifolia</i>	112,3 ± 1,7	103,4 ± 2,2
Energético	72,7 ± 7,3	102,1 ± 3,9	<i>Peumus boldus</i>	109,4 ± 4,2	102,4 ± 1,7
Antisséptico Bucal	101,3 ± 4,8	100,7 ± 3,2	Casca de amen.	101,3 ± 6,9	99,5 ± 3,1
Etanol 1	80,2 ± 9,9	100,9 ± 4,1	PET	105,1 ± 6,5	103,5 ± 2,9
Etanol 2	76,3 ± 6,5	96,5 ± 2,5	Fertilizante sólido	114,9 ± 4,2	106,3 ± 3,1
Etanol 3	68,4 ± 5,8	98,8 ± 3,2	Fertilizante líquido	96,7 ± 1,5	100,2 ± 1,2
Etanol 4	88,9 ± 7,1	98,9 ± 2,9	Bala 1	107,3 ± 4,4	100,1 ± 2,5
Refrigerante 1	110,7 ± 6,3	97,9 ± 1,9	Bala 2	92,7 ± 3,9	100,7 ± 2,1
Refrigerante 2	87,9 ± 2,1	104,0 ± 0,7	Bala 3	104,6 ± 4,2	99,9 ± 1,8
Suco de laranja	92,2 ± 3,8	103,8 ± 0,4	Xampu	111,1 ± 3,4	101,1 ± 1,7
Suco de limão	116,6 ± 4,8	103,7 ± 3,1	Leite	105,5 ± 5,8	102,8 ± 3,4
Suco de uva	109,3 ± 8,8	99,0 ± 5,1	Chá	124,7 ± 4,9	105,8 ± 4,1
Cerveja	108,0 ± 9,1	98,5 ± 4,3	Cachaça	40,7 ± 3,9	98,3 ± 2,9
Vinagre	81,4 ± 1,8	110,0 ± 1,2	Água mineral	90,2 ± 2,4	99,8 ± 3,1
CRM	sem PI	com PI	CRM	sem PI	com PI
2709a San Joaquin soil ^a	15,8 ± 1,1	17,4 ± 0,6	2976 Mussel Tissue ^c	1,09 ± 0,10	1,17 ± 0,03
3246 Ginkgo biloba ^b	0,947 ± 0,025	1,026 ± 0,017			

^a Valor certificado: 17,3 ± 0,1 µg g⁻¹.

^b Valor certificado: 0,995 ± 0,030 µg g⁻¹.

^c Valor certificado: 1,19 ± 0,18 µg g⁻¹.

Fonte: Autor.

O teor de Pb determinado nos CRM por LS GFAAS com e sem o uso da padronização interna para os CRM foram concordantes com os valores certificados ao nível de 95% de confiança (teste t). Na Figura 18 estão apresentados sinais transientes obtidos para Pb e Bi empregando as condições otimizadas em solução aquosa, CRM de solo e cachaça.

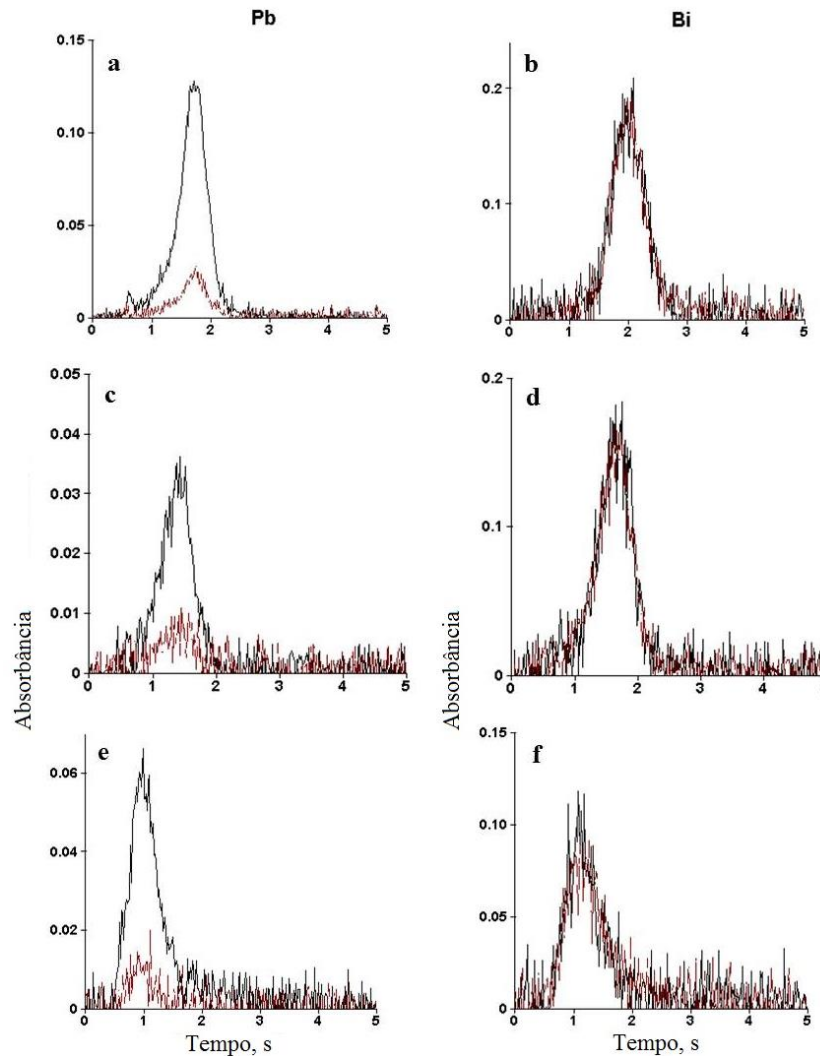


Figura 18 – Perfis de absorção atômica (—) para Pb e Bi e absorção de fundo (---) obtidos por LS GFAAS usando Ru como modificador permanente para solução aquosa 2,0% (v/v) HNO_3 (a, b); CRM de solo (c, d) e cachaça (e, f). Volume injetado: 20 μL .

Fonte: Autor.

Análise da Tabela 13 revela que as recuperações melhoraram de 36 – 125% (sem PI) para 96 – 110% (com PI) e o desvio padrão relativo reduziram de 1,5 –

9,9% (sem PI) para 0,4 – 5,9% (com PI) demonstrando a eficiência do Bi na correção de interferências matriciais. Utilizando os sinais de Pb referentes a concentração adicionada as amostras foram construídos gráficos de correlação para observar os comportamentos de Bi e Pb frente aos efeitos de matriz, os quais estão ilustrados na Figura 19.

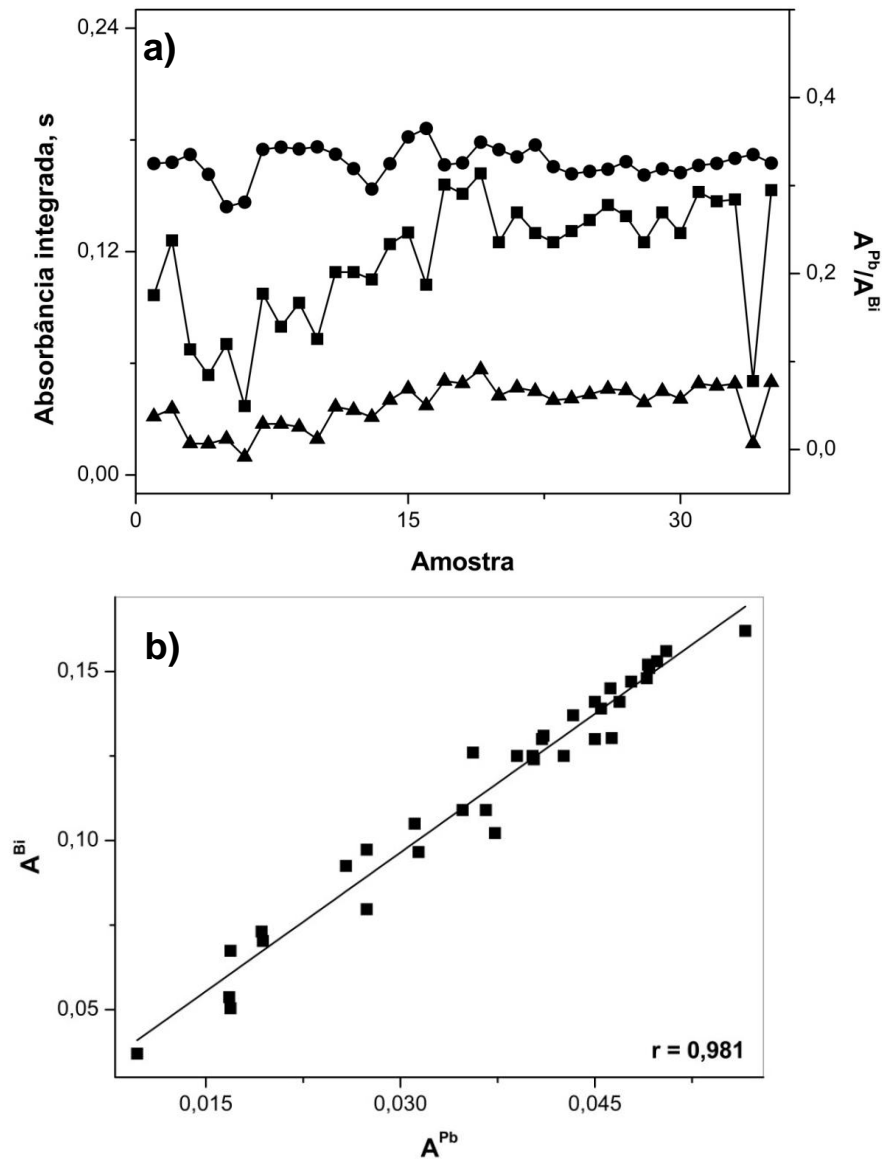


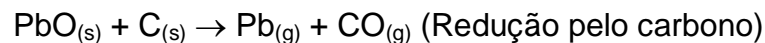
Figura 19 – (a) Correlação dos sinais obtidos para $15 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb + $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi por LS GFAAS para Bi (■), Pb (▲) e a razão A^{Pb}/A^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorbâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.

Fonte: Autor.

Na Figura 19a é possível observar oscilações nas absorvâncias para as diferentes amostras. No entanto, a razão $A^{\text{Pb}}/A^{\text{Bi}}$ se distribui ao redor de um valor médio, o que demonstra uma correção de modo eficiente nas variações, o que reflete nas recuperações apresentadas na Tabela 13, as quais são mais precisas e exatas com o uso da padronização interna.

A Figura 19b apresenta a correlação entre os sinais do Pb e Bi nas diferentes amostras. Esta apresenta a seguinte equação da reta $y=0,0014+1,073x$, e o coeficiente de correlação linear de 0,981. Estes parâmetros indicam uma boa correlação entre os sinais obtidos e um comportamento similar para os elementos frente às variações causadas pelas matrizes das amostras.

Este comportamento similar para Bi e Pb em diferentes matrizes sugere que o programa de aquecimento foi otimizado adequadamente e, que os mecanismos de atomização envolvidos na formação dos átomos gasosos no estado fundamental são semelhantes. Contudo há outros fatores que podem influenciar o processo e a rota de atomização em atomizadores com forno de grafite (FRECH et al., 1986). O ácido nítrico empregado para acidificação de brancos, soluções analíticas e amostras podem auxiliar na explicação do possível mecanismo de atomização baseado na conversão dos nitratos de Bi e Pb em seus respectivos óxidos seguido pela redução de $\text{PbO}_{(g)}$ e $\text{BiO}_{(g)}$ pelo carbono ou pela própria dissociação do óxido para formar $\text{Pb}_{(g)}$ e $\text{Bi}_{(g)}$ (STURGEON; MITCHELL; BERMAN, 1983), como exposto nas reações abaixo para o Pb sendo que o mesmo mecanismo ocorre para o Bi.



Os efeitos da presença de carbono na atomização de Pb e Bi são bem estabelecidos na literatura (FRECH et al., 1986), sendo que ambos os elementos se comportam igualmente. Estes fatos juntamente com a proximidade das energias de dissociação de seus óxidos e entalpias de vaporização para Pb e Bi explicam a semelhança no comportamento dos dois elementos e a efetividade do Bi como padrão interno em GFAAS.

4.3 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em ICP OES

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado é uma técnica analítica bem estabelecida na literatura e amplamente empregada em

análises de rotina. No entanto, as determinações devem ser realizadas empregando alguma estratégia de calibração para correção de variações no sinal causadas por efeitos instrumentais e matriciais.

Variações nas condições de operação do plasma podem alterar a temperatura e o tempo de residência da amostra no plasma causando flutuações nas intensidades dos sinais analíticos (ROMERO; POUSSSEL; MERMET, 1997; TODOLI et al., 2002). Assim, os primeiros estudos realizados empregando a técnica visaram avaliar os efeitos causados pela variação da potência de rádio frequência (0,90 – 1,25 kW) e da vazão do gás nebulizador (0,7 – 1,1 L min⁻¹).

O aumento da potência de radio frequência aplicada ao plasma causa uma elevação na temperatura e, conseqüentemente, um aumento na taxa de excitação resultando em incremento na intensidade de emissão observada (IGLÉSIAS et al., 2004; ROMERO; POUSSSEL; MERMET, 1997). Na Figura 20 são apresentados os resultados obtidos para a avaliação da potência de RF.

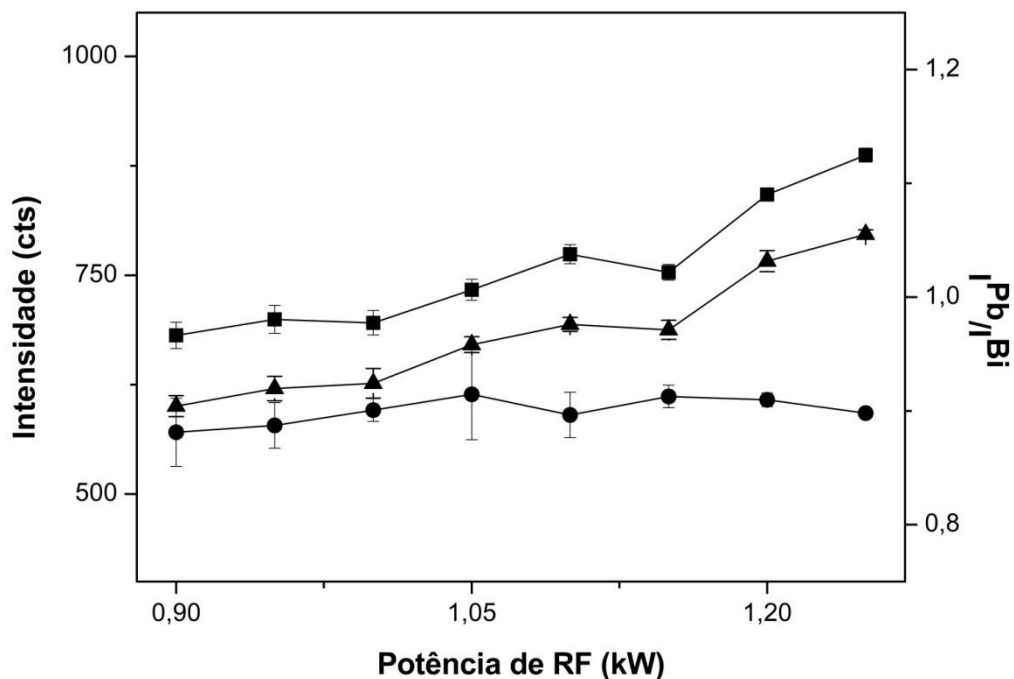


Figura 20 – Influência da potência de rádio frequência nos sinais de Bi (■), Pb (▲) e na razão $I^{\text{Pb}}/I^{\text{Bi}}$ (●) em ICP OES.

Fonte: Autor.

O aumento da potência de RF gerou um aumento de 33% na sensibilidade do Pb e de 31% para o Bi, sendo que ao longo do intervalo avaliado os dois elementos apresentaram oscilações análogas sendo o uso da padronização interna efetivo.

Outro parâmetro estudado foi a variação da vazão do gás nebulizador que é responsável pela introdução da amostra no plasma. No intervalo avaliado entre 0,7 e 1,1 L min⁻¹ não houve flutuações significativas no sinal, resultando em uma redução de, apenas, 4% para ambos os elementos, como pode ser observado na Figura 21.

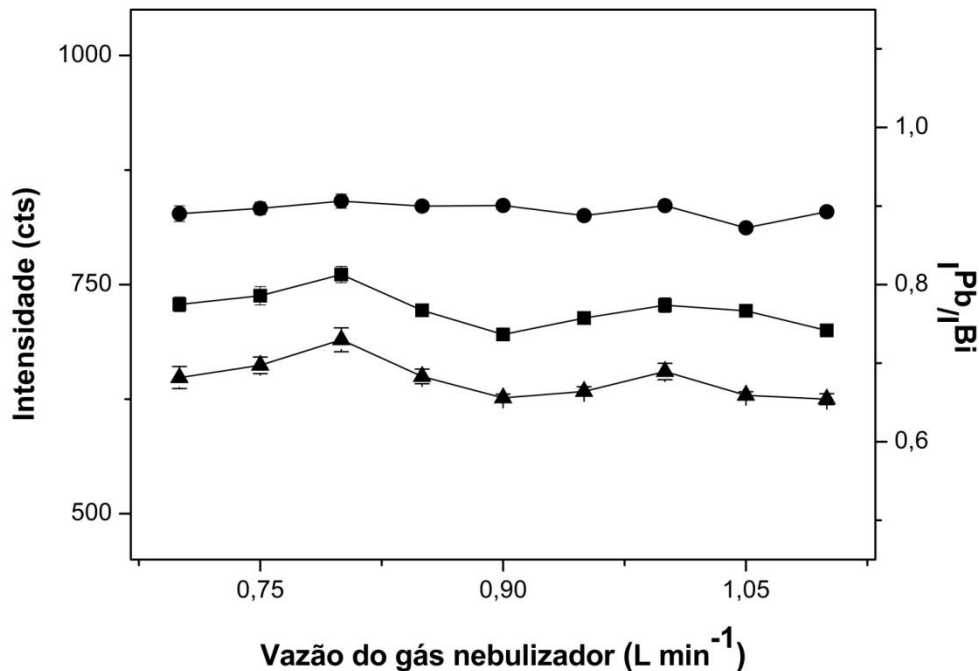


Figura 21 – Influência da vazão do gás nebulizador nos sinais de Bi (■), Pb (▲) e na razão I^{Pb}/I^{Bi} (●) em ICP OES.

Fonte: Autor.

No caso do aumento da vazão do gás nebulizador três efeitos que ocorrem simultaneamente devem ser considerados: as maiores vazões resultam em um incremento da quantidade de amostra inserida no plasma o que reflete em aumento na intensidade de emissão, contudo há um aumento no volume de solução inserido no plasma, o qual consome uma maior quantidade de energia para a remoção do solvente e os posteriores processos de atomização e excitação resultando em uma diminuição da temperatura do plasma. Além disso, o maior fluxo de gás reflete em um menor tempo de residência da amostra no plasma. Assim, a soma desses

efeitos resulta em pequenas variações no sinal, sendo essas eficientemente corrigidas pelo uso da padronização interna (IGLÉSIAS et al., 2004; ROMERO; POUSSSEL; MERMET, 1997; TODOLI et al., 2002).

Tabela 14 – Resultados (média \pm SD, $\mu\text{g g}^{-1}$) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados e recuperações (média \pm SD, %) para $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb obtidos por ICP OES.

Amostra	sem PI	com PI	Amostra	sem PI	com PI
Açúcar colorido 1	83,9 \pm 1,1	100,2 \pm 0,9	Produto de limp. 1	75,4 \pm 0,8	99,4 \pm 0,4
Açúcar colorido 2	80,6 \pm 1,5	103,0 \pm 0,6	Produto de limp. 2	71,7 \pm 3,2	98,9 \pm 0,8
Açúcar colorido 3	83,4 \pm 4,6	100,8 \pm 0,8	Produto de limp. 3	66,7 \pm 2,8	97,4 \pm 2,4
Vodka	72,9 \pm 1,9	101,0 \pm 1,8	<i>Maytenus ilicifolia</i>	68,6 \pm 2,0	95,5 \pm 1,5
Energético	82,3 \pm 2,3	108,6 \pm 0,3	<i>Peumus boldus</i>	74,1 \pm 2,0	100,6 \pm 1,3
Antisséptico Bucal	79,9 \pm 0,9	102,0 \pm 1,4	Casca de amen.	66,5 \pm 1,5	102,7 \pm 0,4
Etanol 1	70,8 \pm 1,8	96,8 \pm 1,4	PET	79,5 \pm 3,6	109,5 \pm 2,1
Etanol 2	56,2 \pm 3,4	101,9 \pm 2,9	Fertilizante sólido	66,6 \pm 1,7	101,1 \pm 0,7
Etanol 3	75,8 \pm 4,2	99,9 \pm 2,1	Fertilizante líquido	56,2 \pm 1,0	97,8 \pm 1,2
Etanol 4	70,0 \pm 2,5	97,8 \pm 2,5	Bala 1	78,7 \pm 4,9	104,2 \pm 1,0
Refrigerante 1	77,9 \pm 6,5	105,9 \pm 1,9	Bala 2	75,0 \pm 7,0	99,4 \pm 5,8
Refrigerante 2	83,5 \pm 5,1	106,9 \pm 2,2	Bala 3	72,0 \pm 9,0	98,5 \pm 1,1
Suco de laranja	91,1 \pm 4,0	102,6 \pm 0,9	Xampu	63,6 \pm 2,5	95,6 \pm 1,8
Suco de limão	71,3 \pm 2,3	97,1 \pm 1,4	Leite	72,7 \pm 6,2	98,4 \pm 1,0
Suco de uva	83,7 \pm 2,4	108,9 \pm 1,7	Chá	73,1 \pm 1,4	107,3 \pm 1,5
Cerveja	76,3 \pm 2,0	110,3 \pm 0,2	Cachaça	70,9 \pm 1,3	100,7 \pm 0,8
Vinagre	70,1 \pm 2,1	95,6 \pm 1,8	Água mineral	86,9 \pm 0,8	99,5 \pm 0,3
CRM	sem PI	com PI	CRM	sem PI	com PI
2709a San Joaquin soil ^a	17,5 \pm 0,3	17,4 \pm 0,1	2976 Mussel Tissue ^c	1,11 \pm 0,27	1,15 \pm 0,08
3246 Ginkgo biloba ^b	1,108 \pm 0,123	1,056 \pm 0,073			

^a Valor certificado: $17,3 \pm 0,1 \mu\text{g g}^{-1}$.

^b Valor certificado: $0,995 \pm 0,030 \mu\text{g g}^{-1}$.

^c Valor certificado: $1,19 \pm 0,18 \mu\text{g g}^{-1}$.

Fonte: Autor.

O aumento da potência de RF gerou maior sinal e menores desvios padrão para Bi e Pb em 1,25 kW, sendo esta condição fixada para os estudos futuros. Para

a vazão do gás nebulizador os menores desvios foram observados na faixa entre 0,90 – 0,95 L min⁻¹, sendo escolhida a vazão de 0,90 L min⁻¹ para realização das medidas subsequentes. Além disso, essas condições foram escolhidas para que as análises fossem realizadas em condições mais robustas de operação do plasma.

Após as otimizações das condições de operação do plasma foram construídas curvas de calibração no intervalo de 5,0 – 500 µg L⁻¹ Pb + 200 µg L⁻¹ Bi, com e sem o uso da padronização interna, sendo obtidos coeficientes de correlação $\geq 0,9992$ em todos os casos. O limite de quantificação calculado para o método foi de 4,4 µg L⁻¹ Pb. Em seguida foram analisadas as amostras sendo os teores de Pb menores que o limite de quantificação.

Para avaliar a exatidão e precisão do método foram analisados três materiais de referência certificados, os resultados estão apresentados na Tabela 14. Os resultados obtidos com e sem o uso da padronização interna foram concordantes com o valor certificado ao nível de 95% de confiança (teste *t*).

A exatidão foi avaliada também por estudos de adição e recuperação em amostras fortificadas com 100 µg L⁻¹ Pb + 200 µg L⁻¹ Bi. As recuperações obtidas estão apresentadas na Tabela 14. Análise desta tabela revela que as recuperações variaram de 56 – 91% (sem PI) para 95 – 110% (com PI) e o desvio padrão relativo (*n*=12) reduziu de 0,8 – 9,0% (sem PI) para 0,2 – 5,8% (com PI) demonstrando a similaridade entre o comportamento de Bi e Pb nas diferentes matrizes estudadas.

Os sinais obtidos nas diferentes amostras referentes a quantidade Pb fortificada foram empregados na construção de gráficos de correlação para avaliação do comportamento de Bi e Pb. Os gráficos obtidos estão apresentados na Figura 22.

Na Figura 22a é possível observar a oscilação dos sinais analíticos para Bi e Pb causados pelas diferentes matrizes das 34 amostras analisadas. A razão das intensidades (I^{Pb}/A^{Bi}) apresenta uma pequena variação ao redor de um valor médio o que reflete no intervalo de recuperações observado na Tabela 14.

Na Figura 22b são apresentadas as correlações obtidas entre os sinais de Pb e de Bi. Esta apresenta a seguinte equação de reta $y=4,2 \times 10^{-4} + 1,39x$ com coeficiente de correlação igual a 0,968. Os valores obtidos para a curva demonstram que a correlação dos sinais não foi tão boa quanto à observada para as técnicas de absorção atômica.

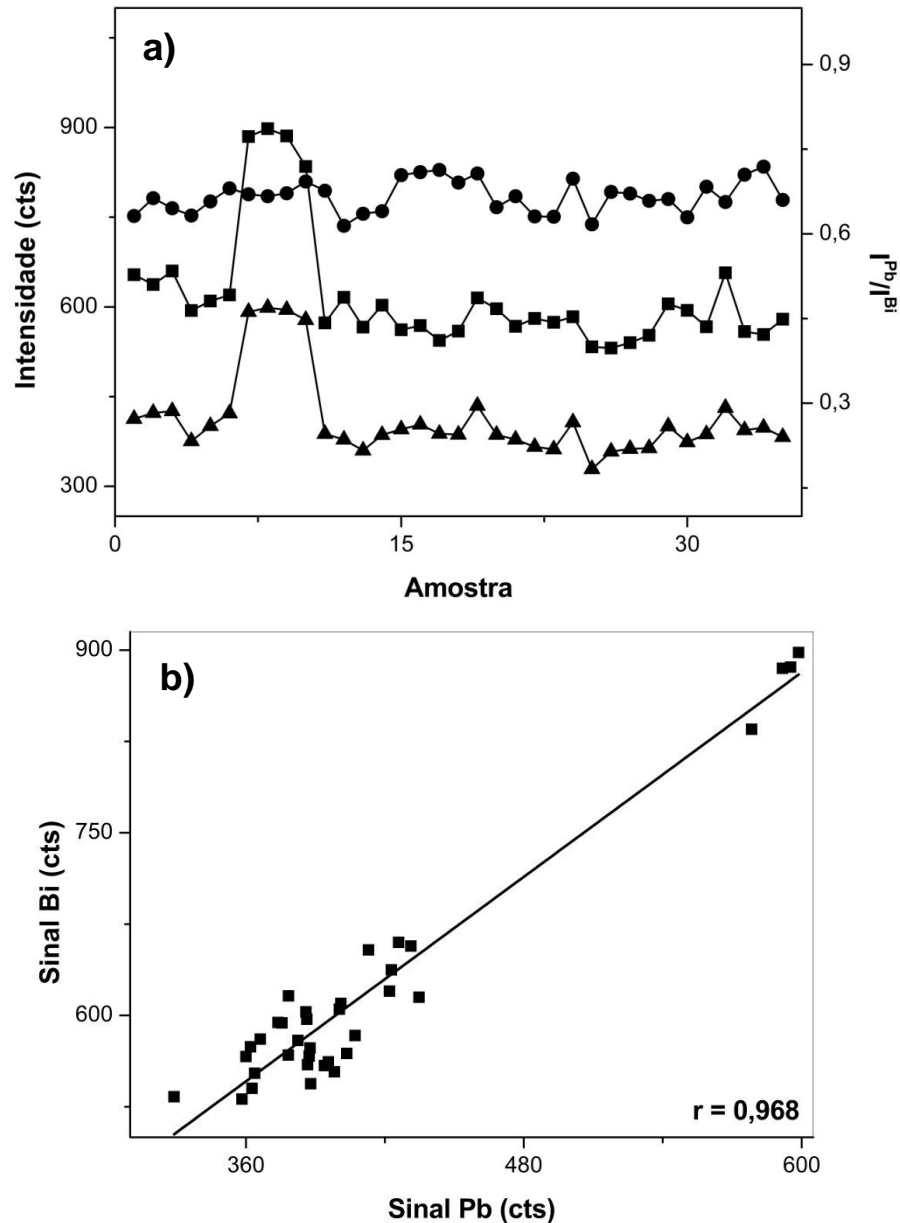


Figura 22 – (a) Correlação dos sinais obtidos para $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb + $200 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi por ICP OES para Bi (■), Pb (▲) e a razão $I^{\text{Pb}}/I^{\text{Bi}}$ (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.

Fonte: Autor.

As diferentes matrizes analisadas causam flutuações nos sinais de emissão devido às propriedades físico-químicas das soluções como viscosidade e tensão superficial, isso afeta a eficiência de formação e transporte do aerossol introduzido no plasma. Além disso, os concomitantes presentes nas amostras como os elementos facilmente ionizáveis (EIE), altos teores de carbono, o teor ácido da

solução, entre outros, podem alterar o equilíbrio do plasma alterando as intensidades de emissão devido a mudanças nos mecanismos de atomização, excitação e ionização dos analitos (BLADES; HORLICK, 1981; GRINDLAY et al., 2008; LEHN; HIEFTJE, 2003; STEPAN et al., 2001; TODOLI et al., 2002; TODOLÍ; MERMET, 1999).

A correlação obtida para os sinais de Bi e Pb indica que as alterações na eficiência de transporte do aerossol, nas condições do plasma e na formação e excitação dos átomos afeta os dois elementos, contudo analito e padrão interno possuem variações nas intensidades de emissão ligeiramente diferentes, pois como observado na Figura 22b, há uma distribuição dos pontos ao redor da reta. Isso demonstra, que apesar de melhorar as recuperações, o uso do Bi como padrão interno não é efetivo em todas as situações. Provavelmente, a não efetividade do uso do Bi surge de interferências espectrais devido ao elevado número de linhas de emissão existentes em ICP OES, sendo que, este tipo de fenômeno não é corrigido pela padronização interna.

Contudo, os elementos possuem propriedades físico-químicas similares e, além disso, as linhas de emissão empregadas nas determinações possuem energias de excitação e probabilidades de transição próximas: Bi (5,55 eV) e Pb (5,71 eV) (LIDE, 2008). Por fim, o Bi possui um espectro de emissão que não causa interferências nas linhas analíticas do Pb, atendendo aos principais critérios de seleção para um padrão interno em ICP OES.

4.4 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em ICP-MS

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado é profundamente afetada por efeitos de matriz, de modo que as quantificações realizadas em ICP-MS normalmente fazem uso da padronização interna (FINLEY-JONES; MOLLOY; HOLCOMBE, 2008). Nesta técnica foram empregadas as condições de operação do plasma e do espectrômetro de acordo com o manual do fabricante como exposto na Tabela 4.

Empregando esses parâmetros foram construídas curvas de calibração no intervalo de $0,05 - 10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb + $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi com e sem o uso da padronização interna. Coeficientes de correlação $\geq 0,997$ foram obtidos e o limite de quantificação calculado foi de $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb. Em seguida, foram analisadas as 34 amostras e os

três materiais de referência certificados sendo os resultados apresentados na Tabela 15. As concentrações obtidas para os CRM utilizando a calibração externa variaram entre 59 e 80% do valor certificado, sendo os resultados não concordantes com o valor certificado a 95% de confiança (teste t), demonstrando os efeitos de matriz no monitoramento do ^{208}Pb . Contudo a padronização interna apresentou resultados mais precisos e exatos, com recuperações na faixa entre 97 e 109%, sendo estes valores concordantes com o valor certificado a 95% de confiança (teste t).

Tabela 15 – Resultados (média \pm SD) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$) e nas 34 amostras ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtidos por ICP-MS.

Amostra	sem PI	com PI	Amostra	sem PI	com PI
Açúcar colorido 1	2,16 \pm 0,37	2,62 \pm 0,18	Produto de limp. 1	0,88 \pm 0,07	1,57 \pm 0,07
Açúcar colorido 2	0,30 \pm 0,02	0,39 \pm 0,02	Produto de limp. 2	3,62 \pm 0,12	4,38 \pm 0,01
Açúcar colorido 3	0,62 \pm 0,09	0,74 \pm 0,02	Produto de limp. 3	0,26 \pm 0,04	0,43 \pm 0,02
Vodka	0,82 \pm 0,16	1,37 \pm 0,11	<i>Maytenus ilicifolia</i>	5,07 \pm 0,18	0,99 \pm 0,01
Energético	3,29 \pm 0,18	5,19 \pm 0,04	<i>Peumus boldus</i>	2,36 \pm 0,05	0,36 \pm 0,01
Antisséptico Bucal	0,43 \pm 0,02	1,04 \pm 0,08	Casca de amen.	4,50 \pm 0,16	2,29 \pm 0,04
Etanol 1	0,20 \pm 0,02	0,16 \pm 0,01	PET	0,34 \pm 0,04	0,09 \pm 0,01
Etanol 2	0,21 \pm 0,02	0,12 \pm 0,01	Fertilizante sólido	0,13 \pm 0,02	0,19 \pm 0,01
Etanol 3	0,32 \pm 0,01	0,25 \pm 0,02	Fertilizante líquido	0,10 \pm 0,03	0,35 \pm 0,01
Etanol 4	0,35 \pm 0,01	0,22 \pm 0,01	Bala 1	1,60 \pm 0,09	0,90 \pm 0,02
Refrigerante 1	0,15 \pm 0,02	0,11 \pm 0,01	Bala 2	2,01 \pm 0,02	1,02 \pm 0,01
Refrigerante 2	3,95 \pm 0,05	1,55 \pm 0,03	Bala 3	0,30 \pm 0,06	0,20 \pm 0,03
Suco de laranja	0,09 \pm 0,01	0,08 \pm 0,01	Xampu	0,84 \pm 0,05	3,73 \pm 0,13
Suco de limão	1,34 \pm 0,02	3,61 \pm 0,05	Leite	0,46 \pm 0,02	0,34 \pm 0,02
Suco de uva	0,91 \pm 0,02	1,12 \pm 0,01	Chá	1,01 \pm 0,01	1,04 \pm 0,01
Cerveja	1,69 \pm 0,08	1,21 \pm 0,03	Cachaça	0,97 \pm 0,11	0,73 \pm 0,05
Vinagre	3,76 \pm 0,06	2,16 \pm 0,09	Água mineral	0,15 \pm 0,01	0,23 \pm 0,01
CRM	sem PI	com PI	CRM	sem PI	com PI
2709a San Joaquin soil ^a	13,8 \pm 3,9	17,9 \pm 0,7	2976 Mussel Tissue ^c	0,70 \pm 0,13	1,16 \pm 0,06
3246 Ginkgo biloba ^b	0,691 \pm 0,065	1,087 \pm 0,064			

^a Valor certificado: 17,3 \pm 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$.

^b Valor certificado: 0,995 \pm 0,030 $\mu\text{g g}^{-1}$.

^c Valor certificado: 1,19 \pm 0,18 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Fonte: Autor.

A concentração de Pb nas amostras variou de 0,09 a 5,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb (sem PI) e 0,08 – 5,19 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb (com PI). Os resultados obtidos foram comparados com os obtidos por ETV-ICP-MS sendo os valores concordantes entre si a um nível de 95% de confiança (teste *t* pareado). Comparando os valores obtidos pela calibração externa com os encontrados empregando a padronização interna é possível observar os diferentes efeitos de matriz sobre os resultados que em alguns casos foram bem distintos.

Ainda para avaliar a exatidão e a precisão do método proposto, bem como observar os efeitos de cada matriz sobre os sinais de Bi e Pb foram realizados testes de adição e recuperação. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 – Recuperações (média \pm SD, %) referentes a 1,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb obtidas por ICP-MS.

Amostra	sem PI	com PI	Amostra	sem PI	com PI
Açúcar colorido 1	90,2 \pm 1,8	104,4 \pm 0,3	Produto de limp. 1	125,8 \pm 9,7	99,6 \pm 2,2
Açúcar colorido 2	95,2 \pm 8,7	100,3 \pm 2,1	Produto de limp. 2	104,6 \pm 7,3	98,0 \pm 0,1
Açúcar colorido 3	101,5 \pm 8,6	100,9 \pm 6,6	Produto de limp. 3	79,7 \pm 11,3	101,4 \pm 2,5
Vodka	82,5 \pm 9,3	97,6 \pm 2,5	<i>Maytenus ilicifolia</i>	90,5 \pm 4,3	99,9 \pm 1,5
Energético	66,1 \pm 3,0	97,6 \pm 3,0	<i>Peumus boldus</i>	118,1 \pm 2,4	104,4 \pm 1,3
Antisséptico Bucal	79,9 \pm 5,2	100,2 \pm 2,1	Casca de amen.	111,5 \pm 2,2	95,1 \pm 2,2
Etanol 1	63,3 \pm 7,0	99,1 \pm 4,6	PET	99,2 \pm 5,3	103,6 \pm 4,8
Etanol 2	55,3 \pm 9,4	101,7 \pm 4,1	Fertilizante sólido	79,2 \pm 4,5	98,4 \pm 3,2
Etanol 3	58,4 \pm 3,2	98,2 \pm 2,9	Fertilizante líquido	36,1 \pm 5,9	101,6 \pm 4,0
Etanol 4	52,9 \pm 1,3	99,3 \pm 2,8	Bala 1	99,8 \pm 4,7	106,4 \pm 4,5
Refrigerante 1	78,3 \pm 2,7	94,9 \pm 2,1	Bala 2	92,5 \pm 4,0	95,9 \pm 0,4
Refrigerante 2	99,6 \pm 0,5	102,8 \pm 0,8	Bala 3	114,9 \pm 10,7	97,5 \pm 0,5
Suco de laranja	78,8 \pm 7,3	94,9 \pm 1,0	Xampu	106,1 \pm 10,2	99,3 \pm 0,2
Suco de limão	79,2 \pm 4,8	101,8 \pm 1,0	Leite	52,2 \pm 5,9	96,6 \pm 0,8
Suco de uva	69,2 \pm 8,2	104,4 \pm 5,8	Chá	59,5 \pm 3,4	106,3 \pm 2,9
Cerveja	89,1 \pm 7,1	99,5 \pm 0,7	Cachaça	136,0 \pm 10,2	94,6 \pm 1,3
Vinagre	67,8 \pm 4,9	98,4 \pm 2,4	Água mineral	53,8 \pm 1,2	97,5 \pm 0,5

Fonte: Autor.

As recuperações variaram entre 36 – 136% (sem PI) e 95 – 106% (com PI) e os desvios padrão relativos reduziram de 0,5 – 11,3% (sem PI) para 0,1 – 6,6% (com PI), demonstrando a efetividade do Bi como padrão interno para Pb. Os sinais

obtidos foram então empregados para construção de gráficos de correlação que ilustram melhor as variações causadas pelos efeitos de matriz, os quais são apresentados na Figura 23.

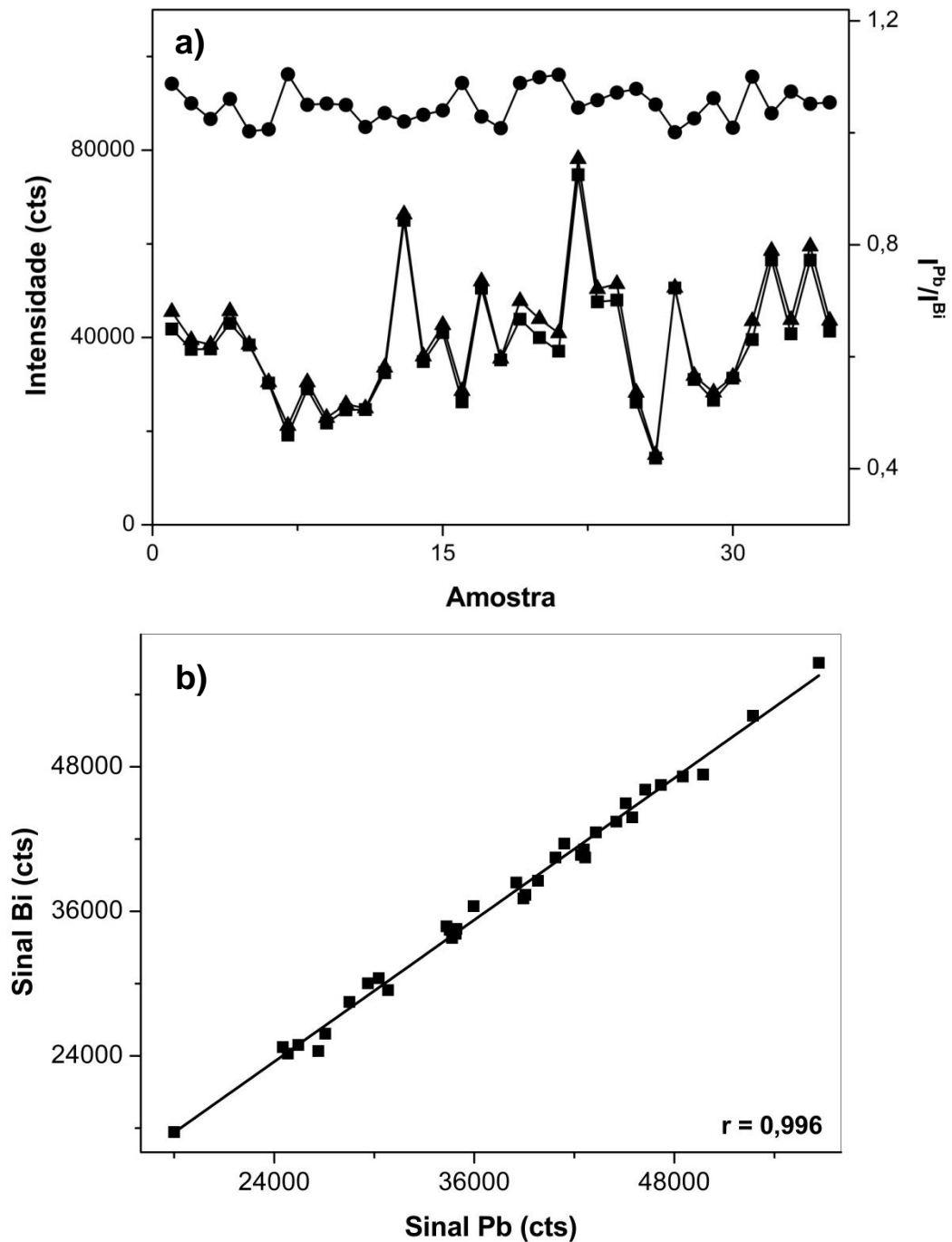


Figura 23 – (a) Correlação dos sinais obtidos para $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb + $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi por ICP-MS para Bi (■), Pb (▲) e a razão I^{Pb}/I^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorvâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.

Fonte: Autor.

Na Figura 23a é possível observar a semelhança existente entre os sinais obtidos para Pb e Bi, de modo que a razão apresenta apenas pequenas variações ao redor de um valor médio. A Figura 23b apresenta a curva de correlação para entre os sinais de Pb e de Bi. A reta obtida tem a seguinte equação $y=3,3 \times 10^{-5}x+0,981$, com coeficiente de correlação igual a 0,996. Estes valores demonstram a similaridade entre os comportamentos de Pb e Bi frente aos efeitos de matriz e instrumentais.

Alguns efeitos que ocorrem durante as determinações podem explicar as variações observadas nos sinais de Pb e Bi, tais como: a presença de elementos facilmente ionizáveis que aumentam a densidade eletrônica do plasma reduzindo a ionização dos analitos; a presença de elementos formadores de óxidos que podem causar o entupimento ou o bloqueio parcial dos cones (sampler e skimmer) prejudicando a amostragem dos íons e variações na viscosidade e tensão superficial das soluções (AGATEMOR; BEAUCHEMIN, 2011; BEAUCHEMIN; MCLAREN; BERMAN, 1987; EVANS; GIGLIO, 1993; TAN; HORLICK, 1987; VANDECASTEELE et al., 1988).

O bom desempenho do Bi como padrão interno para Pb em ICP-MS se deve a proximidade de suas propriedades físico-químicas apresentadas na Tabela 1 e das energias de ionização dos dois elementos: 7,28 eV (Bi) e 7,41 eV (Pb). Assim, o Bi atende aos principais critérios de seleção empregados na escolha do padrão interno em ICP-MS.

4.5 Avaliação do Bi como padrão interno para Pb em ETV-ICP-MS

A ETV-ICP-MS é uma ferramenta analítica poderosa para análise direta de amostras complexas. Ela une os benefícios do uso do forno de grafite como um reator químico à alta sensibilidade da ICP-MS (ARAMENDÍA; RESANO; VANHAECKE, 2009). Entretanto, assim como em outras técnicas espectrométricas esse acoplamento é susceptível a ocorrência de interferências, principalmente relacionadas à eficiência de transporte da amostra do ETV até a introdução no plasma (KANTOR, 2001).

Inicialmente, foram otimizadas as vazões dos gases interno ($0 - 300 \text{ mL min}^{-1}$) e carreador ($0,6 - 1,3 \text{ L min}^{-1}$) para melhorar o transporte dos

analitos até o plasma, além de avaliar o comportamento do analito e do padrão interno frente a essas variações. Nas Figuras 24 e 25 são apresentados os resultados obtidos para os gases interno e carreador, respectivamente.

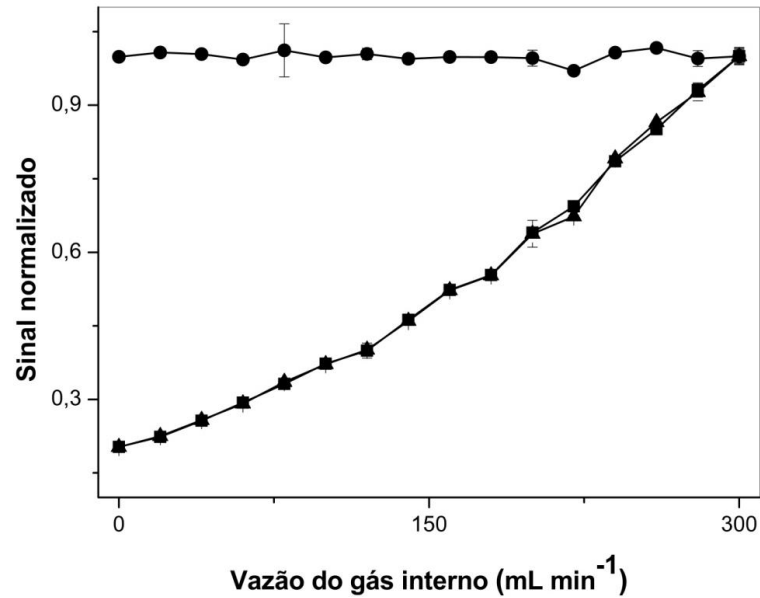


Figura 24 – Influência da vazão do gás interno nos sinais de solução $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi (■) e de Pb (▲) e na razão $I^{\text{Pb}}/I^{\text{Bi}}$ (●) em ETV-ICP-MS.

Fonte: Autor.

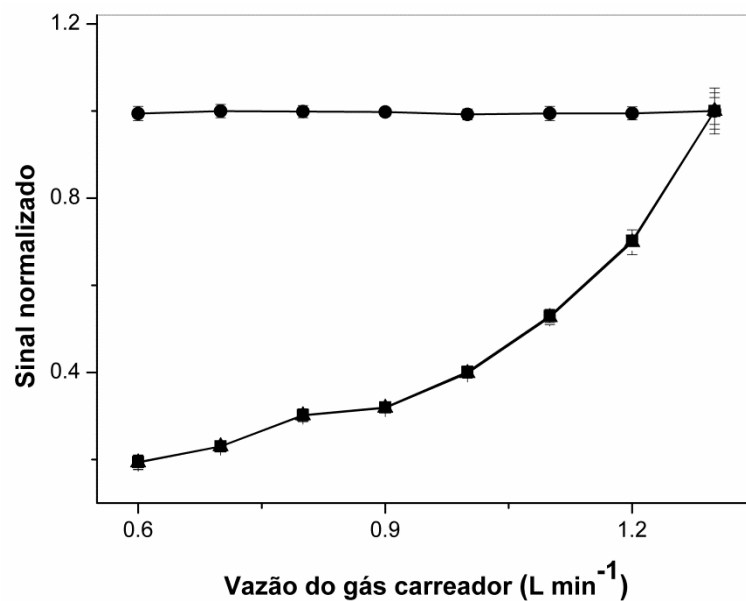


Figura 25 – Influência da vazão do gás carreador nos sinais de solução $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Bi (■), Pb (▲) e na razão $I^{\text{Pb}}/I^{\text{Bi}}$ (●) em ETV-ICP-MS.

Fonte: Autor.

O aumento das vazões dos gases interno e carreador causaram incrementos de 82% e 80% nos sinais para ambos Pb e Bi, respectivamente. Sendo o comportamento do padrão interno semelhante ao do analito de modo que a razão dos sinais permaneceu praticamente estável ao longo dos intervalos avaliados. Assim, visando a maior sensibilidade do método fixaram-se as vazões dos gases interno e carreador em 300 mL min^{-1} e $1,3 \text{ L min}^{-1}$, respectivamente.

Após a otimização das vazões dos gases avaliou-se o comportamento termoquímico dos dois elementos em três diferentes meios com e sem o uso de Pd. As curvas de pirólise e vaporização obtidas estão apresentadas na Figura 26.

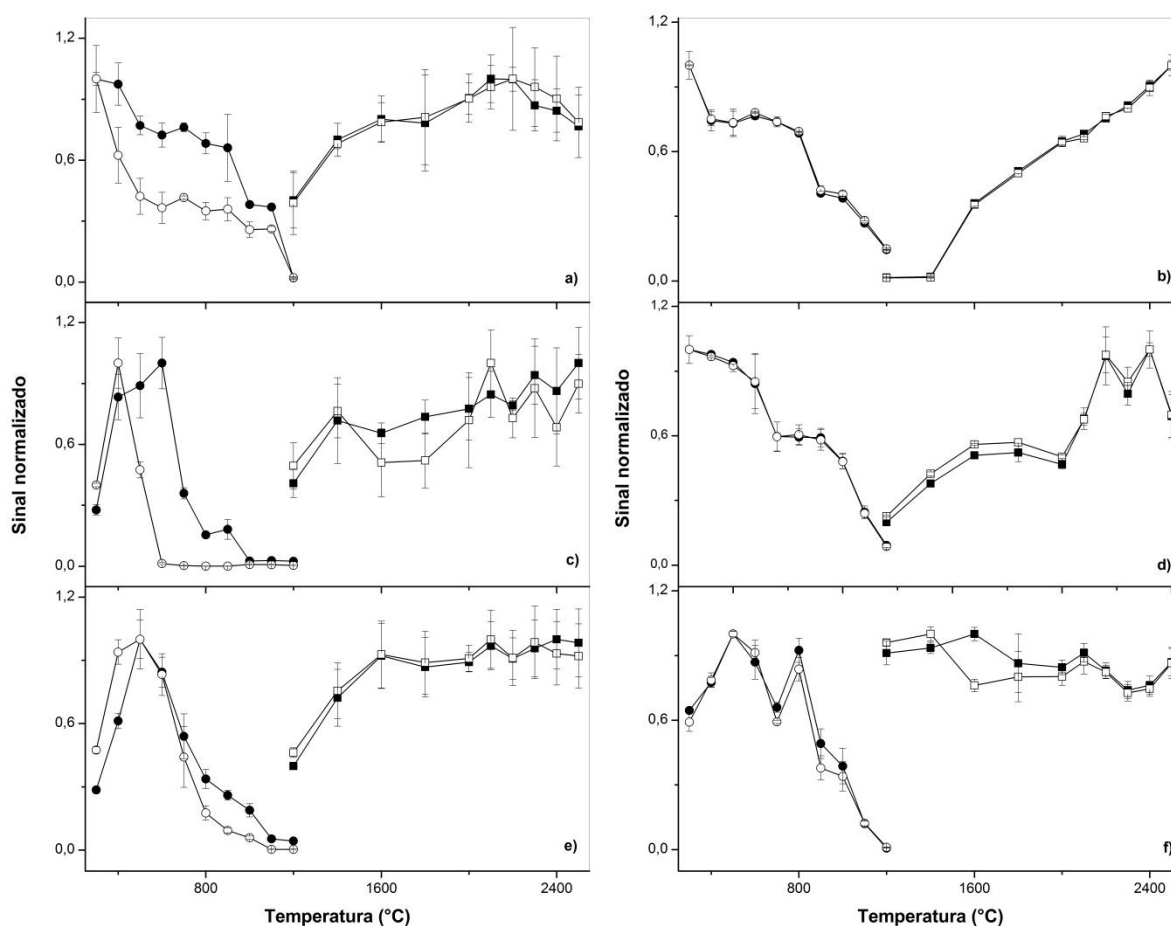


Figura 26 – Curvas de pirólise (●: Pb; ○: Bi) e de vaporização (■: Pb; □: Bi) referentes a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb + $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi sem modificador químico em solução aquosa 2,0% (v/v) HNO_3 (a); cachaça (c) e suco de limão (e) e com adição de $2 \mu\text{g}$ de Pd em b, d e f.

Fonte: Autor.

Na ausência do modificador químico os dois elementos apresentaram comportamentos ligeiramente diferentes e, obtiveram-se desvios padrão elevados em praticamente todos os pontos analisados. Essa grande oscilação dos sinais medidos se deve ao transporte do analito do ETV até o plasma, pois alguns elementos comumente presentes na matriz das amostras, tais como, sódio, cloro, potássio, entre outros, podem atuar como carreadores dos analitos. Esse processo, no entanto, é dependente da interação entre cada elemento e o carreador e da concentração deste na matriz das amostras, uma vez que estas concentrações não são iguais para todas as matrizes estudadas (GREGOIRE; STURGEON, 1999; HU et al., 2007).

O emprego de Pd como modificador químico melhorou a estabilidade dos analitos e deixou seus comportamentos termoquímicos ao longo dos intervalos de temperatura avaliados mais semelhantes, reduzindo os desvios padrão obtidos. Isso ocorre, pois, além de estabilizar os analitos durante a etapa de pirólise o Pd atua como carreador por meio da formação de clusters intermetálicos que são transportados de maneira mais eficiente e reprodutível até o plasma. Ambos os elementos interagem com o Pd pela formação de compostos análogos já estabelecidos na literatura (EDIGER; BERES, 1992; GREGOIRE; STURGEON, 1999; VOLYNSKY; DE LOOS-VOLLEBREGT, 2005). Com base nos menores desvios, formato dos sinais transientes e sensibilidade fixaram-se as temperaturas de pirólise e vaporização em 500°C e 2200°C, respectivamente.

Empregando as condições de operação otimizadas construíram-se curvas de calibração no intervalo de 0,5 – 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb + 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Bi com e sem o uso da padronização interna, obtendo-se coeficientes de correlação superiores a 0,9993 e o limite de quantificação foi de 0,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb. Em seguida, analisaram-se as 34 amostras e os três CRM, os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 17.

A análise dos resultados obtidos para os CRM demonstram que, com exceção do CRM de solo, as concentrações determinadas foram concordantes com o valor certificado a um nível de 95% de confiança (teste *t*) para a calibração externa; já para a padronização interna, todos os valores foram concordantes, inclusive mais precisos e exatos. É interessante ressaltar a melhoria nas recuperações observadas para a calibração externa na análise dos CRM, com exceção do solo, em relação aos valores obtidos por ICP-MS. Isso se deve a prévia eliminação da matriz da

amostra em ETV-ICP-MS reduzindo as interferências causadas no plasma e no transporte dos íons até o espectrômetro de massas.

Tabela 17 – Resultados (média \pm SD) para determinações de Pb nos materiais de referência certificados ($\mu\text{g g}^{-1}$) e nas 34 amostras ($\mu\text{g L}^{-1}$) obtidos por ETV-ICP-MS.

Amostra	sem PI	com PI	Amostra	sem PI	com PI
Açúcar colorido 1	2,52 \pm 0,15	2,44 \pm 0,05	Produto de limp. 1	0,70 \pm 0,10	1,68 \pm 0,05
Açúcar colorido 2	< LOQ	< LOQ	Produto de limp. 2	3,50 \pm 0,05	4,00 \pm 0,03
Açúcar colorido 3	0,57 \pm 0,01	0,70 \pm 0,01	Produto de limp. 3	< LOQ	< LOQ
Vodka	0,79 \pm 0,04	1,57 \pm 0,02	<i>Maytenus ilicifolia</i>	4,70 \pm 0,01	1,01 \pm 0,01
Energético	2,45 \pm 0,12	4,90 \pm 0,04	<i>Peumus boldus</i>	2,33 \pm 0,31	0,32 \pm 0,02
Antisséptico Bucal	0,47 \pm 0,01	1,18 \pm 0,01	Casca de amen.	4,32 \pm 0,11	2,15 \pm 0,08
Etanol 1	< LOQ	< LOQ	PET	< LOQ	< LOQ
Etanol 2	< LOQ	< LOQ	Fertilizante sólido	< LOQ	< LOQ
Etanol 3	< LOQ	< LOQ	Fertilizante líquido	< LOQ	< LOQ
Etanol 4	< LOQ	< LOQ	Bala 1	1,81 \pm 0,12	0,97 \pm 0,05
Refrigerante 1	< LOQ	< LOQ	Bala 2	2,14 \pm 0,16	1,02 \pm 0,01
Refrigerante 2	3,86 \pm 0,47	1,51 \pm 0,13	Bala 3	< LOQ	< LOQ
Suco de laranja	< LOQ	< LOQ	Xampu	0,88 \pm 0,05	3,70 \pm 0,03
Suco de limão	1,31 \pm 0,10	3,78 \pm 0,06	Leite	< LOQ	< LOQ
Suco de uva	1,05 \pm 0,02	1,02 \pm 0,01	Chá	1,31 \pm 0,12	1,03 \pm 0,08
Cerveja	1,78 \pm 0,07	1,20 \pm 0,04	Cachaça	0,98 \pm 0,10	0,73 \pm 0,06
Vinagre	3,74 \pm 0,15	2,23 \pm 0,08	Água mineral	< LOQ	< LOQ
CRM	sem PI	com PI	CRM	sem PI	com PI
2709a San Joaquin soil ^a	7,3 \pm 0,5	17,0 \pm 0,4	2976 Mussel Tissue ^c	1,29 \pm 0,05	1,19 \pm 0,05
3246 Ginkgo biloba ^b	1,015 \pm 0,084	0,978 \pm 0,067			

^a Valor certificado: 17,3 \pm 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$.

^b Valor certificado: 0,995 \pm 0,030 $\mu\text{g g}^{-1}$.

^c Valor certificado: 1,19 \pm 0,18 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Fonte: Autor.

O teor de Pb determinado por ETV-ICP-MS variou entre 0,32 – 4,90 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb considerando os valores obtidos para a padronização interna e ficou abaixo do limite de quantificação para quatorze amostras. De modo geral os valores obtidos pela calibração externa não foram concordantes com os obtidos pela padronização

interna, contudo, comparando estes resultados com os determinados por ICP-MS empregando a padronização interna estes foram concordantes a um nível de 95% de confiança (teste *t* pareado).

Em seguida, foram realizados testes de adição/recuperação para avaliar a exatidão do método. As recuperações obtidas para as 34 amostras estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Recuperações (média \pm SD, %) para 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb obtidas por ETV-ICP-MS.

Amostra	sem PI	com PI	Amostra	sem PI	com PI
Açúcar colorido 1	62,1 \pm 3,5	96,8 \pm 1,9	Produto de limp. 1	53,2 \pm 1,9	93,8 \pm 0,4
Açúcar colorido 2	98,1 \pm 4,0	100,7 \pm 0,6	Produto de limp. 2	16,0 \pm 3,3	113,3 \pm 0,8
Açúcar colorido 3	80,1 \pm 3,7	98,8 \pm 1,3	Produto de limp. 3	41,3 \pm 1,6	95,8 \pm 0,6
Vodka	94,6 \pm 2,6	94,8 \pm 0,3	<i>Maytenus ilicifolia</i>	123,1 \pm 0,7	100,9 \pm 0,3
Energético	64,5 \pm 2,8	97,3 \pm 0,8	<i>Peumus boldus</i>	114,4 \pm 2,3	96,8 \pm 1,5
Antisséptico Bucal	45,3 \pm 3,8	97,1 \pm 2,5	Casca de amen.	89,6 \pm 1,2	94,7 \pm 1,2
Etanol 1	61,5 \pm 3,5	95,0 \pm 2,6	PET	101,5 \pm 5,1	101,1 \pm 0,3
Etanol 2	58,3 \pm 3,8	100,5 \pm 2,6	Fertilizante sólido	40,5 \pm 2,0	96,0 \pm 1,5
Etanol 3	62,8 \pm 1,6	95,8 \pm 0,5	Fertilizante líquido	5,3 \pm 0,6	100,7 \pm 3,2
Etanol 4	64,8 \pm 0,7	95,5 \pm 0,4	Bala 1	81,8 \pm 1,4	99,7 \pm 1,2
Refrigerante 1	73,6 \pm 5,0	104,6 \pm 1,9	Bala 2	90,5 \pm 2,5	104,5 \pm 0,8
Refrigerante 2	89,8 \pm 1,7	118,9 \pm 0,7	Bala 3	118,8 \pm 4,6	96,3 \pm 0,4
Suco de laranja	90,4 \pm 0,5	97,7 \pm 0,3	Xampu	12,9 \pm 0,6	97,2 \pm 1,2
Suco de limão	70,1 \pm 7,1	103,5 \pm 1,0	Leite	104,9 \pm 0,5	96,6 \pm 0,5
Suco de uva	54,0 \pm 1,2	94,7 \pm 0,8	Chá	38,1 \pm 4,5	98,6 \pm 4,2
Cerveja	15,1 \pm 0,4	92,4 \pm 0,1	Cachaça	68,9 \pm 2,5	94,1 \pm 2,3
Vinagre	88,2 \pm 4,1	108,2 \pm 3,6	Água mineral	82,5 \pm 1,5	96,1 \pm 1,2

Fonte: Autor.

As recuperações obtidas variaram entre 5 – 123% (sem PI) e 92 -119% (com PI) e os desvios padrão relativos melhoraram de 0,4 – 7,1% (sem PI) para 0,1 – 4,2% (com PI). O transporte dos analitos do ETV até o plasma é uma etapa crucial nas determinações e onde os efeitos de matriz são pronunciados, uma vez que concomitantes da amostra podem atuar como carreadores dos analitos, afetando positiva ou negativamente o sinal (EDIGER; BERES, 1992; ERTAS; HOLCOMBE, 2003), sendo que este efeito negativo foi observado para algumas amostras

contendo alto teor salino (Ca, Mg, Na, K, entre outros) como as amostras de fertilizantes, demonstrando que a otimização e estabelecimento do programa de aquecimento e das condições de operação para a análise de amostras diversas é difícil, contudo o uso da padronização interna é uma alternativa simples para contornar esses efeitos.

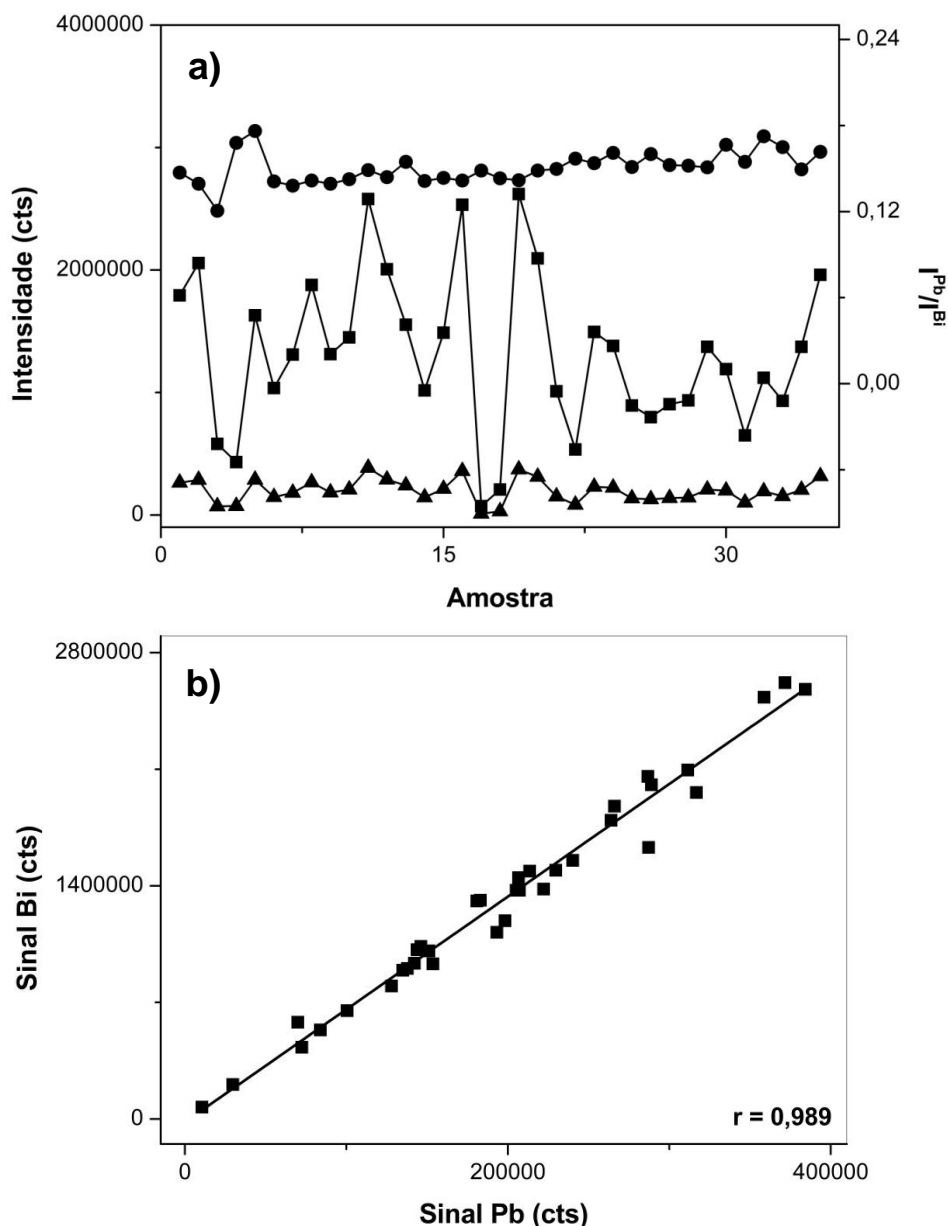


Figura 27 – (a) Correlação dos sinais obtidos para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb + $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Bi por ETV-ICP-MS para Bi (■), Pb (▲) e a razão I^{Pb}/I^{Bi} (●) nas diferentes matrizes avaliadas; (b) Curva de correlação entre as absorbâncias medidas para Pb e Bi nas diferentes matrizes.

Fonte: Autor.

Os sinais obtidos para Pb e Bi nas determinações referentes as concentrações adicionadas as amostras foram empregados na construção de gráficos de correlação apresentados na Figura 27.

A Figura 27a demonstra a semelhança entre as variações observadas para os sinais de Bi e Pb frente as oscilações causadas pelos diferentes tipos de matrizes analisadas, sendo possível observar a drástica redução causada pelas amostras de fertilizante. Na Figura 27b é apresentada a curva de correlação dos sinais de Pb *versus* os sinais de Bi, que tem a seguinte equação da reta: $y = -1,86 \times 10^{-3} + 1,06x$ com coeficiente de correlação de 0,989. Esses valores indicam um comportamento similar dos dois elementos, podendo ser atribuído a proximidade de suas entalpias de vaporização, energias de dissociação de óxidos e cloretos (favorecendo mecanismos de vaporização análogos), massas atômicas (favorecendo eficiência de transporte similares) e energia de ionização (favorecendo graus de ionização semelhantes). Fatos que demonstram o potencial do uso do Bi como padrão interno para determinação de Pb em matrizes variadas por ETV-ICP-MS.

5 CONCLUSÃO

O uso de Bi como padrão interno para determinação de Pb se mostrou efetivo na correção de variações instrumentais e interferências matriciais em FAAS, GFAAS, ICP OES, ICP-MS e ETV-ICP-MS.

A análise das 34 amostras de diversas matrizes apresentou diferentes tipos de interferência matricial sendo que o uso da padronização interna melhorou as recuperações obtidas para todas as técnicas em comparação com a calibração externa: de 74 – 231% (sem PI) para 96 – 109% (com PI) em HR-CS FAAS; de 52 – 118% (sem PI) para 97 – 109% (com PI) em LS FAAS; de 36 – 125% (sem PI) para 96 – 110% (com PI) em LS GFAAS; de 56 – 91% (sem PI) para 95 – 110% (com PI) em ICP OES; de 36 – 136% (sem PI) para 95 – 106% (com PI) em ICP-MS e de 5 – 123% (sem PI) para 92 – 119% (com PI) em ETV-ICP-MS. Além da melhoria da exatidão o emprego do Bi melhorou também a precisão dos resultados: de 0,7 – 7,7% (sem PI) para 0,1 – 4,0% (com PI) em HR-CS FAAS; de 0,6 – 9,2% (sem PI) para 0,3 – 4,3% (com PI) em LS FAAS; de 1,5 – 9,9% (sem PI) para 0,4 – 5,9% (com PI) em LS GFAAS; de 0,8 – 9,0% (sem PI) para 0,2 – 5,8% (com PI) em ICP OES; de 0,5 – 11,3% (sem PI) para 0,1 – 6,6% (com PI) em ICP-MS e de 0,4 – 7,1% (sem PI) para 0,1 – 4,2% (com PI) em ETV-ICP-MS. Estes resultados demonstram que o desenvolvimento de um método analítico em qualquer uma destas técnicas para análise de amostras com composições tão diversificadas é inviável pelo uso da calibração externa, no entanto, o uso do Bi como padrão interno para Pb é uma alternativa simples e eficiente para aplicação em análises de rotina.

Com os sinais analíticos obtidos foram construídos gráficos de correlação para avaliar o comportamento dos dois elementos frente às diferentes condições de análise sendo obtidos coeficientes de correlação de: 0,999 (HR-CS FAAS); 0,993 (LS FAAS); 0,981 (LS GFAAS); 0,968 (ICP OES); 0,996 (ICP-MS) e 0,989 (ETV-ICP-MS). Esses valores demonstram a semelhança no comportamento de Bi e Pb nas situações avaliadas. Essa similaridade se deve a proximidade das propriedades físico-químicas e dos mecanismos de atomização, excitação e ionização dos dois elementos. Considerando estes parâmetros outros pares analito/padrão interno podem ser avaliados de maneira sistemática objetivando o desenvolvimento de novos métodos de análise.

Com base nos coeficientes de correlação obtidos para as diferentes técnicas espectrométricas avaliadas tem-se que Bi pode ser empregado como padrão interno para determinação de Pb em amostras variadas. Contudo, os resultados obtidos para ICP OES demonstraram que a correlação dos sinais de Bi e Pb apresentaram o menor coeficiente de correlação (0,968) em comparação com as demais técnicas avaliadas. Esse resultado decorre da maior probabilidade de ocorrência de interferência espectral em ICP OES do que em AAS e ICP-MS. Isso decorre da existência do maior número de linhas de emissão atômicas e iônicas comparativamente as linhas de absorção atômica e do número de isótopos em ICP-MS. Desta forma, o uso do Bi como padrão interno para Pb em ICP OES deve ser feito com critério, sendo que linhas alternativas do Bi e do Pb podem ser monitoradas para avaliar eventuais interferências.

Os resultados obtidos permitem inferir que Bi pode ser considerado um padrão interno universal para determinação de Pb em técnicas espectrométricas

REFERÊNCIAS

AGATEMOR, C.; BEAUCHEMIN, D. Matrix effects in inductively coupled plasma mass spectrometry: a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 706, n. 1, p. 66-83, Nov. 2011.

ALEXEYEV, V. N. **Qualitative analysis**. 2nd ed. Moscow: Mir, 1967. 563 p.

AMORIM, F. A. C.; LOBO, I. P.; SANTOS, V. L. C. S.; FERREIRA, S. L. C. Espectrometria de absorção atômica: o caminho para determinações multi-elementares. **Química Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784-1790, 2008.

ARAMENDÍA, M.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: a versatile tool for tackling challenging samples - a critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 648, n. 1, p. 23-44, 2009.

BARKONIKOS, K.; PASIAS, I. N.; THOMAIDIS, N. S. Evaluation of internal standardization for the determination of semivolatiles in difficult matrices by simultaneous multielement atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 129, n. 2, p. 165-170, 2014.

BARNETT, W. B.; FASSEL, V. A.; KNISELEY, R. N. An experimental study of internal standardization in analytical emission spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 25, n. 3, p. 139-161, 1970.

BARNETT, W. B.; FASSEL, V. A.; KNISELEY, R. N. Theoretical principles of internal standardization in analytical emission spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 23, n. 10, p. 643-664, 1968.

BEAUCHEMIN, D.; McLAREN, J. W.; BERMAN, S. S. Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 42, n. 3, p. 467-490, 1987.

BEAUCHEMIN, D.; GRÉGOIRE, D. C.; GÜNTHER, D.; KARANASSIOS, V.; MERMET, J. M.; WOOD, T. J. **Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry**. Amsterdam: Elsevier, 2000. 575 p.

BELCHAMBER, R. M.; HORLICK, G. Correlation study of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 37, n. 12, p. 1037-1046, 1982.

BEZERRA, M. A.; MAÊDA, S. M. do N.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. de F. B. de; SANTELLI, R. E. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 62, n. 9, p. 985-991, 2007.

BLADES, M. W.; HORLICK, G. Interference from easily ionizable element matrices in inductively coupled plasma emission spectrometry - a spatial study. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 36, n. 9, p. 881-900, 1981.

BROWNER, R. F.; BOORN, A. W. Sample Introduction: the Achilles' heel of atomic spectroscopy? **Analytical Chemistry**, v. 56, n. 7, p. 786-798, 1984.

BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry**. New York: John Wiley, 1998. 250 p.

BUTLER, L. R. P.; STRASHEIM, A. Multiple element atomic absorption analysis. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 21, n. 7, p. 1207-1216, 1965.

CAI, K.; McDONALD, C. W. Ruthenium, a potential chemical modifier for the determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 57, n. 3, p. 370-378, 1997.

CALDAS, N. M.; OLIVEIRA, S. R.; GOMES NETO, J. A. Feasibility of internal standardization in the direct and simultaneous determination of As, Cu and Pb in sugar-cane spirits by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 636, n. 1, p. 1-5, 2009.

CASTIÑEIRA, M. M.; BRANDT, R.; VON BOHLEN, A.; JAKUBOWSKI, N. Development of a procedure for the multi-element determination of trace elements in wine by ICP-MS. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 370, n. 5, p. 553-558, 2001.

CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V. Cobalt as internal standard for arsenic and selenium determination in urine by simultaneous atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 67, n. 1, p. 46-53, 2005.

CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A. Silver as internal standard for simultaneous determination of Cd and Pb in whole blood by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 19, n. 7, p. 917-922, 2004.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, n. 2, p. 105-126, 1999.

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, p. 6-13, 2011.

DULUDE, G. R.; SOTERA, J. J.; KAHN, H. L. Determination of calcium in cement by flame atomic absorption spectrometry with strontium as an internal standard. **Analytical Chemistry**, v. 53, n. 13, p. 2100-2102, 1981.

EDIGER, R. D.; BERES, S. A. The role of chemical modifiers in analyte transport loss interferences with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 47, n. 7, p. 907-922, 1992.

ERTAS, G.; HOLCOMBE, J. A. Determination of absolute transport efficiencies of Be, Cd, In, Pb and Bi for electrothermal vaporization sample introduction into an inductively coupled plasma using an in-line electrostatic precipitator. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 58, n. 9, p. 1597-1612, 2003.

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.

FAIRMAN, B.; CATTERICK, T. Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in aqueous matrices by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, n. 8, p. 863-866, 1997.

FARINAS, J. C.; ORTEGA, P. Chemical analysis of Portland cement by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analisis**, v. 20, n. 4, p. 221-228, 1992.

FELDMAN, F. J. Internal standardization in atomic emission and absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 719-724, 1970.

FELDMAN, F. J.; BLASI, J. A.; SMITH, S. B. Jr. Determination of major constituents by atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 8, p. 1095-1097, 1969.

FERNANDES, K. G.; MORAES, M. de; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Evaluation and application of bismuth as an internal standard for the determination of lead in wines by simultaneous electrothermal atomic absorption spectrometry. **The Analyst**, v. 127, n. 1, p. 157-162, 2002.

FERNANDES, K. G.; MORAES, M. de; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. **Química Nova**, v. 26, n. 2, p. 249-252, 2003.

FERREIRA, S. L. C.; SOUZA, A. S.; BRANDAO, G. C.; FERREIRA, H. S.; SANTOS, W. N. L. dos; PIMENTEL, M. F.; VALE, M. G. R. Direct determination of iron and manganese in wine using the reference element technique and fast sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 74, n. 4, p. 699-702, 2008a.

FERREIRA, S. L. C.; SILVA, E. G. P. da; PORTUGAL, L. A.; MATOS, G. D.; SANTANA, F. A. de; KORN, M. G. A.; COSTA, A. C. S. Evaluation and application of the internal standard technique for the direct determination of copper in fruit juices employing fast sequential flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, n. 9, p. 1571-1578, 2008b.

FINLEY-JONES, H. J.; MOLLOY, J. L.; HOLCOMBE, J. A. Choosing internal standards based on a multivariate analysis approach with ICP(TOF)MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 23, n. 9, p. 1214-1222, 2008.

FRECH, W.; LINDBERG, A. O.; LUNDBERG, E.; CEDERGREN, A. Atomization mechanisms and gas phase reactions in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 323, n. 7, p. 716-725, 1986.

FRESCHI, C. D.; FRESCHI, G. P. G.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Arsenic as internal standard to correct for interferences in the determination of antimony by hydride generation in situ trapping graphite furnace atomic absorption spectrometry B. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 5, p. 759-763, 2005.

FRESCHI, G. P. G.; FRESCHI, C. D.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of Ir, Ru and W as permanent modifiers for the simultaneous determination of As, Bi, Pb, Sb and Se in natural water by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, v. 27, n. 1, p. 1-6, 2006.

FRESCHI, G. P. G.; FRESCHI, C. D.; GOMES NETO, J. A. Simultaneous determination of two groups of elements in milk by electrothermal atomic absorption spectrometry: evaluation of ruthenium modifiers. **Atomic Spectroscopy**, v. 30, n. 5, p. 147-155, 2009.

FUJIWARA, K.; HARAGUCHI, H.; FUWA, K. Response surface and atomization mechanism in air-acetylene flames. **Analytical Chemistry**, v. 47, n. 4, p. 743-747, 1975.

GARAVAGLIA, R. N.; REBAGLIATI, R. J.; ROBERTI, M. J.; BATISTONI, D. A. Matrix effects in the analysis of biological matrices by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 57, n. 12, p. 1925-1938, 2002.

GRAY, A. L.; DATE, A. R. Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction. **The Analyst**, v. 108, n. 1290, p. 1033-1050, 1983.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2nd ed. Oxford: Butterworth & Heinemann, 1998. 1341 p.

GREGOIRE, D. C.; STURGEON, R. E. Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 54, n. 5, p. 773-786, 1999.

GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J.; de LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 63, n. 2, p. 234-243, 2008.

GROTTI, M.; FRACHE, R. Reduction of acid effects in inductively coupled plasma optical emission spectrometry using internal standards selected by principal component analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 10, p. 1192-1197, 2003.

GROTTI, M.; MAGI, E.; LEARDI, R. Selection of internal standards in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry by principal component analysis. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 18, n. 3, p. 274-281, 2003.

GUERRA, W.; ALVES, F. E.; SILVA, K. C. C. E. Bismuto. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 3, p. 193-194, 2011.

HALLS, D. J. The role of various flame constituents in the production of atoms in the air-acetylene flame. **Analytica Chimica Acta**, v. 88, n. 1, p. 69-77, 1977a.

HALLS, D. J. The formation of atoms in the air-acetylene flame. **Spectrochimica acta, Part B**, v. 32, n. 5, p. 221-230, 1977b.

HARMSE, M. J.; McCRINDLE, R. I. The determination of antimony in lead-antimony alloys using ICP-OES and internal standardisation. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 10, p. 1411-1414, 2002.

HAUPTKORN, S.; KRIVAN, V.; GERCKEN, B.; PAVEL, A. Determination of trace impurities in high-purity quartz by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using the slurry sampling technique. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, n. 4, p. 421-428, 1997.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, R. S. **Princípios de análise instrumental**. Porto Alegre: Bookman, 2009. 1055 p.

HOUK, R. S.; FASSEL, V. A.; FLESCH, G. D.; SVEC, H. J.; GRAY, A. L.; TAYLOR, C. E. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. **Analytical Chemistry**, v. 52, n. 14, p. 2283-2289, 1980.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. **Inorganic chemistry**. 2nd ed. Gosport: Pearson Prentice Hall, 2005. 949 p.

HU, B.; LI, S.; XIANG, G.; HE, M.; JIANG, Z. Recent progress in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 42, n. 2, p. 203-234, 2007.

IGLÉSIAS, M.; VACULOVIC, T.; STUDYNKOVA, J.; POUSSSEL, E.; MERMET, J. M. Influence of the operating conditions and of the optical transition on non-spectral matrix effects in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 59, n. 12, p. 1841-1850, 2004.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. London: Chapman & Hall, 1992. 380 p.

KÁNTOR, T. Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction for flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 56, n. 9, p. 1523-1563, 2001.

KÁNTOR, T.; MAESTRE, S.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Studies on transport phenomena in electrothermal vaporization sample introduction applied to inductively coupled plasma for optical emission and mass spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 9, p. 1323-1333, 2005.

KOPLÍK, R.; ČURDOVÁ, E.; SUCHÁNEK, M. Trace element analysis in CRM of plant origin by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, n. 3, p. 449-451, 1998.

KRAMER, G. W. Determination of antimony in lead-antimony alloys by atomic absorption spectroscopy using indium as an internal standard. **Applied Spectroscopy**, v. 33, n. 5, p. 468-470, 1979.

LAJUNEN, L. H. J.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission**. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2004. 342 p.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999. 527 p.

LEHN, S. A.; HIEFTJE, G. M. Experimental evaluation of analyte excitation mechanisms in the inductively coupled plasma. **Spectrochimica acta, Part B**, v. 58, n. 10, p. 1821-1836, 2003.

LIDE, D. R. **CRC handbook of chemistry and physics**. 88th ed. Boca Raton: CRC Press, 2008. 2649 p.

MERMET, J. M.; IVALDI, J. C. Real-time internal standardization for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a custom segmented-array charge coupled device detector. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 8, n. 6, p. 795-801, 1993.

MIRANDA, K.; DIONÍSIO, A. G. G.; PEREIRA-FILHO, E. R. Copper determination in sugar cane spirits by fast sequential flame atomic absorption spectrometry using internal standardization. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 99-101, 2010.

MOORE, G. L. **Introduction to inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**. Amsterdam: Elsevier, 1989. 340 p.

MUTIC, J.; MANOJLOVIC, D.; KOVACEVIC, R.; TRIFUNOVIC, J.; AMAIZAH, N. R.; IGNJATOVIC, L. Feasibility of the internal standardization in direct determination of arsenic in wine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 98, n. 1, p. 11-14, 2011.

MYERS, S. A.; TRACY, D. H. Improved performance using internal standardization in inductively-coupled plasma emission spectroscopy. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 38, n. 9, p. 1227-1253, 1983.

NELMS, S. M. **Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook**. Boca Raton: CRC Press, 2005. 485 p.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Use of the internal standardization for difficult sampling by graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 64, n. 2, p. 334-337, 2004.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; CORREIA, P. R. M.; OLIVEIRA, P. V. Determination of selenium in nutritionally relevant foods by graphite furnace atomic absorption spectrometry using arsenic as internal standard. **Food Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 355-360, 2005a.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Internal standardization in graphite furnace atomic absorption spectrometry: comparative use of As and Ge to minimize matrix effects on Se determination in milk. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 5, p. 681-686, 2005b.

OLIVEIRA, A. P.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; OLIVEIRA, P. V. Evaluation and application of cobalt as internal standard to correct sampling errors in the determination of Ni in soft drinks samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, v. 26, n. 4, p. 158-161, 2005c.

OLIVEIRA, S. R. de; GOMES NETO, J. A. Evaluation of Bi as internal standard to minimize matrix effects on the direct determination of Pb in vinegar by graphite furnace atomic absorption spectrometry using Ru permanent modifier with co-injection of Pd/Mg(NO₃)₂. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 62, n. 9, p. 1046-1050, 2007.

PAN, F.; TYSON, J. F. Real and composite emission lines as internal standards in the determination of As, Se and Sb by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 4, p. 377-385, 2007.

PASIAS, I. N.; PAPPA, C.; KATSAROU, V.; THOMAIDIS, N. S.; PIPERAKI, E. A. Alternative approaches to correct interferences in the determination of boron in shrimps by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 92, n. 1, p. 23-28, 2014a.

PASIAS, I. N.; KOUKOULAKIS, K. G.; BARTZIS, G.; MOLOGOUSI, A. I.; BAKEAS, E. B. Determination of As in particulate matter using Se as an internal standard by multi-element electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 6, n. 19, p. 7848-7853, 2014b.

PEREIRA, F. M.; BRUM, D. M.; LEPRI, F. G.; CASSELLA, R. J. Extraction induced by emulsion breaking as a tool for Ca and Mg determination in biodiesel by fast sequential flame atomic absorption spectrometry (FS-FAAS) using Co as internal standard. **Microchemical Journal**, v. 117, n. 1, p. 172-177, 2014.

RADZIUK, B.; ROMANOVA, N. P.; THOMASSEN, Y. Evaluation of internal standardisation in electrothermal atomic absorption spectrometry. **Analytical Communications**, v. 36, n. 1, p. 13-16, 1999.

RAMSEY, M. H.; THOMPSON, M. Correlated variance in simultaneous inductively coupled plasma atomic-emission spectrometry: its causes and correction by a parameter-related internal standard method. **The Analyst**, v. 110, n. 5, p. 519-530, 1985.

RAPOSO, J. L.; OLIVEIRA, S. R.; NÓBREGA, J. A.; GOMES NETO, J. A. Internal standardization and least-squares background correction in high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry to eliminate interferences on determination of Pb in phosphoric acid. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 63, n. 9, p. 992-995, 2008.

RAPOSO, J. L.; OLIVEIRA, S. R.; GOMES NETO, J. A.; NÓBREGA, J. A.; JONES, B. T. Determination of silicon in lubricant oil by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry using least-square background correction and internal standardization. **Analytical Letters**, v. 44, n. 2, p. 2150-2161, 2011.

RAPOSO, J. L.; OLIVEIRA, A. P. de; JONES, B. T.; GOMES NETO, J. A. Internal standardization combined with dilute-and-shoot preparation of distilled alcoholic beverages for Cu determination by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 92, n. 1, p. 53-57, 2012.

ROCHA, F. R. P.; NÓBREGA, J. A. Effects of solution physical properties on copper and chromium signals in flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Chemical Education**, v. 73, n. 10, p. 982-984, 1996.

ROMERO, X.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Influence of the operating conditions on the efficiency of internal standardization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 52, n. 4, p. 487-493, 1997.

SAKAI, T.; HANAMURA, S.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D. Use of Zeeman atomic absorption flame spectrometry for measurements in C₂H₂/air and C₂H₂/N₂O flames. **Spectroscopy Letters**, v. 17, n. 12, p. 819-826, 1984.

SALAZAR, R. F. S.; GUERRA, M. B. B.; PEREIRA-FILHO, E. R.; NÓBREGA, J. A. Performance evaluation of collision-reaction interface and internal standardization in quadrupole ICP-MS measurements. **Talanta**, v. 86, n. 2, p. 241-247, 2011.

SANTOS, E. J. dos; HERRMANN, A. B.; CHAVES, E. S.; VECHIATTO, W. W. D.; SCHOEMBERGER, A. C.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, n. 10, p. 1300-1303, 2007.

SCHEFFLER, G. L.; POZEBON, D. Internal standardization in axially viewed inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) combined with pneumatic nebulization and aerosol desolvation. **Analytical Methods**, v. 5, n. 17, p. 4371-4377, 2013.

SCHMIDT, G. J.; SLAVIN, W. Inductively coupled plasma emission spectrometry with internal standardization and subtraction of plasma background fluctuations. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 14, p. 2491-2495, 1982.

SILVA, J. B. B. da; SILVA, M. A. M. da; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. Determination of Ag, Pb and Sn in aqua regia extracts from sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, n. 11, p. 1737-1742, 1999.

SILVA, J. E.; SILVA, F. A. da; PIMENTEL, M. F.; HONORATO, R. S.; SILVA, V. L. da; MONTENEGRO, M. da C. B. S. M.; ARAÚNO, A. N. A flow-batch internal standard procedure for iron determination in hydrated ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 70, n. 3, p. 522-526, 2006.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de química analítica**. Rio de Janeiro: Pioneira Thomson Learning, 2006. 999 p.

SLAVIN, W.; MANNING, D. C.; CARNRICK, G. R. The stabilized temperature platform furnace. **Atomic Spectroscopy**, v. 2, n. 5, p. 137-145, 1981.

SMITH, S. B.; BLASI, J. A.; FELDMAN, F. J. Analysis of zinc die cast by atomic absorption spectroscopy utilizing an internal standard. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 10, p. 1525-1529, 1968.

SOUSA, R. A. de; SILVA, J. C. J.; BACCAN, N.; CADORE, S. Determination of metals in bottled coconut water using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 18, n. 5, p. 399-408, 2005.

SOUZA, R. M. de. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos-traço em amostras oleosas e pastosas por ICP-OES e ICP-MS**. 2007. 187 f. Tese (Doutorado em Química) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

SOUZA, R. M. de; LEOCÁDIO, L. G.; SILVEIRA, C. L. P. da. ICP OES simultaneous determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in biodiesel by axial and radial inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Analytical Letters**, v. 41, n. 9, p. 1615-1622, 2008.

STEPAN, M.; MUSIL, P.; POUSSEL, E.; MERMET, J. M. Matrix-induced shift effects in axially viewed inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 56, n. 4, p. 443-453, 2001.

STURGEON, R. E.; CHAKRABARTI, C. L.; LANGFORD, C. H. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 1792-1807, 1976.

STURGEON, R. E.; MITCHELL, D. F.; BERMAN, S. S. Atomization of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 55, n. 7, p. 1059-1064, 1983.

SZIVÓS, K. The application of organic solvents in atomic absorption spectrophotometry. **Periodica Polytechnica Chemical Engineering**, v. 25, n. 2, p. 121-132, 1981.

SZIVÓS, K.; PÓLOS, L.; PUNOOR, E. The effect of nebulizer parameters on the enhancement of flame spectrometric sensitivity by organic solvents. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 31, n. 5, p. 289-294, 1976.

TAKADA, T.; NAKANO, K. Evaluation and application of internal standardization in atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. **Analytica Chimica Acta**, v. 107, n. 1, p. 129-138, 1979.

TAKADA, T.; NAKANO, K. Internal standard method in flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 36, n. 7, p. 735-745, 1981.

TAN, S. H.; HORLICK, G. Matrix-effect observations in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 2, n. 8, p. 745-762, 1987.

TAYLOR, H. E. **Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques**. San Diego: Academic Press, 2001. 294 p.

THOMAS, R. **Practical guide to ICP-MS: a tutorial for beginners**. New York: Marcel Dekker, 2008. 347 p.

THOMPSON, J. J.; HOUK, R. S. A study of internal standardization in inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Applied Spectroscopy**, v. 41, n. 5, p. 801-806, 1987.

TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 54, n. 6, p. 895-929, 1999.

TODOLI, J. L.; GRAS, L.; HERNANDIS, V.; MORA, J. Elemental matrix effects in ICP-AES. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 17, n. 2, p. 142-169, 2002.

TSUJINO, R.; TADA, Y.; NAKAHARA, T.; MUSHA, S. Determination of trace elements in aqueous solution containing organic materials by flame atomic absorption spectrometry with internal standard method. I. Preliminary studies. **Bunseki Kagaku**, v. 19, n. 2, p. 129-134, 1980.

VANDECASTEELE, C.; NAGELS, M.; VANHOE, H.; DAMS, R. Suppression of analytical signal in inductively-coupled plasma/mass spectrometry and the use of internal standard. **Analytica Chimica Acta**, v. 211, n. 1, p. 91-98, 1988.

VANHAECKE, F.; VANHOE, H.; VANDECASTEELE, C.; DAMS, R. Precise determination of boron in titanium by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 244, n. 1, p. 115-122, 1991.

VANHAECKE, F.; VANHOE, H.; DAMS, R.; VANDECASTEELE, C. The use of internal standard in ICP-MS. **Talanta**, v. 39, n. 7, p. 737-742, 1992.

VANHAECKE, F.; GELUDE, I.; MOENS, L.; DAMS, R. Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of Hg in sludge samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 383, n. 3, p. 253-261, 1999.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665 p.

VOLYNSKY, A. B.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Vaporization of Pb, As and Ga alone and in the presence of Pd modifier studied by electrothermal vaporization-inductively coupled mass spectrometry. **Spectrochimica Acta, Part B**, v. 60, n. 11, p. 1432-1441, 2005.

WALLACE, G. F. Some considerations on the selection of an internal standard for ICP emission spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, v. 5, n. 1, p. 5-9, 1984.

WALSH, J. N. Use of multiple internal standards for high-precision, routine analysis of geological samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Chemical Geology**, v. 95, n. 1, p. 113-121, 1992.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. Weinheim: Wiley/VCH, 1999. 941 p.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. **High resolution continuum-source AAS: the better way to do atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley/VCH, 2005. 294 p.

XIE, H.; HUANG, K.; LIU, J.; NIE, X.; FU, L. Determination of trace elements in residual oil by high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, n. 8, p. 2075-2080, 2009.

XIE, H.-L.; NIE, X. D.; TANG, Y. G. Quantification of trace amounts of impurities in high purity cobalt by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Chinese Chemical Letters**, v. 17, n. 8, p. 1077-1080, 2006.

ZACHARIADIS, G. A.; SARAFIDOU, P. C. Internal standardization with yttrium spectral lines using axial-viewing inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for plant certified reference materials analysis. **Microchimica Acta**, v. 166, n. 1, p. 77-81, 2009.

ZACHARIADIS, G. A.; VOGIATZIS, C. An overview of the use of yttrium for internal standardization in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 45, n. 3, p. 220-239, 2010.

ZHANG, X.; LI, H.; YANG, Y. Determination of impurities in highly pure platinum by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Talanta**, v. 42, n. 12, p. 1959-1963, 1995.