

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA  
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Alessandra Schneider Henn

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO POR  
AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS E VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA  
ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Santa Maria, RS

2017

**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO POR  
AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS E VAPORIZAÇÃO  
ELETROTÉRMICA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE  
MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

---

por

**Alessandra Schneider Henn**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,  
**Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria  
(RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em  
Química**

Santa Maria, RS, Brasil

2017

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Henn, Alessandra Schneider  
Determinação de Elementos Traço em Carvão por  
Amostragem de Sólidos e Vaporização Eletrotérmica Acoplada  
à Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente  
Acoplado / Alessandra Schneider Henn.- 2017.  
97 f.; 30 cm

Orientador: Érico Marlon Moraes Flores  
Coorientador: Edson Irineu Müller  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa  
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de  
Pós-Graduação em Química, RS, 2017

1. Carvão 2. Amostragem de sólidos 3. Vaporização  
eletrotérmica 4. Elementos traço I. Marlon Moraes Flores,  
Érico II. Irineu Müller, Edson III. Título.

Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a Dissertação de Mestrado

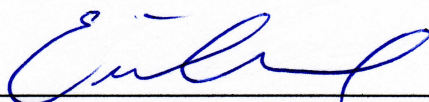
**DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO POR  
AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS E VAPORIZAÇÃO  
ELETROTÉRMICA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE  
MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Elaborada por

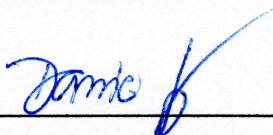
**Alessandra Schneider Henn**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de  
**Mestre em Química**

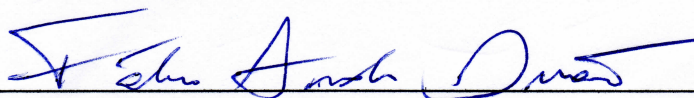
**COMISSÃO EXAMINADORA:**



Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores - Orientador (UFSM-RS)



Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges (UFSC-SC)



Prof. Dr. Fábio Andrei Duarte (UFSM-RS)

Santa Maria, 28 de julho de 2017

## Declaração

A pesquisa descrita nesta Dissertação foi totalmente elaborada por mim e as informações retiradas da literatura estão devidamente referenciadas. Esta Dissertação (ou partes dela) não foi apresentada anteriormente para obtenção de qualquer outro grau.

Alessandra S. Henn

**Alessandra Schneider Henn**

## AGRADECIMENTOS

---

A **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, ao **Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ)** e ao **Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais (LAQIA)** pela possibilidade de execução desse trabalho.

A **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)** pelo fomento à pesquisa.

Ao Prof. Dr. **Érico M. M. Flores** pela orientação neste trabalho, pela confiança, exemplo profissional, pelas oportunidades de crescimento profissional e pessoal, pelo convívio e amizade.

Aos membros da banca de qualificação Profs. Drs. **Paola de Azevedo Mello** e **Rodrigo C. Bolzan** pelas contribuições nesse trabalho. Aos Profs. Drs. **Daniel L. G. Borges** e **Fábio A. Duarte** pela participação na banca examinadora desta dissertação e pelas valiosas sugestões que contribuíram para o aperfeiçoamento deste trabalho.

Aos Profs. Drs. **Cezar A. Bizzi, Edson I. Müller, Fábio A. Duarte, José N. G. Paniz, Paola A. Mello, Rochele S. Picoloto, Rodrigo C. Bolzan** e **Valderi L. Dressler** pelas contribuições durante o desenvolvimento das atividades do mestrado, pela amizade, convívio e exemplo de profissionalismo.

Aos colegas do **LAQIA/CEPETRO** do Departamento de Química da UFSM, pelo convívio, amizade e colaboração.

À minha família pelo apoio e incentivo durante o mestrado.

## SUMÁRIO

---

<b>LISTA DE FIGURAS .....</b>	<b>vii</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>x</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....</b>	<b>xii</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xiii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xiv</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1 CARVÃO MINERAL .....</b>	<b>5</b>
<b>2.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO .....</b>	<b>7</b>
<b>2.3 MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO.....</b>	<b>9</b>
<b>2.4 AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS POR VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO .....</b>	<b>15</b>
2.4.1 Uso de modificadores químicos e carreadores em SS-ETV-ICP-MS.....	17
2.4.2 Estratégias de calibração em SS-ETV-ICP-MS.....	19
2.4.3 Trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te.....	20
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 INSTRUMENTAÇÃO .....</b>	<b>29</b>
<b>3.2 REAGENTES.....</b>	<b>32</b>
<b>3.3 LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS .....</b>	<b>33</b>
<b>3.4 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS .....</b>	<b>34</b>
<b>3.5 MÉTODOS DE PREPARO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>35</b>
3.5.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	35
3.5.2 Combustão iniciada por micro-ondas .....	36
<b>3.6 ANÁLISE DE CARVÃO POR SS-ETV-ICP-MS .....</b>	<b>37</b>
<b>4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>41</b>
<b>4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS .....</b>	<b>42</b>
<b>4.2 OBTENÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA.....</b>	<b>44</b>
4.2.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas.....	44

4.2.2	Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas .....	46
<b>4.3</b>	<b>ANÁLISE DE CARVÃO POR SS-ETV-ICP-MS .....</b>	<b>48</b>
4.3.1	Avaliação da perda de massa de carvão.....	48
4.3.2	Avaliação da vazão de oxigênio utilizada na etapa de pirólise .....	50
4.3.3	Avaliação da massa de modificador .....	51
4.3.4	Avaliação das temperaturas de pirólise e vaporização.....	53
4.3.5	Avaliação da vazão de gás carreador e de <i>bypass</i> .....	55
4.3.6	Determinação de As, Sb, Se e Te em carvão por SS-ETV-ICP-MS.....	58
4.3.7	Avaliação do efeito da massa de amostra .....	64
4.3.8	Parâmetros de mérito .....	66
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>69</b>
<b>6</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>70</b>
<b>ANEXO A</b> .....		<b>78</b>
<b>ANEXO B</b> .....		<b>81</b>



## LISTA DE FIGURAS

- 
- Figura 1. Representação sistema de ETV: A) entrada do forno/pirômetro óptico; B) entrada de Ar carreador + oxigênio; C) Contatos de grafite; D) forno de grafite contendo plataforma e amostra; E) entrada de Ar *bypass*; F) válvula; G) saída para exaustão; H) linha de transferência para o equipamento de ICP-MS..... 15
- Figura 2. A) Sistema de ETV: 1) controlador eletrônico; 2) regulador de oxigênio; 3) forno de grafite; 4) válvula de três vias; 5) controlador do sistema de ETV e B) Detalhe da válvula de três vias.....29
- Figura 3. Sequência de etapas para análise de amostras de carvão por SS-ETV-ICP-MS: A) adição do modificador e/ou solução de referência; B) secagem em sistema de infravermelho; C) pesagem da amostra; D) inserção da plataforma no forno de grafite. .... 37
- Figura 4. Fluxograma dos métodos e parâmetros avaliados..... 40
- Figura 5. Concordância de Se (□) e Te (■) em carvão por ICP-MS após MIC utilizando diferentes soluções absorvedoras. Os resultados após MAWD (Se:  $2,27 \pm 0,16 \mu\text{g g}^{-1}$  e Te:  $0,073 \pm 0,005 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foram considerados como 100%. .... 47
- Figura 6. Perfil de perda de massa dos carvões em função do aumento da temperatura da etapa de pirólise, onde (—) Carvão “A”, (—) Carvão “B”, (—) Carvão “C”. As barras de erro representam o desvio padrão ( $n = 3$ )..... 49
- Figura 7. Perfil de perda de massa dos carvões em função do aumento da vazão de oxigênio, onde (—) Carvão “A”, (—) Carvão “B”, (—) Carvão “C”. Programa de aquecimento: rampa de 45 s até 500 °C, permanência de 60 s. As barras de erro representam o desvio padrão ( $n = 3$ )..... 50
- Figura 8. Efeito da massa de Ir na intensidade do sinal de  $^{75}\text{As}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{126}\text{Te}$ , onde (—●—) carvão ( $1,04 \pm 0,20 \text{ mg}$ ) e (—○—) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%). Temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização 2400 °C. Os

- valores de contagens para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra. ....52
- Figura 9. Curvas de pirólise e vaporização para  $^{75}\text{As}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{126}\text{Te}$ , onde (●) carvão ( $1,06 \pm 0,18$  mg) e (○) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%). Os valores de intensidade para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra. ....54
- Figura 10. Efeito da vazão de gás carreador na intensidade do sinal de  $^{75}\text{As}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{126}\text{Te}$ , onde (●) carvão ( $1,10 \pm 0,28$  mg) e (○) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%). Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2300 °C. Os valores de intensidade para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra. ....56
- Figura 11. Efeito da vazão de gás carreador no perfil do sinal de (—)  $^{75}\text{As}$ , (—)  $^{123}\text{Sb}$ , (—)  $^{82}\text{Se}$ , (—)  $^{128}\text{Te}$  e (—)  $^{80}\text{Ar}_2$  na solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%), onde (A) vazão de gás carreador de 0,35  $\text{L min}^{-1}$  e (B) vazão de gás carreador de 0,45  $\text{L min}^{-1}$ . Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2300 °C. Vazão do gás de *bypass* de 0,35  $\text{L min}^{-1}$ . ....57
- Figura 12. Efeito da vazão de gás de *bypass* na intensidade do sinal de  $^{75}\text{As}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{126}\text{Te}$ , onde (●) carvão ( $1,10 \pm 0,28$  mg) e (○) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%). Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2300 °C. Os valores de intensidade para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra. ....58
- Figura 13. Perfil de sinal para (A) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%  $\text{v v}^{-1}$ ) e (B) amostra de carvão “B” (1,205 mg), onde (—)  $^{75}\text{As}$ , (—)  $^{123}\text{Sb}$ , (—)  $^{82}\text{Se}$ , (—)  $^{128}\text{Te}$ . ....60
- Figura 14. Influência da massa de amostra introduzida no forno de ETV para a determinação de  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{123}\text{Sb}$  e  $^{128}\text{Te}$  em carvão. A linha representa o valor de referência obtido pelos métodos de referência. (●) Resultado individual de cada medida; (●) Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra. ....65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Modos de ocorrência de elementos no carvão (adaptado de Vejahati <i>et al.</i> <sup>5</sup> ).....	6
Tabela 2.	Métodos de preparo de amostras para decomposição de carvão e posterior determinação de elementos traço por técnicas espectrométricas.....	11
Tabela 3.	Resumo de trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em amostras líquidas.....	21
Tabela 4.	Resumo de trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em amostras sólidas na forma de suspensão.....	22
Tabela 5.	Resumo de trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação direta de As, Sb, Se e Te em amostras sólidas.....	25
Tabela 6.	Condições operacionais utilizadas para a determinação por ICP-MS <sup>a</sup> , SS-ETV-ICP-MS <sup>b</sup> , CRC-ICP-MS e ICP-OES.....	30
Tabela 7.	Soluções digestoras avaliadas para a decomposição de carvão por MAWD e posterior determinação de As, Sb, Se e Te por ICP-MS.....	35
Tabela 8.	Programa de aquecimento utilizado para decomposição dos carvões por MAWD.....	35
Tabela 9.	Soluções absorvedoras avaliadas para a determinação de Se e Te por ICP-MS após MIC.....	36
Tabela 10.	Programa de aquecimento utilizado no sistema de ETV para otimização e determinação de As, Sb, Se e Te por SS-ETV-ICP-MS....	38
Tabela 11.	Caracterização elementar dos carvões por ICP-MS <sup>a</sup> , ICP-OES <sup>b</sup> após MAWD e por IC <sup>c</sup> após MIC (média ± desvio padrão, n = 3). .....	43
Tabela 12.	Resultados obtidos para As, Sb e Te por ICP-MS e Se por CRC-ICP-MS após MAWD utilizando diferentes soluções digestoras (média ± desvio padrão, n = 3).....	44

Tabela 13. Resultados obtidos para As, Sb e Te por ICP-MS <sup>a</sup> e para Se por CRC-ICP-MS <sup>b</sup> após decomposição por MAWD (média ± desvio padrão, n = 3).....	45
Tabela 14. Resultados para As, Sb, Se e Te nos CRMs NIST 1635 e SARM 20 obtidos por ICP-MS <sup>a</sup> e CRC-ICP-MS <sup>b</sup> após MAWD (média ± desvio padrão, n = 3).....	46
Tabela 15. Concentração de Se e Te ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em carvão obtida por ICP-MS após MIC e comparação com os resultados obtidos após MAWD (média ± desvio padrão, n = 3).....	47
Tabela 16. Condições operacionais do sistema de ETV para a determinação de As, Sb, Se e Te em carvão por SS-ETV-ICP-MS.....	59
Tabela 17. Parâmetros obtidos por SS-ETV-ICP-MS utilizando a calibração com solução de referência aquosa. ....	61
Tabela 18. Resultados para As, Sb, Se e Te obtidos por SS-ETV-ICP-MS utilizando curva de calibração com solução de referência e comparação com os resultados obtidos por ICP-MS (As e Sb) e CRC-ICP-MS (Se) após MAWD e por ICP-MS após MIC (Te) (média ± desvio padrão, n = 5).....	61
Tabela 19. Resultados obtidos para As, Sb, Se e Te por SS-ETV-ICP-MS em CRM de carvão (média ± desvio padrão, n = 5).....	62
Tabela 20. Resultados para As, Sb e Se obtidos por SS-ETV-ICP-MS utilizando curva de calibração com padrão sólido (NIST 1632b) e comparação com os resultados obtidos por ICP-MS (As e Sb) e CRC-ICP-MS (Se) após MAWD (média ± desvio padrão, n = 5).....	63
Tabela 21. Resultados obtidos para As, Sb e Se por SS-ETV-ICP-MS em CRM de carvão utilizando curva com padrão sólido, NIST 1632b (média ± desvio padrão, n = 5).....	63
Tabela 22. Limites de quantificação ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos utilizando os métodos de decomposição utilizados neste trabalho e por SS-ETV-ICP-MS.....	67
Tabela 23. Comparação de limites de detecção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) encontrados na literatura para determinação de As, Sb, Se e Te em carvão por ETV-ICP-MS.....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

---

**ANOVA**, análise de variância

**ASTM**, do inglês, *American Society for Testing and Materials*

**CF-CVG-ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com geração de vapor frio em fluxo contínuo, do inglês, *continuous flow cold vapor generation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry*

**CF-CVG-ICP-OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com geração de vapor frio em fluxo contínuo, do inglês, *continuous flow cold vapor generation coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

**CRM**, material de referência certificado, do inglês, *certified reference material*

**CVG**, geração de vapor frio, do inglês, *cold vapor generation*

**EDTA**, ácido etilendiamino tetra-acético, do inglês, *ethylenediamine tetraacetic acid*

**ETV**, vaporização eletrotérmica, do inglês, *electrothermal vaporization*

**ETV-ICP-MS**, vaporização eletrotérmica acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*

**FI-ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com injeção em fluxo, do inglês, *flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry*

**GF AAS**, espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, do inglês, *graphite furnace atomic absorption spectrometry*

**HG AAS**, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês, *hydride generation atomic absorption spectrometry*

**CRC-ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com cela de colisão/reação, do inglês, *collision/reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry*

**ICP-MS**, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma mass spectrometry*

**ICP-OES**, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *inductively coupled plasma optical emission spectrometry*

**LOD**, limite de detecção, do inglês, *limit of detection*

**LOQ**, limite de quantificação, do inglês, *limit of quantification*

**MAWD**, decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas, do inglês, *microwave-assisted wet digestion*

**MIC**, combustão iniciada por micro-ondas, do inglês, *microwave-induced combustion*

**PA**, para análise

**PGE**, elementos do grupo da platina, do inglês, *platinum group elements*

**PTFE**, politetrafluoretileno, do inglês, *polytetrafluoroethylene*

**RSD**, desvio padrão relativo, do inglês, *relative standard deviation*

**SS-ETV-ICP-MS**, amostragem de sólidos e vaporização eletrotérmica acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês, *solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*

## RESUMO

---

Neste trabalho foi desenvolvido um método utilizando a amostragem de sólidos e vaporização eletrotérmica acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (SS-ETV-ICP-MS) para a determinação de As, Sb, Se e Te em carvão mineral. Os seguintes parâmetros operacionais do sistema de ETV-ICP-MS foram avaliados: programa de temperatura, massa de Ir utilizada como modificador, vazão de oxigênio (utilizada na etapa de pirólise), vazão de gás carreador e de *bypass* e a possibilidade de calibração com solução de referência. Após a otimização, foi feita a determinação de As, Sb, Se e Te em amostras de carvão. Para tal, a calibração foi feita empregando soluções de referência aquosas para As, Sb e Te e utilizando material de referência certificado (CRM) de carvão para a determinação de Se. As amostras de carvão foram decompostas por via úmida assistida por radiação micro-ondas para a obtenção de valores de referência para As e Sb por ICP-MS e Se por CRC-ICP-MS. Ademais, as amostras foram decompostas por combustão iniciada por micro-ondas para a obtenção de valores de referência para Se e Te por ICP-MS. Não foi observada diferença significativa entre os resultados obtidos por SS-ETV-ICP-MS e os valores obtidos pelos métodos de referência. Adicionalmente, CRMS de carvão (NIST 1632b e NIST 1632c) foram analisados por SS-ETV-ICP-MS e os resultados foram concordantes com os valores certificados. Os limites de quantificação (LOQ) para As, Sb, Se e Te de 30, 10, 30 e 6 ng g<sup>-1</sup>, respectivamente. A determinação de As, Sb, Se e Te em carvão por SS-ETV-ICP-MS apresentou vantagens como a minimização da etapa de preparo da amostra, permitindo a obtenção de baixos valores de LOQ, além de evitar a utilização de grandes quantidades de reagentes.

## ABSTRACT

---

In this work, a method using solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (SS-ETV-ICP-MS) for the determination of As, Sb, Se and Te in mineral coal was developed. The following operational parameters of the ETV-ICP-MS system were evaluated: furnace temperature program, mass of Ir used as modifier, oxygen flow rate (used at the pyrolysis step), carrier and bypass gas flow rates and the possibility of using calibration with aqueous standard solutions. After optimization, the determination of As, Sb, Se and Te in coal was performed. Therefore, the calibration was carried out by using aqueous standard solutions for As, Sb and Te and by using certified reference material (CRM) of coal for Se determination. Coal samples were decomposed by microwave-assisted wet digestion to obtain reference values for As and Sb by ICP-MS and Se by CRC-ICP-MS. In addition, the samples were digested by microwave-induced combustion to obtain reference values for Se and Te by ICP-MS. No statistical difference was observed between the results obtained by SS-ETV-ICP-MS and the values obtained by the reference methods. Additionally, CRMs of coal (NIST 1632b and NIST 1632c) were analyzed by SS-ETV-ICP-MS and the results were in agreement with the certified values. The limits of quantification (LOQ) for As, Sb, Se and Te were 30, 10, 30 and 6 ng g<sup>-1</sup>, respectively. The determination of As, Sb, Se and Te in coal by SS-ETV-ICP-MS presented some advantages, such as the minimization of the sample preparation step, allowing the achievement of low LOQ and also avoiding the use of large amount of reagents.

# 1 INTRODUÇÃO

---

O carvão mineral é um combustível fóssil formado a partir da decomposição da matéria orgânica depositada em bacias sedimentares. Em sua composição, o carvão possui uma grande variedade de constituintes orgânicos, além de apresentar constituintes inorgânicos, tais como sulfatos, sulfetos, carbonatos e silicatos.<sup>1,2</sup> Adicionalmente, o carvão pode conter elementos em níveis traço como As, Sb, Se e Te, os quais, mesmo em baixas concentrações, podem ser considerados nocivos à saúde. Na combustão, estes elementos associados ao carvão podem ser emitidos para a atmosfera ou ainda ficarem retidos nas cinzas.<sup>3-5</sup>

A utilização do carvão como fonte de energia traz consigo a necessidade de conhecimento do teor de contaminantes e, com isso, há o interesse crescente no desenvolvimento de métodos analíticos que sejam rápidos e precisos para a determinação de elementos em baixas concentrações.<sup>6</sup> Nesse sentido, várias técnicas analíticas vêm sendo utilizadas para a determinação de elementos traço em carvão. Dentre elas, destacam-se a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS),<sup>7,8</sup> a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)<sup>7,9-13</sup> e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).<sup>7,9-16</sup> Uma vez que essas técnicas requerem que a amostra esteja na forma de solução para a introdução nos instrumentos operando no modo convencional, é necessário o desenvolvimento de métodos de preparo de amostra adequados para tal finalidade.

Entretanto, a etapa de preparo da amostra pode ser considerada uma etapa crítica, uma vez que é uma das etapas em que são cometidos mais erros e que

---

<sup>1</sup> Hilsdorf, J. W. *et al.*, Química tecnológica, Pioneira Thomson Learning, 2004.

<sup>2</sup> Speight, J. G., Handbook of coal analysis, Wiley, 2015.

<sup>3</sup> Querol, X., Fernández-Turiel, J., López-Soler, A., *Fuel* 74 (1995) 331-343.

<sup>4</sup> Swaine, D. J., *Fuel Processing Technology* 39 (1994) 121-137.

<sup>5</sup> Vejahati, F., Xu, Z., Gupta, R., *Fuel* 89 (2010) 904-911.

<sup>6</sup> International Energy Agency, Key coal trends: excerpt from coal information, 2016.

<sup>7</sup> Annual book of ASTM standards, ASTM D 6357-11, West Conshohocken, 2011.

<sup>8</sup> Dias, V. M. C., Satta, M. S. S., *Química Nova* 26 (2003) 661-664.

<sup>9</sup> Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.

<sup>10</sup> Low, F., Zhang, L., *Talanta* 101 (2012) 346-352.

<sup>11</sup> Wang, J. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 514 (2004) 115-124.

<sup>12</sup> Wang, J. *et al.*, *Talanta* 68 (2006) 1584-1590.

<sup>13</sup> Wang, J. *et al.*, *Fuel* 87 (2008) 2211-2222.

<sup>14</sup> Lachas, H. *et al.*, *Analyst* 124 (1999) 177-184.

<sup>15</sup> Li, X. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 124 (2014) 1-4.

<sup>16</sup> Mketi, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., *Microchemical Journal* 124 (2016) 201-208.



consome mais tempo. Adicionalmente, nesta etapa pode ocorrer a contaminação da amostra, assim como perdas dos analitos por volatilização.<sup>17-19</sup> Ainda, os ácidos concentrados, comumente utilizados para a decomposição, podem gerar interferências na etapa de determinação, além de gerar uma grande quantidade de resíduos. Cabe destacar que o procedimento de preparo pode se tornar crítico para amostras, como o carvão, que se caracteriza por ser relativamente resistente ao ataque de ácidos, o que pode comprometer a eficiência de decomposição e, também, vir a causar interferências na etapa de determinação.<sup>20,21</sup>

Com o objetivo de superar as limitações dos métodos de preparo de amostra, a amostragem de sólidos e vaporização eletrotérmica acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (SS-ETV-ICP-MS) tem sido utilizada para a determinação de elementos em diversas matrizes.<sup>22-27</sup> Com a SS-ETV-ICP-MS é possível minimizar o tempo gasto na etapa de preparo de amostra, além de minimizar os riscos de contaminação, bem como as perdas de analito por volatilização. Ademais, a possibilidade de separação dos analitos da matriz, utilizando uma programa de temperatura adequado, reduz a possibilidade de interferências espectrais e não espectrais. Ainda, devido à elevada eficiência de transporte, em comparação à nebulização pneumática, podem ser obtidos melhores limites de detecção.<sup>28,29</sup>

Dessa forma, tendo em vista a necessidade de determinação de elementos em baixa concentração em carvão e a dificuldade de decomposição desse tipo de amostra, o objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento de um método utilizando a SS-ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em carvão com amostragem de sólidos. Os seguintes parâmetros operacionais do sistema de ETV-ICP-MS foram avaliados: programa de temperatura, massa de Ir utilizada como modificador, vazão de oxigênio (utilizada na etapa de pirólise), vazão de gás carreador e de *bypass* e a possibilidade de calibração com solução de referência. Os

<sup>17</sup> Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., *Química Nova* 20 (1997) 638-643.

<sup>18</sup> Flores, E. M. M., *Microwave-assisted sample preparation for trace element determination*, Elsevier, 2014.

<sup>19</sup> Krug, F. J., Rocha, F. R. P., *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar*, EditSBQ, 2016.

<sup>20</sup> Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley, 1998.

<sup>21</sup> Montaser, A., Golightly, D. W., *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, VCH Publishers, 1987.

<sup>22</sup> Moor, C., Boll, P., Wiget, S., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997) 404-406.

<sup>23</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 41-50.

<sup>24</sup> Ludke, C. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1685-1690.

<sup>25</sup> Boonen, S. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 271-278.

<sup>26</sup> Hinds, M. W., Gregoire, D. C., Ozaki, E. A., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 131-135.

<sup>27</sup> Resano, M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 495-511.

<sup>28</sup> Gregoire, D. C., Sturgeon, R. E., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 773-786.

<sup>29</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

---

resultados obtidos por SS-ETV-ICP-MS foram comparados com os obtidos por ICP-MS e por ICP-MS com cela de colisão/reação (CRC-ICP-MS) após decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD) e combustão iniciada por micro-ondas (MIC).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

*Esta revisão bibliográfica está dividida em duas partes. Na primeira, serão abordados, brevemente, os aspectos gerais sobre o carvão, bem como os relacionados à presença de elementos traço. Na segunda parte, será feita uma abordagem sobre a determinação de elementos traço em carvão, bem como sobre métodos de preparo convencionalmente utilizados. Também serão abordadas as características da amostragem de sólidos por vaporização eletrotérmica acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (SS-ETV-ICP-MS), bem como alguns trabalhos publicados na literatura que visam à determinação de As, Sb, Se e Te em amostras diversas utilizando este método.*

## 2.1 CARVÃO MINERAL

As características de cada tipo de carvão são dependentes do período de formação, das condições geoquímicas e dos vegetais que constituíram a matéria orgânica degradada.<sup>1,2,30</sup> Assim, o carvão é classificado de acordo com certas qualidades ou propriedades, tais como, o teor de carbono, a razão carbono/hidrogênio e a quantidade de matéria volátil. De acordo com o teor de carbono, os carvões podem ser classificados em turfa (50-64%), linhito (65-75%), hulha (82-92%) e antracito (92-96%). Ademais, a hulha pode ser dividida em carvão sub-betuminoso, carvão betuminoso e carvão semibetuminoso.<sup>1,2,31</sup>

A principal aplicação do carvão mineral é na produção de vapor para a geração de energia elétrica. Aproximadamente 65% da energia elétrica gerada no mundo é proveniente da combustão do carvão.<sup>6</sup> Adicionalmente, o carvão é amplamente utilizado na indústria do aço e do cimento, além de ser utilizado como matéria-prima para a produção de compostos sintéticos (como corantes, óleos, ceras, produtos farmacêuticos e pesticidas).<sup>6,30</sup>

A composição do carvão geralmente é determinada por métodos de caracterização e da análise elementar. A caracterização básica visa à determinação da umidade, matéria volátil, carbono fixo e cinzas. A análise elementar estabelece as percentagens de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre.<sup>1,2,31</sup> O conhecimento da composição permite prever o comportamento durante a combustão, principalmente o poder calorífico. Teores elevados de carbono fixo e matéria volátil indicam um produto de alta qualidade, enquanto teores elevados de umidade prejudicam a queima.<sup>1</sup> Outro aspecto que prejudica o poder calorífico do carvão é o teor de cinzas. Carvões com elevado teor de cinzas, como é o caso dos carvões brasileiros,<sup>32</sup> geram menos energia na queima, o que os torna de baixo valor agregado.

Dentre os elementos constituintes, elevados teores de carbono e hidrogênio proporcionam um melhor rendimento térmico, enquanto que teores elevados de oxigênio diminuem esse rendimento.<sup>1</sup> Adicionalmente, a presença de elevados

<sup>1</sup> Hilsdorf, J. W. *et al.*, Química tecnológica, Pioneira Thomson Learning, 2004.

<sup>2</sup> Speight, J. G., Handbook of coal analysis, Wiley, 2015.

<sup>6</sup> International Energy Agency, Key coal trends: excerpt from coal information, 2016.

<sup>30</sup> Shreve, R. N., Brink, J. A., Indústrias de processos químicos, LTC, 1997.

<sup>31</sup> Warwick, P. D., Coal systems analysis, Geological Society of America, 2005.

<sup>32</sup> Silva, L. F. O. *et al.*, *Environmental Geochemistry and Health* 31 (2009) 475-485.

teores de enxofre pode impedir a utilização do carvão bruto, sendo necessário empregar um processo de refino. Na queima do carvão, o enxofre se oxida a dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>), podendo reagir com a água, formando o ácido sulfuroso ou sulfúrico, que é corrosivo e poluente.<sup>1,4,31</sup>

Praticamente todos os elementos da tabela periódica podem estar presentes no carvão<sup>2,31</sup> e podem ser classificados em três grupos, com base na sua concentração: *i*) elementos majoritários (como C, H, O, N, S), em concentrações acima de 1000 mg kg<sup>-1</sup>; *ii*) elementos minoritários (como Si, Al, Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn, Ti) e halogênios (F, Cl, Br, I), presentes no carvão em concentrações entre 100 e 1000 mg kg<sup>-1</sup>; e *iii*) elementos traço, em concentrações menores que 100 mg kg<sup>-1</sup>.<sup>3-5</sup>

Na combustão, elementos traço como As, Cd, Hg, Pb, Sb, Se e Te podem ser volatilizados e emitidos para a atmosfera ou, ainda, podem ficar retidos nas cinzas.<sup>5</sup> A emissão e distribuição de elementos traço no meio ambiente depende do modo de ocorrência desses elementos no carvão, do teor de material mineral e da distribuição no carvão. Querol *et al.*<sup>3</sup> realizaram um extenso estudo sobre a distribuição e modo de ocorrência dos elementos no carvão, conforme resumo apresentado na Tabela 1. É possível observar que a maior parte dos elementos traço está associada à fração inorgânica do carvão. Elementos tóxicos, como As, Cd, Sb e Se estão presentes, principalmente, na forma de sulfetos.

**Tabela 1.** Modos de ocorrência de elementos no carvão (adaptado de Vejehati *et al.*<sup>5</sup>)

Fração do carvão	Tipo de mineral	Elementos
Inorgânica	Aluminossilicatos	Ba, Bi, Cr, Cs, Cu, Ga, K, Li, Mg, Na, Ni, P, Pb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, Ti, U, V e elementos terras raras
	Sulfetos	As, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, W e Zn
	Carbonatos	Ca, Co e Mn
	Sulfatos	Ba, Ca, Fe
Orgânica	-	B, Be, Ge, N, S, V, W e Zr

<sup>1</sup> Hilsdorf, J. W. *et al.*, Química tecnológica, Pioneira Thomson Learning, 2004.

<sup>2</sup> Speight, J. G., Handbook of coal analysis, Wiley, 2015.

<sup>3</sup> Querol, X., Fernández-Turiel, J., López-Soler, A., *Fuel* 74 (1995) 331-343.

<sup>4</sup> Swaine, D. J., *Fuel Processing Technology* 39 (1994) 121-137.

<sup>5</sup> Vejehati, F., Xu, Z., Gupta, R., *Fuel* 89 (2010) 904-911.

<sup>31</sup> Warwick, P. D., Coal systems analysis, Geological Society of America, 2005.

Durante a combustão, os elementos que estão associados principalmente com a fração orgânica ou com enxofre, são vaporizados e podem ser adsorvidos em finas partículas, quando a temperatura dos gases de combustão diminui.<sup>5</sup> Ademais, alguns elementos, como B, Hg e Se podem ser emitidos para a atmosfera na forma gasosa.<sup>3-5</sup> Por outro lado, os elementos combinados com a fração inorgânica do carvão, permanecem na cinza após a combustão.<sup>3,5</sup> Estas cinzas podem ser reaproveitadas na construção civil, em substituição ao cimento na produção de argamassas, na agricultura, como fertilizante e para estabilização do solo, e na produção de vidros e cerâmicas.<sup>1,6</sup> Contudo, a maior parte da cinza gerada na combustão do carvão é descartada de forma inadequada no meio ambiente ou é devolvida às jazidas de carvão para o reaproveitamento das áreas de mineração. Nessas condições, pode ocorrer a lixiviação dos metais das cinzas, podendo ocorrer a contaminação de águas superficiais e subterrâneas.<sup>5,33</sup>

Diante do exposto, o desenvolvimento de métodos analíticos capazes de quantificar esses elementos em baixas concentrações possibilita conhecer a composição do carvão e avaliar os potenciais riscos envolvidos na sua utilização. Contudo, essa tarefa é considerada um desafio analítico, tanto do ponto de vista da complexidade da matriz e de sua inércia química perante os métodos de decomposição, quanto da baixa concentração para alguns elementos, tais como As, Sb, Se e Te.

## 2.2 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO

A maior parte dos trabalhos publicados na literatura propõe a determinação de elementos traço em carvão por técnicas espectrométricas, dentre elas a ICP-OES e a ICP-MS.<sup>2,34</sup> Porém, a utilização de um método de decomposição eficiente é importante, para que se obtenham digeridos com baixos teores de carbono e mínima quantidade de sólidos suspensos evitando, assim, o entupimento de capilares e

<sup>1</sup> Hilsdorf, J. W. *et al.*, Química tecnológica, Pioneira Thomson Learning, 2004.

<sup>2</sup> Speight, J. G., Handbook of coal analysis, Wiley, 2015.

<sup>3</sup> Querol, X., Fernández-Turiel, J., López-Soler, A., *Fuel* 74 (1995) 331-343.

<sup>4</sup> Swaine, D. J., *Fuel Processing Technology* 39 (1994) 121-137.

<sup>5</sup> Vejehati, F., Xu, Z., Gupta, R., *Fuel* 89 (2010) 904-911.

<sup>6</sup> International Energy Agency, Key coal trends: excerpt from coal information, 2016.

<sup>33</sup> Popovic, A., Djordjevic, D., Polic, P., *Environment International* 26 (2001) 251-255.

<sup>34</sup> Mester, Z., Sturgeon, R. E., Sample preparation for trace element analysis, Elsevier, 2003.

deposição de carbono na interface dos equipamentos, além de evitar a ocorrência de interferências.<sup>20,21</sup>

As técnicas de ICP-OES e ICP-MS são preferíveis para a determinação de elementos em diversas matrizes, devido à possibilidade de determinação multielementar, aos baixos limites de detecção (LODs) e à ampla faixa linear. Porém, apesar das vantagens apresentadas, essas técnicas estão sujeitas a uma série de interferências espectrais e não espectrais.<sup>21,35</sup>

As principais interferências não espectrais estão relacionadas com as propriedades físicas dos digeridos. A presença de carbono e a elevada acidez residual dos digeridos podem causar mudanças no transporte do analito até o plasma. Ademais, a presença de elevado teor de carbono residual pode gerar interferências não-espectrais, tais como as que afetam a ionização.<sup>21,35</sup>

No caso da ICP-OES, o espectro gerado é bastante complexo, podendo ocorrer diversas interferências espectrais, decorrentes da sobreposição ou da proximidade das linhas de emissão. Essas interferências podem ser minimizadas pela escolha da linha espectral mais adequada ou pela diluição da amostra.<sup>35</sup>

Na técnica de ICP-MS, as interferências espectrais são causadas por íons atômicos ou moleculares que apresentam a mesma razão massa/carga do analito. Dependendo da espécie interferente, pode-se distinguir entre interferência isobárica, por íons poliatômicos ou por íons de óxidos. As interferências isobáricas e poliatômicas podem ser evitadas pela escolha de um isótopo alternativo (quando possível), pela utilização de equações de correção, com celas de colisão/reação ou, ainda, com formas alternativas de introdução de amostra, como a ETV e sistemas de ablação com laser.<sup>20,36</sup>

Dessa forma, para a determinação multielementar empregando a ICP-OES e a ICP-MS, é necessário que a amostra seja solubilizada e que sua matriz seja totalmente decomposta. Cabe destacar que a etapa de preparo pode se tornar crítica para amostras como o carvão, que se caracteriza por ser relativamente resistente a ácidos, o que pode comprometer a eficiência de decomposição e causar interferências na etapa de determinação.

---

<sup>20</sup> Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley, 1998.

<sup>21</sup> Montaser, A., Golightly, D. W., *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, VCH Publishers, 1987.

<sup>35</sup> Ebdon, L., Evans, E. H., *An introduction to analytical atomic spectrometry*, John Wiley & Sons, 1998.

<sup>36</sup> Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*, Viridian Publishing, 2003.

## 2.3 MÉTODOS DE DECOMPOSIÇÃO DE CARVÃO

A primeira etapa de uma análise química consiste em submeter a amostra a um tratamento adequado, visando a sua completa solubilização, para a posterior determinação dos analitos. A determinação de elementos em amostras de natureza orgânica e inorgânica requer, na maioria dos casos, que a amostra esteja na forma de uma solução.<sup>19</sup>

A escolha do procedimento de decomposição depende, principalmente, da natureza da amostra, do elemento a ser determinado, da concentração do elemento na amostra, da técnica que será utilizada para a determinação e da precisão e exatidão desejadas. Adicionalmente, o método de preparo deve, preferencialmente, ser simples, rápido, empregar pequena quantidade de reagentes, permitir o processamento de um grande número de amostras, evitar perdas do analito e/ou contaminação, bem como produzir resultados precisos e exatos.<sup>17-19</sup>

Dentre os métodos comumente utilizados para a decomposição de carvão está a decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas (MAWD).<sup>17,18,34</sup> A MAWD oferece algumas vantagens em comparação com os métodos de decomposição em sistemas abertos, tais como a minimização de contaminações e perdas de analitos por volatilização, além de ser possível atingir temperaturas acima do ponto de ebulição dos ácidos utilizados, aumentando a eficiência de decomposição. Contudo, a MAWD é, normalmente, aplicada com a utilização de ácidos concentrados, como HNO<sub>3</sub>, HF e HCl, geralmente resultando em digeridos com alto teor de acidez residual.<sup>17-19</sup> Como já mencionado anteriormente, a elevada acidez residual pode modificar as propriedades físicas da solução, afetando a nebulização e o transporte do analito até o plasma. Além disso, a utilização de HF pode vir a danificar o nebulizador e a tocha de quartzo dos equipamentos das técnicas espectrométricas, necessitando uma maior diluição da amostra e prejudicando os limites de quantificação (LOQs). Ademais, muitas vezes os digeridos obtidos após a MAWD, apresentam alto teor de carbono em solução, o que pode, também, resultar em interferências espectrais e não espectrais.<sup>20,21</sup>

<sup>17</sup> Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., *Química Nova* 20 (1997) 638-643.

<sup>18</sup> Flores, E. M. M., *Microwave-assisted sample preparation for trace element determination*, Elsevier, 2014.

<sup>19</sup> Krug, F. J., Rocha, F. R. P., *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar*, EdItSBQ, 2016.

<sup>20</sup> Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry*, Wiley, 1998.

<sup>21</sup> Montaser, A., Golightly, D. W., *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, VCH Publishers, 1987.

<sup>34</sup> Mester, Z., Sturgeon, R. E., *Sample preparation for trace element analysis*, Elsevier, 2003.



Com o objetivo de minimizar algumas desvantagens dos métodos de decomposição por via úmida, foram propostos métodos de combustão, que permitem a completa decomposição da matriz orgânica.<sup>19</sup> A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) recomenda a decomposição do carvão por via seca (combustão em forno tipo mufla, em sistema aberto), seguido da dissolução das cinzas.<sup>7</sup> Porém, esse método apresenta algumas desvantagens, como o longo tempo de decomposição, a utilização de grandes volumes de ácidos concentrados, além de haver riscos de perdas e contaminações, devido ao uso de um sistema aberto e às altas temperaturas.

Alternativamente, a combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foi proposta com o objetivo de minimizar as desvantagens dos métodos convencionais de digestão e combustão.<sup>37,38</sup> A MIC combina as vantagens da decomposição por combustão com a decomposição em sistemas fechados. Desde o seu desenvolvimento, a MIC tem sido utilizada para a decomposição de amostras de difícil decomposição, principalmente as que possuem alto teor de carbono, como piche<sup>39,40</sup>, nanotubos de carbono,<sup>41,42</sup> grafite,<sup>43</sup> polímeros,<sup>44-46</sup> petróleo<sup>47</sup> e carvão.<sup>9,48,49</sup> Dentre as características da MIC estão os baixos LODs, a rapidez, o baixo teor de carbono residual dos digeridos, o emprego de massas relativamente elevadas de amostra e a obtenção de soluções compatíveis com diferentes técnicas de determinação.<sup>38</sup>

Alguns trabalhos encontrados na literatura empregando os métodos de preparo de amostras mencionados anteriormente estão resumidos na Tabela 2.

<sup>7</sup> Annual book of ASTM standards, ASTM D 6357-11, West Conshohocken, 2011.

<sup>9</sup> Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.

<sup>19</sup> Krug, F. J., Rocha, F. R. P., *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar*, EditSBQ, 2016.

<sup>37</sup> Barin, J. S., *Dissertação de Mestrado*, UFSM, 2003.

<sup>38</sup> Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.

<sup>39</sup> Pereira, L. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1822-1827.

<sup>40</sup> Pereira, L. S. F. *et al.*, *Fuel* 163 (2016) 175-179.

<sup>41</sup> Grinberg, P. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 89-94.

<sup>42</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 1268-1274.

<sup>43</sup> Cruz, S. M. *et al.*, *Microchemical Journal* 123 (2015) 28-32.

<sup>44</sup> Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 374-380.

<sup>45</sup> Pereira, L. S. F. *et al.*, *Talanta* 152 (2016) 371-377.

<sup>46</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.

<sup>47</sup> Pereira, J. S. F. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.

<sup>48</sup> Corazza, G. *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27 (2016) 1569-1576.

<sup>49</sup> Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.

**Tabela 2.** Métodos de preparo de amostras para decomposição de carvão e posterior determinação de elementos traço por técnicas espectrométricas.

Analitos	Método de decomposição	Técnica	Referência
As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, V e Zn	<p>a) <u>Decomposição por via úmida em sistema aberto</u>            Programa de aquecimento: <i>i)</i> 100 °C por 3 h; <i>ii)</i> 520 °C por 1h.            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> 10 mg de amostra + 100 µL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado foram aquecidos em um cadinho de platina sobre uma chapa de aquecimento por 3 h; <i>ii)</i> após a mistura foi aquecida a 520 °C em forno tipo mufla; <i>iii)</i> 300 µL de HClO<sub>4</sub> 60% v v<sup>-1</sup> + 500 µL de HF 40% v v<sup>-1</sup> foram adicionados e a mistura foi aquecida até a secura; <i>iv)</i> o resíduo foi reconstituído em HNO<sub>3</sub> 4% v v<sup>-1</sup>.</p> <p>b) <u>Extração assistida por radiação micro-ondas</u>            Programa de aquecimento: <i>i)</i> 250 W por 5 min; <i>ii)</i> 400 W por 5 min; <i>iii)</i> 600 W por 5 min.            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> 10 mg de amostra + 1 mL HNO<sub>3</sub> 70% v v<sup>-1</sup> foram adicionados nos frascos de PTFE; <i>ii)</i> a mistura foi submetida ao programa de aquecimento; <i>iv)</i> após a decomposição os digeridos foram filtrados e diluídos para análise.</p>	ICP-MS	14
As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, V e Zn	<p><u>MAWD</u>            Programa de aquecimento: 200 °C por 30 min (rampa de 30 min).            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> 50 mg de amostra + 3 mL HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup> foram adicionados nos frascos de decomposição; <i>ii)</i> após o programa de aquecimento a mistura foi aquecida a 60 °C até a secura; <i>iii)</i> o resíduo foi reconstituído em HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.</p>	ICP-OES ICP-MS FI-ICP-MS	12
As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Li, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, V e Zn	<p><u>MAWD</u>            Programa de aquecimento: 245 °C por 20 min (40 min de rampa).            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> 100 mg de amostra + 5 mL HNO<sub>3</sub> concentrado + 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v v<sup>-1</sup> foram adicionados nos frascos; <i>ii)</i> a mistura foi submetida ao programa de aquecimento.</p>	ICP-OES ICP-MS	11
As, Ba, Be, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Hf, La, Mn, Ni, Pb, Sc, Sm, Sr, Ti, Th, U, V, Y, Zn e Zr	<p><u>MAWD</u>            Programa de aquecimento: 150 - 200 °C por 5 - 20 min (rampa de 20 min).            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> 100 mg de amostra + 12 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 3 mol L<sup>-1</sup> foram submetidos ao programa de aquecimento; <i>ii)</i> 3 mL de HNO<sub>3</sub> (3 - 7 mol L<sup>-1</sup>) foram adicionados e as amostras foram aquecidas a 200 °C por 5 min.</p>	ICP-MS	16

<sup>11</sup> Wang, J. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 514 (2004) 115-124.

<sup>12</sup> Wang, J. *et al.*, *Talanta* 68 (2006) 1584-1590.

<sup>14</sup> Lachas, H. *et al.*, *Analyst* 124 (1999) 177-184.

<sup>16</sup> Mketi, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., *Microchemical Journal* 124 (2016) 201-208.

**Tabela 2.** Métodos de preparo de amostras para decomposição de carvão e posterior determinação de elementos traço por técnicas espectrométricas (continuação).

Analitos	Método de decomposição	Técnica	Referência
As	<p>a) <u>Frasco de combustão com oxigênio</u>            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> 40 mg de amostra foram posicionados em um suporte de platina; <i>ii)</i> o suporte foi inserido no frasco contendo 5 mL de solução de HCl 1:1; <i>iii)</i> após a combustão o frasco foi agitado durante 2 min; <i>iv)</i> a solução foi deixada em repouso durante 30 min.</p> <p>b) <u>MAWD</u>            Programa de aquecimento: <i>i)</i> 110 °C por 38 min; <i>ii)</i> 130 °C por 35 min.            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> 100 mg de amostra + 5 mL HNO<sub>3</sub> + 3 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foram adicionados no frascos de decomposição e submetidos ao programa de aquecimento; <i>ii)</i> após a primeira etapa do programa de aquecimento foi feita a adição de 2 mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e seguiu-se o programa de aquecimento.</p>	HG AAS	50
As	<p><u>Bomba de Combustão</u>            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> um comprimido de 1,5 g de amostra foi posicionado no suporte de platina; <i>ii)</i> o suporte foi posicionado no interior da bomba contendo 10 mL de HNO<sub>3</sub> 10% v v<sup>-1</sup>; <i>iii)</i> a bomba foi pressurizada com O<sub>2</sub>; <i>iv)</i> após a ignição a bomba foi refrigerada e a solução coletada pela análise.</p>	GF AAS	8
As, Cd, Hg e Pb	<p>a) <u>MIC</u>            Programa de aquecimento: 1400 W por 5 min.            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> um comprimido de 500 mg de amostra, foi posicionado no suporte de quartzo; <i>ii)</i> o suporte foi inserido no frasco de decomposição contendo 6 mL HNO<sub>3</sub> 5 - 7 mol L<sup>-1</sup>; <i>iii)</i> os frascos foram fechados e pressurizados com O<sub>2</sub>; <i>iv)</i> após o programa de aquecimento os digeridos foram coletados para análise.</p> <p>b) <u>MAWD</u>            Programa de aquecimento: 1400 W por 40 min (rampa de 10 min)            Procedimento de decomposição: <i>i)</i> 250 mg de amostra + 6 mL HNO<sub>3</sub> 14 mol L<sup>-1</sup> + 2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% v v<sup>-1</sup> foram adicionados nos frascos de decomposição; <i>ii)</i> a mistura foi submetida ao programa de aquecimento; <i>iv)</i> após a decomposição os digeridos foram coletados para análise</p>	ICP-MS ICP-OES CF-CVG-ICP-MS CF-CVG-ICP-OES	9

<sup>8</sup> Dias, V. M. C., Satte, M. S. S., *Química Nova* 26 (2003) 661-664.<sup>9</sup> Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.<sup>50</sup> Geng, W. *et al.*, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 356-360.

**Tabela 2.** Métodos de preparo de amostras para decomposição de carvão e posterior determinação de elementos traço por técnicas espectrométricas (continuação).

Analitos	Método de decomposição	Técnica	Referência
As, Ba, Be, Co, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, V	<u>MAWD</u> Programa de aquecimento: 1200 W, 200 °C, 60 bar. Procedimento de decomposição: <i>i</i> ) 100 mg de amostra + 5 mL de HNO <sub>3</sub> 14 mol L <sup>-1</sup> + 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30 % v v <sup>-1</sup> + 0,1 - 0,2 mL de HF foram adicionados nos frascos de decomposição; <i>ii</i> ) a mistura foi submetida ao programa de aquecimento; <i>iv</i> ) após a decomposição os digeridos foram coletados para análise	ICP-OES	10
As e Se	<u>MAWD</u> Programa de aquecimento: 240 °C por 60 min (55 min de rampa). Procedimento de decomposição: <i>i</i> ) 50 mg de amostra + 2 - 5 mL de HNO <sub>3</sub> 65% v v <sup>-1</sup> + 2 - 5 mL de HF 40% v v <sup>-1</sup> foram adicionados nos frascos de decomposição; <i>ii</i> ) a mistura foi submetida ao programa de aquecimento; <i>iii</i> ) após a decomposição os digeridos foram coletados para análise	CRC-ICP-MS	15
As, Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, V, Zn	<u>MAWD</u> Programa de aquecimento: 250 °C e 75 bar. Condições operacionais não apresentadas	ICP-OES ICP-MS FI-ICP-MS	13
As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, V e Zn	<u>Via seca + solubilização das cinzas por via úmida em sistema aberto</u> Programa de aquecimento: 500 °C por 2h (rampa de 2 h) Procedimento de decomposição: <i>i</i> ) após a combustão por via seca, 500 mg de cinzas foram adicionados nos frascos de PTFE; <i>ii</i> ) 200 mL de água régia e 20 mL de HF foram adicionados e a mistura foi aquecida a 150 °C até segura; <i>iii</i> ) o resíduo foi solubilizado em HNO <sub>3</sub> 1%.	ICP-OES ICP-MS GF AAS	7

<sup>7</sup> Annual book of ASTM standards, ASTM D 6357-11, West Conshohocken, 2011.

<sup>10</sup> Low, F., Zhang, L., *Talanta* 101 (2012) 346-352.

<sup>13</sup> Wang, J. *et al.*, *Fuel* 87 (2008) 2211-2222.

<sup>15</sup> Li, X. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 124 (2014) 1-4.

É possível constatar a predominância do uso da MAWD para a decomposição de carvão.<sup>9-13,15,16,50</sup> Contudo, alguns autores relatam a obtenção de digeridos com elevado teor de carbono residual e elevada acidez,<sup>9</sup> o que pode gerar interferências na etapa de determinação. Adicionalmente, métodos de combustão, como a combustão por via seca,<sup>7</sup> a bomba de combustão,<sup>8</sup> o fraco de combustão com oxigênio<sup>50</sup> e a MIC<sup>9</sup> também são utilizados. Os métodos de combustão permitem a decomposição de 0,5,<sup>7,9</sup> a 1,5 g<sup>8</sup> de carvão, o que permite a obtenção de baixos valores de LOQ, além de, em alguns casos, permitir a utilização de soluções ácidas diluídas para a absorção dos analitos.

Contudo, apesar dos avanços dos métodos de preparo de amostras, esta etapa ainda é considerada a mais crítica, onde há maior manipulação da amostra e podem ser cometidos mais erros e na qual se consome mais tempo.<sup>19</sup> Adicionalmente, nesta etapa pode haver contaminação da amostra, assim como perdas de analito por volatilização. Ainda, como já mencionado anteriormente, os ácidos concentrados, comumente utilizados para a decomposição, podem gerar uma série de interferências na etapa de determinação, além de gerar uma grande quantidade de resíduos.<sup>18,19</sup>

Com o objetivo de superar as limitações dos métodos de decomposição, a vaporização eletrotérmica foi proposta para a introdução de amostras sólidas nos equipamentos de ICP-MS e ICP-OES.<sup>29,51-53</sup> A seguir, serão abordadas algumas características deste sistema de introdução de amostras, com foco em seu acoplamento com a ICP-MS.

<sup>7</sup> Annual book of ASTM standards, ASTM D 6357-11, West Conshohocken, 2011.

<sup>8</sup> Dias, V. M. C., Satta, M. S. S., *Química Nova* 26 (2003) 661-664.

<sup>9</sup> Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.

<sup>10</sup> Low, F., Zhang, L., *Talanta* 101 (2012) 346-352.

<sup>11</sup> Wang, J. *et al.*, *Analytica Chimica Acta* 514 (2004) 115-124.

<sup>12</sup> Wang, J. *et al.*, *Talanta* 68 (2006) 1584-1590.

<sup>13</sup> Wang, J. *et al.*, *Fuel* 87 (2008) 2211-2222.

<sup>15</sup> Li, X. *et al.*, *International Journal of Coal Geology* 124 (2014) 1-4.

<sup>16</sup> Mketi, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., *Microchemical Journal* 124 (2016) 201-208.

<sup>18</sup> Flores, E. M. M., *Microwave-assisted sample preparation for trace element determination*, Elsevier, 2014.

<sup>19</sup> Krug, F. J., Rocha, F. R. P., *Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar*, EditSBQ, 2016.

<sup>29</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>50</sup> Geng, W. *et al.*, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 356-360.

<sup>51</sup> Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., *Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.

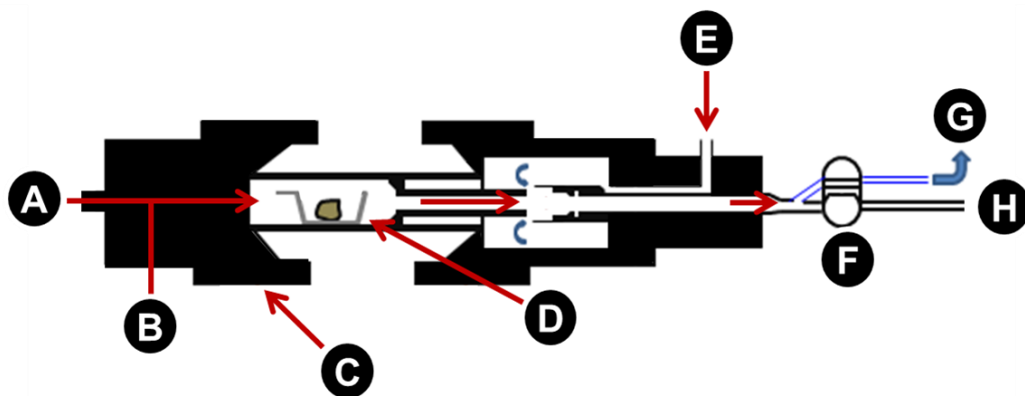
<sup>52</sup> Vanhaecke, F., Resano, M., Moens, L., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002) 188-195.

<sup>53</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

## 2.4 AMOSTRAGEM DE SÓLIDOS POR VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A amostragem de sólidos por vaporização eletrotérmica acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado é baseada na conversão dos analitos em vapor com a aplicação de um programa de aquecimento, seguido do transporte desses vapores para o equipamento de ICP-MS, utilizando um fluxo de argônio puro ou com uso de auxiliares.<sup>29,51-53</sup>

Na Figura 1 está mostrada a representação esquemática de um sistema de ETV. Este sistema consiste em um forno de grafite com aquecimento longitudinal, onde a amostra é colocada sobre uma plataforma, também de grafite. A temperatura do forno é controlada por um pirômetro óptico, posicionado na parte interna da porta do forno de grafite. O vapor gerado dentro do forno de grafite é direcionado para fora através de um fluxo de argônio, denominado gás carreador. Um gás auxiliar, denominado gás de *bypass*, também é utilizado, para evitar a possível condensação de vapor nas partes mais frias do forno. Ademais, uma válvula solenoide de três vias, posicionada entre o saída do forno do sistema de ETV e o equipamento de ICP-MS, direciona os gases gerados no interior do forno para o equipamento de ICP-MS (etapa de vaporização) ou para a exaustão (etapa de pirólise/limpeza).<sup>54</sup>



**Figura 1.** Representação sistema de ETV: A) entrada do forno/pirômetro óptico; B) entrada de Ar carreador + oxigênio; C) Contatos de grafite; D) forno de grafite contendo plataforma e amostra; E) entrada de Ar *bypass*; F) válvula; G) saída para exaustão; H) linha de transferência para o equipamento de ICP-MS.

<sup>29</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>51</sup> Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., *Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.

<sup>52</sup> Vanhaecke, F., Resano, M., Moens, L., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002) 188-195.

<sup>53</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>54</sup> Gregoire, D. C., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Science, 2000.

Na SS-ETV-ICP-MS são utilizadas, geralmente, massas de amostra entre 0,05 a 5 mg. A amostra é submetida a um programa de aquecimento de maneira similar ao que é utilizado no GF AAS, que geralmente consiste de 4 etapas: secagem, pirólise, vaporização e limpeza.<sup>29,51,54</sup>

A etapa de secagem pode ser feita dentro do forno de ETV ou utilizando sistemas de secagem externa com lâmpadas de infravermelho.<sup>54</sup> A etapa de pirólise é usada para volatilizar parte dos componentes da matriz, especialmente carbono e sais voláteis e, também, para converter o analito a uma forma que seja facilmente volatilizada durante a etapa de vaporização. A temperatura da etapa de pirólise pode variar de 100 °C a 1800 °C, dependendo do elemento a ser determinado e da composição da matriz. A máxima temperatura de pirólise que pode ser utilizada para um elemento depende da volatilidade do elemento e/ou da volatilidade do composto contendo o elemento. O uso de um modificador químico pode ajudar a aumentar a temperatura desta etapa. Ainda, oxigênio pode ser adicionado ao argônio carreador nesta etapa, para auxiliar na remoção da matriz orgânica.<sup>55,56</sup> Os vapores gerados na pirólise são direcionados para a exaustão, evitando a sua introdução no plasma.<sup>29,54</sup>

Na etapa de vaporização, o forno de grafite é aquecido com o objetivo de converter os analitos em vapor. Este vapor é direcionado para o plasma, onde os analitos são ionizados e posteriormente quantificados. Por fim, é comum fazer uma etapa de limpeza utilizando uma temperatura superior à temperatura de vaporização dos analitos, a fim de eliminar quaisquer resíduos de amostra e deixar a superfície da plataforma limpa para a próxima análise.<sup>54</sup>

A amostragem de sólidos utilizando a ETV-ICP-MS tem como vantagens o reduzido tempo de preparo de amostra, além da minimização de riscos de contaminação, bem como das perdas de analito por volatilização. Ademais, a utilização de reagentes corrosivos e nocivos é, praticamente, desnecessária, resultando em benefícios sob o aspecto do consumo de reagentes e da geração de resíduos.<sup>51</sup> Adicionalmente, a possibilidade de separação dos analitos da matriz, utilizando uma etapa de pirólise eficiente, reduz a possibilidade de interferências

<sup>29</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>51</sup> Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., *Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.

<sup>54</sup> Gregoire, D. C., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Science, 2000.

<sup>55</sup> Fonseca, R. W. *et al.*, *Applied Spectroscopy* 51 (1997) 1800-1806.

<sup>56</sup> Majidi, V., Miller-Ihli, N. J., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 965-980.

espectrais e não espectrais.<sup>29,51-53</sup> Os LODs obtidos na SS-ETV-ICP-MS são menores, uma vez que não é feita diluição da amostra.<sup>29</sup> Além disso, a elevada eficiência de transporte (de 20 a 80%),<sup>54</sup> em comparação com a nebulização pneumática (1 - 2%),<sup>57</sup> também contribui para melhores LODs, uma vez que uma maior quantidade dos analitos é introduzida no plasma, gerando um sinal analítico de maior intensidade. Ainda, o vapor seco gerado no interior do ETV contribui para o aumento da eficiência de ionização, porque não há necessidade de dessolvatação no plasma.<sup>58</sup>

Dentre as limitações da SS-ETV-ICP-MS pode ser mencionada a dificuldade de calibração, uma vez que o processo de vaporização depende da forma que o analito está presente na amostra sólida.<sup>29</sup> Além disso, os resultados obtidos, geralmente, apresentam um alto desvio padrão relativo (RSD), superior ao uso da nebulização convencional, podendo variar de 5 a 25%, devido à baixa homogeneidade observada quando são utilizadas massas de amostra muito pequenas.<sup>59</sup> O custo dos equipamentos da SS-ETV-ICP-MS é relativamente alto e a otimização do método é complexa.<sup>29</sup>

#### 2.4.1 Uso de modificadores químicos e carreadores em SS-ETV-ICP-MS

Modificadores químicos podem ser adicionados juntamente com a amostra, como solução aquosa, gás ou sólido, com o objetivo de minimizar ou eliminar a influência da matriz durante a etapa de determinação. Estes podem alterar as propriedades térmicas do analito, dos componentes da matriz ou da superfície onde ocorre a vaporização.<sup>51</sup>

Os modificadores podem ser utilizados para aumentar a estabilidade térmica do analito, permitindo a eliminação dos componentes mais voláteis da matriz, melhorando a separação analito/matriz e reduzindo perdas de analito em temperaturas elevadas de pirólise.<sup>29,51,54</sup> Compostos de Pd, Pt, Rh, Ru e Ir, conhecidos como modificadores químicos do grupo da platina (do inglês *platinum*

<sup>29</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>51</sup> Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., *Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.

<sup>52</sup> Vanhaecke, F., Resano, M., Moens, L., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002) 188-195.

<sup>53</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>54</sup> Gregoire, D. C., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Science, 2000.

<sup>57</sup> Gray, A. L., Date, A. R., *Analyst* 108 (1983) 1033-1050.

<sup>58</sup> Turner, J. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 743-746.

<sup>59</sup> Mello, P. A. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.



*group elements*, PGE) são amplamente empregados.<sup>60-64</sup> É comum a combinação de outros modificadores com os PGE, como o nitrato de magnésio, além das combinações entre os PGE como Pt-Pd, Pt-Rh e Pt-Ir. Estes modificadores interagem facilmente com a maioria dos metais e semi-metais, formando um composto de baixa volatilidade. Deste modo, a temperatura de pirólise pode ser aumentada, sem perda de analito na forma de espécies voláteis.<sup>54</sup>

Por outro lado, modificadores químicos também podem ser utilizados para aumentar a volatilidade do analito e favorecer a sua vaporização antes da matriz. Dentre os modificadores mais utilizados para essa finalidade estão os compostos halogenados. Estes podem ser adicionados na forma gasosa (por exemplo, CHF<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, HCl, Cl<sub>2</sub>), na forma sólida (por exemplo, PTFE sólido ou suspensão) e na forma líquida (por exemplo, HF, HCl, NH<sub>4</sub>F, NH<sub>4</sub>Cl).<sup>27,65,66</sup> Estes modificadores agem convertendo o analito a compostos halogenados de maior volatilidade, possibilitando a utilização de uma temperatura de vaporização mais baixa.

Quando os modificadores químicos aumentam a eficiência de transporte do analito, da superfície do vaporizador até o plasma, eles podem ser chamados de carreadores de aerossol.<sup>29,54</sup> O carreador de aerossol mais utilizado é a água do mar (CRM NASS-3, *seawater*) ou simplesmente uma solução de NaCl.<sup>67</sup> Os modificadores orgânicos (ácido ascórbico, ácido cítrico, Triton X-100, CCl<sub>4</sub>) também podem ser utilizados para aumentar a eficiência de transporte do analito até o plasma, pois liberam partículas de carbono dentro do forno de ETV, as quais aumentam a eficiência de transporte.<sup>68</sup> Além disso, é relatado que esses elementos podem aumentar as condições energéticas do plasma, melhorando o sinal analítico.<sup>60,68</sup>

Alguns reagentes específicos são utilizados com o objetivo de remover interferentes presentes na matriz. Um solução de nitrato de amônio pode ser utilizada para a remoção de cloro.<sup>69</sup> O NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> converte o cloro que está na forma

<sup>27</sup> Resano, M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 495-511.

<sup>29</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>54</sup> Gregoire, D. C., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Science, 2000.

<sup>60</sup> Gregoire, D. C., Sturgeon, R. E., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 48 (1993) 1347-1364.

<sup>61</sup> Ediger, R. D., Beres, S. A., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 47 (1992) 907-922.

<sup>62</sup> Grünke, K. *et al.*, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997) 465-468.

<sup>63</sup> Peschel, B. U. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 109-115.

<sup>64</sup> Vieira, M. A. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 643-652.

<sup>65</sup> Sturgeon, R. E., Lam, J. W., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.

<sup>66</sup> Resano, M., Aramendia, M., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1036-1044.

<sup>67</sup> Hughes, D. M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 425-440.

<sup>68</sup> Venable, J. D., Holcombe, J. A., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 753-766.

<sup>69</sup> Gregoire, D. C., Ballinas, M. L., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 52 (1997) 75-82.

de NaCl para NH<sub>4</sub>Cl, o qual pode ser volatilizado em temperaturas mais baixas. Oxigênio também pode ser utilizado, sendo adicionado ao argônio carreador na etapa de pirólise.<sup>55,56</sup> Além de auxiliar na remoção de matrizes orgânicas em baixas temperaturas, o oxigênio promove a geração de partículas de carbono (a partir da superfície de grafite do forno), que também aumentam a eficiência de transporte.<sup>68</sup>

#### 2.4.2 Estratégias de calibração em SS-ETV-ICP-MS

Dentre as estratégias de calibração usadas em SS-ETV-ICP-MS estão a calibração externa com solução de referência aquosa, a calibração com adição do analito, a calibração com padrões sólidos e a diluição isotópica.<sup>54</sup>

A calibração com solução de referência aquosa é o método mais simples e amplamente usado, na qual é empregada uma curva de calibração construída com soluções de referência contendo os analitos. Essa estratégia de calibração pode ser usada quando a resposta (sinal analítico) para uma mesma massa do analito na amostra e na solução de calibração é igual, isto é, quando não há efeito de matriz. A diferença pode ser minimizada pela adição de um carreador físico ou pela remoção de parte da matriz antes da etapa de vaporização.<sup>29,54</sup>

A adição de analito é outra técnica utilizada para calibração. Nesta técnica é possível igualar as características de transporte do analito na amostra e na solução de referência. A calibração por adição de analito pode fornecer resultados mais exatos, uma vez que com ela é possível compensar variações no vaporizador, no comportamento do analito e no seu transporte até o plasma. A desvantagem desta estratégia de calibração é que, para cada replicata da amostra, é necessária a obtenção de uma nova curva de calibração, tornando o método bastante demorado para análises de rotina.<sup>29,54,70</sup>

Outra estratégia de calibração bastante utilizada é a calibração utilizando padrões sólidos. Nesta técnica, são utilizadas amostras com concentração conhecida dos analitos ou materiais de referência certificados (CRM). A curva de calibração é construída com massas crescentes do padrão sólido. É uma alternativa

<sup>29</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>54</sup> Gregoire, D. C., *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Science, 2000.

<sup>55</sup> Fonseca, R. W. *et al.*, *Applied Spectroscopy* 51 (1997) 1800-1806.

<sup>56</sup> Majidi, V., Miller-Ihli, N. J., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 965-980.

<sup>68</sup> Venable, J. D., Holcombe, J. A., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 753-766.

<sup>70</sup> Fonseca, R. W., Miller-Ihli, N. J., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 1591-1599.

que pode ser utilizada, quando a sensibilidade da amostra e das soluções de referência são diferentes. Contudo, a obtenção de CRMs de matriz parecida com a amostra nem sempre é possível, além de representar uma estratégia de alto custo.<sup>29,52,53</sup>

Adicionalmente, a diluição isotópica também pode ser utilizada para calibração em ETV-ICP-MS, a qual permite a correção de interferências. Porém, para aplicação desta técnica de calibração, são necessários dois isótopos do mesmo elemento, livres de interferências espectrais, o que nem sempre é possível. Além disso, o custo das soluções enriquecidas é relativamente alto.<sup>71</sup>

Ademais, em ETV-ICP-MS pode ser feita a utilização de um padrão interno. O padrão interno pode corrigir efeitos de matriz e minimizar diferenças entre a eficiência de transporte da amostra e da solução de referência. Desta forma, o padrão interno deve ser um elemento com as mesmas características do analito, adicionado em concentração conhecida nas amostras, nas soluções de referência e nos brancos.<sup>29</sup> Porém, encontrar um padrão interno adequado em ETV-ICP-MS, com as mesmas características térmicas e de ionização, não é simples. Neste sentido, a utilização do dímero do argônio ( $^{80}\text{Ar}_2^+$ ) como padrão interno foi proposta, como um meio de evitar a difícil tarefa de encontrar um padrão interno adequado para a ETV-ICP-MS.<sup>72-74</sup>

#### 2.4.3 Trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te

Na literatura há poucos trabalhos propondo o uso da ETV-ICP-MS para análise de carvão. Para demonstrar a aplicabilidade do método, nas tabelas a seguir estão apresentados alguns trabalhos que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em outros tipos de matriz, como amostras líquidas (Tabela 3), amostras sólidas na forma de suspensão (Tabela 4) e amostras sólidas (Tabela 5).

<sup>29</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Analytica Chimica Acta* 648 (2009) 23-44.

<sup>52</sup> Vanhaecke, F., Resano, M., Moens, L., *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002) 188-195.

<sup>53</sup> Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.

<sup>71</sup> Vanhaecke, F. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 125-130.

<sup>72</sup> Vanhaecke, F. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 1047-1052.

<sup>73</sup> Resano, M. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 958-965.

<sup>74</sup> Resano, M. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005) 81-87.

**Tabela 3.** Resumo de trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em amostras líquidas.

Amostra	Analitos	Comentários	Referência
Água de rio e urina	As, Se e Pb	10 a 20 µL de amostra. Pirólise a 1300 °C; vaporização a 2300 °C. Recobrimento da plataforma com Ir (60 µL de uma solução 1000 µg mL <sup>-1</sup> ). Calibração com solução aquosa (amostras de água) e com adição de padrão (amostra de urina).	75
Água	As, Sb e Se	20 µL de amostra. Pirólise a 1000 °C; vaporização a 2200 °C. Mistura de Pd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (20 µg g <sup>-1</sup> + 10 µg g <sup>-1</sup> ) foi utilizada como modificador. Telúrio foi utilizado como padrão interno. Calibração com solução aquosa.	76
Álcool combustível	Ag, As, Cd, Cu, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Tl	As amostras foram diluídas com HNO <sub>3</sub> (concentração final: 0,3% v v <sup>-1</sup> ). a) Co, Cu, Fe, Mn e Ni, sem modificador: pirólise a 1000 °C; vaporização a 2300 °C. b) Ag, As, Cd, Pb, Sn e Tl, com 10 µg de Pd: pirólise a 800 °C; vaporização a 2500 °C. Calibração com padrões em solução alcoólica.	77
Plasma e urina	Te	10 µL de amostra diluída (1:1) com hidróxido de metilbenzetônio (1 mol L <sup>-1</sup> ) em metanol. Não foi necessária etapa de pirólise; vaporização a 2650 °C.	78
Soro sanguíneo	Se	10 µL de amostra diluída (1:20) com HNO <sub>3</sub> 1%. Pirólise a 1100 °C; vaporização a 2600 °C. Nitrato de paládio foi utilizado como modificador (10 µL de uma solução de 500 µg g <sup>-1</sup> ). Telúrio foi utilizado como padrão interno. Calibração com solução aquosa.	79
Soro sanguíneo e água	Se	10 µL de amostra. As amostras de soro foram diluídas (1:20) com HNO <sub>3</sub> 1%. Pirólise a 1100 °C; vaporização a 2600 °C. Nitrato de paládio foi utilizado como modificador (10 µL de uma solução de 500 µg g <sup>-1</sup> ). Diluição isotópica.	58
Vinho	As, Pb e Se	4 µL de amostra. Pirólise a 450 °C; vaporização a 2300 °C. Ácido ascórbico (10 µg) foi utilizado como modificador. Calibração com padrões em solução alcoólica.	80

<sup>58</sup> Turner, J. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 743-746.

<sup>75</sup> Pozebon, D., Dressler, V. L., Curtius, A. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 7-11.

<sup>76</sup> Fairman, B. E. N., Catterick, T. I. M., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 863-866.

<sup>77</sup> Saint'Pierre, T. D. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 605-613.

<sup>78</sup> Newman, R. A., Osborn, S., Siddik, Z. H., *Clinica Chimica Acta* 179 (1989) 191-196.

<sup>79</sup> Turner, J. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 121-126.

<sup>80</sup> Grindlay, G. et al., *Analytica Chimica Acta* 652 (2009) 154-160.

**Tabela 4.** Resumo de trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em amostras sólidas na forma de suspensão.

Amostra	Analitos	Comentários	Referência
Carvão ativado medicinal	Cd, Hg, Pb, Sb, Te e Tl	Suspensão: 1000 mg de amostra + 10 mL de H <sub>2</sub> O + EDTA 1% m v <sup>-1</sup> . Pirólise a 150 °C; vaporização a 1000 °C. Calibração com adição de padrão.	81
Carvão	As, Ge, Hg, Pd, Sb, Se e Sn	Suspensão: 50 mg de amostra + 750 µL de água régia, ultrassom por 30 min. Repouso durante 24 h. Adição de 2,5 mL de HCl 6 mol L <sup>-1</sup> e aquecimento a 90 °C por 15 min. CVG: 1 mL de suspensão + 2 mL de NaBH <sub>4</sub> 3% (m v <sup>-1</sup> ). Não foi feita a etapa de pirólise; vaporização a 2100 °C. Iridio foi utilizado como modificador permanente (25 deposições de 40 µL de uma solução 500 mg L <sup>-1</sup> ). Calibração com solução aquosa.	82
Carvão	As, Mn, Pb e Se	Suspensão: 20 a 60 mg de amostra + 15 mL HNO <sub>3</sub> 5% (v v <sup>-1</sup> ), ultrassom por 30 min. Pirólise a 1000 °C (SRM 1632c e SRM 1635) e 600 °C (SARM 20 e BCR 180); vaporização a 2400 °C. Paládio (3 µg) foi utilizado como modificador e NaCl (0,25 µg) foi utilizado como carreador físico. Calibração com solução aquosa.	83
Carvão	As, Cd, Pb e Tl	Suspensão: 50 mg de amostra + 500 µL de HNO <sub>3</sub> + 5 mL de água deionizada, ultrassom por 30 min. Pirólise a 500 °C; vaporização a 2500 °C. Rutênio (15 µg) foi utilizado como modificador. Calibração com solução aquosa.	84
Cinza volante de carvão	As, Ga, Ge, Sb e Se	Suspensão: 200 mg de amostra + 10 mL de H <sub>2</sub> O + ácido ascórbico 0,5% m v <sup>-1</sup> , ultrassom por 5 min. Pirólise a 300 °C; vaporização a 1700 °C. A plataforma foi recoberta com 4 µg de Pd. Calibração com adição de padrão.	85
Minerais a base de silicatos	Ba, Ce, Cr, Cu, Mg, Mn, Li, Pb, Sb, Sn, Sr, U, V, Zn e Pb	Suspensão: 10 a 1000 mg de amostra + 10 mL HNO <sub>3</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup> , ultrassom por 20 s. Vaporizador de bobina de tungstênio. Tensão de 15 V aplicada no vaporizador.	86

<sup>81</sup> Chen, C., Jiang, S., Sahayam, A. C., *Talanta* 131 (2015) 585-589.

<sup>82</sup> Vieira, M. A., Ribeiro, A. S., Curtius, A. J., *Microchemical Journal* 82 (2006) 127-136.

<sup>83</sup> Maia, S. M. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.

<sup>84</sup> Borges, D. L. G., Welz, B., Curtius, A. J., *Microchimica Acta* 159 (2007) 19-26.

<sup>85</sup> Ni, J., Liu, C., Jiang, S., *Analytica Chimica Acta* 550 (2005) 144-150.

<sup>86</sup> Rodríguez, P. F., Marchante-Gayón, J. M., Sanz-Medel, A., *Talanta* 68 (2006) 869-875.

**Tabela 4.** Resumo de trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em amostras sólidas na forma de suspensão (continuação).

Amostra	Analitos	Comentários	Referência
Peixe	As, Ge, Hg e Se	Suspensão: 100 mg de amostra (seca a 60 °C e moída) + HNO <sub>3</sub> (0,5% v v <sup>-1</sup> ) + Triton X-100 (0,1 % v v <sup>-1</sup> ), ultrassom por 10 min. Pirólise a 200 °C; vaporização a 2500 °C. Paládio (4 µg) e tioacetamida (50 µg) foram utilizados como modificadores. Calibração com adição de padrão.	87
Poeira da manufatura de aço	As, Bi, Cd, Mo, Sb, Se, Sn, Te, Ti e V	Suspensão: 10 mg de amostra + 100 mL de solução contendo HNO <sub>3</sub> 0,5% v v <sup>-1</sup> e Triton X-100 0,05% v v <sup>-1</sup> , ultrassom por 15 min. Pirólise a 275 °C; vaporização a 2900 °C. Ródio (1 µg) foi usado como modificador. Calibração com solução aquosa.	88
Sedimento	As, Pb, Se e Sn	Suspensão: 50 mg de amostra + 2,5 mL HNO <sub>3</sub> 65 % + 0,5 mL HF 40 % + 12 mL de H <sub>2</sub> O, ultrassom por 30 min, aferição a 50 mL. Pirólise a 800 °C; vaporização a 2300 °C. Rutênio foi utilizado como modificador permanente (25 deposições de 40 µL de uma solução 500 mg L <sup>-1</sup> ) e NaCl (1 µg) foi utilizado como carreador físico. Calibração com solução aquosa.	89
Sedimento	Cd, Cu, Pb, Se e Tl	Suspensão: 10 a 250 mg de amostra + 0,5 mL de HNO <sub>3</sub> 14 mol L <sup>-1</sup> + 0,1 mL de HF 40% v v <sup>-1</sup> + 4 mL de H <sub>2</sub> O, ultrassom por 30 min. Aquecimento a 60 °C por 120 min, aferição a 10 mL. Pirólise a 400 °C (Cd, Se e Tl) e 700 °C (Cu e Pb); vaporização a 2300 °C. Diluição isotópica.	90
Sedimento marinho e sedimento de rio	As, Hg, Se e Sn	Suspensão: 50 mg de amostra + água régia 5% v v <sup>-1</sup> + HF 1% v v <sup>-1</sup> , ultrassom por 30 min. Repouso durante 24 h. Aferição a 15 mL com HCl 6 mol L <sup>-1</sup> , aquecimento a 90 °C por 15 min. CVG: 500 µL de suspensão + 2 mL de NaBH <sub>4</sub> 3% (m v <sup>-1</sup> ). Não foi feita a etapa de pirólise; vaporização a 2000 °C. Irídio foi utilizado como modificador permanente (25 deposições de 40 µL de uma solução 500 mg L <sup>-1</sup> ). Calibração com solução aquosa.	91

<sup>87</sup> Chen, S., Jiang, S., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 673-677.

<sup>88</sup> Coedo, A. G. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 185-196.

<sup>89</sup> Dias, L. F. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.

<sup>90</sup> Dias, L. F. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 117-124.

<sup>91</sup> Vieira, M. A. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 297-300.

**Tabela 4.** Resumo de trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em amostras sólidas na forma de suspensão (continuação).

Amostra	Analitos	Comentários	Referência
Sedimento marinho e sedimento de rio	Cd, Hg, Pb e Se	Suspensão: 100 mg de amostra + 0,1 mL de água régia + 0,1 mL de HF 40% v v <sup>-1</sup> , ultrassom por 30 min. Adição de 1,7 mL de HCl 50% v v <sup>-1</sup> e aquecimento a 90 °C por 30 min. CVG: 1 mL de suspensão + 2 mL de NaBH <sub>4</sub> 3% m v <sup>-1</sup> . Não foi feita a etapa de pirólise; vaporização a 2000 °C. Irídio foi utilizado como modificador permanente (25 deposições de 40 µL de uma solução 500 mg L <sup>-1</sup> ). Calibração com solução aquosa.	64
Solo e lodo	As e Se	Suspensão: 200 mg de amostra + 10 mL de H <sub>2</sub> O + ácido ascórbico 1% m v <sup>-1</sup> , ultrassom por 5 min. Pirólise a 400 °C; vaporização a 2100 °C. A plataforma foi recoberta com 1 µg de Pd. Calibração por adição de padrão.	92

<sup>64</sup> Vieira, M. A. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 643-652.<sup>92</sup> Tseng, Y., Liu, C., Jiang, S., *Analytica Chimica Acta* 588 (2007) 173-178.

**Tabela 5.** Resumo de trabalhos encontrados na literatura que utilizam a ETV-ICP-MS para a determinação direta de As, Sb, Se e Te em amostras sólidas.

Amostra	Analitos	Comentários	Referência
Dióxido de titânio	As, Cd, Hg, Pb, Sb e Zn	1 a 3 mg de amostra. Não foi necessária etapa de pirólise; vaporização a 1700 °C. Paládio (50 ng) foi utilizado como modificador e como padrão interno para As e Sb. Telúrio (50 ng) foi utilizado como padrão interno para Cd, Hg, Pb e Zn. Calibração com solução aquosa.	23
Farinha de trigo, lodo e sedimento	As e Se	0,5 a 2 mg de amostra. Pirólise a 350 °C (Se) e 200 °C (As); vaporização a 2000 °C. Antimônio foi utilizado como padrão interno. Calibração com adição de padrão.	25
Material termográfico	Al, Mg, Mn, Ni, Sb, Ti e Zr	0,2 a 0,5 mg de amostra. a) Al, Mg, Mn, Ni, Ti, Zr: HF 23 mol L <sup>-1</sup> (20 µL) foi utilizado como modificador, pirólise a 1200 °C; vaporização a 2700 °C. b) Sb: HCl 12 mol L <sup>-1</sup> (20 µL) foi utilizado como modificador, pirólise a 800 °C; vaporização a 1200 °C. Calibração com solução aquosa	27
Liga de níquel	Bi, Pb e Te	3 mg de amostra. Não foi feita etapa de pirólise; vaporização a 1300 °C. Água do mar (10 µL do CRM NASS-3 diluído 500 vezes) foi utilizada como carreador físico. Calibração com solução aquosa (para Bi) e calibração utilizando CRMs (para Pb). Não foi possível a quantificação de Te.	26
Liga de prata	Au, Bi, Cd, Pb, Sb, Sn e Zn	0,05 a 0,1 mg de amostra. Não foi feita etapa de pirólise; vaporização a 2650 °C. Utilização de 20 µL de HNO <sub>3</sub> (5%) para digestão <i>in situ</i> . Calibração utilizando ligas de prata com valores de referência.	22
Partículas atmosféricas	Ag, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb e Sn	Pirólise a 500 °C; vaporização a 2750 °C. Calibração com solução aquosa.	24

<sup>22</sup> Moor, C., Boll, P., Wiget, S., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997) 404-406.

<sup>23</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 41-50.

<sup>24</sup> Ludke, C. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1685-1690.

<sup>25</sup> Boonen, S. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 271-278.

<sup>26</sup> Hinds, M. W., Gregoire, D. C., Ozaki, E. A., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 131-135.

<sup>27</sup> Resano, M. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 495-511.



A maior parte dos trabalhos disponíveis na literatura utiliza a ETV-ICP-MS para determinação de As, Sb, Se e Te em amostras líquidas ou amostras sólidas na forma de suspensão. No caso das amostras líquidas, são utilizados volumes de 4 a 20 µL. Ademais, as amostras são, geralmente, diluídas com uma solução de HNO<sub>3</sub> ou com água.<sup>58,75-80</sup>

Amostras sólidas como carvão, minerais, solo e sedimento, são, geralmente, introduzidas no equipamento de ETV na forma de uma suspensão. Para tal, cerca de 10 a 1000 mg de amostra são misturados com água<sup>81,85,92</sup> ou com ácidos, como HNO<sub>3</sub>,<sup>83,84,86,88-90</sup> HCl,<sup>82</sup> HF<sup>89-91</sup> ou misturas de ácidos (água régia).<sup>64,82,91</sup> A homogeneização da suspensão pode ser feita manualmente,<sup>81</sup> porém, na maior parte dos trabalhos, é feita utilizando sistemas de ultrassom. Alguns trabalhos utilizam surfactantes, como o Triton X-100, para auxiliar na estabilidade da suspensão.<sup>87,88</sup> Porém, apesar do preparo da suspensão ser um método mais simples, quando comparado aos métodos de decomposição, ainda é um procedimento moroso, que faz uso de ácidos concentrados, além de diluir a amostra, prejudicando os LODs.

Dentre os trabalhos que visam à determinação de As, Sb, Se e Te, existem poucos que fazem a amostragem de sólidos utilizando a ETV-ICP-MS. Os trabalhos de amostragem de sólidos mostrados na Tabela 5 foram propostos para amostras biológicas,<sup>25</sup> ambientais,<sup>24,25</sup> bem como para ligas metálicas.<sup>22,26</sup> Nesses trabalhos são utilizadas, geralmente, massas de amostra que variam de 0,05 até 3 mg.<sup>22-27</sup>

<sup>22</sup> Moor, C., Boll, P., Wiget, S., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997) 404-406.

<sup>23</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 41-50.

<sup>24</sup> Ludke, C. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1685-1690.

<sup>25</sup> Boonen, S. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 271-278.

<sup>26</sup> Hinds, M. W., Gregoire, D. C., Ozaki, E. A., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 131-135.

<sup>27</sup> Resano, M. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 495-511.

<sup>58</sup> Turner, J. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 743-746.

<sup>64</sup> Vieira, M. A. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 643-652.

<sup>75</sup> Pozebon, D., Dressler, V. L., Curtius, A. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 7-11.

<sup>76</sup> Fairman, B. E. N., Catterick, T. I. M., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 863-866.

<sup>77</sup> Saint-Pierre, T. D. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 605-613.

<sup>78</sup> Newman, R. A., Osborn, S., Siddik, Z. H., *Clinica Chimica Acta* 179 (1989) 191-196.

<sup>79</sup> Turner, J. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 121-126.

<sup>80</sup> Grindlay, G. et al., *Analytica Chimica Acta* 652 (2009) 154-160.

<sup>81</sup> Chen, C., Jiang, S., Sahayam, A. C., *Talanta* 131 (2015) 585-589.

<sup>82</sup> Vieira, M. A., Ribeiro, A. S., Curtius, A. J., *Microchemical Journal* 82 (2006) 127-136.

<sup>83</sup> Maia, S. M. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.

<sup>84</sup> Borges, D. L. G., Welz, B., Curtius, A. J., *Microchimica Acta* 159 (2007) 19-26.

<sup>85</sup> Ni, J., Liu, C., Jiang, S., *Analytica Chimica Acta* 550 (2005) 144-150.

<sup>86</sup> Rodríguez, P. F., Marchante-Gayón, J. M., Sanz-Medel, A., *Talanta* 68 (2006) 869-875.

<sup>87</sup> Chen, S., Jiang, S., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 673-677.

<sup>88</sup> Coedo, A. G. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 185-196.

<sup>89</sup> Dias, L. F. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.

<sup>90</sup> Dias, L. F. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 117-124.

<sup>91</sup> Vieira, M. A. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 297-300.

Em geral, é possível observar que os compostos dos elementos do grupo da platina são amplamente empregados como modificadores químicos na ETV-ICP-MS.<sup>23,58,64,75,76,79,82-84,87-92</sup> A mistura destes com outros modificadores, como nitrato de magnésio e nitrato de níquel é utilizada.<sup>76</sup> Adicionalmente, modificadores orgânicos, como ácido ascórbico<sup>80,85</sup> e tioacetamida,<sup>87</sup> e ácidos, como HNO<sub>3</sub>,<sup>22</sup> HCl, e HF,<sup>27</sup> também são opção. Ademais, a utilização de água do mar ou de uma solução de NaCl como carreador de aerossol, também foi feita em alguns casos.<sup>26,83,89</sup>

No caso da aplicação da ETV-ICP-MS para carvão, existe apenas um trabalho de amostragem de sólidos publicado na literatura, o qual propôs a determinação de Br e Cl.<sup>93</sup> Neste trabalho, cerca de 0,5 mg de carvão foi utilizado e as temperaturas de pirólise e vaporização foram mantidas em 700 °C e 1900 °C, respectivamente. Uma mistura de Pd e Ca foi utilizada como modificador químico. Bromo foi determinado utilizando calibração com soluções aquosas, enquanto que para determinação de Cl foi necessária a calibração utilizando CRM de carvão (BCR 181 - *Coking coal*).

<sup>22</sup> Moor, C., Boll, P., Wiget, S., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997) 404-406.

<sup>23</sup> Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 41-50.

<sup>25</sup> Boonen, S. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 271-278.

<sup>26</sup> Hinds, M. W., Gregoire, D. C., Ozaki, E. A., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 131-135.

<sup>27</sup> Resano, M. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 495-511.

<sup>58</sup> Turner, J. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 743-746.

<sup>64</sup> Vieira, M. A. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 643-652.

<sup>75</sup> Pozebon, D., Dressler, V. L., Curtius, A. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 7-11.

<sup>76</sup> Fairman, B. E. N., Catterick, T. I. M., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 863-866.

<sup>78</sup> Newman, R. A., Osborn, S., Siddik, Z. H., *Clinica Chimica Acta* 179 (1989) 191-196.

<sup>79</sup> Turner, J. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 121-126.

<sup>80</sup> Grindlay, G. et al., *Analytica Chimica Acta* 652 (2009) 154-160.

<sup>81</sup> Chen, C., Jiang, S., Sahayam, A. C., *Talanta* 131 (2015) 585-589.

<sup>82</sup> Vieira, M. A., Ribeiro, A. S., Curtius, A. J., *Microchemical Journal* 82 (2006) 127-136.

<sup>83</sup> Maia, S. M. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.

<sup>84</sup> Borges, D. L. G., Welz, B., Curtius, A. J., *Microchimica Acta* 159 (2007) 19-26.

<sup>85</sup> Ni, J., Liu, C., Jiang, S., *Analytica Chimica Acta* 550 (2005) 144-150.

<sup>86</sup> Rodríguez, P. F., Marchante-Gayón, J. M., Sanz-Medel, A., *Talanta* 68 (2006) 869-875.

<sup>87</sup> Chen, S., Jiang, S., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 673-677.

<sup>88</sup> Coedo, A. G. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 185-196.

<sup>89</sup> Dias, L. F. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.

<sup>90</sup> Dias, L. F. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 117-124.

<sup>91</sup> Vieira, M. A. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 297-300.

<sup>92</sup> Tseng, Y., Liu, C., Jiang, S., *Analytica Chimica Acta* 588 (2007) 173-178.

<sup>93</sup> Gois, J. S. et al., *Analytica Chimica Acta* 852 (2014) 82-87.

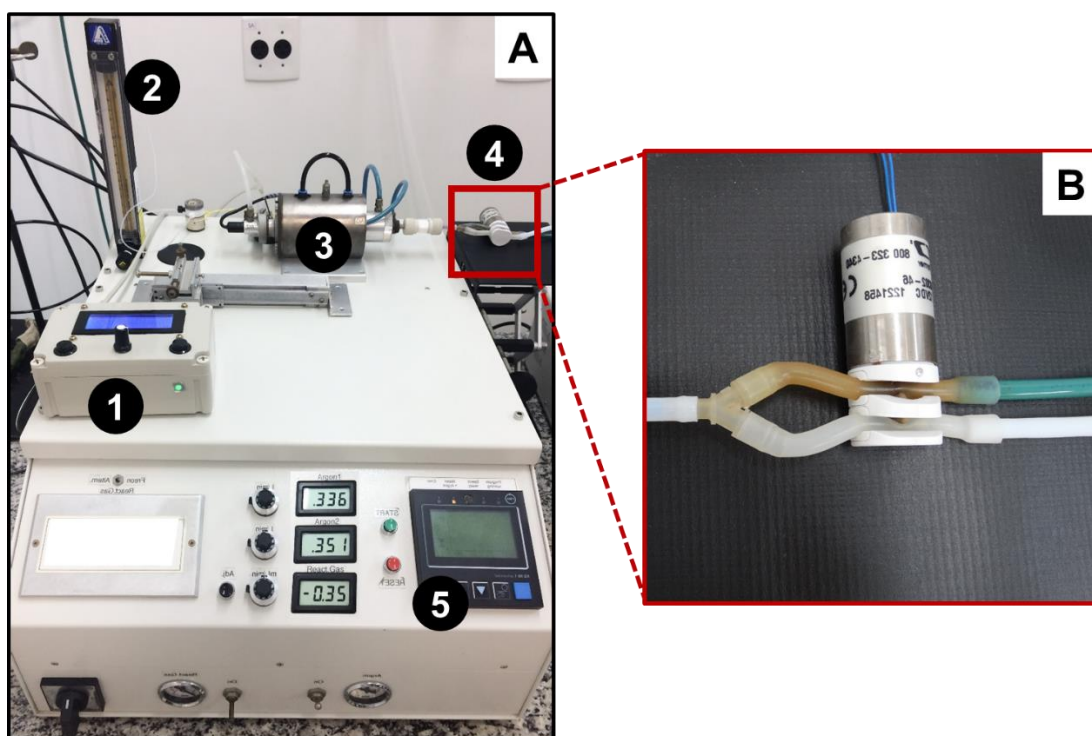
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

---

*Neste capítulo são descritos os equipamentos, os reagentes e as amostras utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Além disso, estão descritos os parâmetros avaliados na otimização do sistema de SS-ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em carvão, bem como os procedimentos utilizados para validação e comparação dos resultados obtidos.*

### 3.1 INSTRUMENTAÇÃO

As amostras de carvão foram vaporizadas utilizando um sistema de vaporização eletrotérmica (ETV-4000c, Spectral Systems, Alemanha, Figura 2) com aquecimento longitudinal, equipado com tubos de grafite e plataformas com recobrimento de grafite pirolítico (Spectral System). O controle de temperatura é feito com um pirômetro óptico, posicionado na parte interna da porta do forno de ETV. A temperatura máxima de operação é de 3000 °C e o resfriamento é feito por um circulador de água (KWL-40, Spectral Systems). Foi utilizado um controlador eletrônico, desenvolvido em um trabalho anterior,<sup>59</sup> que consiste de uma válvula solenóide de três vias (Cole-Parmer, EUA) posicionada entre o saída do forno do sistema de ETV e o equipamento de ICP-MS.



**Figura 2.** A) Sistema de ETV: 1) controlador eletrônico; 2) regulador de oxigênio; 3) forno de grafite; 4) válvula de três vias; 5) controlador do sistema de ETV e B) Detalhe da válvula de três vias.

O vaporizador foi acoplado a um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (Elan DCR II, Perkin Elmer, Canadá) utilizando um tubo de

<sup>59</sup> Mello, P. A. et al., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.

PTFE com 1 m de comprimento e diâmetro interno de 6 mm. A determinação de As, Sb, Se e Te nos digeridos obtidos por MAWD foi feita utilizando o mesmo equipamento de ICP-MS, mas equipado com nebulizador concêntrico (Meinhard, EUA) e câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion, Austrália). Adicionalmente, a determinação de Se foi feita utilizando um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado (NexION 300X®, Perkin Elmer, Canadá) utilizando cela de colisão/reação com gás hidrogênio (CRC-ICP-MS). A caracterização das amostras através da determinação de elementos majoritários nos digeridos obtidos por MAWD foi feita utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Optima 4300 DV, Perkin Elmer, EUA), equipado com nebulizador *GemCone* e câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion Inc., Austrália). As condições operacionais utilizadas nos equipamentos de SS-ETV-ICP-MS, ICP-MS e ICP-OES estão mostradas na Tabela 6.

**Tabela 6.** Condições operacionais utilizadas para a determinação por ICP-MS<sup>a</sup>, SS-ETV-ICP-MS<sup>b</sup>, CRC-ICP-MS e ICP-OES.

Parâmetro	ICP-MS	CRC-ICP-MS	ICP-OES
Potência do gerador de radiofrequência, W	1300	1300	1400
Vazão de argônio principal, L min <sup>-1</sup>	15,0	18,0	15,0
Vazão de argônio auxiliar, L min <sup>-1</sup>	1,20	1,20	0,20
Vazão de argônio do nebulizador, L min <sup>-1</sup>	1,00 <sup>a</sup>	1,01	0,70
<i>Dwell time</i> , ms	50 <sup>a</sup> , 10 <sup>b</sup>		-
Leituras	3 <sup>a</sup> , 1 <sup>b</sup>	3	3
Leituras por replicata	3 <sup>a</sup> , 50 - 70 <sup>b</sup>	3	3
Gás de colisão	-	H <sub>2</sub>	-
Vazão do gás de colisão, mL min <sup>-1</sup>	-	4,8	-
Isótopos monitorados, <i>m/z</i>	<sup>40</sup> Ar <sub>2</sub> , <sup>75</sup> As, <sup>121</sup> Sb, <sup>123</sup> Sb, <sup>77</sup> Se, <sup>78</sup> Se, <sup>82</sup> Se, <sup>126</sup> Te, <sup>128</sup> Te, <sup>109</sup> Ag, <sup>111</sup> Cd, <sup>59</sup> Co, <sup>53</sup> Cr, <sup>63</sup> Cu, <sup>60</sup> Ni, <sup>208</sup> Pb		
Comprimentos de onda, nm	Al <sup>I</sup> (396,153), Ba <sup>II</sup> (455,403), Ca <sup>II</sup> (315,887), Cu <sup>I</sup> (324,752), Fe <sup>II</sup> (239,562), K <sup>I</sup> (776,491), Mg <sup>I</sup> (285,213), Mn <sup>II</sup> (257,610), Na <sup>I</sup> (588,995), Ni <sup>II</sup> (231,604), Pb <sup>II</sup> (220,353), Ti <sup>II</sup> (336,121), Zn <sup>I</sup> (213,857)		

<sup>a</sup> Utilizado para análise por ICP-MS. <sup>b</sup> Utilizado para análise por SS-ETV-ICP-MS.

<sup>I</sup> Linha de emissão atômica. <sup>II</sup> Linha de emissão iônica

Um cromatógrafo de íons (Professional 850, Metrohm, Suíça) equipado com detector de condutividade (819 IC Detector, Metrohm), com um sistema de supressão química (833 Supressor Unit, Metrohm) e amostrador automático com capacidade para 112 amostras (858 Professional Sample Processor, Metrohm) foi utilizado para a determinação de Cl e S (na forma de sulfato). A separação dos ânions foi feita utilizando uma coluna de troca iônica preenchida com grupos de amônio quartenário suportados em poli(álcool vinílico) (Metrosep A Supp 5, Metrohm), com 250 x 4 mm de diâmetro interno, 5 µm de diâmetro de partícula e uma coluna de guarda com mesmo material de preenchimento (Metrosep A Supp Guard 4/5, Metrohm). Uma alça de amostragem de 100 µL foi utilizada para a injeção da amostra e a vazão da bomba peristáltica foi ajustada para 0,7 mL min<sup>-1</sup>.

Para a decomposição das amostras de carvão por MAWD e por MIC foi utilizado um forno de micro-ondas (Multiwave 3000, Microwave Sample Preparation System, Anton Paar, Áustria). A decomposição por MAWD foi feita utilizando um rotor com 16 frascos de politetrafluoretileno (PTFE) com capacidade individual de 100 mL. A pressão, temperatura e potência máximas recomendadas pelo fabricante são de 40 bar, 220 °C e 1400 W, respectivamente. A MIC foi feita utilizando um rotor equipado com oitos frascos de quartzo, com capacidade individual de 80 mL. A pressão, temperatura e potência máximas de trabalho são de 80 bar, 280 °C e 1400 W, respectivamente. O suporte de quartzo utilizado para alocar a amostra, na forma de comprimido, foi desenvolvido no Laboratório de Hialotecnica da Universidade Federal de Santa Maria.

A moagem das amostras foi feita em um moinho criogênico (6750, Spex Certiprep, EUA). A secagem foi efetuada em uma estufa convencional com circulação de ar (400/2ND, Nova Ética, Brasil). Para a determinação do teor de cinzas, foi empregado um forno triplo mufla (MR 170 E, Heraeus, Alemanha). Para a determinação do diâmetro de partícula foi utilizado um sistema de peneiras padronizadas, providas de agitação automática (Bertel, Brasil).

A pesagem das amostras para análise por SS-ETV-ICP-MS foi feita utilizando uma microbalança (M2P, Sartorius, Alemanha) com resolução de 0,001 mg e carga máxima de 2 g. A pesagem das amostras para decomposição foi feita utilizando uma balança analítica (AY220, Shimadzu do Brasil, Brasil), com resolução de 0,001 g e carga máxima de 220 g.

Um sistema de secagem com uma lâmpada de infravermelho (T/IR, Spectral Systems) foi utilizado para secagem das soluções de referência e do modificador químico na plataforma de grafite antes da inserção no sistema de ETV. A temperatura máxima de operação do sistema é de 90 °C.

A avaliação dos resultados, discussão e seleção de parâmetros foi baseada em testes estatísticos, para a comparação de médias (teste t de *student*, com nível de confiança de 95%) ou, quando necessário, análise de variância (ANOVA, com nível de confiança de 95%). Para isso, foi utilizado o *software GraphPad InStat*, versão 3.0, 1997 (GraphPad InStat Software, EUA).

### 3.2 REAGENTES

A água utilizada foi previamente destilada, deionizada em coluna de troca iônica e posteriormente purificada em um sistema Milli-Q (Millipore, EUA), com resistividade final igual ou maior que 18,2 MΩ cm.

Ácido nítrico P.A. (65%, 1,4 kg L<sup>-1</sup>, Sigma Aldrich, EUA) e ácido clorídrico P.A. (37%, 1,19 kg L<sup>-1</sup>, Merck, Alemanha) utilizados na decomposição das amostras foram destilados em sistema de destilação de quartzo (duoPUR, Subboiling Distillation System, Milestone, Itália). Ácido fluorídrico concentrado P.A. (40%, 1,15 kg L<sup>-1</sup>, Sigma Aldrich) foi utilizado sem purificação prévia. Uma solução de hidróxido de amônio (28% amônia, 0,90 kg L<sup>-1</sup>, Merck) foi utilizada como solução absorvedora na decomposição por MIC. Como iniciador de combustão foi utilizado nitrato de amônio P.A. (Merck), com concentração de 6 mol L<sup>-1</sup>. Discos de papel filtro contendo baixo teor de cinzas (Black Ribbon Ashless, Schleicher & Schüll GmbH, Alemanha) também foram utilizados como auxiliares de combustão.

Para a determinação de As, Sb, Se e Te por SS-ETV-ICP-MS foram utilizadas soluções de referência monoelementares. As soluções de As, Se e Te foram preparadas a partir de seus respectivos sais (As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 1000 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 2%; SeO<sub>2</sub>, 1000 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 2%; H<sub>6</sub>TeO<sub>6</sub>, 1000 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>). A solução de Sb foi preparada a partir da diluição de uma solução estoque (1000 mg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 2%, AccuStandard Inc., EUA). As soluções de calibração para determinação de metais por ICP-MS (0,01 a 10 µg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5%) e ICP-OES (1 a 100 µg L<sup>-1</sup> em HNO<sub>3</sub> 5%) foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar de 10 mg L<sup>-1</sup> (SCP33MS, SCP Science, Canadá).

Uma solução de Ir ( $\text{IrCl}_3$ ,  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Ir em HCl 20%, Spectrum Chemical Mfg. Corp., EUA) foi utilizada como modificador químico.

A fase móvel utilizada para a determinação de Cl e S por IC foi preparada a partir de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Merck) e  $\text{NaHCO}_3$  (Merck), nas concentrações de  $3,2 \text{ mmol L}^{-1}$  e  $1 \text{ mmol L}^{-1}$ , respectivamente. Para a regeneração da supressora, foi utilizada uma solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , preparada a partir da diluição do respectivo ácido concentrado (95%,  $1,84 \text{ g mL}^{-1}$ , Merck). A curva de calibração foi preparada a partir da diluição de uma solução de referência multielementar para ânions ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ , Fluka, Sigma Aldrich), na faixa de 10 a  $1000 \mu\text{g L}^{-1}$ .

O plasma utilizado no equipamento de ICP-MS foi gerado a partir de argônio com 99,998% de pureza (White Martins-Praxair, Brazil), o qual também foi utilizado como gás carreador e *bypass* no sistema de ETV. Oxigênio, com pureza de 99,6% (White Martins, Brasil), foi utilizado na etapa de pirólise no sistema de ETV e para pressurização dos frascos na decomposição por MIC.

### 3.3 LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DOS MATERIAIS

Os materiais utilizados no desenvolvimento deste trabalho, como vidrarias e frascos de polipropileno, foram descontamidas com  $\text{HNO}_3$  10% ( $v v^{-1}$ ) por no mínimo 24 h e, posteriormente, lavados com água ultrapura e secos a temperatura ambiente.

Os frascos de quartzo e de PTFE, bem como os suportes de quartzo utilizados para decomposição dos carvões foram descontaminados com 6 mL de  $\text{HNO}_3$   $14,4 \text{ mol L}^{-1}$  utilizando o seguinte programa de irradiação: 10 min a 1000 W e 20 min a 0 W (resfriamento). Ao término do programa, o resíduo ácido foi descartado, os frascos e suportes foram lavados com água ultrapura e secos com ar comprimido.

O papel filtro utilizado na MIC foi descontaminado em  $\text{HNO}_3$  20% durante 30 min em banho de ultrassom, seguida da lavagem com água e secagem em capela de fluxo laminar.



### 3.4 AMOSTRAS E MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Neste trabalho foram utilizadas três amostras de carvão mineral provenientes de reservas de carvão do Reino Unido. Estas foram nomeadas arbitrariamente de “A”, “B” e “C”. As amostras foram submetidas a um processo de moagem, o qual ocorreu em duas etapas. Primeiramente, cada amostra foi colocada em um envelope de polietileno de alta densidade (Tyvek<sup>®</sup>, Dupont, Brasil) e fracionadas com o auxílio de um martelo. Posteriormente, as amostras foram moídas em moinho criogênico utilizando o seguinte programa de moagem: 90 s de pré-congelamento, seguidos de 180 s de moagem. Esse procedimento foi repetido três vezes devido à grande dureza das amostras.

Posteriormente, os carvões foram caracterizados quanto à distribuição do tamanho de partícula utilizando um sistema de peneiras. Para tal, 50 g de carvão foram peneirados em peneiras com aberturas de 0,045 a 1,68 mm, as quais foram encaixadas nas hastes presas à base vibratória. A agitação foi mantida durante 20 min e, em seguida, o material em cada peneira foi pesado.

Para a determinação do teor de umidade, aproximadamente 500 mg dos carvões foram submetidos à secagem em estufa com circulação de ar, na temperatura de 105 °C até peso constante. Após, os carvões foram deixados em dessecador até atingirem a temperatura ambiente e foram, então, pesados novamente.

A caracterização do carvão quanto ao teor de cinzas foi feita de acordo com a norma ASTM D 3174-12.<sup>94</sup> Para tanto, 1 g de carvão foi transferido para um cadinho de platina e aquecido em um forno tipo mufla (1 h a 500 °C e 1 h a 750 °C). Após, o cadinho contendo as cinzas foi retirado do forno e colocado no dessecador, até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, a massa final de cinza foi pesada.

Para avaliar a exatidão, foram utilizados CRMs de carvão fornecidos pelo National Institute of Standards and Technology (NIST 1632c, NIST 1632b e NIST 1635) e pelo Council for Mineral Tehcnology - Republic of South Africa (SARM 20).

---

<sup>94</sup> Annual book of ASTM standards, ASTM D 3174-12, West Conshohocken, 2012.

### 3.5 MÉTODOS DE PREPARO DAS AMOSTRAS

#### 3.5.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

Para comparação dos resultados obtidos empregando SS-ETV-ICP-MS, os carvões foram decompostos por MAWD. Para tanto, cerca de 250 mg de carvão foram transferidos para frascos de PTFE juntamente com 6 mL de solução digestora. A solução digestora mais adequada para a recuperação de As, Sb, Se e Te foi avaliada. O carvão “A” foi arbitrariamente escolhido e cerca de 250 mg foram utilizados em todos os experimentos. Na Tabela 7 estão mostrados os reagentes e volumes utilizados para a decomposição do carvão por MAWD.

**Tabela 7.** Soluções digestoras avaliadas para a decomposição de carvão por MAWD e posterior determinação de As, Sb, Se e Te por ICP-MS.

Método	Reagentes	Volume, mL
MAWD-A	HNO <sub>3</sub> + HCl + HF	4 + 1 + 1
MAWD-B	HNO <sub>3</sub> + HF	5 + 1
MAWD-C	HNO <sub>3</sub> + HCl	4 + 2
MAWD-D	HNO <sub>3</sub>	6

Após a adição dos reagentes, os frascos foram fechados, fixados no rotor e levados ao interior da cavidade do forno de micro-ondas. O programa de aquecimento utilizado está mostrado na Tabela 8.

**Tabela 8.** Programa de aquecimento utilizado para decomposição dos carvões por MAWD.

Etapa	Potência, W	Rampa, min	Tempo, min	Vazão de refrigeração, m <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>
1	1400	10	0	60
2	1400	0	40	125
3	0	0	20	125

Taxa de aumento de pressão: 0,8 bar s<sup>-1</sup>, temperatura máx: 210 °C e pressão máx: 40 bar

Após a decomposição das amostras, os frascos foram retirados do forno de micro-ondas e a solução resultante foi avolumada a 25 mL com água ultrapura. Esses digeridos foram analisados por ICP-MS visando à determinação de As, Sb, Se

e Te. Ademais, os digeridos utilizando a MAWD-B foram utilizados para a caracterização elementar dos carvões por ICP-OES e ICP-MS.

### 3.5.2 Combustão iniciada por micro-ondas

Para a caracterização das amostras quanto à concentração de Cl e S e para a obtenção de valores de referência para Se e Te, as amostras foram decompostas por combustão iniciada por micro-ondas. Para a determinação de Cl e S, este procedimento foi feito conforme proposto por Corazza *et al.*<sup>48</sup> Para tal, 250 mg de amostra foram prensadas (3 ton) durante 1 min. Posteriormente, a amostra foi posicionada em um suporte de quartzo contendo papel filtro umedecido com 50  $\mu\text{L}$  de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  6 mol  $\text{L}^{-1}$ . Com o auxílio de uma haste, o suporte foi inserido no frasco de quartzo contendo 6 mL de  $\text{NH}_4\text{OH}$  50 mmol  $\text{L}^{-1}$ . Após inserir os suportes dentro dos frascos, os mesmos foram fechados, fixados no rotor, pressurizados com 20 bar de oxigênio e inseridos na cavidade do forno de micro-ondas. O programa de irradiação foi de 1400 W por 5 min, seguido de uma etapa de resfriamento de 0 W por 20 min. Após a etapa de resfriamento, os frascos foram despressurizados e as soluções finais foram diluídas a 25 mL, com água purificada. A determinação de Cl e S (na forma de sulfato) foi feita por cromatografia de íons.

Para a determinação de Se e Te, o mesmo programa de irradiação foi utilizado e 500 mg de amostra foram decompostos, conforme trabalhos reportados na literatura.<sup>9,49</sup> As soluções absorvedoras avaliadas para a determinação de Se e Te após estão apresentadas na Tabela 9.

**Tabela 9.** Soluções absorvedoras avaliadas para a determinação de Se e Te por ICP-MS após MIC.

Solução absorvedora	Reagentes	Volume, mL
A	$\text{HNO}_3$	6
B	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	4 + 2
C	$\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	3 + 3
D	HCl	6

<sup>9</sup> Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.

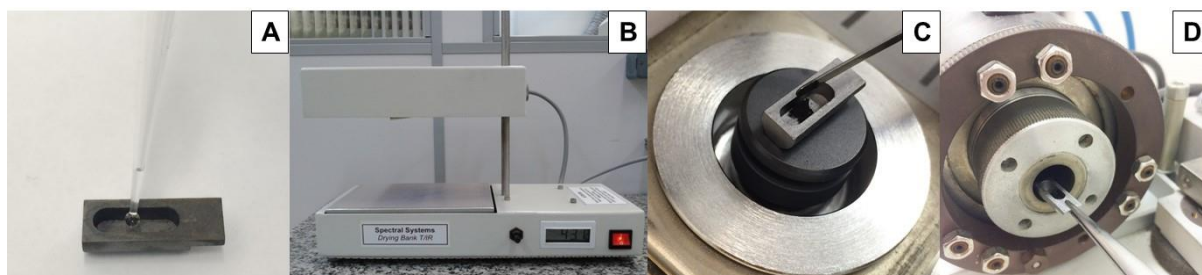
<sup>48</sup> Corazza, G. *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27 (2016) 1569-1576.

<sup>49</sup> Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.

Após a avaliação da solução absorvedora, as amostras foram decompostas por MIC utilizando as condições otimizadas e a determinação de Se e Te foi feita por ICP-MS.

### 3.6 ANÁLISE DE CARVÃO POR SS-ETV-ICP-MS

Para a análise das amostras de carvão por SS-ETV-ICP-MS, primeiramente a solução contendo o modificador ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  de Ir) foi transferida para a plataforma de grafite e seca ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) no sistema de secagem com lâmpada de infravermelho. Quando foram utilizadas soluções de referência, estas também foram secas antes da inserção no forno, para evitar a condensação de vapor de água no interior do sistema de ETV e na válvula de três vias. Após, as amostras de carvão foram pesadas (0,1 a 3 mg) diretamente na plataforma de grafite. A plataforma foi inserida manualmente no sistema de ETV com a ajuda de uma pinça. Na Figura 3 está mostrada a sequência de etapas para a análise por SS-ETV-ICP-MS.



**Figura 3.** Sequência de etapas para análise de amostras de carvão por SS-ETV-ICP-MS: A) adição do modificador e/ou solução de referência; B) secagem em sistema de infravermelho; C) pesagem da amostra; D) inserção da plataforma no forno de grafite.

A fim de investigar o comportamento do carvão em função da temperatura aplicada no sistema de ETV foi feito um estudo quanto à perda de massa de amostra frente ao aquecimento. Para tanto, aproximadamente 3 mg de amostra foram pesados na plataforma de grafite e, em seguida, foi aplicado um programa de aquecimento constituído de apenas uma etapa de pirólise (rampa de 45 s até determinada temperatura, permanecendo nesta temperatura por 60 s), sem a etapa de vaporização. Após o resfriamento, a plataforma foi pesada novamente sem a remoção do material residual. Esse procedimento foi repetido com aumento

progressivo da temperatura de pirólise (de 100 a 2000 °C). O resultado foi representado considerando a massa inicial como sendo 100%.

A fim de auxiliar na remoção da matriz orgânica do carvão, foi adicionado oxigênio ao argônio carreador na etapa de pirólise. A vazão de oxigênio foi avaliada na faixa de 0 a 150 mL min<sup>-1</sup>. Estes experimentos foram feitos pesando aproximadamente 3 mg de carvão na plataforma de grafite e, em seguida, o seguinte programa de aquecimento foi aplicado: 45 s de rampa até 500 °C, permanecendo nesta temperatura por 60 s. Após o resfriamento, a plataforma foi pesada novamente sem a remoção do material residual. Esses resultados também foram expressos considerando a massa inicial como sendo 100%.

Para a escolha das condições experimentais adequadas, foram feitas curvas de pirólise e vaporização tanto para as amostras sólidas quanto para as soluções de referência, utilizando Ir como modificador. De maneira a facilitar a comparação entre os resultados obtidos para as soluções aquosas e para as amostras sólidas, as intensidades para as amostras foram normalizadas para 1 mg de amostra (contagens mg<sup>-1</sup>). Na Tabela 10 está mostrado o programa de aquecimento utilizado para otimização e determinação de As, Sb, Se e Te por SS-ETV-ICP-MS.

**Tabela 10.** Programa de aquecimento utilizado no sistema de ETV para otimização e determinação de As, Sb, Se e Te por SS-ETV-ICP-MS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Permanência, s	Oxigênio	Válvula
Pirólise 1	500	45	60	Ligado	Exaustão
Pirólise 2	700 - 1500	10	40	Desligado	Exaustão
Resfriamento	100	0	60	Desligado	Plasma
Vaporização <sup>a</sup>	2000 - 2600	0	8	Desligado	Plasma
Resfriamento	500	0	7	Desligado	Exaustão
Limpeza	2500	0	7	Desligado	Exaustão

<sup>a</sup> Aquisição do sinal

Adicionalmente, as vazões de argônio carreador e de *bypass* também foram avaliadas. Foram feitos experimentos variando a vazão de Ar carreador de 0,15 a 0,45 L min<sup>-1</sup>, enquanto que a vazão de Ar *bypass* foi mantida em 0,35 L min<sup>-1</sup>. A vazão de Ar de *bypass* foi avaliada de 0,15 a 0,55 L min<sup>-1</sup>, enquanto que a vazão de Ar carreador foi mantida em 0,35 L min<sup>-1</sup>.

---

Foram utilizadas duas estratégias de calibração. Foi feita uma curva de calibração construída através da adição de volumes crescentes de uma solução de referência contendo todos os analitos (calibração com solução de referência aquosa) e uma curva de calibração utilizando massas crescentes de um material de referência certificado (calibração com padrões sólidos).

A avaliação dos brancos foi feita simulando o procedimento de quantificação, porém, com a plataforma apenas com modificador. O LOQ foi calculado considerando a quantidade máxima de amostra que poderia ser introduzida no sistema de ETV, utilizando a concentração e o desvio padrão de 10 medições do branco ( $10\sigma$ ). Na Figura 4 está apresentado o fluxograma dos métodos avaliados neste trabalho.

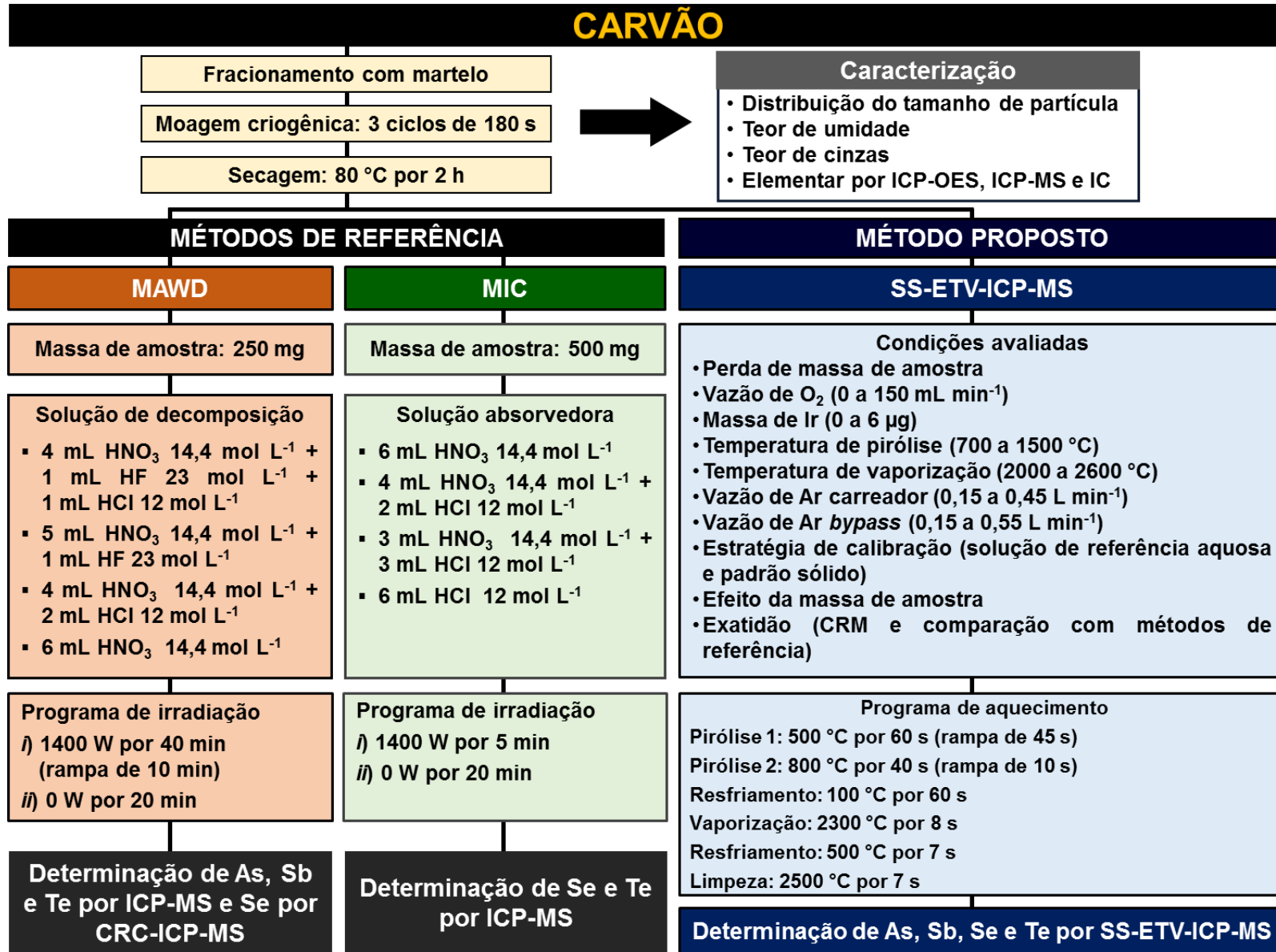


Figura 4. Fluxograma dos métodos e parâmetros avaliados.

## 4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

---

*Neste capítulo estão apresentados e discutidos os resultados relacionados à otimização do método de SS-ETV-ICP-MS para a determinação de As, Sb, Se e Te em carvão. Para o desenvolvimento deste método, os seguintes parâmetros operacionais do sistema de ETV-ICP-MS foram avaliados: o programa de temperatura, a massa de Ir utilizada como modificador, a vazão de oxigênio (utilizada na etapa de pirólise), a vazão de gás carreador e de bypass e a possibilidade de calibração com solução de referência. Após as otimizações, o método proposto foi aplicado para a determinação de As, Sb, Se e Te em amostras de carvão. A exatidão foi avaliada pela comparação dos resultados obtidos por SS-ETV-ICP-MS com os obtidos por ICP-MS (As, Sb) e CRC-ICP-MS (Se) após MAWD e por ICP-MS (Te) após MIC e pela análise de CRMs de carvão.*



#### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Inicialmente, os carvões foram caracterizados quanto à distribuição do tamanho de partícula utilizando um sistema de peneiras (tamisador). Foi possível observar que, após o processo de moagem criogênica, os carvões “A”, “B” e “C” apresentaram partículas com diâmetro entre  $< 0,045$  até  $0,180$  mm.

Os carvões foram caracterizados quanto ao teor de umidade e cinzas. O teor de umidade presente nas amostras de carvão variou de 1 a 10%. Tendo em vista que os carvões foram secos em estufa a  $105$  °C por 2 h antes dos experimentos realizados, o teor de umidade não foi considerado nos cálculos finais, expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$  em base seca. O teor de cinzas variou de 3 a 41% e foi determinado utilizando a norma ASTM D 3174-12.<sup>94</sup>

As amostras de carvão foram decompostas por MAWD para a determinação de metais por ICP-OES e ICP-MS. Para tanto, cerca de 250 mg de carvão foram decompostos utilizando 6 mL de uma mistura de ácidos concentrados (5 mL de  $\text{HNO}_3$  + 1 mL de HF). Adicionalmente, os carvões foram decompostos por MIC, visando a determinação de Cl e S por cromatografia de íons (IC). Foram utilizados cerca de 250 mg de carvão, prensados na forma de comprimidos, e uma solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$   $50$  mmol  $\text{L}^{-1}$  como solução absorvedora, de acordo com o trabalho desenvolvido por Corazza *et al.*<sup>48</sup> Os resultados estão mostrados na Tabela 11.

<sup>48</sup> Corazza, G. *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27 (2016) 1569-1576.

<sup>94</sup> Annual book of ASTM standards, ASTM D 3174-12, West Conshohocken, 2012.

**Tabela 11.** Caracterização elementar dos carvões por ICP-MS<sup>a</sup>, ICP-OES<sup>b</sup> após MAWD e por IC<sup>c</sup> após MIC (média ± desvio padrão, n = 3).

Elemento	Concentração, µg g <sup>-1</sup>		
	Carvão "A"	Carvão "B"	Carvão "C"
Ag <sup>a</sup>	0,275 ± 0,010	0,035 ± 0,001	0,056 ± 0,005
Al <sup>b</sup>	2500 ± 350	5100 ± 220	2750 ± 120
Ba <sup>b</sup>	110 ± 5	28,2 ± 0,7	7,57 ± 0,06
Ca <sup>b</sup>	135 ± 10	1950 ± 100	88,7 ± 0,4
Cd <sup>a</sup>	0,023 ± 0,001	0,014 ± 0,001	0,043 ± 0,001
Cl <sup>c</sup>	250 ± 10	730 ± 40	2650 ± 120
Co <sup>a</sup>	14,3 ± 0,4	35,7 ± 0,4	5,42 ± 0,05
Cu <sup>a</sup>	61,4 ± 1,0	17,3 ± 0,3	11,8 ± 0,2
Cr <sup>a</sup>	94,7 ± 3,3	8,12 ± 0,22	6,39 ± 0,17
Fe <sup>b</sup>	1810 ± 115	740 ± 50	990 ± 40
K <sup>b</sup>	3800 ± 200	< 2,0*	< 2,0*
Mg <sup>b</sup>	162 ± 8	78,7 ± 2,7	18,7 ± 0,4
Mn <sup>b</sup>	18,8 ± 0,8	2,45 ± 0,21	< 0,7*
Na <sup>b</sup>	250 ± 25	58,7 ± 1,2	220 ± 15
Ni <sup>a</sup>	61,3 ± 1,6	43,8 ± 0,5	10,5 ± 0,2
Pb <sup>a</sup>	21,9 ± 0,7	3,31 ± 0,01	1,40 ± 0,01
S <sup>c</sup>	3640 ± 100	11090 ± 450	9670 ± 300
Ti <sup>b</sup>	3620 ± 160	45,0 ± 1,5	40,4 ± 0,3
Zn <sup>b</sup>	< 1,1*	< 1,1*	< 1,1*

\* LOQ obtido por ICP-OES

Foi possível observar que as amostras de carvão possuem concentração de metais bastante distintas entre si. Porém, foi verificada a presença de alguns elementos em elevada concentração em todos os carvões, como por exemplo, Al e Fe, visto que esses elementos estão majoritariamente presentes no carvão.<sup>5</sup> Ademais, observou-se que a concentração S nos carvões é elevada, o que condiz com os dados da literatura, uma vez que é reportada a elevada concentração deste elemento em combustíveis fósseis como o carvão.<sup>95</sup> Outros elementos como Cd, Cr, Ni e Pb também estão presentes nas amostras, porém em concentrações inferiores a 100 µg g<sup>-1</sup>.

<sup>5</sup> Vejehati, F., Xu, Z., Gupta, R., *Fuel* 89 (2010) 904-911.

<sup>95</sup> Mketi, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., *Analytical Methods* 6 (2014) 8505-8512.

## 4.2 OBTENÇÃO DE VALORES DE REFERÊNCIA

### 4.2.1 Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

Para a obtenção de valores de referência para As, Sb, Se e Te, os carvões foram decompostos por MAWD. Primeiramente, com o objetivo de avaliar a necessidade de utilização de HF e, também, a utilização de HCl, a composição da solução digestora foi avaliada. Para esses experimentos, o carvão "A" foi escolhido e cerca de 250 mg foram utilizados em todos os experimentos.

Adicionalmente, tendo em vista que o LOQ para Se por ICP-MS é elevado, devido às interferências poliatômicas com o argônio, buscou-se uma forma de melhorar o LOQ. Dessa forma, a determinação de Se nos digeridos por MAWD foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com cela de colisão/reação (CRC-ICP-MS) utilizando hidrogênio, conforme descrito no Anexo A (*Determinação de Se por CRC-ICP-MS*). Os resultados após a determinação de As, Sb e Te por ICP-MS e Se por CRC-ICP-MS utilizando diferentes soluções digestoras estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12.** Resultados obtidos para As, Sb e Te por ICP-MS e Se por CRC-ICP-MS após MAWD utilizando diferentes soluções digestoras (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Método	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$			
	As	Sb	Se	Te
MAWD-A	< 2,5*	0,529 $\pm$ 0,010	2,27 $\pm$ 0,10	0,074 $\pm$ 0,004
MAWD-B	2,27 $\pm$ 0,16	0,499 $\pm$ 0,025	2,41 $\pm$ 0,09	0,073 $\pm$ 0,005
MAWD-C	< 2,5*	0,046 $\pm$ 0,015	2,27 $\pm$ 0,08	0,045 $\pm$ 0,008
MAWD-D	1,76 $\pm$ 0,10	0,037 $\pm$ 0,011	2,29 $\pm$ 0,10	< 0,03*

\*LOQ obtido por ICP-MS

MAWD-A: 4 mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL de HCl + 1 mL de HF

MAWD-B: 5 mL de HNO<sub>3</sub> + 1 mL de HF

MAWD-C: 4 mL de HNO<sub>3</sub> + 2 mL de HCl

MAWD-D: 6 mL de HNO<sub>3</sub>

Não foi observada diferença estatística significativa (ANOVA) entre os resultados obtidos para Se entre todas as soluções digestoras avaliadas. No entanto, foi possível observar que para Sb e Te, foi necessário o uso de HF, sendo que quando este reagente não foi utilizado, os resultados foram inferiores. A

determinação de As nas soluções contendo HCl foi dificultada em função da formação do íon poliatômico  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ , devido ao excesso de  $\text{Cl}^-$  no digerido, causando interferência isobárica no isótopo de  $^{75}\text{As}$ . Dessa forma, foram feitas diluições sucessivas da amostra, com o objetivo de diluir o  $\text{Cl}^-$  presente no meio e possibilitar a determinação de As. Porém, as diluições sucessivas acarretaram no aumento do LOQ, o que impossibilitou a determinação de As nos digeridos que continham HCl. Ademais, foi possível observar que a concentração de As foi inferior quando um solução composta apenas por  $\text{HNO}_3$  foi utilizada. Provavelmente, este elemento está associado a fração inorgânica do carvão, sendo necessária a utilização de HF para a completa liberação deste elemento para a solução.

Dessa forma, a solução digestora composta de 5 mL de  $\text{HNO}_3$  e 1 mL de HF foi escolhida como adequada para As, Sb, Se e Te em carvão. Os LOQs obtidos foram 0,2, 0,04, 0,07, 0,05  $\mu\text{g g}^{-1}$  para As, Sb, Se e Te, respectivamente. Na Tabela 13 estão apresentados os resultados para os carvões “A”, “B” e “C” após a decomposição por MAWD.

**Tabela 13.** Resultados obtidos para As, Sb e Te por ICP-MS<sup>a</sup> e para Se por CRC-ICP-MS<sup>b</sup> após decomposição por MAWD (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Elemento	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$		
	Carvão “A”	Carvão “B”	Carvão “C”
As <sup>a</sup>	2,27 $\pm$ 0,16	1,66 $\pm$ 0,03	1,46 $\pm$ 0,08
Sb <sup>a</sup>	0,499 $\pm$ 0,025	0,587 $\pm$ 0,018	0,446 $\pm$ 0,020
Se <sup>b</sup>	2,41 $\pm$ 0,09	0,717 $\pm$ 0,036	0,289 $\pm$ 0,017
Te <sup>a</sup>	0,073 $\pm$ 0,005	< 0,05*	< 0,05*

\*LOQ obtido por ICP-MS após MAWD

Os resultados obtidos para Te por ICP-MS após a decomposição por MAWD dos carvões “B” e “C” ficaram abaixo do LOQ. Tendo em vista a utilização de HF na decomposição, o LOQ foi prejudicado, devido à etapa prévia de diluição, necessária para a determinação. A fim de avaliar a exatidão do método de MAWD, os CRMs de carvão NIST 1635 e SARM 20 foram decompostos. Os resultados estão mostrados na Tabela 14.

**Tabela 14.** Resultados para As, Sb, Se e Te nos CRMs NIST 1635 e SARM 20 obtidos por ICP-MS<sup>a</sup> e CRC-ICP-MS<sup>b</sup> após MAWD (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Elemento	NIST 1635, $\mu\text{g g}^{-1}$		SARM 20, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	Certificado	Encontrado	Certificado	Encontrado
As <sup>a</sup>	0,42 $\pm$ 0,15	0,437 $\pm$ 0,017	4,7 (4,6 - 6,0)**	5,27 $\pm$ 0,11
Sb <sup>a</sup>	0,14*	0,134 $\pm$ 0,013	0,4*	0,407 $\pm$ 0,022
Se <sup>b</sup>	0,9 $\pm$ 0,3	1,02 $\pm$ 0,04	0,8 (0,7 - 1,0)**	0,950 $\pm$ 0,031
Te <sup>a</sup>	não informado	< 0,05	não informado	0,115 $\pm$ 0,005

\* valor informado \*\* intervalo de confiança

Os valores obtidos para a quantificação de As, Sb e Se nos CRMs foram concordantes com os valores certificados (teste t de *student*). A MAWD foi adequada para a decomposição de carvão e posterior determinação de As e Sb por ICP-MS e Se por CRC-ICP-MS. Dessa forma, os resultados da determinação de As, Sb e Se nos carvões, decompostos por MAWD e quantificados por ICP-MS e CRC-ICP-MS, foram adotados como referência para comparação com os resultados obtidos por SS-ETV-ICP-MS.

#### 4.2.2 Decomposição por combustão iniciada por micro-ondas

Conforme mencionado anteriormente, a concentração de Te nos carvões “B” e “C” por ICP-MS após MAWD ficou abaixo do LOQ. Dessa forma, foi preciso utilizar outro método para a obtenção de valores de referência para esse elemento. A combustão iniciada por micro-ondas (MIC) tem sido utilizada para amostras de difícil decomposição, como o carvão.<sup>9,48,49</sup> O método de MIC permite a decomposição de massas de amostra relativamente elevadas e não requer diluição adicional para análise, permitindo a utilização de soluções absorvedoras diluídas e a obtenção de LOQs menores.

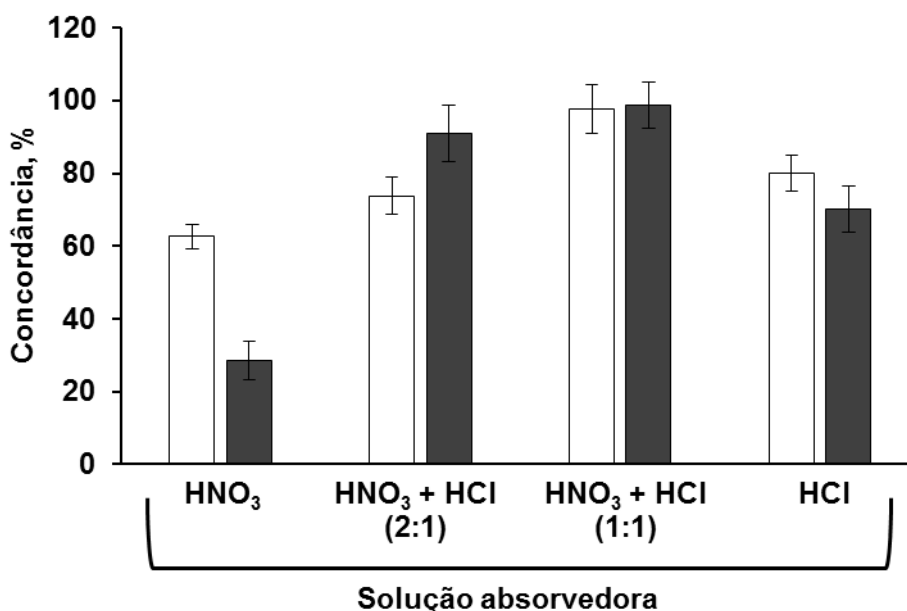
Para a decomposição dos carvões por MIC, foram utilizados 500 mg de amostra, conforme trabalhos reportados na literatura.<sup>9,49</sup> Foi avaliada a solução absorvedora mais adequada para Se e Te. Para tal, a amostra de carvão “A” foi

<sup>9</sup> Antes, F. G. *et al.*, *Talanta* 83 (2010) 364-369.

<sup>48</sup> Corazza, G. *et al.*, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27 (2016) 1569-1576.

<sup>49</sup> Flores, E. M. M. *et al.*, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.

decomposta utilizando as seguintes soluções absorvedoras:  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (2:1, v v<sup>-1</sup>),  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:1, v v<sup>-1</sup>) e  $\text{HCl}$ . Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.



**Figura 5.** Concordância de Se (□) e Te (■) em carvão por ICP-MS após MIC utilizando diferentes soluções absorvedoras. Os resultados após MAWD (Se:  $2,27 \pm 0,16 \mu\text{g g}^{-1}$  e Te:  $0,073 \pm 0,005 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foram considerados como 100%.

Valores de concentração concordantes para Se e Te foram obtidos quando foi utilizada a solução absorvedora composta por  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$  (1:1). Sendo assim, os carvões “A”, “B” e “C” foram decompostos por MIC e os resultados estão mostrados na Tabela 15.

**Tabela 15.** Concentração de Se e Te ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em carvão obtida por ICP-MS após MIC e comparação com os resultados obtidos após MAWD (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Amostra	Se		Te	
	MAWD	MIC	MAWD	MIC
Carvão “A”	$2,41 \pm 0,09$	$2,38 \pm 0,15$	$0,073 \pm 0,005$	$0,069 \pm 0,005$
Carvão “B”	$0,717 \pm 0,036$	$0,750 \pm 0,030$	< 0,05*	$0,008 \pm 0,001$
Carvão “C”	$0,289 \pm 0,017$	$0,292 \pm 0,023$	< 0,05*	$0,012 \pm 0,001$

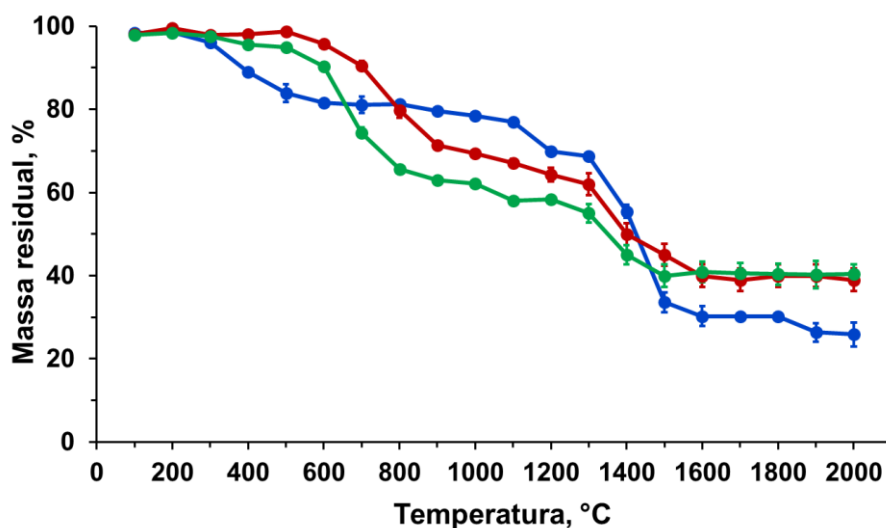
\*LOQ obtido por ICP-MS após MAWD

O LOQ obtido por MIC (500 mg de amostra, volume final de 25 mL) e determinação por ICP-MS (0,25 e 0,007  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Se e Te, respectivamente) possibilitou a determinação de Se e Te em todas as amostras avaliadas neste trabalho. A concentração de Te por ICP-MS após MIC foi utilizada como valor de referência para comparação com os resultados obtidos por SS-ETV-ICP-MS.

### **4.3 ANÁLISE DE CARVÃO POR SS-ETV-ICP-MS**

#### **4.3.1 Avaliação da perda de massa de carvão**

O comportamento térmico das amostras de carvão foi avaliado submetendo a amostra a diferentes temperaturas de pirólise. O objetivo dessa avaliação foi obter informações sobre as mudanças da matriz durante a pirólise, bem como avaliar a perda de massa durante esta etapa. Dessa forma, cerca de 3 mg de carvão foram pesados diretamente na plataforma de grafite e submetidos à etapa de pirólise (rampa de 45 s até a temperatura, permanência por 60 s). Após a etapa de pirólise, o programa de aquecimento foi interrompido para que não fosse feita etapa de vaporização ou limpeza. Após o resfriamento, o resíduo remanescente na plataforma foi pesado e a diferença entre a massa inicial e final foi calculada. Foram avaliadas temperaturas entre 100 e 2000 °C, com incremento de 100 °C. Na Figura 6 é mostrado o perfil de perda de massa dos carvões com o incremento da temperatura, sendo o resultado expresso como massa residual, considerando a massa inicial como 100%.



**Figura 6.** Perfil de perda de massa dos carvões em função do aumento da temperatura da etapa de pirólise, onde (—) Carvão “A”, (—) Carvão “B”, (—) Carvão “C”. As barras de erro representam o desvio padrão ( $n = 3$ ).

Na Figura 6 é possível observar que o comportamento térmico dos carvões avaliados é similar. Contudo, pode ser observado que a amostra de carvão “A” perde cerca de 20% de massa em 500 °C, enquanto que para as amostras “B” e “C” apenas é possível observar perda de massa em temperaturas maiores que 600 °C.

Em temperaturas entre 1200 e 1500 °C é possível observar outra perda significativa de massa para todas as amostras. Em temperaturas de pirólise maiores que 1600 °C, a perda de massa de amostra foi constante, sendo que entre 30 a 40% de massa do carvão ainda ficava na plataforma após a pirólise.

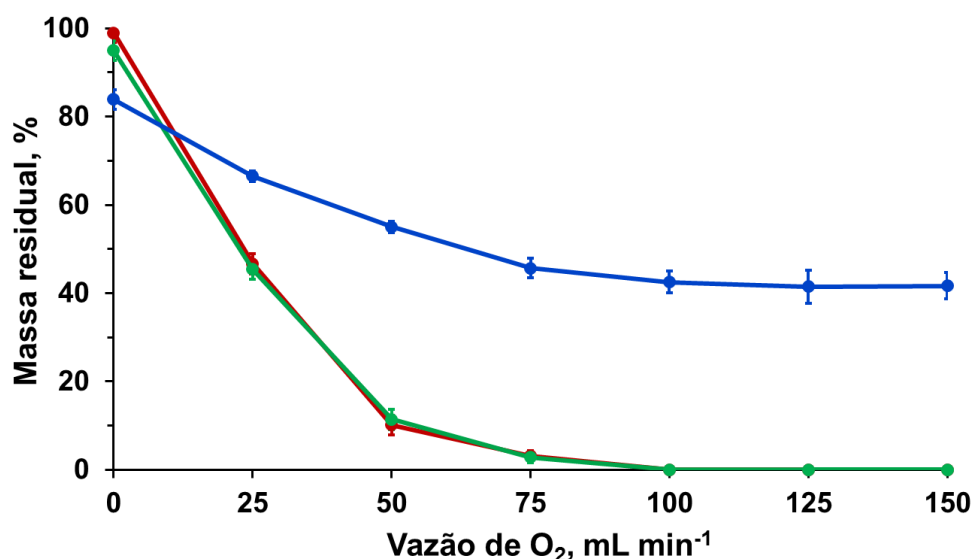
Contudo, mesmo quando a temperatura de pirólise foi mantida entre 1600 e 2000 °C, quando a etapa de vaporização foi feita (2200 °C), uma perda de massa de aproximadamente 10% ainda foi observada. Isso ocorria, provavelmente, devido à elevada taxa de aquecimento utilizada na etapa de vaporização. Essa perda de massa acarretava na deposição de carbono na interface do equipamento de ICP-MS, além poder vir a causar interferências espectrais e problemas de ionização na determinação de As, Sb, Se e Te. Com o objetivo de aumentar a eficiência da remoção da matriz na etapa de pirólise, oxigênio foi adicionado ao argônio carreador.



#### 4.3.2 Avaliação da vazão de oxigênio utilizada na etapa de pirólise

É reportado na literatura, que a utilização de oxigênio, adicionado ao argônio carreador na etapa de pirólise, pode auxiliar na remoção do material carbonáceo de amostras com alto teor de matéria orgânica.<sup>55,56</sup> Além disso, é reportado que a utilização de oxigênio pode aumentar a eficiência de transporte do analito, devido ao aumento do número de partículas de carbono presentes no forno de grafite na etapa de vaporização. Essas partículas de carbono agem como carreadores físicos, fornecendo uma superfície onde os analitos podem condensar e ser transportados.<sup>55,56</sup>

Dessa forma, com o objetivo de aumentar a eficiência da etapa de pirólise na remoção da matriz carbonácea, a vazão de oxigênio adicionada ao argônio carreador foi avaliada. Para tal, cerca de 3 mg de amostra foram utilizados, o quais foram aquecidos a 500 °C (45 s de rampa até 500 °C, permanência de 60 s) e a vazão de oxigênio foi variada de 0 a 150 mL min<sup>-1</sup>. Após o resfriamento, o resíduo remanescente na plataforma foi pesado e a massa residual calculada, considerando a massa inicial como 100%. Na Figura 7 é mostrado o perfil de perda de massa de amostra em função do aumento da vazão de oxigênio.



**Figura 7.** Perfil de perda de massa dos carvões em função do aumento da vazão de oxigênio, onde (—) Carvão "A", (—) Carvão "B", (—) Carvão "C". Programa de aquecimento: rampa de 45 s até 500 °C, permanência de 60 s. As barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

<sup>55</sup> Fonseca, R. W. *et al.*, *Applied Spectroscopy* 51 (1997) 1800-1806.

<sup>56</sup> Majidi, V., Miller-Ihli, N. J., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 965-980.

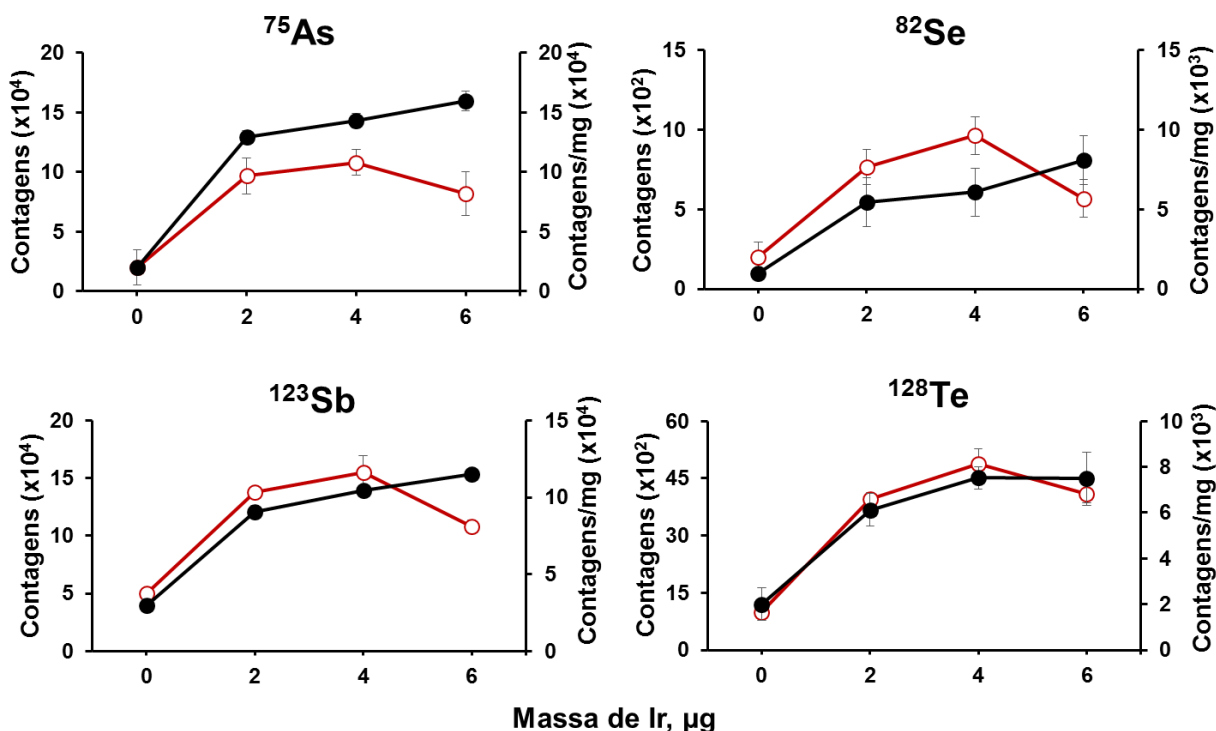
Foi possível observar que a utilização de oxigênio na etapa de pirólise auxiliou na remoção na matriz, evidenciado pela significativa perda de massa em função do aumento da vazão de O<sub>2</sub>. A partir de 50 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, a coloração do resíduo remanescente na plataforma mudou de preto para cinza, devido à combustão do carvão. Para as amostras “B” e “C”, em vazões maiores que 75 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>, a massa remanescente na plataforma era menor que 3%. Para a amostra de carvão “A”, foi possível observar que em vazões elevadas de O<sub>2</sub>, a massa de amostra remanescente permanecia em torno de 40%. Este valor é concordante com o teor de cinzas presente nesta amostra. Dessa forma, para garantir a completa remoção da matriz carbonácea e evitar possíveis problemas na etapa de determinação, a vazão de O<sub>2</sub> utilizada na primeira etapa de pirólise (500 °C) foi mantida em 100 mL min<sup>-1</sup> para os próximos experimentos.

Cabe salientar, que o tempo de vida útil do tubo de grafite, utilizando oxigênio da etapa de pirólise, não foi prejudicado, sendo que cerca de 150 rodadas puderam ser feitas, sem ser observado desgaste no tubo ou redução da sensibilidade.

#### 4.3.3 Avaliação da massa de modificador

Modificadores químicos são amplamente empregados na ETV-ICP-MS, não apenas para promover a separação do analito da matriz, mas também para agir como carreadores do vapor contendo o analito até o plasma. Os elementos do grupo da platina têm sido amplamente empregados para esse fim. Dessa forma, com o objetivo de obter a máxima sensibilidade e maior estabilidade térmica dos analitos, Ir foi escolhido para atuar como modificador químico. Irídio foi pipetado sobre a plataforma, na forma de uma solução 1000 mg L<sup>-1</sup> de IrCl<sub>3</sub>, e seco sobre uma lâmpada de infravermelho, antes da pesagem da amostra.

Foram feitos experimentos sem a utilização de modificador e com 2, 4 e 6 µg de Ir. Estes experimentos foram feitos para a solução de referência e para a amostra de carvão “C”. Os resultados para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra. A temperatura da segunda etapa de pirólise utilizada foi mantida em 700 °C, enquanto que a temperatura de vaporização utilizada foi de 2400 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 8.



**Figura 8.** Efeito da massa de Ir na intensidade do sinal de  $^{75}\text{As}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{126}\text{Te}$ , onde (●) carvão ( $1,04 \pm 0,20$  mg) e (○) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%). Temperatura de pirólise de 700 °C e vaporização 2400 °C. Os valores de contagens para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra.

Foi possível observar que sem a utilização do modificador, a intensidade do sinal para todos os analitos era inferior quando comparado com os valores utilizando Ir, provavelmente, devido a perdas na etapa de pirólise ou ainda à menor eficiência de transporte para o plasma.<sup>61-63</sup>

Com a utilização de 2 µg de Ir, observa-se um aumento na intensidade do sinal, possivelmente devido ao aumento da estabilidade térmica dos analitos, pela ligação com Ir. Para massas de Ir de 6 µg, uma diminuição na intensidade do sinal para todos os analitos foi observada na solução de referência. Massas elevadas de modificador podem vir a causar a diminuição do sinal, devido à maior retenção do analito sobre a plataforma de grafite. Dessa forma, a massa de Ir foi mantida em 4 µg para os demais experimentos.

<sup>61</sup> Ediger, R. D., Beres, S. A., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 47 (1992) 907-922.

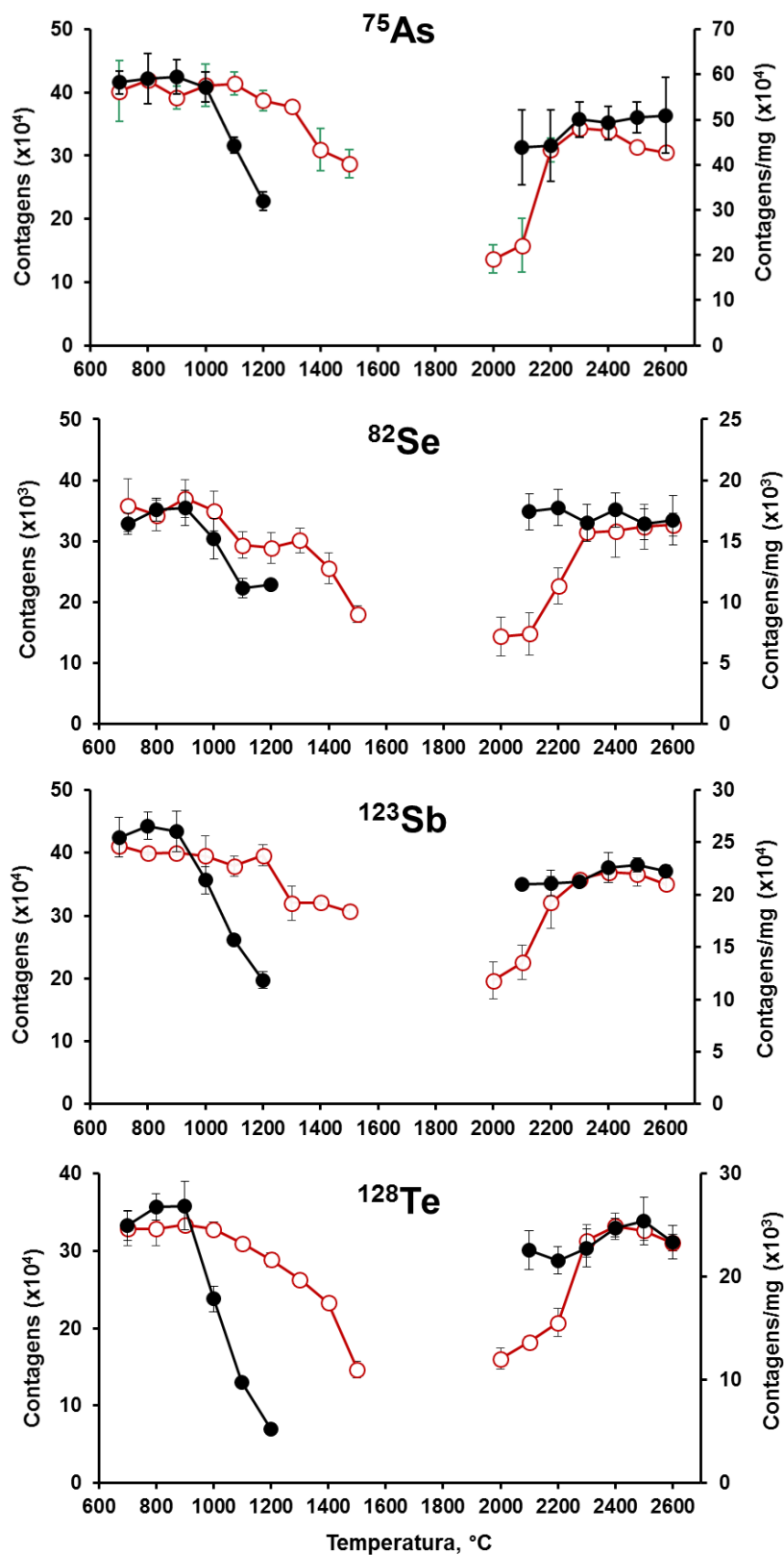
<sup>62</sup> Grünke, K. et al., *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997) 465-468.

<sup>63</sup> Peschel, B. U. et al., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 109-115.

#### 4.3.4 Avaliação das temperaturas de pirólise e vaporização

O ajuste das melhores condições de temperatura do programa de aquecimento do forno de grafite do sistema de ETV é feito, comumente, através da avaliação das curvas de pirólise e vaporização. Desta forma, as curvas de pirólise e vaporização para As, Sb, Se e Te foram feitas empregando-se tanto a amostra de carvão (carvão "C"), quanto soluções de referência, de modo a estabelecer condições de compromisso. A temperatura de pirólise avaliada foi a temperatura da segunda etapa de pirólise, a qual foi feita sem a utilização de oxigênio, como mostrado na Tabela 10 (item 3.6, *Análise de carvão por SS-ETV-ICP-MS*).

As curvas de pirólise foram obtidas variando-se a temperatura de 700 a 1200 °C para a amostra de carvão e de 700 a 1500 °C para a solução de referência. A temperatura de vaporização escolhida para a construção das curvas de pirólise foi de 2400 °C. Nesta temperatura, o sinal analítico para a amostra e para a solução de referência foi totalmente integrado. As curvas de vaporização foram construídas variando-se a temperatura de 2100 a 2600 °C para a amostra e de 2000 a 2600 °C para a solução de referência. Nestes experimentos, estabeleceu-se 700 °C como temperatura adequada para pirólise da amostra e da solução de referência, porque nesta temperatura não ocorreram perdas significativas de analito. De maneira a facilitar a comparação dos comportamentos térmicos dos elementos investigados nas amostras e nas soluções de referência, os sinais de contagens das amostras sólidas foram normalizados para 1 mg de amostra (expressa nos gráficos como contagens/mg). Os resultados estão apresentados na Figura 9.



**Figura 9.** Curvas de pirólise e vaporização para  $^{75}\text{As}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{82}\text{Se}$  e  $^{126}\text{Te}$ , onde (—●—) carvão ( $1,06 \pm 0,18$  mg) e (—○—) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%). Os valores de intensidade para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra.

A partir das curvas de pirólise, foi possível observar que para as soluções de referência de As e Sb a temperatura máxima para esta etapa foi de 1200 °C. Contudo, na amostra de carvão, começaram a ocorrer perdas significativas em temperaturas superiores a 1000 °C para As e 900 °C para Sb. Para Se e Te, a temperatura máxima de pirólise que pode ser utilizada para a solução de referência é de 1000 °C. Porém, para a amostra de carvão, é possível observar uma redução de 15-30% da intensidade do sinal quando temperaturas maiores que 900 °C são utilizadas. Possivelmente, a interação do analito com o modificador na solução de referência é maior, acarretando em uma maior estabilidade térmica do analito na solução. Dessa forma, como condição de compromisso para os quatro elementos, optou-se por utilizar 800 °C como temperatura adequada de pirólise, para a amostra e para a solução de referência.

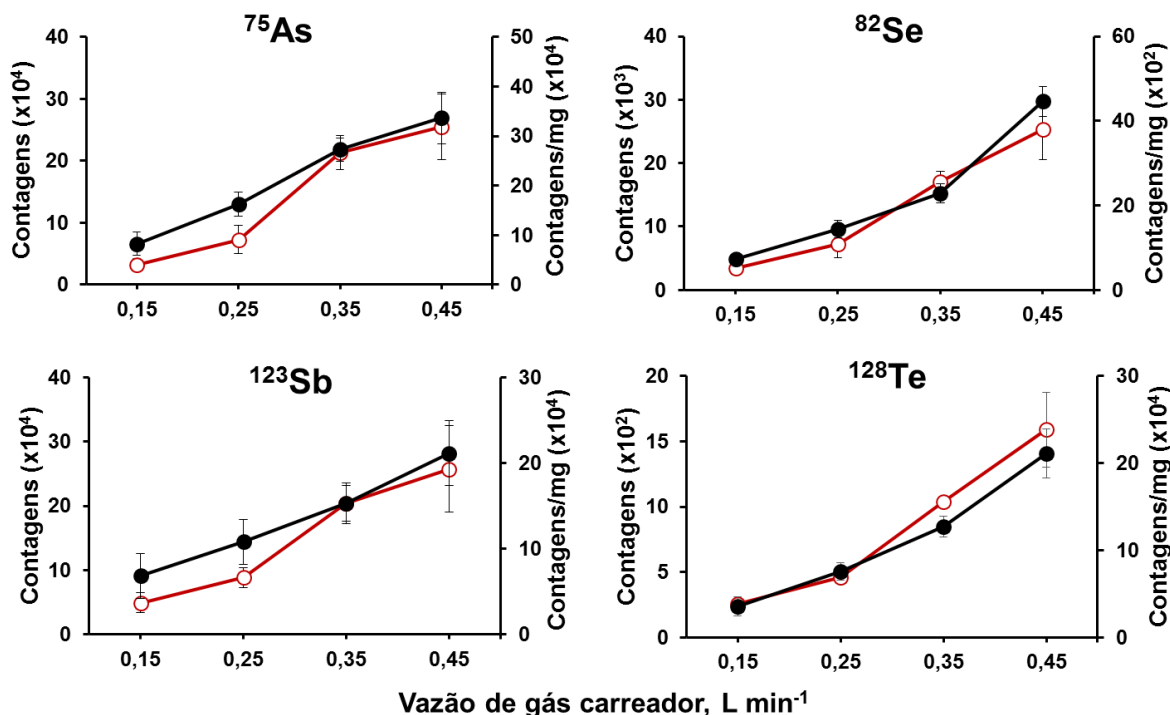
Para a amostra de carvão é possível observar que a temperatura de vaporização tem pouca influência na intensidade do sinal no intervalo estudado (2100 a 2600 °C). Por outro lado, na solução de referência foi observado um aumento crescente na intensidade do sinal com o aumento da temperatura da vaporização de 2000 até 2300 °C. Em temperaturas entre 2300 e 2600 °C foi observada pouca variação na intensidade do sinal para todos os analitos. Assim, como condição de compromisso para os quatro analitos e para prolongar o tempo de vida útil do tubo de grafite foi selecionada a temperatura de 2300 °C na etapa de vaporização para as amostras de carvão e para soluções aquosas.

#### 4.3.5 Avaliação da vazão de gás carreador e de *bypass*

A vazão de gás carreador e de *bypass* pode afetar a formação do aerossol e a eficiência de transporte do analito até o plasma.<sup>96</sup> O gás carreador é introduzido no sistema de ETV para carrear os analitos vaporizados até o plasma, enquanto que o gás de *bypass* é adicionado no final do forno de ETV, para evitar a condensação de elementos nas regiões mais frias do forno.

Nesse sentido, a avaliação da vazão de gás carreador foi feita variando-se a vazão de 0,15 até 0,45 L min<sup>-1</sup>, enquanto que a vazão de gás de *bypass* foi mantida em 0,35 L min<sup>-1</sup>.

<sup>96</sup> Kantor, T., *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 431-448.

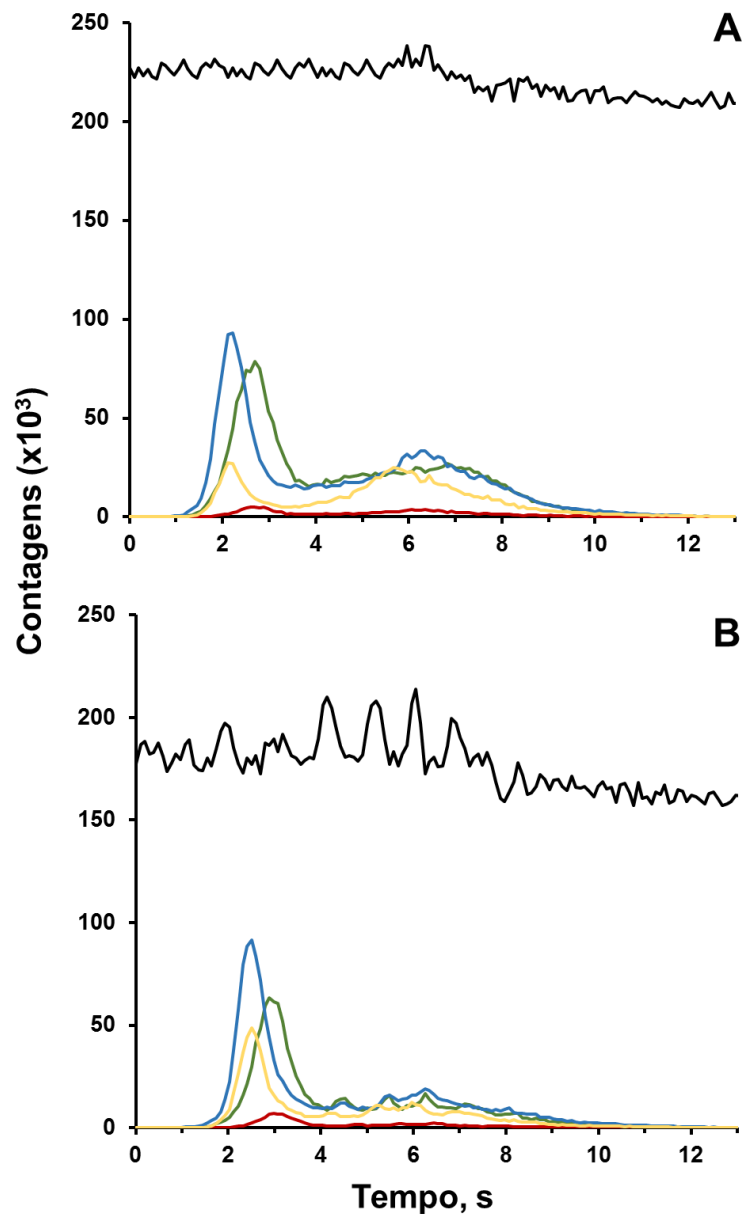


**Figura 10.** Efeito da vazão de gás carreador na intensidade do sinal de <sup>75</sup>As, <sup>123</sup>Sb, <sup>82</sup>Se e <sup>126</sup>Te, onde (●) carvão (1,10 ± 0,28 mg) e (○) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em HNO<sub>3</sub> 5%). Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2300 °C. Os valores de intensidade para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra.

Na Figura 10, observa-se um aumento na intensidade do sinal de todos os analitos, com o aumento da vazão de gás carreador. Isso ocorre, provavelmente, devido ao aumento da eficiência de transporte dos analitos até o plasma e a formação de um aerossol com partículas mais finas. Por outro lado, em vazões muito baixas de gás carreador o sinal analítico foi mais alargado e não retorna completamente para a linha base. Contudo, quando a vazão de gás carreador foi aumentada para 0,45 L min<sup>-1</sup>, um aumento no desvio padrão relativo das medidas foi observado.

Adicionalmente, na Figura 11, é possível observar o sinal analítico obtido para a solução de referência, quando utilizada a vazão de gás carreador de 0,35 L min<sup>-1</sup> (Figura 11-A) e quando a vazão de 0,45 L min<sup>-1</sup> foi utilizada (Figura 11-B). É possível observar uma desestabilização no sinal do dímero do argônio (<sup>80</sup>Ar<sub>2</sub><sup>+</sup>), assim como no sinal dos analitos. É possível observar também, que a intensidade do sinal do <sup>80</sup>Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> diminui de aproximadamente 220.000 para 180.000 contagens (em altura),

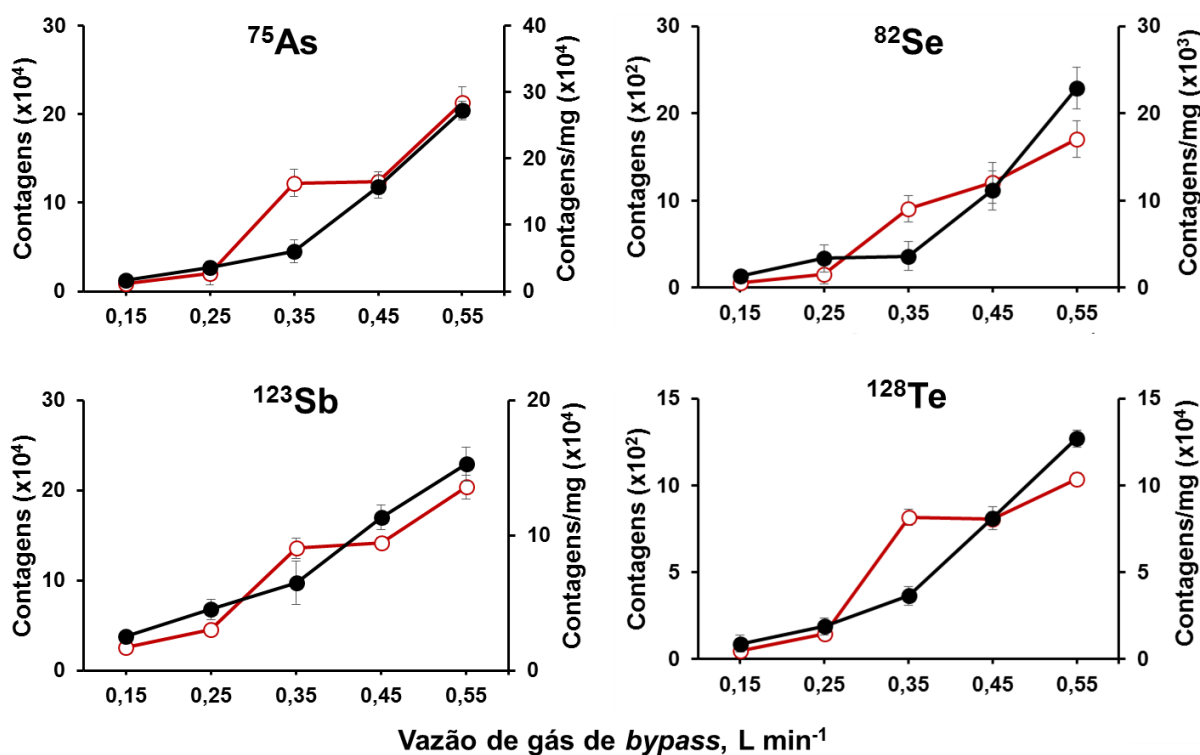
quando a vazão é aumentada. Isso ocorre, possivelmente devido à formação de um fluxo turbulento de gás no interior do sistema de ETV e/ou devido ao resfriamento do plasma, em vazões de gás carreador altas. Dessa forma, a fim de evitar essa desestabilização, a vazão de gás carreador foi mantida em  $0,35 \text{ L min}^{-1}$ .



**Figura 11.** Efeito da vazão de gás carreador no perfil do sinal de ( $\text{—}$ )  $^{75}\text{As}$ , ( $\text{—}$ )  $^{123}\text{Sb}$ , ( $\text{—}$ )  $^{82}\text{Se}$ , ( $\text{—}$ )  $^{128}\text{Te}$  e ( $\text{—}$ )  $^{80}\text{Ar}_2$  na solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em  $\text{HNO}_3$  5%), onde (A) vazão de gás carreador de  $0,35 \text{ L min}^{-1}$  e (B) vazão de gás carreador de  $0,45 \text{ L min}^{-1}$ . Temperatura de pirólise de  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  e vaporização de  $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ . Vazão do gás de *bypass* de  $0,35 \text{ L min}^{-1}$ .



O efeito da vazão do gás de *bypass*, na intensidade do sinal dos analitos pode ser visto na Figura 12. A vazão de gás de *bypass* foi avaliada entre 0,15 e 0,55 L min<sup>-1</sup>, enquanto que a vazão de gás carreador foi mantida em 0,35 L min<sup>-1</sup>. É possível observar que com o aumento da vazão do gás de *bypass*, houve um aumento na intensidade do sinal dos analitos. Isso ocorre, provavelmente, devido à menor condensação dos analitos nas regiões mais frias do forno e ao aumento da eficiência de transporte dos analitos até o plasma. Dessa forma, a fim de obter uma maior sensibilidade, a vazão de gás de *bypass* foi mantida em 0,55 L min<sup>-1</sup>, que é a vazão máxima permitida pelo equipamento.



**Figura 12.** Efeito da vazão de gás de *bypass* na intensidade do sinal de <sup>75</sup>As, <sup>123</sup>Sb, <sup>82</sup>Se e <sup>126</sup>Te, onde (●) carvão (1,10 ± 0,28 mg) e (○) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em HNO<sub>3</sub> 5%). Temperatura de pirólise de 800 °C e vaporização de 2300 °C. Os valores de intensidade para o carvão foram normalizados para 1 mg de amostra.

#### 4.3.6 Determinação de As, Sb, Se e Te em carvão por SS-ETV-ICP-MS

As condições operacionais do sistema de ETV-ICP-MS estabelecidas a partir das otimizações realizadas estão apresentadas na Tabela 16.

**Tabela 16.** Condições operacionais do sistema de ETV para a determinação de As, Sb, Se e Te em carvão por SS-ETV-ICP-MS.

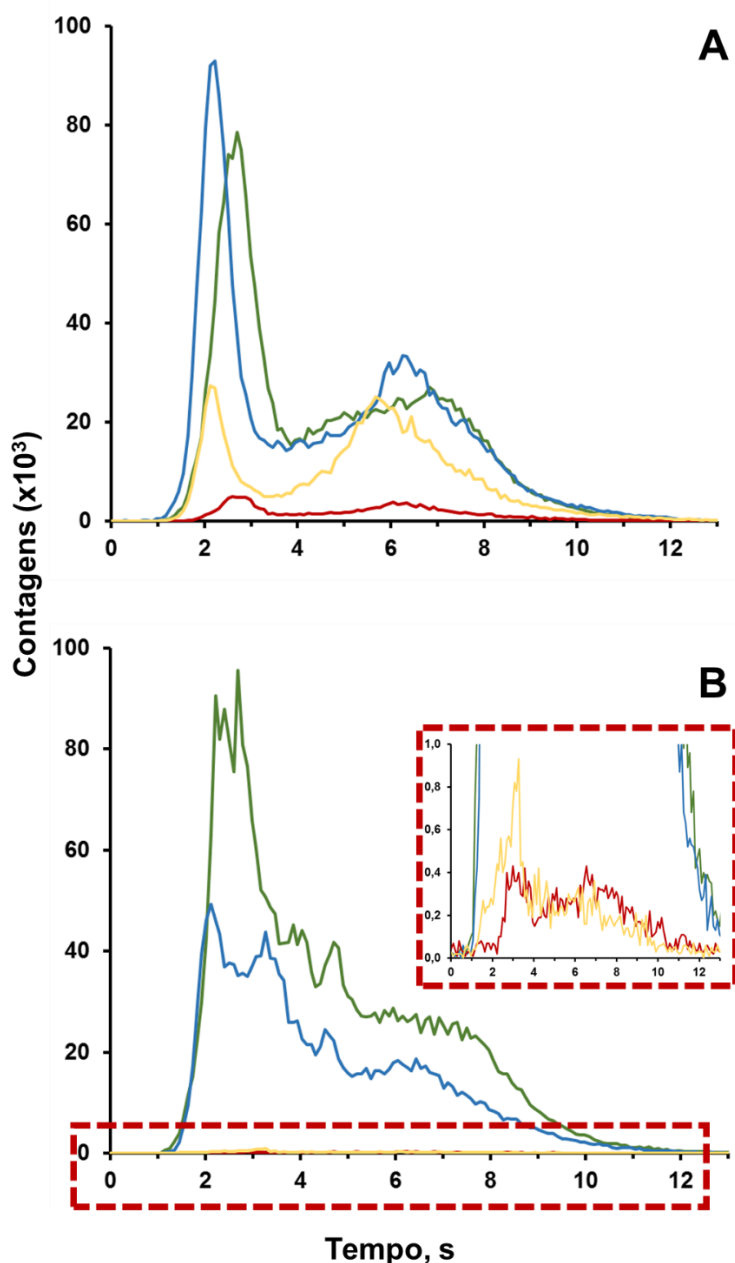
Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Permanência, s	Oxigênio, mL min <sup>-1</sup>
Pirólise 1	500	45	60	100
Pirólise 2	800	10	40	0
Resfriamento	100	0	60	0
Vaporização <sup>a</sup>	2300	0	8	0
Resfriamento	500	0	7	0
Limpeza	2500	0	7	0

<sup>a</sup> Aquisição do sinal

Vazão de gás carreador: 0,35 L min<sup>-1</sup>

Vazão de *bypass*: 0,55 L min<sup>-1</sup>

Adicionalmente, na Figura 13 é mostrado o perfil de sinal obtido para a solução de referência e para a amostra de carvão “B”. O sinal não é simétrico, é observado um sinal com dois picos máximos, os quais podem ocorrer devido a diferentes mecanismos de vaporização e condensação no interior do tubo. É possível observar que o sinal obtido para a amostra é mais alargado, possivelmente devido à presença de concomitantes da matriz. Ademais, foi possível integrar totalmente o sinal para todos os analitos, tanto na solução de referência, quanto para a amostra em até 13 s.



**Figura 13.** Perfil de sinal para (A) solução de referência (alíquota contendo 1 ng de analito em HNO<sub>3</sub> 5% v v<sup>-1</sup>) e (B) amostra de carvão “B” (1,205 mg), onde (—) <sup>75</sup>As, (—) <sup>123</sup>Sb, (—) <sup>82</sup>Se, (—) <sup>128</sup>Te.

Utilizando o programa de aquecimento apresentado na Tabela 16 foi feita a determinação de As, Sb, Se e Te nas amostras de carvão “A”, “B” e “C”. Para tal, foram construídas curvas de calibração através da adição de volumes crescentes de uma solução de referência contendo todos os analitos. Na Tabela 17 está mostrada a faixa linear das curvas de calibração, bem como a equação da reta e o coeficiente linear (R<sup>2</sup>) obtidos.

**Tabela 17.** Parâmetros obtidos por SS-ETV-ICP-MS utilizando a calibração com solução de referência aquosa.

Analito	Faixa linear, ng	Equação	Coefficiente linear (R <sup>2</sup> )
<sup>75</sup> As	0,025 – 5	y = 247505x + 8051	0,9993
<sup>82</sup> Se	0,025 - 5	y = 29616x + 448	0,9993
<sup>123</sup> Sb	0,025 – 5	y = 308546x + 14066	0,9996
<sup>128</sup> Te	0,005 - 0,5	y = 383824x + 68,4	0,9988

As curvas de calibração para As, Sb e Se foram lineares no intervalo de 0,025 a 5 ng. Massas de analito acima de 5 ng não foram utilizadas, pois era observado efeito de memória. Pode ser visto que os coeficientes lineares obtidos foram melhores que 0,999. Para Te, a faixa linear está compreendida no intervalo de 0,005 a 0,5 ng (R<sup>2</sup> = 0,9988). Os resultados para a determinação de As, Sb, Se e Te nos carvões por SS-ETV-ICP-MS utilizando as curvas de calibração com solução de referência estão apresentados na Tabela 18, bem como os valores obtidos pelos métodos de referência.

**Tabela 18.** Resultados para As, Sb, Se e Te obtidos por SS-ETV-ICP-MS utilizando curva de calibração com solução de referência e comparação com os resultados obtidos por ICP-MS (As e Sb) e CRC-ICP-MS (Se) após MAWD e por ICP-MS após MIC (Te) (média ± desvio padrão, n = 5).

Amostra	Método	Concentração, µg g <sup>-1</sup>			
		As	Sb	Se	Te
Carvão "A"	SS-ETV-ICP-MS	2,34 ± 0,19	0,550 ± 0,051	0,353 ± 0,105	0,067 ± 0,005
	Referência*	2,27 ± 0,16	0,499 ± 0,025	2,41 ± 0,09	0,069 ± 0,005
Carvão "B"	SS-ETV-ICP-MS	1,77 ± 0,10	0,530 ± 0,054	0,090 ± 0,013	0,008 ± 0,001
	Referência*	1,66 ± 0,03	0,587 ± 0,018	0,717 ± 0,036	0,008 ± 0,001
Carvão "C"	SS-ETV-ICP-MS	1,33 ± 0,10	0,480 ± 0,020	0,019 ± 0,002	0,012 ± 0,001
	Referência*	1,46 ± 0,08	0,446 ± 0,020	0,289 ± 0,017	0,012 ± 0,001

\*valores para As e Sb por ICP-MS e Se por CRC-ICP-MS após MAWD e Te por ICP-MS após MIC.

Na Tabela 18, é possível observar que os resultados para As, Sb e Te foram concordantes com os valores utilizando os métodos de referência (teste t de *student*)

para todas as amostras. Contudo, os valores para Se foram bastante inferiores aos valores obtidos por CRC-ICP-MS após MAWD.

Adicionalmente, a exatidão do método de SS-ETV-ICP-MS utilizando a calibração com solução de referência foi avaliada pela análise de um CRM de carvão (NIST 1632b) e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 19.

**Tabela 19.** Resultados obtidos para As, Sb, Se e Te por SS-ETV-ICP-MS em CRM de carvão (média  $\pm$  desvio padrão, n = 5).

Elemento	NIST 1632b, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	SS-ETV-ICP-MS	Certificado
As	3,89 $\pm$ 0,24	3,72 $\pm$ 0,09
Sb	0,243 $\pm$ 0,017	0,24*
Se	0,458 $\pm$ 0,010	1,29 $\pm$ 0,11
Te	0,019 $\pm$ 0,002	Não informado

\*valor informado

Os resultados para As e Sb por SS-ETV-ICP-MS não apresentaram diferença significativa com os valores certificados (teste t de *student*). Porém, a concentração de Se não foi concordante com o valor certificado.

A calibração com solução de referência é uma estratégia de calibração simples e bastante utilizada na ETV-ICP-MS. Contudo, essa estratégia de calibração pode ser usada somente quando o comportamento para uma mesma massa do analito na amostra e na solução de referência é igual, isto é, quando não há efeito de matriz. No caso da determinação de Se em carvão, utilizando as condições otimizadas, é possível observar, com base nos resultados obtidos, que o comportamento do analito na amostra e solução não é mesmo.

Dessa forma, buscou-se outra estratégia de calibração. A calibração utilizando padrões sólidos é uma alternativa que pode ser utilizada, quando o comportamento da amostra e das soluções de referência é diferente. Neste caso, são utilizadas amostras com concentração conhecida dos analitos ou CRMs e a curva de calibração é construída com massas crescentes do padrão sólido.

Sendo assim, a calibração foi feita utilizando massas crescentes do CRM de carvão NIST 1632b e as amostras "A", "B" e "C" foram analisadas, visando à determinação de As, Sb e Se. A determinação de Te não foi possível utilizando a

curva de calibração com CRM, pois este não era certificado ou informado para Te. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 20.

**Tabela 20.** Resultados para As, Sb e Se obtidos por SS-ETV-ICP-MS utilizando curva de calibração com padrão sólido (NIST 1632b) e comparação com os resultados obtidos por ICP-MS (As e Sb) e CRC-ICP-MS (Se) após MAWD (média  $\pm$  desvio padrão, n = 5).

Amostra	Método	Concentração, $\mu\text{g g}^{-1}$		
		As	Sb	Se
Carvão "A"	SS-ETV-ICP-MS	2,06 $\pm$ 0,14	0,522 $\pm$ 0,032	2,22 $\pm$ 0,16
	Referência*	2,27 $\pm$ 0,16	0,499 $\pm$ 0,025	2,41 $\pm$ 0,09
Carvão "B"	SS-ETV-ICP-MS	1,69 $\pm$ 0,16	0,526 $\pm$ 0,047	0,730 $\pm$ 0,048
	Referência*	1,66 $\pm$ 0,03	0,587 $\pm$ 0,018	0,717 $\pm$ 0,036
Carvão "C"	SS-ETV-ICP-MS	1,48 $\pm$ 0,12	0,439 $\pm$ 0,015	0,264 $\pm$ 0,019
	Referência*	1,46 $\pm$ 0,08	0,446 $\pm$ 0,020	0,289 $\pm$ 0,017

\*valores para As e Sb por ICP-MS e Se por CRC-ICP-MS após MAWD e Te por ICP-MS após MIC.

Utilizando a calibração com padrão sólido, foi possível obter resultados concordantes com os valores obtidos com os métodos de referência para As, Sb e Se em todas as amostras (teste t de *student*). Ademais, foi feita a análise de um CRM de carvão (NIST 1632c) e os resultados estão mostrados na Tabela 21. Os resultados para As, Sb e Se obtidos por SS-ETV-ICP-MS não apresentaram diferença significativa com os valores certificados (teste t de *student*).

**Tabela 21.** Resultados obtidos para As, Sb e Se por SS-ETV-ICP-MS em CRM de carvão utilizando curva com padrão sólido, NIST 1632b (média  $\pm$  desvio padrão, n = 5).

Elemento	NIST 1632c, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	SS-ETV-ICP-MS	Certificado
As	5,71 $\pm$ 0,36	6,18 $\pm$ 0,27
Sb	0,442 $\pm$ 0,024	0,461 $\pm$ 0,029
Se	1,32 $\pm$ 0,10	1,326 $\pm$ 0,071

#### 4.3.7 Avaliação do efeito da massa de amostra

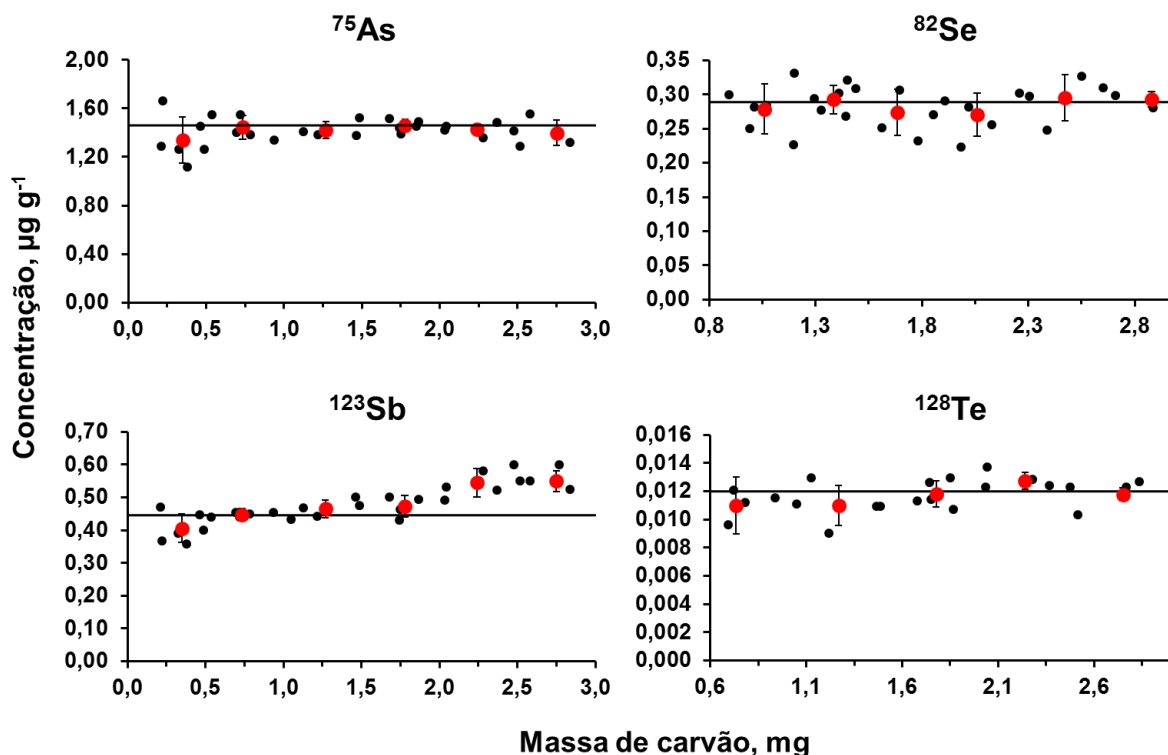
A avaliação da massa de amostra introduzida no sistema de ETV é um parâmetro de extrema importância para obtenção de resultados exatos. É reportado na literatura que a massa de amostra pode aumentar ou suprimir o sinal dos analitos, devido a efeitos de transporte, efeitos térmicos ou até mesmo mudanças nas características do plasma.<sup>97</sup>

Nesse sentido, a avaliação do efeito da massa de amostra foi feita para todos os analitos utilizando o carvão "C". Para As e Sb, foram avaliadas massas entre 0,2 e 3 mg. Massas menores que 0,2 mg não foram avaliadas, devido à grande variação observada na pesagem das amostras. Massas acima de 3 mg não foram utilizadas, pois elas causavam uma depressão no sinal do dímero de argônio ( $^{80}\text{Ar}_2^+$ ). Para Te, foram avaliadas massas entre 0,6 e 3 mg. Massas menores que 0,6 mg não foram avaliadas, pois a concentração estava fora da faixa linear de calibração. A avaliação do efeito da massa de carvão para Se foi feita na curva de calibração com o CRM NIST 1632b, utilizando massas entre 0,8 e 3 mg.

Na Figura 14 é mostrado o gráfico da variação da concentração em função da massa de amostra. Para melhor compreensão do comportamento do analito frente a variação de massa, a média da concentração e o desvio padrão foram calculados em intervalos de aproximadamente 0,5 mg.

---

<sup>97</sup> Gregoire, D. C., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 3 (1988) 309-314.



**Figura 14.** Influência da massa de amostra introduzida no forno de ETV para a determinação de  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{123}\text{Sb}$  e  $^{128}\text{Te}$  em carvão. A linha representa o valor de referência obtido pelos métodos de referência. (●) Resultado individual de cada medida; (●) Resultado médio para o intervalo de massa de amostra. As barras de erro representam o RSD médio da concentração para o intervalo de massa de amostra.

Pode ser observado que para As, Se e Te, os resultados de concentração para cada intervalo de massa de amostra avaliados não apresentam diferença significativa (ANOVA). Ademais, a concentração de As, Se e Te obtida a partir da média das concentrações de cada intervalo foi de  $1,42 \pm 0,04$ ,  $0,284 \pm 0,011$  e  $0,012 \pm 0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente. Os valores não apresentaram diferença estatística significativa quando comparados com os resultados obtidos pelos métodos de referência ( $1,46 \pm 0,08$ ,  $0,289 \pm 0,017$  e  $0,012 \pm 0,001 \mu\text{g g}^{-1}$ , para As, Se e Te, respectivamente).

Contudo, para Sb foi possível perceber um aumento de cerca de 17% na concentração, quando massas acima de 2 mg foram utilizadas. Isso ocorre, possivelmente, devido a efeitos de transporte do analito até o plasma ou efeitos de ionização devido a concomitantes da matriz. Considerando os valores de concentração para Sb, utilizando até 2 mg de amostra, a média de concentração foi



de  $0,445 \pm 0,029 \mu\text{g g}^{-1}$ , a qual foi concordante com o valor obtido pelo método de referência ( $0,446 \pm 0,020 \mu\text{g g}^{-1}$ ).

Pode-se observar ainda que o RSD em todos os intervalos de massa avaliados, para As, Sb, Se e Te, foi inferior a 18%. Menores RSDs foram obtidos quando foram utilizadas massas acima de 1,5 mg de carvão.

#### 4.3.8 Parâmetros de mérito

Após estabelecido o programa de aquecimento do forno de ETV, a estratégia de calibração mais adequada, a faixa linear e a massa de amostra que poderia ser introduzida no sistema, foi possível a quantificação de As, Sb, Se e Te em carvão por SS-ETV-ICP-MS. A calibração com solução de referência foi possível para a quantificação de As, Sb e Te, enquanto que para a determinação de Se foi necessária a utilização de um padrão sólido (CRM de carvão NIST 1632b) para calibração. A exatidão foi avaliada pela comparação com os resultados obtidos por ICP-MS (As e Sb) e CRC-ICP-MS (Se) após MAWD e por ICP-MS após MIC (Te) e também pela análise de material de referência certificado de carvão (NIST 1632b e NIST 1632c).

A avaliação dos brancos do sistema de SS-ETV-ICP-MS foi feita simulando o procedimento de quantificação, porém, com a plataforma apenas com modificador. O LOQ foi calculado considerando a quantidade máxima de amostra que poderia ser introduzida no sistema de ETV (2 mg para Sb e 3 mg para As, Se e Te) e utilizando a concentração e o desvio padrão de 10 medições do branco ( $10\sigma$ ). Os LOQs dos métodos de decomposição foram calculados a partir de 10 “leituras” do branco da decomposição e levando em consideração a massa de amostra utilizada no procedimento de decomposição (250 mg na MAWD e 500 mg na MIC), bem como o volume de aferição (25 mL). O LOQ da MAWD foi multiplicado por um fator de 10, devido à diluição necessária pela utilização da HF na decomposição.

**Tabela 22.** Limites de quantificação ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos utilizando os métodos de decomposição utilizados neste trabalho e por SS-ETV-ICP-MS.

<b>Método</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Te</b>
MAWD + ICP-MS	0,2	0,04	1,5	0,05
MAWD + CRC-ICP-MS	nd	nd	0,07	nd
MIC + ICP-MS	nd	nd	0,25	0,007
SS-ETV-ICP-MS	0,03	0,01	0,03	0,006

nd: não determinado utilizando este método

Foi possível observar que os LOQs obtidos por SS-ETV-ICP-MS foram cerca de 7 e 4 vezes menores do que os obtidos por MAWD, para As e Sb, respectivamente. Para Se e Te, os LOQs obtidos ficaram próximos aos obtidos por CRC-ICP-MS após MAWD (Se) e ICP-MS após MIC (Te). Porém, quando comparados aos LOQs obtidos por ICP-MS após MAWD, foi observada uma melhora de cerca de 50 e 8 vezes, para Se e Te, respectivamente. De fato, a utilização da SS-ETV-ICP-MS evita a diluição da amostra, além da elevada eficiência de transporte obtida, em comparação com a nebulização pneumática. Ademais, o método proposto evita a etapa de decomposição da amostra, o que, no caso do carvão, exige a utilização de grandes volumes de reagentes, altas temperaturas e pressões.

Não foram encontrados na literatura trabalhos que fazem a determinação de As, Sb, Se e Te em carvão por SS-ETV-ICP-MS. Entretanto, existem trabalhos que fazem o uso da amostragem de carvão por suspensão para a determinação destes analitos. Assim, na Tabela 23 é feita uma comparação entre os LODs obtidos neste trabalho com os LODs encontrados na literatura.

**Tabela 23.** Comparação de limites de detecção ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) encontrados na literatura para determinação de As, Sb, Se e Te em carvão por ETV-ICP-MS.

Analito				Referência
As	Sb	Se	Te	
nd	0,0003	nd	0,0003	81
0,0016	0,0003	0,001	nd	82
0,015*	nd	0,065*	nd	83
0,1	nd	nd	nd	84
0,17	0,11	0,25	nd	85
0,009	0,003	0,009	0,002	Este trabalho

\*LOD calculado com base nas informações disponíveis na referência 83 (massa de amostra de 60 mg e aferição a 15 mL)

nd: não determinado

Como pode ser visto, os LODs obtidos neste trabalho são comparáveis aos trabalhos reportados na literatura. Em alguns casos, um LOD melhor foi obtido, porém, utilizando uma estratégia diferente, como é o caso do trabalho desenvolvido por Vieira *et al.*,<sup>82</sup> no qual é feita a geração química de vapor e o analito é depositado sobre o tubo de grafite recoberto com Ir (CVG-ETV-ICP-MS). Ademais, foi encontrado apenas um trabalho que faz a determinação de Te em carvão.

<sup>81</sup> Chen, C., Jiang, S., Sahayam, A. C., *Talanta* 131 (2015) 585-589.

<sup>82</sup> Vieira, M. A., Ribeiro, A. S., Curtius, A. J., *Microchemical Journal* 82 (2006) 127-136.

<sup>83</sup> Maia, S. M. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.

<sup>84</sup> Borges, D. L. G., Welz, B., Curtius, A. J., *Microchimica Acta* 159 (2007) 19-26.

<sup>85</sup> Ni, J., Liu, C., Jiang, S., *Analytica Chimica Acta* 550 (2005) 144-150.

## 5 CONCLUSÕES

---

O método de SS-ETV-ICP-MS desenvolvido neste trabalho foi adequado para a determinação de As, Sb, Se e Te em carvão. Após a otimização dos parâmetros operacionais do sistema de ETV, como o programa de aquecimento do forno, a vazão de oxigênio, a massa de Ir e a vazão dos gases, foi possível a determinação de As, Sb e Te calibrando o equipamento com solução de referência e Se utilizando uma curva de calibração com padrão sólido. Os resultados obtidos por SS-ETV-ICP-MS não apresentaram diferença significativa (teste t de *student*) quando comparados com os valores obtidos pelos métodos de decomposição (MAWD e MIC), demonstrando a exatidão do método proposto. Adicionalmente, CRMs de carvão (NIST 1632b e NIST 1632c) foram analisados por SS-ETV-ICP-MS e os resultados foram concordantes com os valores certificados.

A utilização da SS-ETV-ICP-MS permitiu a obtenção de limites de quantificação melhores, uma vez que não é feita diluição da amostra, além da elevada eficiência de transporte obtida, em comparação a nebulização pneumática. Ademais, foi possível evitar a decomposição da amostra, minimizando os riscos de perda de analito e contaminação relacionados a esta etapa.

Adicionalmente, como preconizado nos métodos oficiais para determinação de elementos traço em carvão, são empregados procedimentos que requerem um longo tempo de decomposição, com elevadas temperaturas e elevado consumo de reagentes. Nesse sentido, o método proposto contribuiu para a minimização do tempo despendido para decomposição do carvão, minimizando o consumo de reagentes assim como os resíduos gerados.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. Hilsdorf, J. W., Barros, N. D., Tassinari, C. A., Costa, I., Química tecnológica, Pioneira Thomson Learning, 2004.
2. Speight, J. G., Handbook of coal analysis, Wiley, Washington, 2015.
3. Querol, X., Fernández-Turiel, J., López-Soler, A., Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station, *Fuel* 74 (1995) 331-343.
4. Swaine, D. J., Trace elements in coal and their dispersal during combustion, *Fuel Processing Technology* 39 (1994) 121-137.
5. Vejahati, F., Xu, Z., Gupta, R., Trace elements in coal: associations with coal and minerals and their behavior during coal utilization - a review, *Fuel* 89 (2010) 904-911.
6. International Energy Agency, Key coal trends: excerpt from coal information, 2016.
7. Annual book of ASTM standards, ASTM D 6357-11, Standard test methods for determination of trace elements in coal, coke, and combustion residues from coal utilization processes by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, and graphite furnace atomic absorption spectrometry, West Conshohocken, 2011.
8. Dias, V. M. C., Satte, M. S. S., Determinação de As em amostras orgânicas de interesse ambiental por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica após combustão em bomba de O<sub>2</sub>, *Química Nova* 26 (2003) 661-664.
9. Antes, F. G., Duarte, F. A., Mesko, M. F., Nunes, M. A. G., Pereira, V. A., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion, *Talanta* 83 (2010) 364-369.
10. Low, F., Zhang, L., Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES, *Talanta* 101 (2012) 346-352.
11. Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Microwave digestion with HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 514 (2004) 115-124.
12. Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Single-step microwave digestion with HNO<sub>3</sub> alone for determination of trace elements in coal by ICP spectrometry, *Talanta* 68 (2006) 1584-1590.
13. Wang, J., Yamada, O., Nakazato, T., Zhang, Z., Suzuki, Y., Sakanishi, K., Statistical analysis of the concentrations of trace elements in a wide diversity of coals and its implications for understanding elemental modes of occurrence, *Fuel* 87 (2008) 2211-2222.
14. Lachas, H., Richaud, R., Herod, A. A., Dugwell, D. R., Kandiyoti, R., Jarvis, K. E., Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes, *Analyst* 124 (1999) 177-184.
15. Li, X., Dai, S., Zhang, W., Li, T., Zheng, X., Chen, W., Determination of As and Se in coal and coal combustion products using closed vessel microwave digestion and collision/reaction cell technology (CCT) of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *International Journal of Coal Geology* 124 (2014) 1-4.

16. Mketto, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., An innovative microwave-assisted digestion method with diluted hydrogen peroxide for rapid extraction of trace elements in coal samples followed by inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Microchemical Journal* 124 (2016) 201-208.
17. Arruda, M. A. Z., Santelli, R. E., Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte, *Química Nova* 20 (1997) 638-643.
18. Flores, E. M. M., Microwave-assisted sample preparation for trace element determination, Elsevier, Amsterdam, 2014.
19. Krug, F. J., Rocha, F. R. P., Métodos de Preparo de Amostras para Análise Elementar, EditSBQ, Piracicaba, 2016.
20. Montaser, A., Inductively coupled plasma mass spectrometry, Wiley, Washington, 1998.
21. Montaser, A., Golightly, D. W., Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry, VCH Publishers, Nova Jersey, 1987.
22. Moor, C., Boll, P., Wiget, S., Determination of impurities in micro-amounts of silver alloys by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS) after in-situ-digestion in the graphite furnace, *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997) 404-406.
23. Aramendia, M., Resano, M., Vanhaecke, F., Determination of toxic trace impurities in titanium dioxide by solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24 (2009) 41-50.
24. Ludke, C., Hoffmann, E., Skole, J., Kriews, M., Determination of trace metals in size fractionated particles from arctic air by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 1685-1690.
25. Boonen, S., Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., Direct determination of Se and As in solid certified reference materials using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 271-278.
26. Hinds, M. W., Gregoire, D. C., Ozaki, E. A., Direct determination of volatile elements in nickel alloys by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 131-135.
27. Resano, M., Balcaen, L., Vanhaecke, F., Moens, L., Geuens, I., Multi-element analysis of a thermographic material by means of solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 495-511.
28. Gregoire, D. C., Sturgeon, R. E., Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 773-786.
29. Aramendia, 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* 648 (2009) 23-44.
30. Shreve, R. N., Brink, J. A., Indústrias de processos químicos, LTC, 1997.
31. Warwick, P. D., Coal systems analysis, Geological Society of America, Colorado, 2005.

32. Silva, L. F. O., Oliveira, M. L. S., Boit, K. M., Finkelman, R. B., Characterization of Santa Catarina (Brazil) coal with respect to human health and environmental concerns, *Environmental Geochemistry and Health* 31 (2009) 475-485.
33. Popovic, A., Djordjevic, D., Polic, P., Trace and major element pollution originating from coal ash suspension and transport processes, *Environment International* 26 (2001) 251-255.
34. Mester, Z., Sturgeon, R. E., Sample preparation for trace element analysis, Elsevier, Amsterdam, 2003.
35. Ebdon, L., Evans, E. H., An introduction to analytical atomic spectrometry, John Wiley & Sons, Chichester, 1998.
36. Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry, Viridian Publishing, Surrey, 2003.
37. Barin, J. S., Determinação de metais e não metais em produtos farmacêuticos após decomposição em sistema fechado por combustão iniciada por micro-ondas, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Farmacêuticas (PPGCTF), Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria-RS, 2003.
38. Flores, E. M. M., Barin, J. S., Paniz, J. N. G., Medeiros, J. A., Knapp, G., Microwave-assisted sample combustion: a technique for sample preparation in trace element determination, *Analytical Chemistry* 76 (2004) 3525-3529.
39. Pereira, L. S. F., Frohlich, A. C., Duarte, F. A., Burrow, R. A., Muller, E. I., Flores, E. M. M., Determination of halogens and sulfur in pitch from crude oil by plasma-based techniques after microwave-induced combustion, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 1822-1827.
40. Pereira, L. S. F., Iop, G. D., Flores, E. M. M., Burrow, R. A., Mello, P. A., Duarte, F. A., Strategies for the determination of trace and toxic elements in pitch: evaluation of combustion and wet digestion methods for sample preparation, *Fuel* 163 (2016) 175-179.
41. Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Diehl, L. O., Bizzi, C. A., Flores, E. M. M., Comparison of sample digestion techniques for the determination of trace and residual catalyst metal content in single-wall carbon nanotubes by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 105 (2015) 89-94.
42. Pereira, J. S. F., Antes, F. G., Diehl, L. O., Knorr, C. L., Mortari, S. R., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of carbon nanotubes for further halogen determination, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 1268-1274.
43. Cruz, S. M., Schmidt, L., Dalla Nora, F. M., Pedrotti, M. F., Bizzi, C. A., Barin, J. S., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion method for the determination of trace and ultratrace element impurities in graphite samples by ICP-OES and ICP-MS, *Microchemical Journal* 123 (2015) 28-32.
44. Flores, E. M. M., Muller, E. I., Duarte, F. A., Grinberg, P., Sturgeon, R. E., Determination of trace elements in fluoropolymers after microwave-induced combustion, *Analytical Chemistry* 85 (2013) 374-380.
45. Pereira, L. S. F., Pedrotti, M. F., Miceli, T. M., Pereira, J. S. F., Flores, E. M. M., Determination of elemental impurities in poly(vinyl chloride) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Talanta* 152 (2016) 371-377.
46. Pereira, J. S. F., Knorr, C. L., Pereira, L. S. F., Moraes, D. P., Paniz, J. N. G., Flores, E. M. M., Knapp, G., Evaluation of sample preparation methods for polymer digestion

- and trace elements determination by ICPMS and ICPOES, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26 (2011) 1849-1857.
47. Pereira, J. S. F., Pereira, L. S. F., Mello, P. A., Guimaraes, R. C. L., Guarnieri, R. A., Fonseca, T. C. O., Flores, E. M. M., Microwave-induced combustion of crude oil for further rare earth elements determination by USN-ICP-MS, *Analytica Chimica Acta* 844 (2014) 8-14.
  48. Corazza, G., Henn, A. S., Mesko, M. F., Duarte, F. A., Flores, E. M. M., Mello, P. A., Microwave-induced combustion of coal for further sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry or ion chromatography, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 27 (2016) 1569-1576.
  49. Flores, E. M. M., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Pereira, J. S. F., Mello, P. A., Barin, J. S., Knapp, G., Determination of halogens in coal after digestion using the microwave-induced combustion technique, *Analytical Chemistry* 80 (2008) 1865-1870.
  50. Geng, W., Furuzono, T., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Determination of total arsenic in coal and wood using oxygen flask combustion method followed by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Journal of Hazardous Materials* 176 (2010) 356-360.
  51. Belarra, M. A., Resano, M., Vanhaecke, F., Moens, L., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 21 (2002) 828-839.
  52. Vanhaecke, F., Resano, M., Moens, L., Electrothermal vaporisation ICP-mass spectrometry (ETV-ICP-MS) for the determination and speciation of trace elements in solid samples - a review of real-life applications from the author's lab, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 374 (2002) 188-195.
  53. Resano, M., Vanhaecke, F., Loos-Vollebregt, M. T. C., Electrothermal vaporization for sample introduction in atomic absorption, atomic emission and plasma mass spectrometry-a critical review with focus on solid sampling and slurry analysis, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 1450-1475.
  54. Gregoire, D. C., Chapter 3: Electrothermal vaporization sample introduction for inductively coupled plasma-mass spectrometry, D. Barceló (Ed.) *Comprehensive Analytical Chemistry*, Elsevier Science, Amsterdam, 2000, pp. 347-444.
  55. Fonseca, R. W., Miller-Ihli, N. J., Sparks, C., Holcombe, J. A., Shaver, B., Effect of oxygen ashing on analyte transport efficiency using ETV-ICP-MS, *Applied Spectroscopy* 51 (1997) 1800-1806.
  56. Majidi, V., Miller-Ihli, N. J., Influence of graphite substrate on analytical signals in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 965-980.
  57. Gray, A. L., Date, A. R., Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction, *Analyst* 108 (1983) 1033-1050.
  58. Turner, J., Hill, S. J., Evans, E. H., Fairman, B., Briche, C. S. J. W., Accurate analysis of selenium in water and serum using ETV-ICP-MS with isotope dilution, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 743-746.
  59. Mello, P. A., Pedrotti, M. F., Cruz, S. M., Muller, E. I., Dressler, V. L., Flores, E. M. M., Determination of rare earth elements in graphite by solid sampling electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 30 (2015) 2048-2055.
  60. Gregoire, D. C., Sturgeon, R. E., Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting



- from the use of chemical modifiers, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 48 (1993) 1347-1364.
61. 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: Atomic Spectroscopy* 47 (1992) 907-922.
  62. Grünke, K., Stark, H. J., Wennrich, R., Ortner, H. M., Broekaert, J. A. C., An investigation of different modifiers in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 359 (1997) 465-468.
  63. Peschel, B. U., Herdering, W., Broekaert, J. A. C., A radiotracer study on the volatilization and transport effects of thermochemical reagents used in the analysis of alumina powders by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 109-115.
  64. Vieira, M. A., Ribeiro, A. S., Dias, L. F., Curtius, A. J., Determination of Cd, Hg, Pb and Se in sediments slurries by isotopic dilution calibration ICP-MS after chemical vapor generation using an on-line system or retention in an electrothermal vaporizer treated with iridium, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 643-652.
  65. Sturgeon, R. E., Lam, J. W., The ETV as a thermochemical reactor for ICP-MS sample introduction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 785-791.
  66. Resano, M., Aramendia, M., Vanhaecke, F., Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of traces of boron in biological materials using isotope dilution for calibration, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 21 (2006) 1036-1044.
  67. Hughes, D. M., Chakrabarti, C. L., Goltz, D. M., Gregoire, D. C., Sturgeon, R. E., Byrne, J. P., Seawater as a multi-component physical carrier for ETV-ICP-MS, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 50 (1995) 425-440.
  68. Venable, J. D., Holcombe, J. A., Signal enhancements produced from externally generated 'carrier' particles in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 753-766.
  69. Gregoire, D. C., Ballinas, M. L., Direct determination of arsenic in fresh and saline waters by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 52 (1997) 75-82.
  70. Fonseca, R. W., Miller-Ihli, N. J., Influence of sample matrix components on the selection of calibration strategies in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 51 (1996) 1591-1599.
  71. Vanhaecke, F., Boonen, S., Moens, L. U. C., Dams, R., Isotope dilution as a calibration method for solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 125-130.
  72. Vanhaecke, F., Galbacs, G., Boonen, S., Moens, L., Dams, R., Use of the Ar<sub>2</sub><sup>+</sup> signal as a diagnostic tool in solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 1047-1052.

73. Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Vanhaecke, F., Crespo, C., Belarra, M. A., Evaluation of solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry and solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for the direct determination of Cr in various materials using solution-based calibration approaches, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 958-965.
74. Resano, M., Garcia-Ruiz, E., Moens, L., Vanhaecke, F., Solid sampling-electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of traces of iodine, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005) 81-87.
75. Pozebon, D., Dressler, V. L., Curtius, A. J., Determination of arsenic, selenium and lead by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using iridium-coated graphite tubes, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 7-11.
76. Fairman, B. E. N., Catterick, T. I. M., Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in aqueous matrices by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 863-866.
77. Saint'Pierre, T. D., Maranhao, T. A., Frescura, V. L. A., Curtius, A. J., The development of a method for the determination of trace elements in fuel alcohol by electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry using external calibration, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 605-613.
78. Newman, R. A., Osborn, S., Siddik, Z. H., Determination of tellurium in biological fluids by means of electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry (ETV-ICP-MS), *Clinica Chimica Acta* 179 (1989) 191-196.
79. Turner, J., Hill, S. J., Evans, E. H., Fairman, B., The use of ETV-ICP-MS for the determination of selenium in serum, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14 (1999) 121-126.
80. Grindlay, G., Mora, J., Gras, L., Loos-Vollebregt, M. T. C., Ultratrace determination of Pb, Se and As in wine samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 652 (2009) 154-160.
81. Chen, C., Jiang, S., Sahayam, A. C., Determination of trace elements in medicinal activated charcoal using slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with low vaporization temperature, *Talanta* 131 (2015) 585-589.
82. Vieira, M. A., Ribeiro, A. S., Curtius, A. J., Determination of As, Ge, Hg, Pb, Sb, Se and Sn in coal slurries by CVG-ETV-ICP-MS using external or isotopic dilution calibration, *Microchemical Journal* 82 (2006) 127-136.
83. Maia, S. M., Silva, J. B. B., Curtius, A. J., Welz, B., Determination of As, Mn, Pb and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15 (2000) 1081-1086.
84. Borges, D. L. G., Welz, B., Curtius, A. J., Determination of As, Cd, Pb and Tl in coal by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using slurry sampling and external calibration against aqueous standards, *Microchimica Acta* 159 (2007) 19-26.
85. Ni, J., Liu, C., Jiang, S., Determination of Ga, Ge, As, Se and Sb in fly ash samples by ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 550 (2005) 144-150.

86. Rodríguez, P. F., Marchante-Gayón, J. M., Sanz-Medel, A., Elemental analysis of silicon based minerals by ultrasonic slurry sampling electrothermal vaporisation ICP-MS, *Talanta* 68 (2006) 869-875.
87. Chen, S., Jiang, S., Determination of arsenic, selenium and mercury in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13 (1998) 673-677.
88. Coedo, A. G., Dorado, T., Padilla, I., Maibusch, R., Kuss, H. M., Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for steelmaking flue dust analysis, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 185-196.
89. Dias, L. F., Saint'Pierre, T. D., Maia, S. M., Silva, M. A. M., Frescura, V. L. A., Welz, B., Curtius, A. J., Determination of arsenic, lead, selenium and tin in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using Ru as permanent modifier and NaCl as a carrier, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2003-2015.
90. Dias, L. F., Miranda, G. R., Saint'Pierre, T. D., Maia, S. M., Frescura, V. L. A., Curtius, A. J., Method development for the determination of cadmium, copper, lead, selenium and thallium in sediments by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution calibration, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 117-124.
91. Vieira, M. A., Saint'Pierre, T. D., Welz, B., Curtius, A. J., Determination of As, Hg, Se and Sn in sediment slurries by CVG-ETV-ICP-MS with trapping in an Ir treated graphite tube and calibration against aqueous standards, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 297-300.
92. Tseng, Y., Liu, C., Jiang, S., Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of As and Se in soil and sludge, *Analytica Chimica Acta* 588 (2007) 173-178.
93. Gois, J. S., Pereira, E. R., Welz, B., Borges, D. L. G., Simultaneous determination of bromine and chlorine in coal using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and direct solid sample analysis, *Analytica Chimica Acta* 852 (2014) 82-87.
94. Annual book of ASTM standards, ASTM D 3174-12, Standard test method for ash in the analysis sample of coal and coke from coal, West Conshohocken, 2012.
95. Mketi, N., Nomngongo, P. N., Ngila, J. C., A single-step microwave-assisted acid extraction of total sulphur in coal samples followed by ICP-OES determination, *Analytical Methods* 6 (2014) 8505-8512.
96. Kantor, T., Sample introduction with graphite furnace electrothermal vaporization into an inductively coupled plasma: effects of streaming conditions and gaseous phase additives, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 431-448.
97. Gregoire, D. C., Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by electrothermal vaporisation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 3 (1988) 309-314.
98. Evans, E. H., Giglio, J. J., Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8 (1993) 1-18.
99. Allain, P., Jaunault, L., Mauras, Y., Mermet, J. M., Delaporte, T., Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 1497-1498.

- 
100. Grindlay, G., Gras, L., Mora, J., Loos-Vollebregt, M. T. C., Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.
  101. Grindlay, G., Mora, J., Loos-Vollebregt, M., Vanhaecke, F., A systematic study on the influence of carbon on the behavior of hard-to-ionize elements in inductively coupled plasma–mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 42-49.
  102. Vanhoe, H., Goossens, J., Moens, L., Dams, R., Spectral interferences encountered in the analysis of biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 177-185.

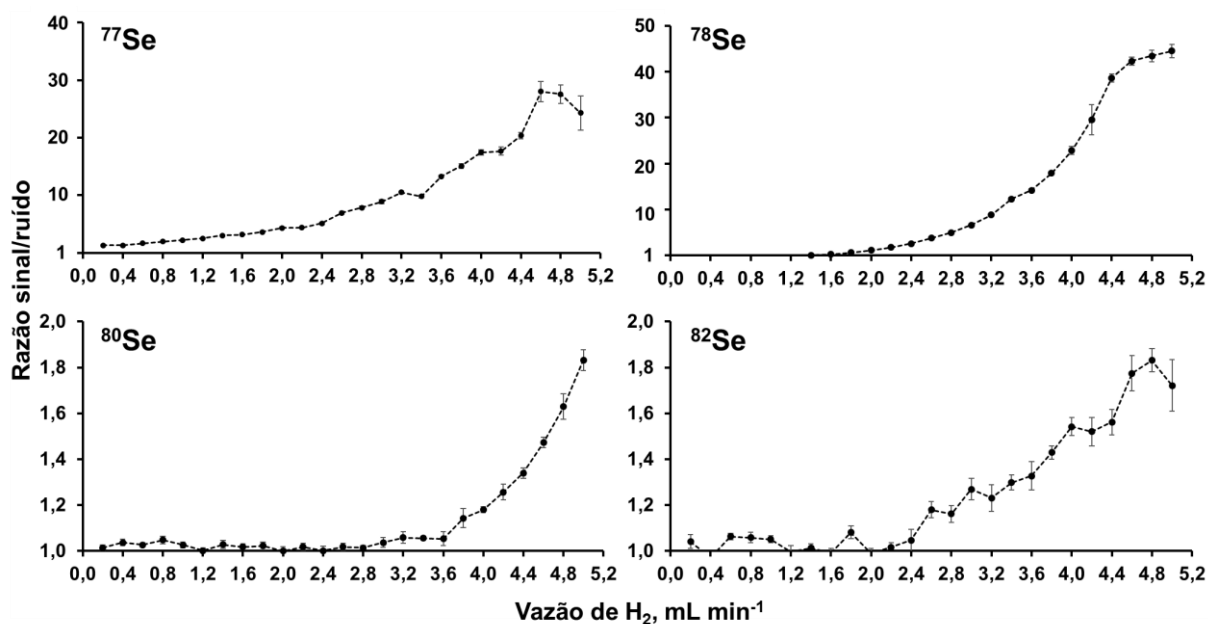
## **1. Determinação de Se por CRC-ICP-MS**

Como mencionado, o limite de quantificação para Se por ICP-MS é elevado, devido às interferências poliatômicas com o argônio.<sup>98</sup> Devido à necessidade de um valor de comparação para os resultados por SS-ETV-ICP-MS, a determinação de Se nos digeridos obtidos por MAWD foi feita por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com cela de colisão/reação (CRC-ICP-MS) com gás hidrogênio.

A influência da vazão do gás H<sub>2</sub> foi avaliada, a fim de estabelecer as melhores condições. Esses experimentos foram feitos utilizando o branco da curva de calibração preparado em HNO<sub>3</sub> 5% e o digerido obtido para o carvão "A" por MAWD (250 mg, volume final de 25 mL, diluído 10 vezes). De maneira a facilitar a comparação entre os resultados obtidos para as soluções aquosas e para a amostra decomposta, as intensidades para a amostra foram divididas pela concentração de Se na amostra. A vazão do gás H<sub>2</sub> foi avaliada de 0,2 até 5 mL min<sup>-1</sup>. Vazões maiores que 5,0 mL min<sup>-1</sup> não foram avaliadas, pois causavam uma desestabilização do vácuo do equipamento de ICP-MS. Os dados para cada condição foram adquiridos para os quatro isótopos de Se,  $m/z = 77, 78, 80$  e  $82$ . Na Figura A1 está mostrado o efeito da vazão de H<sub>2</sub> na relação sinal-ruído para os quatro isótopos de Se monitorados.

---

<sup>98</sup> Evans, E. H., Giglio, J. J., *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8 (1993) 1-18.



**Figura A1.** Efeito da vazão de  $H_2$  na relação sinal/ruído de Se para os isótopos 77, 78, 80 e 82. As barras de erro representam o desvio padrão ( $n = 5$ ).

Como pode ser observado na Figura A1, o uso de  $H_2$  reduziu a interferência de  $Ar_2^+$  na razão  $m/z$  80, porém o sinal de Se foi reduzido, aproximadamente, na mesma proporção. Dessa forma, mesmo utilizando vazões elevadas de  $H_2$ , a relação sinal-ruído aumentou apenas por um fator de 1,87. O mesmo comportamento foi observado na razão  $m/z$  82. Ademais, foi possível observar que os resultados para esse isótopo apresentaram um desvio padrão relativo maior. Isso se deve, provavelmente, pela formação do íon poliatômico  $^{40}Ar_2H_2$ . Assim, a utilização de  $H_2$  na cela de colisão não foi considerada uma abordagem vantajosa para esses dois isótopos.

Foi possível observar que o efeito do hidrogênio é mais pronunciado nas razões  $m/z$  77 e 78. Os melhores resultados foram obtidos utilizando uma vazão de  $H_2$  de  $4,8 \text{ mL min}^{-1}$ , o que aumentou a relação sinal ruído por um fator de 30 para  $^{77}Se$  e 40 para  $^{78}Se$ . Dessa forma, para a determinação de Se por CRC-ICP-MS nos digeridos obtidos por MAWD, a vazão de  $H_2$  na cela de colisão foi mantida em  $4,8 \text{ mL min}^{-1}$  e o isótopo  $^{78}Se$  foi monitorado. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela A1.

**Tabela A1.** Resultados para Se em carvão após MAWD e determinação por ICP-MS e por CRC-ICP-MS (média  $\pm$  desvio padrão, n = 3).

Amostra	Concentração de Se, $\mu\text{g g}^{-1}$	
	ICP-MS, m/z 82	CRC-ICP-MS, m/z 78
Carvão "A"	2,60 $\pm$ 0,13	2,41 $\pm$ 0,09
Carvão "B"	< 1,5*	0,717 $\pm$ 0,036
Carvão "C"	< 1,5*	0,289 $\pm$ 0,017

\*LOQ obtido por ICP-MS.

Não foi observada diferença estatística significativa (teste t de *student*) entre os resultados obtidos para Se por ICP-MS e por CRC-ICP-MS para a amostra de carvão "A". Ademais, o LOQ após MAWD (250 mg de amostra, volume final de 25 mL, diluição de 10 vezes) e determinação por CRC-ICP-MS ( $0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ ) foi aproximadamente 20 vezes menor do que o LOQ obtido na determinação utilizando ICP-MS ( $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$ ). Com esse LOQ foi possível a determinação de Se em todas as amostras de carvão utilizadas neste trabalho.

Adicionalmente, um material de referência certificado de água (SRM 1640a - *Trace elements in natural water*, valor certificado:  $20,13 \pm 0,17 \mu\text{g L}^{-1}$  de Se) foi analisado por CRC-ICP-MS utilizando as mesmas condições. Não foi observada diferença estatística significativa (teste t de *student*) entre o valor obtido ( $20,0 \pm 0,8 \mu\text{g L}^{-1}$  de Se) e o valor certificado.

Dessa forma, os resultados obtidos para Se após MAWD e determinação por CRC-ICP-MS foram utilizados como valores de referência para o método de SS-ETV-ICP-MS.

### 1. Avaliação de possíveis interferências na determinação de As, Sb, Se e Te por ICP-MS

#### 1.1. Efeito da concentração de carbono

A presença de carbono nos digeridos analisados por ICP-MS pode acarretar em interferências espectrais, devido à formação de íons poliatômicos com a mesma razão  $m/z$  do analito, além de gerar interferências não espectrais, como problemas de ionização e até deposição de carbono na interface do equipamento. No caso de As, Sb, Se e Te, é reportado na literatura que esses elementos podem ter o sinal analítico aumentado, devido a mudanças no processo de ionização.<sup>99,100</sup>

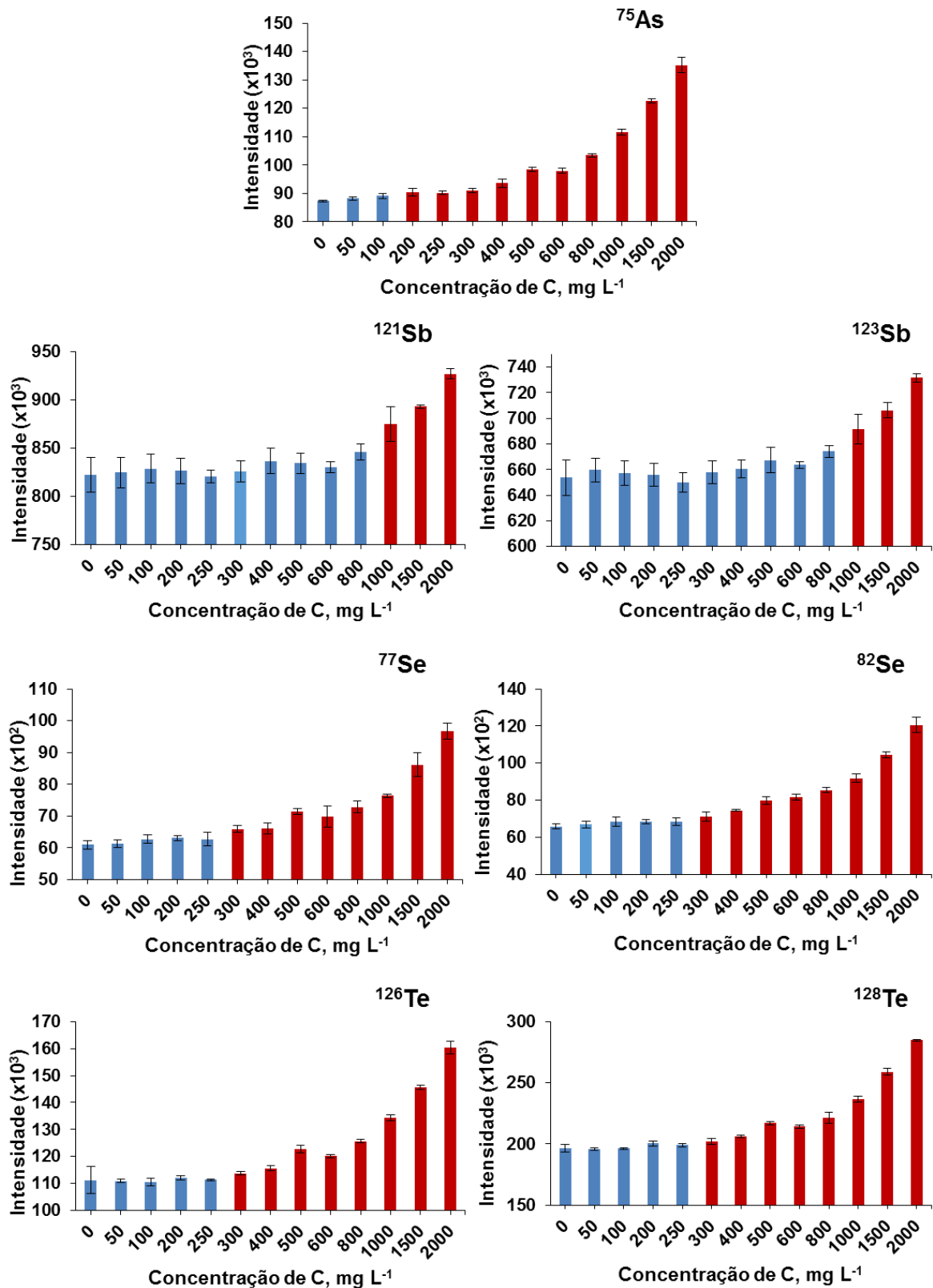
Nesse sentido, foi feito um estudo da interferência de C na determinação de As, Sb, Se e Te por ICP-MS. Para tal, foram feitas soluções de referência de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos contendo concentrações crescentes de C (50, 100, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500 e  $2000 \text{ mg L}^{-1}$ ) em  $\text{HNO}_3$  5% v v<sup>-1</sup>. Os resultados foram comparados com uma solução contendo somente  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos em  $\text{HNO}_3$  5% v v<sup>-1</sup>. As soluções de referência foram preparadas em triplicata e entre cada solução, o sistema foi lavado com água ultrapura. A Figura B1 mostra o efeito da concentração de C na intensidade do sinal de  $^{75}\text{As}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{126}\text{Te}$  e  $^{128}\text{Te}$ .

---

<sup>99</sup> Allain, P. *et al.*, *Analytical Chemistry* 63 (1991) 1497-1498.

<sup>100</sup> Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.





**Figura B1.** Efeito da concentração de C na intensidade do sinal de <sup>75</sup>As, <sup>121</sup>Sb, <sup>123</sup>Sb, <sup>77</sup>Se, <sup>82</sup>Se, <sup>126</sup>Te e <sup>128</sup>Te por ICP-MS. As barras em vermelho indicam a concentração de C que afeta a intensidade do sinal do analito (n = 3).

Como mostrado na Figura B1, foi observado um aumento significativo (teste t de *student*) da intensidade do sinal de  $^{75}\text{As}$  nas soluções contendo concentração igual ou superior a  $200 \text{ mg L}^{-1}$  de C. Para Se e Te, em todos os isótopos avaliados, observou-se um aumento significativo no sinal a partir de  $300 \text{ mg L}^{-1}$ . O sinal de  $^{121}\text{Sb}$  e  $^{123}\text{Sb}$  também foi aumentado pela presença de carbono, porém o efeito foi significativo (teste t de *student*) apenas em concentrações maiores que  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Esses resultados mostram que o aumento de sinal devido à concentração de carbono é fortemente dependente do potencial de ionização do elemento, conforme reportado por Grindlay *et al.*<sup>100</sup> Elementos com potencial de ionização mais elevado, como As (9,789 eV), Se (9,752 eV) e Te (9,010 eV) são mais afetados pela presença de carbono, do que elementos com potencial de ionização menor como Sb (8,608 eV).<sup>100,101</sup>

Após o estudo de interferência, foi feita a determinação da concentração de carbono em solução nos digeridos de carvão obtidos por MAWD (250 mg de carvão, 5 mL de  $\text{HNO}_3$  + 1 mL de HF, volume final de 25 mL, diluição de 10 vezes) por ICP-OES. O teor de carbono em solução nos digeridos após a diluição foi inferior a  $200 \text{ mg L}^{-1}$  (cerca de  $170 \text{ mg L}^{-1}$ ), o que, de acordo com os resultados obtidos, não causa interferência na determinação de As, Sb, Se e Te por ICP-MS.

## 1.2. Efeito da concentração de cloro

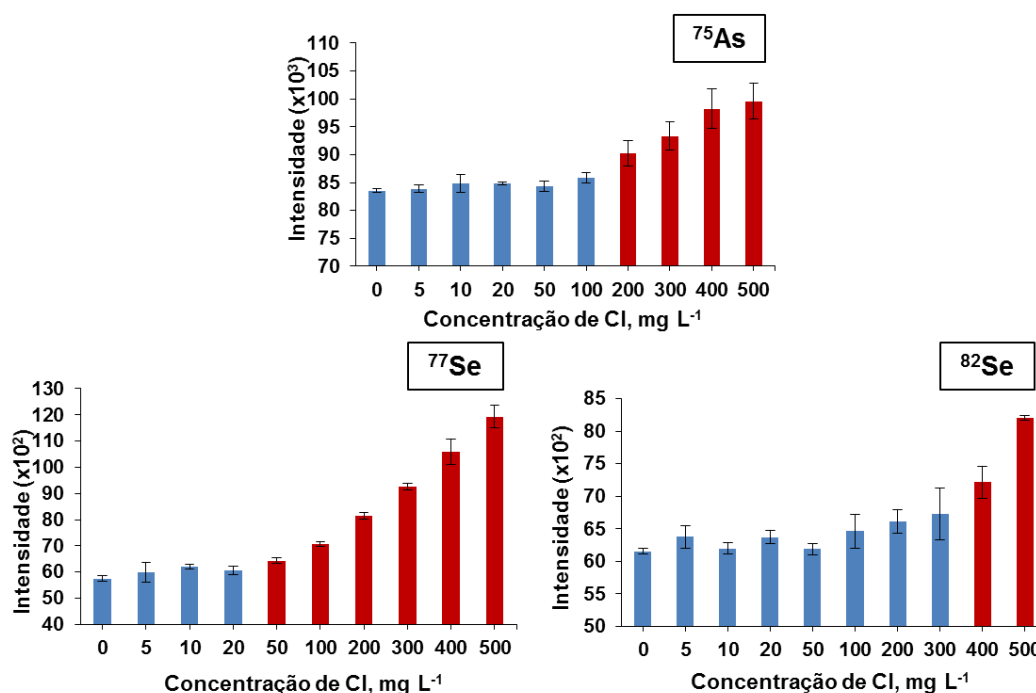
É reportado na literatura que a presença de cloro pode gerar interferências espectrais na determinação de As e Se por ICP-MS, pela formação de íons poliatômicos com argônio.<sup>102</sup> Nesse sentido, foram feitos testes com soluções de referência de  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos contendo concentrações de Cl de 5, 10, 20, 50, 100, 200, 300, 400 e  $500 \text{ mg L}^{-1}$ . As soluções foram preparadas em  $\text{HNO}_3$  5% v v<sup>-1</sup> partindo-se de uma solução  $10 \text{ g L}^{-1}$  de Cl, preparada a partir da diluição de HCl em água ultrapura. Os resultados foram comparados com uma solução contendo somente  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  dos analitos em  $\text{HNO}_3$  5%, v v<sup>-1</sup>. Esses experimentos foram feitos monitorando-se  $^{75}\text{As}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{123}\text{Sb}$ ,  $^{77}\text{Se}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{126}\text{Te}$  e  $^{128}\text{Te}$ , porém, apenas foi observada diferença estatística significativa (teste t de *student*) para  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$  e  $^{82}\text{Se}$ , para os demais elementos a concentração de Cl

<sup>100</sup> Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 234-243.

<sup>101</sup> Grindlay, G. *et al.*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 86 (2013) 42-49.

<sup>102</sup> Vanhoe, H. *et al.*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 9 (1994) 177-185.

avaliada não causou interferências. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura B2.



**Figura B2.** Efeito da concentração de Cl na intensidade do sinal de  $^{75}\text{As}$ ,  $^{77}\text{Se}$  e  $^{82}\text{Se}$  por ICP-MS. As barras em vermelho indicam a concentração de Cl que afeta a intensidade do sinal do analito ( $n = 3$ ).

Foi possível observar que em soluções com concentração igual ou superior a  $200 \text{ mg L}^{-1}$  a intensidade do sinal de  $^{75}\text{As}$  aumentava significativamente (teste t de *student*), devido à interferência causada pela formação do íon poliatômico de cloro com argônio ( $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ ). Observou-se um aumento significativo (teste t de *student*) no sinal de  $^{77}\text{Se}$  já a partir de  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de Cl em solução, devido à interferência do íon poliatômico  $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}^+$ . Ademais, o sinal de  $^{82}\text{Se}$  também aumentou, quando soluções com concentração de cloro superiores a  $400 \text{ mg L}^{-1}$  foram utilizadas, devido, provavelmente, a interferências não espectrais.

A fim de avaliar se a concentração de Cl presente nos carvões poderia causar interferências na determinação de As e Se por ICP-MS, os carvões foram caracterizados quanto ao teor de cloro. O teor de Cl presente nos digeridos obtidos por MAWD (250 mg de carvão, volume final de 25 mL, diluição de 10 vezes) foi inferior a  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , o que, de acordo com os resultados obtidos nos testes de interferência, não causa interferência na determinação de As e Se por ICP-MS.