ANÁLISES DE ROCHAS POR ESPECTROMETRIA DE EMIÇÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUZIDO EMPREGANDO SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO E MÉTODO GENERALIZADO DAS ADIÇÕES PADRÃO

MARIA FERNANDA GEORGINA GINE ROSIAS

Orientador: Prof. Dr. HENRIQUE BERGAMIN FILHO

Tese apresentada à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Agronomia. ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Solos e Nutrição de Plantas.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Junho - 1986

Para Gastón, Daniela e Gastoncito

DEDICO

**** AGRADECIMENTOS ****

Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), ao Fundo de Incentivo à Pesquisa (FIPEC) do Banco do Brasil, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP).

Aos integrantes do grupo de pesquisa da Seção de Química Analítica do Centro de Energia Nuclear na Agricultura pela amizade e contribuição na minha formação profissional.

Aos colegas do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas sugestões e discussões durante o desenvolvimento deste trabalho

Aos estagiários e técnicos, que no exercício de suas funções sempre estiveram prontos a colaborar na pesquisa realizada.

Ao todos colaboradores que de uma forma ou de outra, me auxiliaram nos mais variados serviços possibilitando a realização deste trabalho.

INDICE

	Página
RESUMO.....	ix
SUMMARY.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3. MATERIAL.....	20
3.1. Instrumentos.....	20
3.2. Soluções padrão e reagentes.....	22
3.3. Amostras.....	24
3.3.1. Amostras sintéticas.....	24
3.3.2. Amostras de rochas.....	25
3.3.3. Materiais de referência certificados.....	26
3.4. Programas computacionais.....	27
3.4.1. Operação do ICP.....	27
3.4.2. Comando do sistema FIA-ICP.....	29
3.4.3. Processamento do SAM e GSAM.....	29
4. METODO.....	31
4.1. Métodos para contornar interferências.....	31
4.1.1. Análise multielementar e GSAM.....	31
4.1.2. Considerações para correção das in- terferências nas análises de rochas por ICP- AES.....	34

4.2 ICP-AES	36
4.2.1. Condições de operação do ICP-AES.....	36
4.2.2. Avaliação das interferências do ICP-AES..	37
4.2.3. Efeito matricial e detecção de ele- mentos traços.....	38
4.2.4. Procedimento para determinar as ca- racterísticas de detecção dos elemen- tos traços.....	39
4.3. Sistema FIA-ICP.....	40
4.3.1. Considerações sobre o sistema.....	40
4.3.2. Projeto do sistema.....	40
4.3.3. Procedimento experimental para dimen- sionamento do sistema acoplado FIA-ICP....	42
4.4. Sistema FIA para automação do procedimen- to das adições padrão.....	43
4.4.1. Projeto do sistema.....	43
4.4.2. Dimensionamento dos sistemas FIA-ICP para efetuar as adições.....	45
4.4.3. Funcionamento do sistema.....	47
4.5. O sistema proposto.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	52
5.1. Otimização das condições de operação.....	52
5.2. Curvas de calibração.....	53
5.3. Matriz de calibração multielementar.....	57
5.4. Correção de B.G.....	60
5.5. Efeito de matriz sobre as características de detecção dos elementos traços.....	63

5.6. O sistema FIA-ICP.....	65
5.7. Sistema FIA para efetuar adiçõess.....	66
5.8. Aplicação do GSAM.....	69
5.9. Avaliação da precisão e exatidão dos re- sultados.....	72
6.CONCLUSÕES.....	82
7.BIBLIOGRAFIA.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
1	Caracterização dos canais analíticos do ICP-AES.....	21
2	Soluções padrão estoque.....	23
3	Composição de Smacro para simulação de solubilizados de rochas.....	25
4	Amostras de rochas.....	25
5	Materiais de referência certificados.....	26
6	Dimensionamento do sistema proposto.....	48
7	Curvas de calibração.....	54
8	Matriz K.....	58
9	Avaliação das interferências em %kii.....	60
10	Concentrações aparentes e mínimas detectáveis na presença de diferentes matrizes simuladas.....	64
11	Soluções padrão geradas no sistema FIA-ICP	68
12	Resultados gerados pelo sistema FIA-ICP para aplicação do GSAM na amostra de basalto BHVO-1.....	70
13	Comparação das matrizes K obtidas pelo GSAM para as amostras BHVO-1 e BCR-1.....	71
14	Resultados parciais de amostras de rochas.	73
15	Resultados obtidos com materiais de referência certificados.....	76

Tabela	Página
16	Correlação entre resultados obtidos e certificados..... 78
17	Resultados totais de amostras de rochas... . 81

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Sistema FIA que utiliza injeção por tempo.....	43
2	Sistema de amostragem na zona dispersa....	46
3	Esquema do sistema FIA-ICP proposto.....	49
4	Efeito da potência da fonte de radio-frequência e da pressão de argônio na emissão de Mn.....	53
5	Efeito das concentrações de Al no BEC do As,P,Mo e de Mg no BEC do Cr,V e P.....	61
6	Efeito da potência da fonte de radio-frequência e da pressão de argônio sobre os valores do BEC do sensor Mn.....	62
7	Sequência das soluções padrão geradas pela amostragem na zona dispersa.....	67

ANALISES DE ROCHAS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA
COM PLASMA INDUZIDO EMPREGANDO SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO
E MÉTODO GENERALIZADO DAS ADIÇÕES PADRÃO

Maria Fernanda Georgina Ginê Roslas

Prof. Dr. Henrique Bergamin Filho
- Orientador -

RESUMO

As determinações simultâneas e multielementares dos elementos de interesse em solubilizados de rochas, por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio, são afetadas por vários tipos de interferências. A utilização de sistemas de injeção em fluxo adaptados ao espectrômetro permitiu avaliar as interferências que modificam os sinais analíticos nos sensores dos elementos traços.

A caracterização de cada sensor na sua capacidade de detecção de vários elementos, foi representada pelos coeficientes de sensibilidade, constituindo a matriz K. A forma de obtenção da matriz K durante o processamento de diferentes amostras, foi amplamente estudada.

O método generalizado das adições padrão foi considerado como o meio mais preciso e eficiente para obtenção da matriz K, uma vez que cada elemento desta matriz provém de um processo de regressão linear. A aplicação deste método foi facilitada, após o desenvolvimento de um sistema por injeção em fluxo para automação das adições padrão.

A velocidade analítica para determinar 20 elementos em uma amostra, considerando-se três níveis de adição por elemento, foi de aproximadamente 120 determinações por hora.

Os elementos Ba, Ni, Sr, Cd e Zr, que ocorrem em baixas concentrações nos solubilizados de rochas podem ser determinados no ICP-AES na forma convencional, o que aumenta a frequência analítica para aproximadamente 160 determinações por hora.

A exatidão do método foi comprovada utilizando-se materiais de referência certificados de diferentes tipos de rochas de diversas procedências.

O desvio padrão relativo das medidas sucessivas de uma mesma amostra, em geral foi menor que 2 % para os elementos que se encontram na faixa de concentrações de 1 a 10 mg/l no solubilizado.

INTERFERENCE COMPENSATIONS IN ICP-AES ROCK ANALYSIS USING FLOW INJECTION AND THE GENERALIZED STANDARD ADDITION METHOD

Maria Fernanda Georgina Giné Rosías

Prof.Dr. Henrique Bergamin Filho
- Adviser -

SUMMARY

The aim of this study was to evaluate and correct the spectral interferences for the determination of trace elements in rock samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES).

The interelement effects were evaluated by using a matrix simulator flow system coupled to the spectrometer.

A multianalyte calibration matrix (K matrix), including the sensitivity coefficients of all analytes at all sensors, was obtained by using the Generalized Standard Addition Method (GSAM). This method uses the response variations related to the incremental quantities added to the samples with further calculations of the K matrix regardless of background problems. The

behaviour of the K matrix when different samples are processed under the same experimental conditions was investigated.

A flow injection system with zone sampling was designed in order to perform, in an automated form, the additions required for the application of the GSAM.

The suggested analytical procedure permits an analytical frequency of up to 120 determinations per hour, including a complete GSAM application.

The accuracy was assessed after the analysis of standard certified reference materials of rock samples. The precision, evaluated after replicated measurements of typical samples, in the range of 1,0 to 10,0 mg/l, in the rock solutions, was characterized by a relative standard deviation lower than 2%.

1. INTRODUÇÃO

Em ICP-AES*, as interferências espectrais causadas pela coincidência de linhas de emissão ou pela luz difusa, constituem um sério problema analítico nas determinações de elementos que se encontram em baixas concentrações em solubilizados de rochas.

Nestas análises, a luz difusa é devida, principalmente, à emissão intensa dos elementos maiores da matriz. Esta interferência pode ser quantificada através da medição da intensidade da radiação de fundo, ou BG**, nas imediações das linhas de emissão.

As interferências espectrais causadas pela superposição de linhas de emissão, podem ser contornadas utilizando-se a análise multicomponente. A análise multicomponente, procura quantificar as interações na detecção dos elementos da amostra, através da determinação dos coeficientes de sensibilidade com que cada elemento é detectado em cada sensor. O Método Generalizado das Adições Padrão (GSAM***), é um tipo de análise multicomponente,

* ICP-AES - do inglês "Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry"

** BG - do inglês "Background"

*** GSAM - do inglês "Generalized Standard Addition Method"

onde os coeficientes de sensibilidade são determinados pela regressão linear da variação das respostas em cada sensor, após o processamento de vários níveis de adição para cada elemento da amostra. A precisão dos resultados obtidos por este método depende principalmente do número de adições efetuadas para cada elemento e dos níveis de concentrações adicionados. A aplicação do GSAM exige um número muito grande de manipulações das soluções, sendo portanto aconselhável a sua automação.

A automação do procedimento das adições padrão tem sido desenvolvida utilizando sistemas de análise por injeção em fluxo, FIA*. Estes sistemas utilizam a introdução reprodutível de amostras em um fluido que a transporta em direção ao detector. Durante o transporte, a amostra sofre um processo contínuo de dispersão, constituindo-se em uma zona de distribuição, onde os gradientes de concentração estabelecidos são inerentes ao dimensionamento do sistema e às concentrações envolvidas. A exploração dos gradientes de concentração, empregando uma unidade de comutação controlada eletronicamente, possibilitou a automação do procedimento das adições padrão. O objetivo principal do presente trabalho consiste em contornar, de forma automatizada, as interferências que se apresentam nas análises de solubilizados de rochas por ICP-AES.

Para a automação das adições, foi desenvolvido um sistema FIA-ICP, que utiliza reamostragem na zona dis-

* FIA - do inglês "Flow Injection Analysis"

persa do padrão, para gerar soluções de diferentes concentrações. Os métodos já existentes na literatura foram considerados inadequados, seja por não serem adaptáveis ao ICP, não apresentarem grau de automação suficiente ou mesmo por não corresponderem às características de precisão e velocidade analítica desejadas.

2. REVISÃO DE LITERATURA

A estabilização de uma descarga de plasma induzido, operando à pressão atmosférica e com gases fluindo por um tubo aberto, foi conseguida pela primeira vez por Reed (1961). Este autor patenteou a configuração do plasma induzido (ICP) que era inicialmente utilizada como fonte de íons para crescimento de cristais. Posteriormente, Reed em 1967 citado por Barnes (1978), sugeriu a utilização da descarga do ICP como fonte para espectroscopia. A partir desse trabalho, surgiram dois grupos de pesquisa desenvolvendo independentemente a utilização do ICP na Química Analítica. Assim, Greenfield em 1964 e Wendt e Fassel em 1965 publicaram seus trabalhos sobre o potencial analítico do ICP. Greenfield em 1968, patenteou o arranjo contendo o nebulizador e tubo central para formação do plasma conduzindo o aerosol da amostra para a chama. Dickinson e Fassel (1969), formularam um arranjo experimental que forçava o aerosol da amostra na linha central, ocorrendo nessa etapa a desolvatação antes de atingir a tocha.

Posteriormente, Fassel e Kniseley (1974-a) e Greenfield et alii (1975), desenvolveram a configuração que permitiu o desenvolvimento da Espectrometria de Emissão Atômica com plasma induzido (ICP-AES) como técnica analítica empregando-a nas mais diferentes aplicações.

No que se refere aos problemas de interferências, os primeiros trabalhos mostravam-se otimistas. Segundo Fassel e Kniseley (1974-b), as altas temperaturas atingidas na fonte de plasma eram responsáveis por uma atomização mais completa que nas chamas convencionais, o que, junto com a utilização de um gás inerte como carregador da amostra, fizeram com que o plasma apresentasse redução das interferências geralmente associadas às técnicas que utilizavam chamas de combustão.

Em 1982 Rybarczyk et alii, mostraram que as altas temperaturas do ICP não permitiam a formação de compostos refratários, os quais constituem a principal interferência química nas chamas por combustão.

Um estudo realizado por Mermet (1975) e Larson et alii (1975), mostrou a relação existente entre as condições de operação e a ocorrência de interferências espectrais. Larson et alii em 1976, descreveram o problema de interferência devido à emissão intensa produzida por alguns elementos e que atinge outros detectores afetando o nível de radiação de fundo (BG). Isto foi descrito principalmente para análises de elementos traços. Boumans e de Boer em 1976, reali-

zaram um estudo comparativo do efeito da nebulização na magnitude das interferências. Estes autores concluíram que os efeitos interferentes variavam com os parâmetros de operação tais como potência da radiofrequência, forma do plasma, razão dos fluxos, altura de observação da emissão e tipo de nebulização. Segundo Kornblum e de Galan (1977), no caso do ICP as expectativas de fonte livre de interferências eram baseadas na extrapolação para altas temperaturas dos valores reportados pela física de plasma e na possibilidade de suprimir ionizações através do emprego de "buffers" adequados. Esses autores estudaram os efeitos de interferências produzidos pela adição de elementos de baixo potencial de ionização.

Berman e McLaren em 1978, estabeleceram as condições de compromisso para processamento de análises simultâneas multielementares no ICP. Os principais parâmetros que produziam maior interferência afetando também os limites de detecção eram : a altura de observação, a energia da fonte de radiofrequência, a vazão e a pressão do argônio utilizado para nebulização. Posteriormente, McLaren et alii (1981), utilizaram diferentes recursos para contornar interferências na análise simultânea de elementos maiores, menores e traços em sedimentos marinhos. Empregaram correção de BG para determinar B,Ca,Fe,Mg,Na,Ti,As,Cr,Cu,Mo,Ni,P e Pb, fatores de correção para Al,Mn,V e Zn e ambos os

recursos para Be, Cd e Co. Estes autores justificaram a ocorrência de interferências pelas diferenças existentes entre as matrizes da amostra e dos padrões. Também classificaram as interferências nas análises por ICP em : espectroscópicas, devidas à luz direta e superposição de linhas, e não espectroscópicas, devidas a problemas de nebulização ou ionização.

Em 1981, Schrader et alii descreveram as interferências espectrais devidas à luz difusa , à superposição de linhas vizinhas e à emissão e absorção de bandas moleculares de OH, NO, radicais N_2^+ ou devidas ao argônio. Observaram que as linhas de emissão do Al apresentavam um efeito de alargamento ao aumentar a concentração, e isto podia causar interferências. As concentrações elevadas de Al, eram também responsáveis por um "continuum", na região do espectro correspondente ao ultra violeta entre 190 a 212 nm .

Estes autores, definiram o BEC* ou BG expresso em unidades de concentração e estudaram as variações deste sob diferentes condições de operação.

Schmidt e Slavin (1982) propuseram a utilização de padrão interno para compensar os efeitos das interferências não espectroscópicas. Nesse trabalho, mostraram o aumento da precisão e exatidão quando se utilizava Sc como padrão interno na determinação de Mn em solução de NaCl. Apontaram as dificuldades experimentais que

*BEC - do inglês Background Equivalent Concentration.

apareciam, tais como o "continuum" que pode ser superado através de técnicas de correção do BG, problemas de eficiência da nebulização que foram superados utilizando padrão interno e por último, mudanças da matriz, as quais provavelmente também afetavam a nebulização, o transporte e a volatilização no ICP. Para minimizar estes problemas os autores recomendaram o preparo de soluções padrão parecidas com as matrizes das amostras.

Larsen et alii (1973) utilizaram o método das adições padrão para contornar os problemas de diferença de matriz entre a amostra e as soluções padrão. Esse método só é aplicável na região onde a resposta do sensor apresenta-se linear ou pode ser linearizada.

Zscheile et alii (1962) para análises multielementares aplicaram a regressão linear utilizando o método dos quadrados mínimos para estimar as concentrações de cada componente na amostra. Estes autores efetuaram análise espectrofotométrica do sistema de 4 componentes formado por ácidos constituintes da molécula de RNA. Estabeleceram relações lineares entre as curvas de absorção, usando 36 comprimentos de onda entre 220 e 290 nm. Neste modelo consideraram que a resposta correspondente ao espectro de absorção da mistura era função somente dos componentes conhecidos. Analizaram a estabilidade do sistema baseando-se no desvio padrão dos valores obtidos para cada componente.

Brown et alii (1982) apresentaram a álgebra matricial envolvida na regressão linear do sistema multicomponente utilizando o método dos quadrados mínimos.

Warner et alii em 1977 observaram que a utilização do modelo linear multicomponente aplicado à análise de uma amostra complexa pode ter sua estabilidade afetada por não considerar todos os componentes da amostra, sejam interferidos ou interferentes.

Para os sistemas analíticos multielementares onde apresentam-se simultaneamente interferências, efeito matricial e mudanças do BG, foi proposta a aplicação do método generalizado das adições padrão (GSAM) por Saxberg e Kowalski (1979). Este método combina a análise multicomponente com o SAM*, permitindo a calibração de uma maneira geral, ao promover adições de todos os elementos da amostra que são interferentes e interferidos. Entretanto, apresenta as restrições de aplicação correspondentes ao método dos quadrados mínimos apresentadas por Phillips e Eyring (1983), assim como as considerações para aplicação do SAM antes mencionadas.

Saxberg e Kowalski definiram a matriz K que corresponde aos coeficientes de sensibilidade de todos os sensores obtidos a partir da adição de todos os elementos presentes na amostra. Para processamento do GSAM afirmavam ser necessário que o número de sensores e o *SAM - do inglês "Standard Addition Method"

número de adições sejam maiores ou iguais ao de analitos*. A matriz K era calculada através da relação entre a matriz das diferenças entre as respostas, antes e após a adição, e a matriz das concentrações adicionadas.

Jochum et alii (1981), estudaram o problema da amplificação do erro quando este se propaga até o resultado final nas análises multicomponentes utilizando-se GSAM. A ênfase desse trabalho foi dada à influência do projeto experimental sobre exatidão da matriz K e da concentração do analito. A propagação dos erros ocorre na determinação da matriz K na resolução do problema dos quadrados mínimos e no cálculo da matriz K para determinar as concentrações dos analitos. Nesse trabalho, a susceptibilidade da solução numérica aos erros, ou em outras palavras, o fator de amplificação do erro foi denominada condição do problema.

A metodologia do GSAM foi ampliada por Kalivas e Kowalski em 1982, de forma a permitir a detecção e correção de mudanças graduais devidas a fenômeno determinístico ("drift"), que ocorrem no decurso da análise.

Kalivas (1983) utilizou os dados obtidos por Zscheile et alii (1962), e simulou três níveis de adição para cada um dos quatro componentes do sistema de forma a possibilitar a aplicação do GSAM. Para a simulação, foi aplicado o método de Monte Carlo * analito do inglês analyte.

introduzindo um erro ao acaso nas respostas iniciais corrigidas e nas diferenças entre as respostas finais e iniciais. A melhor exatidão e precisão foi conseguida quando os 36 sensores foram utilizados e isto foi avaliado a partir da condição de K . Segundo o autor a condição de K pode ser utilizada como indicação da estabilidade do sistema e ao mesmo tempo serve de medida da precisão. A aplicação do GSAM simulando adições, apresentou resultados mais estáveis que os obtidos pela análise multicomponente sem adições.

Frank et alii (1983) apresentaram o algoritmo dos quadrados mínimos parciais PLS * para análises multicomponentes. O PLS, substitui a regressão linear do GSAM e não apresenta as restrições com relação ao número de sensores, analitos e adições. Este método utiliza a transformação das variáveis independentes originais em outras ortogonais as quais são combinações lineares das variáveis independentes. Desde que as variáveis dependentes são também combinações lineares das ortogonais, então, os coeficientes de regressão do novo sistema de equações servem para calcular os coeficientes das variáveis originais. Este método leva a uma redução de variáveis o que permite filtrar ruído presente nos dados. Uma vantagem do PLS é que funciona em sistemas subdeterminados, ou seja, a matriz K pode ser calculada mesmo quando o número de adições é menor que o de analitos e as concentrações corrigidas

* PLS do inglês Partial Least Square

podem ser estimadas mesmo quando se tem menos sensores que analitos.

Osten e Kowalski (1985) propuseram um modelo para detectar e corrigir o BG em análise multi-componente, supondo que a amostra tem analitos conhecidos e outros interferentes dos quais não se conhece a concentração nem o espectro. Entretanto seu efeito sobre a resposta do sensor n -ésimo pode ser definida como o BG dependente da concentração. Este modelo presuppõe que cada sensor responde linearmente a todos os componentes na faixa de concentração de interesse e que não ocorre BG instrumental.

Lorber et alii (1985) apresentaram um método para correção do BG em análise multielementar. Trata-se de obter um vetor correspondente ao BG e posteriormente minimizar o seu efeito através de um processo de ortogonalização. Aplicaram este procedimento para análise de traços de U em ácido fosfórico por ICP-AES, reportando interferência significativa do Cr, Fe, Mg, V e CN.

Vandeginste et alii (1983), propuseram o método GSAM iterativo, no qual, após cada adição, calculam o grau de precisão e efetuam mais adições até atingir o grau de precisão previamente estipulado. Isto foi conseguido por realimentação da resposta obtida após cada adição, avaliando a linearidade e decidindo pela necessidade de novo passo. O GSAM originalmente propunha igual número de adições para todos os analitos, o que acarretava nível de precisão diferente

para cada elemento . Com esse método os autores procuraram corrigir a falha do GSAM original que não dava informações a respeito do valor dos incrementos a adicionar e não testava a linearidade.

Lingane citado por Ratzlaff (1979) propôs efetuar incrementos que levassem a obtenção do dobro da resposta obtida inicialmente. Franke et alii (1978) e Ratzlaff (1979) estudaram o efeito do tamanho do incremento na precisão dos resultados quando era aplicado o método das adições padrão. O valor do incremento era determinado após a primeira medição de forma a que a resposta permanecesse na faixa linear. Estes autores propuseram também uma base para determinar o número ótimo de adições padrão a efetuar.

Segundo Larsen et alii (1973), os procedimentos manuais para efetuar adições padrão são demorados e sujeitos a contaminação .

Leiritie e Mattsson em 1970 descreveram a automação do procedimento de adição padrão para a determinação de Mg, Ca, Ti, Mn, Cr e V por AAS*. Utilizaram um capilar em forma de Y para aspirar a solução padrão simultaneamente com a amostra de forma que fossem introduzidos juntos na chama. Estes autores desenvolveram as equações correspondentes ao SAM, aplicando correção de volumes. Através do dimensionamento dos capilares, conseguiram um sistema com vazões de 70% para amostra e 30% para a solução padrão.

*AAS do inglês Atomic Absorption Spectrometry

Em 1975, Ruzicka e Hansen propuseram a análise por injeção em fluxo (FIA), a qual utiliza a injeção de volumes reprodutíveis da amostra em um fluido que a transporta, sob condições de fluxo laminar. No transporte da amostra, ocorre um processo contínuo de dispersão o qual permite a interação da amostra com o fluido carregador, estabelecendo-se uma zona onde ambos apresentam gradientes de concentração. Para caracterizar a dispersão definiram o coeficiente de dispersão como sendo a relação entre a concentração obtida no sistema por injeção e a concentração correspondente à configuração em volume infinito (Krug, 1984). A zona dispersa da amostra, segundo aqueles autores, depende das características das espécies químicas envolvidas, do volume injetado, da vazão do carregador, do percurso analítico até a detecção, diâmetro interno das tubulações e tipo de reator empregado.

Vanderslice et alii (1981), descreveram as relações entre os fatores hidrodinâmicos e geométricos que afetam a dispersão em um sistema FIA e os parâmetros da representação gráfica correspondente, tais como início, altura e largura da zona da amostra.

Painton e Mottola (1981), pesquisaram o efeito da ocorrência de reação química, na distribuição das espécies na zona da amostra. Em um trabalho posterior (1984), os mesmos autores modificaram a equação geral que rege o transporte por convecção-difusão adicionando um termo que inclui a influência da

cinética química.

A propriedade dos sistemas FIA, de estabelecer uma zona dispersa bem definida e reproduzível, constituiu a chave para automação de vários procedimentos analíticos. Assim, Bergamin et alii em 1978 propuseram um sistema FIA com zonas coalescentes, onde tanto a amostra como o reagente formam zonas dispersas que coalescem, adicionando-se e conseguindo desta forma otimizar o consumo de reagentes. Em 1981, Jacintho et alii utilizaram o princípio das zonas coalescentes para diluição de amostras em sistema FIA acoplado ao ICP.

Tyson e Idris (1981), desenvolveram um sistema FIA em linha única para efetuar adições padrão. A amostra era bombeada continuamente no nebulizador do AAS e as diferentes soluções padrão eram injetadas. Os sinais transientes obtidos apresentavam-se positivos quando a concentração do padrão era maior que a da amostra e vice-versa.

Posteriormente, Zagatto et alii (1983), efetuaram o método das adições padrão utilizando o sistema FIA com zonas coalescentes, para contornar problemas de interferências nas análises por ICP-AES de Zn, Ni e Cu em ligas. Neste sistema, ambas a amostra e a solução padrão, eram injetadas simultaneamente em suas respectivas soluções carregadoras, sendo transportados para um ponto de confluência onde ocorria a adição, formando uma zona única.

Com o advento da unidade de comutação com controle de tempo programável proposta por Bergamin et alii (1980), viabilizou-se o procedimento de retirar da zona dispersa da amostra, alíquotas reprodutíveis. As concentrações dessas alíquotas eram determinadas pelo intervalo de tempo entre as comutações como descrito por Reis et alii (1981). O sistema permitiu a amostragem na zona dispersa, onde ocorre gradiente de concentração, e a injeção da porção selecionada em outro fluxo carregador. Esse sistema foi proposto para efetuar diluições programáveis nas determinações de Potássio por AAS.

Baseado nos princípios de amostragem na zona dispersa e no de zonas coalescentes, foi possível a exploração do gradiente de concentração da zona da amostra nos sistemas FIA, para fins de automação do procedimento de adição padrão (Giné et alii, 1983). Nesse trabalho foi utilizado o sistema de amostragem na zona dispersa de uma única solução padrão de forma a gerar diferentes soluções padrão diluídas. O método das adições padrão foi empregado para contornar efeito matricial na determinação espectrofotométrica de nitrato em material vegetal.

Kalivas e Kowalski em 1983 apresentaram um instrumento automático para implementar o GSAM sob controle computacional. Para isto, a amostra foi bom-beada em forma contínua simultaneamente para a célula de fluxo de um espectrofotômetro e para o

sistema de adições. As adições eram avaliadas por pesagem em balança. Efetuaram três níveis de adição dos três elementos analisados, utilizando válvulas de três passos com comutação pneumática para efetuar a entrada das soluções. Um microprocessador comandava o sistema, ligando a bomba, ativando os solenoides de comutação, efetuando a leitura da balança e controlando o espectrômetro. A tara da balança era efetuada com a amostra e depois da adição efetuava-se nova pesagem. Posteriormente agitava-se a mistura das soluções e finalmente a solução era dirigida para medição.

Tyson et alii (1984), propuseram um sistema FIA para efetuar adições padrão com a amostra fluindo continuamente e diferentes volumes de uma única solução padrão sendo injetados em fluxos carregadores também variáveis. Os cálculos levavam em consideração as diluições do padrão injetado e do interferente no carregador. Este procedimento exigia um teste preliminar para se determinar a razão entre o interferente e o analito.

Israel e Barnes (1984), propuseram um método FIA inverso, onde o analito a ser determinado era bombeado continuamente para o nebulizador do ICP. Volumes discretos de água destilada ou outro solvente eram injetados no fluxo do analito e em seguida, o mesmo volume de uma solução padrão era injetada. Este

modelo foi aplicado na determinação de silício em ácido fosfórico concentrado por ICP, utilizando o método das adições padrão para compensar efeitos de matriz.

Araujo et alii (1985), desenvolveram um sistema FIA para efetuar adições baseado na exploração do gradiente de concentração da zona dispersa. O sistema utilizava duas unidades de comutação sendo uma destinada a entrada de água ou amostra e a outra, permitia a injeção da solução padrão que era adicionada por confluência. A correspondência da função concentração-tempo obtida em ambas situações permitia determinar as concentrações adicionadas e as respostas após adição.

Zagatto et alii (1985), propuseram um sistema FIA com injeções sequenciais onde volumes de um mesmo padrão eram injetados em um mesmo fluido carregador. O sistema gerava a partir de uma solução concentrada diferentes zonas dispersas as quais se interpenetravam. A passagem destas pelo detector produzia máximos correspondentes às regiões mais concentradas e mínimos correspondentes à concentração na região de interpenetração das zonas. Os autores mostraram que estes máximos e mínimos apresentavam maior reprodutibilidade do que a conseguida nas regiões onde os gradientes de concentração era mais pronunciado. O processamento das adições padrão foi conseguido utilizando um sistema em confluência. Este sistema permitia efetuar três ou cinco níveis de adição sem afetar sensivelmente a velocidade analítica

característica dos sistemas FIA é não requerendo controle de tempo. Este sistema foi utilizado para contornar efeito matricial nas análises de Cu por AAS em amostras contendo teores variáveis de etanol.

Bysouth e Tyson (1985), desenvolveram um sistema FIA-AAS com duas bombas peristálticas, uma delas de rotação fixa para manter constante a vazão de entrada no nebulizador e a outra de velocidade variável controlada por computador. O processo baseava-se na substituição de parte do diluente que vai para o nebulizador por uma solução padrão. O padrão, desta forma, era adicionado continuamente por confluência sobre a amostra.

Hirai e Tomokuni (1985) utilizaram um sistema FIA onde a concentração aparente da amostra era medida duas vezes. A primeira medida era efetuada após a injeção sucessiva de padrões e amostras com uma solução confluenta de solvente. A segunda medida era efetuada pelo mesmo procedimento mas com adição confluenta de solução padrão que apresentasse uma leitura apropriada. O fator correspondente ao efeito matricial era calculado pela diferença entre os sinais em ambas situações.

Harrow e Janata (1985), projetaram um sistema FIA com cinco válvulas para efetuar as adições padrão. A amostra era injetada e o padrão adicionado por confluência durante um período de tempo variável.

3. MATERIAL

3.1 Instrumentos

Foi utilizado um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido em argônio, Jarrell-Ash modelo 975 AtomComp, constituído pelos seguintes módulos:

- um gerador de radiofrequência capaz de fornecer potência de até 2 kW e frequência de 27,13 MHz a uma bobina de indução de cobre, onde se forma um campo magnético oscilante responsável pela sustentação do plasma;
- um conjunto nebulizador-câmara de condensação-"tocha" de quartzo, através da qual a amostra é conduzida ao plasma. Foi utilizado nebulizador ajustável com fluxo cruzado;
- um espectrômetro com montagem Rowland, equipado com 40 canais analíticos. No presente trabalho, foram utilizados 20 canais analíticos cujos comprimentos de onda são apresentados na Tabela 1 ;
- um sistema ótico para correção de BG que utiliza placa refratora para deslocamento do comprimento de onda.
- um computador PDP-8 usado para processamento do sinal

de saída do espectrômetro. Este computador constitui um sistema dedicado com "hardware" e "software" específicos, para comando das atividades de padronização e de medição do instrumento;

-uma impressora Teletype;

Tabela 1. Caracterização dos canais analíticos do ICP-AES

Espécie	λ (nm)	Espécie	λ (nm)
Al I	308,21	Mn II	257,60
As I	193,60	Mo I	202,00
Ba II	455,40	Ni I	231,60
Ca II	317,90	P I	214,90
Cd I	228,80	Pb II	220,30
Co II	228,60	Ti II	334,90
Cr II	267,70	Sr II	421,50
Cu I	324,70	V II	292,46
Fe II	259,90	Zn I	213,80
Mg II	279,07	Zr II	339,10

*São apresentados os comprimentos de onda λ (nm) para cada linha de emissão I atômica ou II iônica.

Nos experimentos realizados com sistemas de análise por injeção em fluxo, foram utilizados:

-uma bomba peristáltica marca Ismatec modelo mp13-GJ4 equipada com 13 canais de bombeamento e 10 velocidades de rotação;

-tubos de bombeamento de "Tygon" de diferentes diâmetros internos;

-tubos de polietileno com 0,86 mm de diâmetro interno para as linhas de transmissão e reatores helicoidais;

-conectores em forma de Y para adição de fluxos con-

fluentes construídos em acrílico;

-unidade de comutação construída em acrílico, comandada eletronicamente ;

-registrador marca Radiometer modelo REC61, equipado com unidade de alta sensibilidade REA101;

- espectrofotômetro marca Beckman modelo 25, provido de cubeta de fluxo Hellma-178 com volume interno de 80 μ l e passo ótico de 10mm.

Além dos instrumentos mencionados, empregou-se um microcomputador SACI (Sistema Automatico para Controle Instrumental), baseado no microprocessador 8085 da Intel, como unidade de comando para a comutação do sistema de fluxo e iniciação do ICP.

Para tratamento dos dados foi utilizado um computador Brascom modelo BR1000M, equipado com impressora Elebra, monitor de vídeo e sistema operacional F-80 para operar com Fortran.

Para solubilização das amostras foi utilizado um bloco de aquecimento marca Sarge, com capacidade para 15 "bombas" de teflon, equipado com unidade de controle de temperatura e fabricado conforme prototipo da Seção de Química Analítica do CENA.

3.2 Soluções padrão e reagentes

Para o preparo de todas as soluções foi utilizada sempre água destilada e deionizada.

As soluções padrão-estoque foram preparadas a par-

tir de substâncias espectrograficamente puras, provenientes da Johnson & Matthey Chemicals Limited. A Tabela 2 apresenta as concentrações das soluções estoque preparadas e a substância utilizada para sua preparação.

Tabela 2. Soluções padrão-estoque.

Elemento	Concentração (mg/l)	Substância
Al	10.000	AlCl ₃ .6H ₂ O
As	1.000	As ₂ O ₃
Ba	1.000	Ba(NO ₃) ₂
Ca	10.000	CaCO ₃
Cd	1.000	CdO
Co	1.000	CoSO ₄ .5H ₂ O
Cr	1.000	Cr metálico
Cu	1.000	CuSO ₄ .5H ₂ O
Fe	10.000	Fe ₂ O
K	1.000	KCl
Mg	10.000	MgO
Mo	1.000	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O
Na	10.000	NaCl
Nb	1.000	Nb ₂ O ₅
Ni	1.000	NiO
P	1.000	KH ₂ PO ₄
Pb	1.000	Pb(NO ₃) ₂
Sr	1.000	Sr(NO ₃) ₂
Ti	1.000	TiO ₂
V	1.000	NH ₄ VO ₃
Zn	1.000	ZnSO ₄ .7H ₂ O
Zr	1.000	ZrOCl ₂ .8H ₂ O

Foram utilizados ácido clorídrico 38% m/v ($d \sim 1,19$), fluorídrico 40% m/v ($d \sim 1,13$), nítrico 65% m/v ($d \sim 1,40$) sulfúrico ($d \sim 1,84$) e perclórico 70% m/v ($d \sim 1,67$), de qualidade p.a. da Merck para a solubilização de algumas substâncias espectrográficas, para a decomposição das amostras e para avaliação das provas em "branco". Preparou-se água régia misturando-se HCl e HNO₃ na proporção de 3:1 empregada para o ataque inicial

das rochas.

Solução de verde de bromocresol de 300 mg/l preparada em tetraborato de sódio 0,01 M, empregada para ajuste do sistema de adições.

Argônio líquido de qualidade pré-U, fornecido pela Oxigênio do Brasil, foi utilizado no ICP como gás de transporte e nebulização da amostra e para refrigeração da "tocha".

3.3 Amostras

3.3.1 Amostras sintéticas

Foram simuladas amostras sintéticas a partir das soluções padrão para avaliação da precisão das medidas e determinação dos limites de detecção. Para proceder a simulação, foram preparadas soluções contendo diferentes concentrações dos elementos Al, Ca, Mg e Fe os quais, pelas suas concentrações de ocorrência nos solubilizados de rochas são considerados como elementos maiores. As soluções contendo estes elementos foram denominadas Smacro. O silício não foi contemplado porque o método de decomposição utilizado leva à eliminação deste elemento.

As concentrações das soluções simuladas representando diferentes tipos de rochas foram determinadas com base em dados compilados por Pinta (1980). A Tabela 3 mostra a composição dos elementos maiores nos solubilizados simulados de rochas, supondo que as

amostras fossem decompostas com ataque ácido com base em 250 mg de rocha e o volume completado para 25 ml. Esses teores levam em consideração, o fator de diluição a que serão submetidos no sistema simulador.

Tabela 3. Composição (mg/l) de Smacro e Smicro para simulação de solubilizados de rochas

Rochas		Ultrabásicas	Basaltos	Granitos	Sedimentares
Elementos de Smacro		mg/l			
Al	250	1000	900	50	
Fe	1250	1250	200	50	
Ca	300	1000	100	4000	
Mg	2500	600	---	600	
Na	50	250	300	---	
K	---	100	500	50	

Soluções Smicro contendo os elementos: As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, Zn e Zr nas concentrações de: 50,0 - 25,0 - 10,0 - 5,0 - 2,5 - 1,0 - 0,5 - 0,25 e 0,1 mg/l.

3.3.2 Amostras de rochas

Foram empregadas rochas cedidas por diversas Instituições conforme apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Amostras de rochas

Amostra	sigla	Procedência
basalto	BB-1	CEPED
granito	GB-1	CEPED
granito	GIGC	IG-UNICAMP
granito	GUWO	UWO

CEPED Centro de Pesquisas e Desenvolvimento-Bahia
 IG-UNICAMP Instituto Geociências.Universidade Estadual de Campinas
 UWO Depto.Geologia Universidade de Western Ontario-Canadá

3.3.3 Materiais de Referência Certificados

Foram utilizados materiais de referência certificados de rochas de diferentes procedências, afim de avaliar a exatidão do método proposto. A Tabela 5 relaciona os materiais de referência utilizados, os valores certificados para os elementos de interesse e a entidade fornecedora.

Tabela 5. Materiais de Referência Certificados

	SARM-1	SARM-2	SARM-3	SARM-4	BCR-1	BHVO-1	RGM-1
	granito	sienito	lujavr. norito	norito	basalto	basalto	riolito
	SABS	SABS	SABS	SABS	USGS	USGS	USGS
OXIDOS----- % -----							
SiO ₂	75,70	63,63	52,40	52,64	54,53	49,90	73,40
Al ₂ O ₃	12,08	17,34	13,64	16,50	13,72	13,70	13,80
Fe ₂ O ₃	2,00	1,40	9,91	8,97	13,41	12,00	1,90
CaO	0,78	0,68	3,22	11,50	6,97	11,40	1,17
MgO	0,06	0,44	0,28	7,50	3,48	7,20	0,28
Na ₂ O	3,36	0,43	6,37	2,46	3,30	2,30	4,10
K ₂ O	4,99	15,35	5,51	0,25	1,70	0,53	4,30
MnO	140*	80*	0,77	0,18	0,18	0,17	0,04
TiO ₂	540*	265*	0,48	0,20	2,26	2,70	0,27
ELEMENTOS ----- ug/g -----							
As	NC	NC	NC	NC	.8**	NC	NC
Ba	120**	2418	450	102	680	130**	760**
Cd	NC	NC	NC	NC	90**	NC	NC
Co	NC	3**	NC	58	36	47**	3**
Cr	12	12	10**	30**	15	320**	3**
Cu	12	17	13	14	16	135	11**
Mo	NC	NC	NC	NC	1.5**	NC	NC
Ni	8**	7**	NC	120	10	140**	6**
P	NC	524	260	130**	1571	1397	218
Pb	40	5**	43	NC	14	4**	21**
Sr	10	2	4567	260	330	326**	100**
V	2**	10	81	220	420	296**	15**
Zn	50	10**	395	68	125	178**	22**
Zr	300	33**	11031	23**	185	203	240**

NC-não consta *ug/g do elemento **nã certificado

SABS- South African Bureau of Standards

USGS- United States Geological Survey

A solubilização das amostras descritas nas tabelas 4 e 5 foi efetuada de maneira semelhante ao procedimento descrito por Langmyhr e Paus, (1968) :

a) Pesaram-se 250,0 mg de amostra de rocha ou minério (100 mesh), transferiram-se para "bomba" de teflon e adicionou-se 1,0 ml de água régia.

b) Após deixar a mistura em repouso por 1 hora com a "bomba" aberta, foram adicionados 5,0 ml de ácido fluorídrico.

c) As "bombas" foram fechadas e levadas para o bloco de aquecimento, com a temperatura ajustada para 140 °C, onde permaneceram por 2 horas.

d) Em seguida, as "bombas" foram retiradas do bloco e resfriadas com água corrente.

e) Abriram-se e adicionaram-se 1,0 a 2,0 ml de ácido perclórico e ajustou-se a temperatura do bloco de aquecimento a 210 °C.

f) Após quase secura, a amostra foi retomada com 25 ml de HCl 0,5 M.

g) Cada grupo de amostras solubilizadas, foi acompanhado da prova em "branco", contendo somente os ácidos.

3.4 Programas Computacionais

3.4.1 Operação do ICP

Para o PDP-8E foi utilizado o "software" básico implantado no espectrômetro pelo fabricante. Os dados de controle do programa são definidos em uma matriz

contendo informações sobre intervalos de integração dos sinais, padrões internos, correção de BG, elementos a padronizar, concentração desses elementos nas soluções padrão, e formato de apresentação dos resultados. Para este trabalho foi criado um conjunto de dados de controle formando a matriz MASE (Material geológico), que mobiliza 20 canais analíticos e 4 soluções padrão. A primeira solução corresponde a HCl 0,5M, a segunda contém 100 mg/l de cada um dos elementos Ca, Mg, Al, Fe e 10 mg/l de Ti, a seguinte contém 10 mg/l de As, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Mn, Sr, Zn e Zr e a última contém 10mg/l de V, Pb, Cd, Ba e P. Os intervalos de tempo foram 1 s de pre-queima e 10 s de integração. Com esses dados, o computador efetua a regressão linear correspondente à relação resposta-concentração para cada elemento, após ajuste da reta descrita pela equação:

$$C = G R + O \quad \dots 1$$

onde:

C - concentração,

R - razão entre as intensidades do sensor considerado
e do padrão interno,

G - ganho, ou coeficiente de sensibilidade

O - fator de ajuste da reta à origem ("offset").

Para o levantamento das interferências, foi utilizado o conjunto de dados de controle fornecidos pelo fabricante denominada matriz WATR e que inclui todos os

canais analíticos disponíveis no instrumento. Nesta matriz os intervalos de tempo foram de 1 s de pre-queima e 10 s de integração.

3.4.2 Comando do sistema FIA-ICP

Foi desenvolvido para este trabalho, um programa que permite ao SACI controlar a unidade de comutação e a iniciação do PDP-8E. O programa foi gravado em memória permanente de forma que o operador do sistema FIA-ICP coloque na memória do usuário apenas os parâmetros de controle. Os tempos de comutação do injetor e da iniciação do PDP-8E podem ser ajustados com variações de até 1 décimo de segundo. O fluxograma do programa e os parâmetros de controle são descritos no Apêndice.

3.4.3 Processamento do SAM e GSAM

O programa GSAM modificado para análises de rochas foi desenvolvido a partir do programa original da Infometrix. Foi empregada uma versão escrita em Fortran para computador de 8 bits e 64 kbytes de memória (sistema operacional CP/M). O programa está dimensionado para tratar até 20 analitos envolvendo 100 adições. Para um número maior de adições ou de analitos, são necessárias mudanças nas dimensões das variáveis do comando MAIN. Para facilitar a utilização do método como instrumento de calibração, o programa gera um arquivo que contém a matriz K. Assim, o tipo de análise a ser efetua-

da é determinada pelo valor de NCOD. As variáveis envolvidas e as opções de escolha de NCOD encontram-se tabeladas no Apêndice.

4. METODO

4.1 Métodos para contornar interferências.

4.1.1 Análise multielementar e GSAM.

O modelo matemático da análise multicomponente considera que alguns sensores são afetados pelas contribuições de outros elementos na amostra. Assim, a resposta obtida no sensor i pode ser expressa pela equação 2, a seguir:

$$R_i = \sum_{j=1}^n k_{ij} C_j + e_i \quad \dots 2$$

onde:

R_i - resposta obtida no sensor i

k_{ij} - constante de sensibilidade do analito j no
sensor i (j variando de 1 até 20)

C_j - concentração do analito j

e_i - ruído medido no sensor i

O modelo do GSAM utiliza adições de concentrações conhecidas, dos elementos de interesse e dos elementos interferentes. Este método baseia-se na regressão linear entre as variações das respostas devidas às adições e as

concentrações adicionadas. Assim, se adicionamos o elemento 1, a mudança na resposta é descrita pela equação 3 a seguir.

$$R = \sum_{j=1}^n k_{ij} C_j + k_{i1} C_1 + e_i \quad \dots 3$$

onde:

R_i - resposta após a adição

C_1 - concentração adicionada do analito 1

k_{ij} - constante de sensibilidade do analito i
no sensor i

O conjunto das constantes de sensibilidade k_{ij} definem a matriz K.

O procedimento para a obtenção dos elementos k_{ij} assim como o cálculo da concentração corrigida dos elementos na amostra é mostrada a continuação.

Na análise multicomponente as respostas obtidas, somente com as soluções padrão preparadas em diferentes níveis de concentração, individualmente para cada elemento de interesse, resulta em uma calibração geral. Para cada sensor, o processo de regressão linear conduz a uma relação entre as concentrações de todos os elementos que contribuem para a resposta. O sistema de equações, correspondente a varios sensores, pode ser expresso em notação matricial como se segue:

$$[R] = [K][C] \quad \dots 4$$

Dado que as matrizes R e C não são necessariamente quadradas, a obtenção da matriz K é conseguida utilizando o inverso generalizado de C, segundo a equação 5.

$$[K] = ([C C]^T)^{-1} [C]^T [R] \quad \dots 5$$

Uma vez obtida a matriz K, o problema analítico consiste em encontrar a melhor estimativa para a concentração de cada elemento, a partir das respostas iniciais.

Neste caso, a matriz K é característica do conjunto de sensores e das condições experimentais e independe da composição da amostra.

Quando os coeficientes de sensibilidade dependem da composição da amostra estes são calculados através de adições padrão de todos os elementos de interesse aplicando o Método Generalizado das Adições Padrão.

Considerando r analitos, p sensores e a condição de contorno $p \gg r$, o método requer um número de adições $n \gg r$. Desta forma a matriz de respostas R apresenta dimensões de $(n+1) \times p$, considerando a resposta inicial e as respostas após as n adições. A matriz C tem dimensões de $(n+1) \times r$ e a matriz K de $r \times p$, mostrando a contribuição de cada um dos r analitos em cada um dos p sensores, para uma composição de amostra específica.

Para o cálculo da matriz K no GSAM, utilizam-se:

- a matriz ΔQ correspondente a diferença entre a resposta após a adição e a resposta inicial
- a matriz ΔN indicando as quantidades totais adicionadas do padrão

A equação 6 mostra a relação entre as matrizes ΔQ , ΔN e K .

$$[\Delta Q] = [\Delta N] [K] \quad \dots 6$$

Aplicando o inverso generalizado obtém-se a matriz K :

$$[K] = ([\Delta N]^T [\Delta N])^{-1} [\Delta N]^T [\Delta Q] \quad \dots 7$$

As quantidades iniciais dos elementos na amostra são calculados pela equação 8:

$$n_o = q_o [K]^{-1} \quad \dots 8$$

Para utilização deste método as respostas devem ser nulas na ausência do analito.

4.1.2 Considerações para correção das interferências nas análises de rochas por ICP-AES

As interferências que ocorrem nas análises de rochas por ICP devem-se principalmente à luz difusa, que atinge os sensores afetando o nível da radiação de fundo ou BG.

Outro tipo de interferência espectral, mas difícil de contornar, corresponde ao produzido pela coincidência

de linhas de emissão. Este é o caso indicado para a utilização do GSAM.

O GSAM foi aplicado principalmente como ferramenta para efetuar calibrações múltiplas. O estudo do comportamento dos coeficientes da matriz K, quando amostras similares são processadas sob as mesmas condições experimentais, facilita alguns tipos de análises de rotina.

Para facilitar o manuseio dos componentes da matriz K, foi modificado o programa original do GSAM, sendo as seguintes opções contempladas:

- utilização de uma mesma matriz K para análise de amostras similares:

- a matriz K é gerada pelo GSAM sobre uma amostra representativa; NCOD = 1.

- a matriz K é obtida por um processo de calibração com soluções padrão individuais; NCOD = 2.

- modificação de alguns elementos da matriz K, por serem afetados pela matriz da amostra ; NCOD = 3

- inserção de uma nova matriz K :

- todos os elementos são novos; NCOD = 4

- alguns elementos são novos; NCOD = 5

- análise completa do GSAM original: NCOD = 6

Uma vez obtida a matriz K, as concentrações dos elementos na amostra são determinados a partir da resposta inicial corrigidas do BG, pela equação 9.

$$n_o = (q_o - BG) [K] \quad \dots 9$$

O programa GSAM modificado permite que a matriz K

seja armazenada num disco magnético, para uso posterior. Desta forma, foi possível formar um banco de dados das interferências, podendo-se estabelecer as faixas de variações ocorridas durante um período e também para avaliar as condições operacionais do espectrômetro.

4.2 ICP-AES

4.2.1 Condições de Operação do ICP-AES.

O ajuste das condições de operação do ICP-AES foi efetuado de acordo com Berman e McLaren (1978), estabelecendo-se as condições de compromisso entre a energia incidente, a altura de observação e a pressão do argônio no nebulizador, para obtenção das intensidades mais favoráveis.

A varredura dos parâmetros foi realizada na sequência antes mencionada. A potência da fonte de RF foi mudada na faixa de 1 a 1,5 kW, a pressão do argônio foi variada entre 15 e 30 lb/pol² e as alturas de observação foram de 10, 15 e 20 mm. A vazão do argônio empregado para refrigeração da tocha foi mantida constante em 18 l/min. A largura da fenda de entrada no espectrômetro foi de 25 μ m. Para efetuar o alinhamento ótico lateral, empregou-se uma lâmpada de Hg como fonte de luz e um micrômetro com 1200 divisões, no qual cada 4 divisões correspondem ao deslocamento de 1 μ m.

Segundo os autores antes citados, as linhas de emissão atômicas e iônicas apresentam diferentes comportamen-

tos com respeito ao ajuste da altura de observação. As únicas exceções são a linha do Zn ($\lambda = 213,8$ nm) e do Cd ($\lambda = 228,8$ nm), que sendo linhas atômicas se comportam como linhas iônicas. No instrumento utilizado, os sensores são fixos e a maioria deles utiliza linhas iônicas, o que permitiu a utilização de uma solução de 1 mg/l de Mn para efetuar o ajuste.

4.2.2 Avaliação das interferências no ICP-AES

Afim de quantificar as interferências nos diferentes sensores, foi projetado um sistema diluidor em fluxo. Trata-se de um sistema com bombeamento contínuo das soluções por quatro tubos de igual diâmetro, as quais após a adição são levadas ao nebulizador do ICP. É importante ressaltar que este sistema permite quatro níveis de diluição diferentes, evitando o preparo manual. As condições de mistura foram avaliadas através da reprodutibilidade das medidas.

A geração de diferentes soluções padrão permitiu determinar a faixa útil de operação do ICP para cada elemento. Utilizaram-se soluções padrão individuais de 5000, 1000 e 500 mg/l de Ca, Mg, Al, Na, K e Fe; de 500 mg/l para os demais elementos com exceção do Zn para o qual se utilizou 100 mg/l. Como diluente empregou-se HCl 0,5 M.

Para cada padrão gerado, obtiveram-se as respostas correspondentes a todos os sensores, permitindo determi-

nar os coeficientes de sensibilidade do elemento nos diferentes comprimentos de onda através de um processo de regressão linear. Este procedimento leva à obtenção da matriz K. As medidas foram efetuadas em triplicata. Os padrões, em todas as concentrações, foram medidos sob geometria do sistema de fluxo e condições operacionais do espectrômetro constantes. Este levantamento foi repetido utilizando-se o corretor de BG de forma a identificar e quantificar suas variações. O corretor de BG disponível utiliza uma placa refratora cuja oscilação permite registrar separadamente o sinal espectral do analito em (λ) e o sinal adjacente em $(\lambda + \Delta\lambda)$. Para cada ciclo, envia duas vezes o sinal correspondente ao comprimento de onda (λ) do sensor e uma vez àquele deslocado em $(\Delta\lambda)$. Por outro lado, o "software" do computador associado ao instrumento controla a alternância destes sinais e procede à subtração do sinal do BG, de forma a fornecer como resultado o sinal líquido. No espectrômetro utilizado, a unidade corretora de BG é automática e simultânea, de forma que ocorre deslocamento do comprimento de onda para todos os sensores no sentido de (λ) crescente.

4.2.3 Efeito matricial e detecção de elementos traços

Foram efetuados testes iniciais simulando solubilizados de amostras de rochas, para se avaliar o efeito da matriz na determinação dos elementos que se apresentam em baixas concentrações.

A simulação dos solubilizados de rochas foi realiza-

da, utilizando um sistema de fluxo contínuo constituído por dois tubos confluentes. O fluxo principal foi utilizado para as soluções Smacro e o fluxo confluyente para a adição dos elementos contidos na solução Smicro, ambas descritas na Tabela 3. As vazões foram de 1,2 e 0,3 ml/min para o fluxo principal e de adição, respectivamente. A razão entre os fluxos foi escolhida de forma a promover uma diluição aproximada de 20% da solução Smacro.

4.2.4 Procedimento para determinar as características de detecção dos elementos traços

A avaliação do efeito da matriz sobre as características analíticas, tais como, precisão, exatidão das medidas e concentrações mínimas detectáveis nos solubilizados de rochas, foi efetuada pelo procedimento descrito a seguir.

Inicialmente, uma solução de HCl 0,5M foi bombeada pelo sistema. Em continuação, soluções Smicro nas concentrações de 50,0 - 25,0 - 10,0 - 5,0 - 2,5 - 1,0 - 0,5 - 0,25 e 0,10 mg/l foram bombeadas no canal confluyente. Deve-se observar que o sistema promove uma diluição de cinco vezes destas soluções. Posteriormente, a solução Smacro foi bombeada no fluxo principal e por confluência recebia as soluções Smicro nas concentrações descritas. Este procedimento foi repetido utilizando o corretor de BG.

4.3 Sistema FIA-ICP

4.3.1 Considerações sobre o sistema

O sistema FIA utiliza a inserção da amostra em um fluido que a transporta, dispersando-a e formando uma zona de amostra que flui para a detecção, produzindo um sinal transiente (Ruzicka e Hansen, 1975). A dispersão da amostra é dependente do fluxo de massa e do processo de difusão, sendo desta forma, controlada pelo dimensionamento do sistema e pelas características dos fluidos (Appleton et alii, 1985).

Na utilização do ICP como analisador simultâneo, o sinal analítico é produto de integrações sequenciais. Assim sendo, o controle do intervalo de tempo entre a entrada da amostra no sistema e o início da detecção é condição necessária para o acoplamento FIA- ICP, de forma a efetuar medidas reprodutíveis na zona da amostra..

Neste sistema a razão sinal-ruído é função do volume injetado, da vazão da solução carregadora da amostra, do efeito de diluição dos fluxos confluentes, do comprimento da bobina de dispersão e da aquisição do sinal na região mais adequada da zona da amostra, além dos parâmetros de operação do ICP. (Jacintho et alii, 1981).

4.3.2 Projeto do sistema

Para projetar o sistema FIA-ICP, foi necessário o ajuste das variáveis controláveis, que conduzem à resposta mais sensível e precisa. Numa tentativa de redução do

número de variáveis, foram feitas as seguintes considerações:

- a vazão de bombeamento para entrada dos líquidos no nebulizador foi definida em 1,5 ml/min, a qual é ligeiramente superior à de aspiração nominal do instrumento.

- o tempo de integração do sinal pelo ICP foi de 10s, seguindo a recomendação de Maessen et alii (1982).

- com referência ao volume injetado de amostra, este deve ser suficientemente grande para minimizar a dispersão no sistema FIA e produzir um pico cuja largura média (medida na metade da altura) da zona dispersa da amostra se ajuste ao tempo de integração do sinal, de forma a obter a melhor relação sinal/ruído. Entretanto, não deve comprometer a velocidade analítica.

Para a determinação do volume de amostra injetado foi utilizada a injeção por tempo descrita por Jorgensen et alii (1985). Neste procedimento a amostra é bombeada continuamente, durante um intervalo de tempo, que define assim, a quantidade de amostra que entra no sistema. Nesta fase foi utilizada uma unidade de comutação com controle de tempo programável.

A linha de acoplamento do comutador ao nebulizador foi dimensionada tão curta quanto possível, desde que em sistemas em confluência a mistura é facilitada, além de haver um nebulizador no sistema.

4.3.3 Procedimento experimental para dimensionamento do sistema acoplado FIA-ICP

Os intervalos de tempo que permitiam o melhor desempenho do sistema acoplado FIA-ICP foram determinados ativando-se no espectrômetro, somente, o sensor do Mn e utilizando o sistema FIA apresentado na Figura 1. Neste sistema as vazões dos fluidos C e C' foram de 1,5 ml/min. O fluxo alternativo C' permite efetuar a injeção da amostra por tempo. Para efetuar a varredura do volume de amostra injetado, foi elaborado um programa que incrementa o tempo de permanência do comutador na posição de entrada de C'. Assim para cada injeção da amostra foi obtido o registro do pico, cuja largura média é proporcional ao volume injetado enquanto não atinge a condição de saturação (Valcarcel et alii, 1984).

Figura 1. Sistema FIA que utiliza injeção por tempo.
 C' - fluxo utilizado para entrada da amostra
 C - fluxo que a transporta para o ICP.
 D - descarte.

O intervalo de tempo entre a comutação do injetor e o início da integração do sinal, foi determinado experimentalmente acionando, simultaneamente, o comando de entrada da amostra e o início do registro. A defasagem entre o início do registro e o aparecimento do sinal da amostra, é o intervalo de tempo T_4 que deve ser introduzido no programa. (vide Apêndice)

4.4 Sistema FIA para automação do procedimento das adições padrão.

4.4.1 Projeto do sistema

Vários sistemas FIA tem sido utilizados para efetuar o procedimento das adições padrão. Os sistemas em linha única empregam a injeção da solução padrão sobre a amostra, que flui continuamente pelo detector. Assim, uma série de padrões injetados sobre a amostra definem

uma curva de calibração (Tyson e Idris, 1981). A injeção de uma única solução padrão gera uma função concentração-tempo, que quando injetada sobre a amostra define infinitos pontos de adição (Araujo et alii, 1985). Entretanto, a maior parte dos sistemas FIA descritos para efetuar adições, apresentam configuração em confluência, nos quais o processo de adição ocorre nos pontos de confluência. No sistema FIA com zonas coalescentes (Zagatto, 1981), soluções padrão, de diferentes concentrações são injetadas simultaneamente com a amostra. Também, soluções padrão podem ser geradas no sistema com amostragem na zona dispersa (Giné et alii, 1983), empregando-se uma unidade programável de controle de tempo. A geração de padrões a partir de uma única solução padrão também é conseguida no sistema que utiliza injeção sequencial (Zagatto et alii, 1985). Este sistema não utiliza controle de tempo, contudo o volume injetado da amostra deve ser suficientemente grande de forma que permita adicionar, por confluência, a zona resultante contendo o padrão.

Os sistemas de adição por injeção das soluções padrão sobre a amostra que flui continuamente pelo detector, não são recomendáveis devido as elevadas concentrações se podem apresentar problemas de contaminação e deposição na tocha. O emprego da injeção sequencial, não apresenta picos de adição resolvidos quando a detecção é efetuada por integração do sinal.

Testes iniciais, com o sistema que explora o gradiente de concentração de uma única solução padrão injetada foram efetuados e os resultados apresentaram-se instáveis prejudicando a reprodutibilidade das medidas.

No presente trabalho, o sistema em confluência com zonas coalescentes e geração das soluções padrão pelo processo de amostragem da zona dispersa foi adotado.

4.4.2 Dimensionamento do sistema FIA-ICP para efetuar as adições

O sistema FIA-ICP para efetuar adições apresenta duas partes independentes, que são mostradas na Figura 2. A reprodutibilidade das aliquotas selecionadas está relacionada com o formato da zona da amostra gerada. Em vista disso, o sistema da Figura 2a foi dimensionado de modo que o modelo da distribuição seja aproximadamente gaussiana, a qual segundo Zagatto et alii, (1985) apresenta resultados mas precisos. Para o dimensionamento deste sistema foi utilizada a detecção colorimétrica de uma solução de verde de bromocresol preparada em solução de tetraborato de sódio 0,1 M. Esta solução foi também empregada no lugar dos carregadores e em substituição da amostra. Para não afetar a velocidade analítica, utilizou-se uma vazão de 2,9 ml/min, um volume injetado de 100 μ l e a bobina de dispersão de 125 cm.

Após a injeção da solução padrão, o intervalo de tempo até a próxima comutação define a adição e ao tempo de enchimento da alça da amostra no sistema principal.

Figura 2. Sistema de amostragem na zona dispersa
 2a esquema do processo e 2b montagem do sistema.
 P - solução padrão original, ΔP - solução
 padrão a adicionar, Z - zona dispersa do padrão,
 A - amostra, L_a , L_p e L'_p são as alças que de
 finem os volumes injetados e C_a , C_p e C_p' as
 soluções carregadoras de A , P e ΔP respectiva-
 mente. D - descarte, X ponto de confluência.

A Figura 2a mostra o esquema do processo de formação de uma zona dispersa do padrão injetado P_1 , de onde é amostrada uma porção ΔP que é injetada sobre outro fluxo carregador C' . A montagem deste processo na unidade de comutação, encontra-se esquematizada na Figura 2b.

Após a seleção de uma região da zona Z do padrão, esta é injetada simultaneamente com a injeção da amostra, empregando o sistema de zonas coalescentes. Este sistema foi dimensionado com vazões de 1,2 e 0,3 ml/min, de forma a minimizar a diluição das amostras.

A configuração de volume infinito (Krug, 1984) foi utilizada para determinar a situação de mínima dispersão para a amostra.

Dado que foi escolhida uma vazão de entrada no ICP relativamente baixa (1,5 ml/min), apresenta-se o problema de interpenetração entre as amostras, produzindo efeito de memória e afetando a frequência analítica. Para contorná-lo foi utilizado um fluxo intermitente de 4,5 ml/min de HCl 0,5 M, que lava o sistema. (Figura 3) Este fluxo entra no sistema quando o comutador está na posição de amostragem.

4.4.3 Funcionamento do sistema

A solução padrão P é colocada para ser aspirada enchendo a alça L_p , como mostra a Figura 2b. Na comutação da unidade à esquerda, a solução contida em L_p é transportada por C_p , dispersando-se na passagem através de B e L'_p e dirigindo-se ao descarte. A comutação da unidade à

direita deve ocorrer, enquanto a zona dispersa está fluindo por L'p. O intervalo de tempo entre a comutação destas unidades, define a região da zona dispersa selecionada em L'p. Foi elaborado um programa que relaciona o intervalo de tempo com a concentração da alíquota amostrada, em relação ao padrão original. Os parâmetros de controle do programa estão descritos no Apêndice. O tempo por ciclo de operação é constante, dado por $t_2 + t_5$ e funciona por decrementos sucessivos de t_2 , nas unidades indicadas em t_2 e aumentando t_5 na mesma proporção.

4.5 O sistema proposto

O sistema proposto é constituído por uma unidade de comutação, conforme mostra a Figura 3.

As vazões dos carregadores, as taxas de aspiração, os comprimentos das alças e dos reatores encontram-se especificados na Tabela 6.

Tabela 6 Dimensões do sistema proposto

Parâmetro	solução	dimensão
Taxas de aspiração	amostra	3,9 ml/min
	solução padrão	2,9 ml/min
Vazões carregadores	amostra	1,2 ml/min
	adição	0,32 ml/min
	padrão	2,9 ml/min
	intermitente	4,5 ml/min
Comprimentos das alças	amostra	100 cm
	adição	40 cm
	padrão	40 cm
Reatores	dispersão	125 cm
	a-x	9 cm
	b-x	2,5 cm
	x-y	3 cm
	y-nebulizador	25 cm

O sistema FIA-ICP mostrado na Figura 3, tem uma unidade de comutação, que permite efetuar o procedimento de adição padrão. Além desta unidade, utiliza-se um microcomputador que comanda a operação de comutação e o início da detecção.

A secção central da unidade de comutação é móvel, podendo ocupar duas posições. Na posição mostrada na Figura 3, a amostra A está sendo aspirada enchendo La e o excesso é descartado. Nesta situação, o fluxo intermitente Ci entra no sistema por confluência no ponto Y. Quando ocorre a comutação, a amostra entra no sistema sendo transportada por Ca, formando uma zona dispersa a que sofre em X uma diluição de 20%. Pode-se observar que nesta situação, a aspiração da amostra é interrompida, o mesmo acontecendo com o padrão na outra posição do comutador.

A diluição da zona da amostra no ponto de confluência, provoca um alargamento da zona dispersa a que continua a dispersar-se até a detecção no ICP-AES. Desta forma é obtida a resposta correspondente a cada elemento na amostra. Estes valores permitem programar a concentração das adições, que serão efetuadas e a concentração da solução padrão P a utilizar para cada elemento. A escolha apropriada da duração do ciclo de análise, dos intervalos de tempo em cada posição da unidade de comutação e dos incrementos a adicionar, são seleccionados pelos dados de controle do programa. Para este trabalho, foi fixado um

ciclo de 30 s, sendo t_2 variável de 20 até 12 s e t_5 de 10 até 18 s, com incrementos t_2 de 1 ou 2 s dependendo do elemento. Algumas restrições experimentais para escolha dos tempos devem ser consideradas:

- O ciclo t_5 deve ser > 14 s, dado que entre a comutação e o início da medição há uma defasagem de 4 s e o tempo de integração é de 10 s.

- t_2 final deve ser > 10 s de forma que assegure o completo enchimento da alça da amostra.

Foi utilizada uma solução colorida de verde de bromocresol no lugar de P e solução de tetraborato de sódio como soluções carregadoras, para testar o sistema de adições. A medição foi efetuada em um espectrofotômetro à 617 nm, com variações de tempo de 1s.

Após definição dos tempos, efetuaram-se as adições de todos os elementos na amostra.

Os dados requeridos para processamento do GSAM são: concentrações adicionadas, resposta inicial da amostra e respostas após efetuar as adições.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização das condições de operação

A varredura dos parâmetros de operação do ICP-AES, (potência incidente, pressão de argônio para nebulização e altura de observação) apresentou o comportamento mostrado na figura 4. Nesta Figura, são mostradas as intensidades de emissão, obtidas no comprimento de onda de 257,6 nm, para uma solução de 1mg Mn/l. A melhor razão entre as intensidades foi obtida para potência de 1,1 kW, altura de observação de 15mm e pressão de argônio de 17 lb/pol². Para a obtenção das curvas da Figura 4 à esquerda, a pressão de argônio foi mantida constante em 20 lb/pol², e para as curvas à direita a potência incidente foi fixada em 1,1 kW. Deve-se ressaltar que estes ajustes otimizam a recepção do sinal líquido emitido para a maioria dos sensores considerados, ou seja, para todos os sensores que detectam linhas de emissão de átomos ionizados excitados. Para a detecção de elementos como Al, As, Cu, Ni e P, cujos sensores detectam as linhas de emissão de átomos excitados, a melhor razão de intensidades ocorre para uma altura de observação de 20 mm.

Figura 4. Efeito da potência da fonte de radio frequência e da pressão de argônio na emissão de Mn
a , b e c correspondem a 10, 15 e 20 mm de altura de observação respectivamente.

As razões entre as intensidades são extremamente sensíveis aos três parâmetros, o que indica a relevância deste ajuste no que se refere à obtenção de resultados precisos.

5.2 Curvas de calibração

A análise multielementar das soluções padrão concentradas e das soluções geradas pelo sistema diluidor descrito no item 4.2.2, permite determinar a função resposta-concentração para cada sensor. As curvas de padronização apresentadas na Tabela 7, obtidas a partir de 7 medidas, não apresentam uma resposta perfeitamente linear nas faixas de concentração estudadas.

Tabela 7. Curvas de calibração

Elem.	faixa conc. mg/l	Modelo $R = f(C)$	r^2	s* residuo
Ca	500	$R = 0,26 C + 4,536$	0,99696	21,58
	2500	$1/R = 3,278 \ 1/C + 0,0005$	0,99999	$4,5 \times 10^{-7}$
Mg	1000	$R = 0,177 C + 1,7$	0,99845	14,4
	2500	$1/R = 4,975 \ 1/C + 0,0003$	0,99999	$1,8 \times 10^{-5}$
Al	1000	$R = 0,185 C + 0,311$	0,99964	3,66
	2500	$1/R = 3,119 \ 1/C + 0,0056$	0,99999	$3,1 \times 10^{-5}$
Fe	375	$R = 0,264 C + 2,269$	0,99925	4,283
	2500	$1/R = 1,069 \ 1/C + 0,0066$	0,99990	$2,9 \times 10^{-5}$
Ti	500	$R = 0,106 C + 1,24$	0,99921	0,933
	500	$1/R = 0,979 \ 1/C + 0,021$	0,99966	$1,8 \times 10^{-4}$
As	500	$R = 0,087 C + 0,1$	0,99924	0,950
	1000	$1/R = 15,4 \ 1/C - 0,013$	0,99999	$1,5 \times 10^{-4}$
Ba	500	$R = 1,11 C + 1,34$	0,99927	93,84
	1000	$1/R = 38,6 \ 1/C + 0,11$	0,99998	$9,4 \times 10^{-3}$
Cd	500	$R = 0,286 C + 3,65$	0,99926	15,26
	1000	$1/R = 38,57 \ 1/C - 0,11$	0,99998	$2,5 \times 10^{-3}$
Co	500	$R = 0,396 C + 1,97$	0,99905	15,5
	1000	$1/R = 8,64 \ 1/C + 0,02$	0,99999	$2,7 \times 10^{-4}$
Cr	1000	$R = 0,077 C - 0,009$	0,99996	0,108
	1000	$1/R = 17,56 \ 1/C + 0,015$	0,99999	$1,7 \times 10^{-4}$

Tabela 7. Curvas de calibração (continuação)

Elem.	faixa conc. mg/l	Modelo $R = f(C)$	r^2	s* residuo
Cu	250	$R = 0,315 C + 0,47$	0,99955	3,37
	1000	$1/R = 30,4 \ 1/C - 0,085$	0,99998	$5,0 \times 10^{-3}$
Mn	375	$R = 1,05 C + 10,33$	0,99753	212,4
	1000	$1/R = 9,46 \ 1/C + 0,027$	0,99998	$5,0 \times 10^{-4}$
Mo	500	$R = 0,255 C + 1,25$	0,99927	11,9
	1000	$1/R = 30,39 \ 1/C - 0,021$	0,99999	$3,7 \times 10^{-4}$
Ni	500	$R = 0,098 C + 0,31$	0,99954	0,46
	1000	$1/R = 45,77 \ 1/C + 0,11$	0,99999	$8,5 \times 10^{-3}$
P	1000	$R = 0,15 C + 0,74$	0,99979	2,90
	1000	$1/R = 9,81 \ 1/C - 0,01$	0,99999	$8,2 \times 10^{-5}$
Pb	1000	$R = 0,369 C + 1,68$	0,99946	78,2
	1000	$1/R = 3,23 \ 1/C - 5,0 \times 10^{-5}$	0,99998	$8,3 \times 10^{-5}$
Sr	500	$R = 0,469 C + 9,33$	0,99581	96,46
	1000	$1/R = 92,02 \ 1/C + 0,28$	0,99998	$5,4 \times 10^{-2}$
V	1000	$R = 0,170 C + 0,59$	0,99998	0,69
	1000	$1/R = 4,16 \ 1/C + 0,004$	0,99999	$5,5 \times 10^{-6}$
Zn	100	$R = 5,9 C + 6,80$	0,99887	171,8
	1000	$1/R = 3,64 \ 1/C + 0,07$	0,99971	$2,0 \times 10^{-3}$
Zr	500	$R = 0,21 C + 1,58$	0,99818	8,23
	1000	$1/R = 15,9 \ 1/C + 0,03$	0,99999	$7,7 \times 10^{-4}$

A substituição das respostas e das concentrações pelos seus valores elevados à potência (-1) , apresentou uma função linear cuja faixa de aplicação é muito maior para a generalidade dos sensores.

Os sinais obtidos para as concentrações mais elevadas são responsáveis pela obtenção de uma curva, que não representa, adequadamente a melhor função linear para a maioria dos pontos obtidos, prejudicando principalmente os valores correspondentes as baixas concentrações. A transformação proposta, permite a obtenção de uma curva que representa melhor a maioria dos pontos dentro desta função ampliando a faixa de respostas.

O desvio padrão residual da curva (s^* residuo), permite avaliar o espalhamento dos pontos experimentais com referência aos pontos estimados. Dentre os elementos estudados o que apresentou melhor ajuste no modelo $R - C$ foi o cromo.

O coeficiente de sensibilidade de cada elemento em seu próprio sensor, k_{ii} é dado pelo valor do coeficiente angular da reta $R = f(C)$. Pode-se observar na Tabela 7 que os sensores que apresentam melhor razão sinal/ruído são o do Zn, Ba e Mn.

As respostas dos elementos Ca, Mg, Al e Fe que se encontram em maiores concentrações nos solubilizados de rochas, apresentam no modelo linearizado uma alta correlação com as concentrações, na faixa de até 2500 mg/l.

Na aplicação do GSAM como ferramenta para calibração interelementar, deve ser empregado o modelo linearizado

para a avaliação das interferências entre os elementos maiores da amostra e destes, nos elementos traços. Desde que neste trabalho, ênfase foi dada às determinações de elementos traços sujeitos a interferências, assumiu-se uma resposta linear para os elementos maiores. Esta condição de contorno permite uma melhor avaliação das interferências sofridas pelos elementos traços, mas não permite que através do GSAM se obtenham informações das interferências entre os elementos maiores.

5.3 Matriz de calibração multielementar

As regressões lineares, entre as concentrações de um elemento i na solução padrão e as respostas nos diferentes sensores j , produzem uma matriz de calibração multielementar. Através do procedimento de cálculo, que utiliza os diferenciais entre as concentrações adicionadas de cada um dos elementos, é possível determinar os coeficientes angulares das $i \times j$ regressões ou coeficientes de sensibilidade k_{ij} arranjados na matriz de calibrações K utilizando GSAM.

A Tabela 8 mostra a matriz K , obtida a partir do processamento das soluções padrão contendo 250, 500 e 1000 mg/l de cada elemento. Algumas dessas soluções apresentam concentrações que ultrapassam a faixa linear de respostas dos próprios sensores, mas que permitem caracterizar melhor as respostas nos sensores interferidos.

Tabela B. Matriz K Os valores k_{ij} desta matriz indicam a detecção no sensor j da emissão produzida pelo elemento i . A primeira linha corresponde aos coeficientes de sensibilidade do elemento i nos sensores Ca, Mg, ..., Mo e a segunda linha nos sensores Ni, Mn, ..., P.

ELEMENTO	SENSOR j									
	Ca Ni	Mg Mn	AL Zn	Fe Zr	Ti Pb	As V	Co Ba	Cr Cd	Cu Sr	Mo P
Ca	.23783 .00000	.00002 .00001	.00029 .00002	.00003 .00000	.00001 .00003	-.00013 -.00002	-.00023 .00001	.00001 -.00000	.00000 .00003	.00000 .00003
Mg	.00002 .00001	.17390 .00004	.00002 .00005	.00005 .00000	.00000 .00003	-.00013 .00012	-.00022 .00000	.00031 .00002	.00001 .00002	.00005 .00005
Al	.00002 .00000	.00001 .00116	.18350 .00011	.00003 .00000	.00000 .00019	.00037 .00002	-.00023 .00000	.00001 .00002	.00000 -.00000	.00016 .00007
Fe	.00023 .00002	.00027 .00072	.00012 .00192	.24050 .00005	.00000 .00019	-.00003 .00167	-.00016 .00001	.00013 .00005	.00002 .00000	.00006 .00025
Ti	.00091 -.00001	.00006 .00004	.00448 .00120	.00043 .00071	.11136 .00012	-.00091 .00302	.00035 .00003	.00005 -.00001	.00046 -.00000	.00090 -.00003
As	.00009 .00001	.00005 .00002	.00014 .00030	.00001 .00001	.00000 .00015	.00089 .00005	-.00102 .00001	.00001 .00151	.00001 -.00000	.00003 .00003
Co	.00011 .00019	.00012 .00029	.00063 .00027	.00007 .00008	.00002 .00049	-.00059 .00009	.39930 .00001	.00004 .00019	.00004 -.00000	.00011 .00008
Cr	.00106 .00001	.00027 .00014	.00020 .00059	.00009 .00008	.00005 .00009	-.00059 .00050	-.00096 .00002	.00053 .00000	.00002 -.00000	.00006 .00005
Cu	.00002 .00000	.00000 .00001	.00003 .02204	-.00001 .00000	.00002 .00103	-.00065 .00000	-.00108 .00004	.00001 .00002	.29734 .00003	.00002 .00159
Mo	.00068 .00001	.00040 .00014	.00084 .00051	.00021 .00014	.00003 .00043	-.00053 .01986	-.00105 .00033	.00021 .00001	.00028 -.00000	.26603 .00066
Ni	.00004 .10012	.00006 .00001	.00011 .01164	-.00002 .00078	.00017 .00045	-.00063 .00002	-.00071 .00000	.00000 .00006	.00001 0.00000	.00003 .00005
Mn	.00018 .00001	.00254 1.01069	.00032 .00016	.00295 -.00000	.00000 .00012	-.00063 .00039	-.00110 .00001	.00041 .00000	.00021 .00000	.00003 .00005
Zn	-.00000 .00000	.00000 -.00000	-.00005 6.39970	.00001 -.00000	.00001 .00004	-.00065 -.00001	-.00110 .00000	-.00000 -.00001	-.00000 -.00000	.00034 .00025
Zr	.00192 .00002	.00058 .00056	.00081 .00058	.00021 .17081	.00008 .00016	-.00061 .00164	-.00104 .00024	.00049 .00002	.00008 .00001	.00004 .00016
Pb	.00009 .00001	.00006 .00005	.00017 .00015	.00001 .00001	.00000 .27533	-.00059 .00006	-.00108 .00000	.00001 .00000	.00001 -.00000	.00005 .00003
V	.00358 .00001	.00037 .00023	.01235 .00124	.00022 .00008	.00003 .00012	.00041 .17037	-.00108 .00007	.00105 .00002	.00006 .00000	.00007 .00011
Ba	.00007 .00001	.00003 .00001	.00019 .00012	-.00000 .00000	.00000 .00005	-.00064 .00004	-.00085 1.15233	.00000 .00000	.00001 -.00000	.00002 .00002
Cd	.00012 .00005	.00006 .00004	.00019 .00074	.00002 .00002	.00001 .00018	-.00063 .00007	.00028 .00001	.00003 .39279	.00002 -.00000	.00004 .00041
Sr	.00003 .00000	.00000 .00001	.00018 .00010	-.00000 .00000	.00000 .00002	-.00065 .00002	-.00110 .00004	.00000 -.00000	.00001 .53102	.00001 .00006
P	.00002 .00000	-.00000 .00006	.00005 .00056	-.00000 -.00000	-.00000 .00001	-.00065 -.00001	-.00109 .00001	.00001 -.00000	.00000 -.00000	.00001 .15226

Os coeficientes k_{ij} , ou seja coeficientes de sensibilidade dos elementos nos seus sensores principais, apresentam valores similares aos obtidos com as curvas de calibração. Estes últimos apresentam maior precisão, uma vez que os mesmos foram obtidos com um número maior de pontos e considerando-se somente a faixa linear.

Os valores da Tabela 8, permitem quantificar a interferência de cada elemento sobre os principais sensores interferidos, expressados como $\% k_{ij}$.

Assim, pode-se observar que alguns valores indicam níveis significativos de interferências; por exemplo o $k_{Al,As}$ (0.00037) corresponde a 0,46 % do $k_{As,As}$ (0.08089), ou seja, 100 unidades de concentração de Al, produzem uma interferência no sensor do As, correspondente a 0,46 unidades de concentração de As.

Os valores da Tabela 8, apresentam-se livres do efeito do BG, correspondendo às interferências espectrais produzidas por coincidência de linhas. A Tabela 9 resume as maiores interferências expressas em $\% k_{ij}$.

Tabela 9. Avaliação de interferências em k_{ij}

Sensor interferido	Interferente	% da K_{ij}
As	Al	0,46
	V	0,59
Co	Ti	0,09
Cd	As	0,25
Cr	Fe	0,16
	Mg	0,38
	Mn	0,51
	Zr	0,61
	V	1,30
Cu	Ti	0,22
Mn	Al	0,11
	Fe	0,07
P	Cu	1,04
Pb	Co	0,18
	Cu	0,37
	Mo	0,16
	Ni	0,16
	Ni	0,18
Zn	Cu	0,34
	Ti	0,53
	Ni	0,57
V	Fe	1,10
	Mo	11,66
	Ti	1,77
	Zn	0,96

5.4 Correção de BG

Na aplicação do GSAM, para determinar a matriz K , a utilização das diferenças entre as respostas, pela adição incremental, faz com que seja dispensável a correção de BG. Por outro lado, o GSAM não fornece informações sobre as interferências devidas a emissão de um "continuum" ou radiação de fundo produzida pelas emissões dos estados ionizados I e II do argônio, as bandas espectrais dos radicais OH^- , do N_2^+ e do NO. Como foi salientado, os valores k_{ij} da Tabela 8 mostram apenas as interferências

causadas pela coincidência de linhas.

No levantamento das interferências utilizando-se o corretor BG disponível, foram obtidos os resultados correspondentes ao sinal líquido e ao sinal devido à o Ar e emissão da matriz da amostra. Os valores do BEC expressos nas suas concentrações equivalentes, devidos ao efeito do aumento da concentração de Al e Mg sobre alguns sensores interferidos são mostrados na Figura 5.

Figura 5. Efeito das concentrações de Al no BEC do As, P e Mo e de Mg no BEC do Cr, V e P

Observa-se na Figura 5, que há uma correlação linear entre a concentração do elemento interferente e o BEC dos sensores interferidos, o que viabiliza o GSAM. Em geral, na ausência do analito, a maioria dos sensores apresenta resposta líquida positiva, e estas se apresentam estáveis

sob as mesmas condições experimentais.

Por outro lado, os valores do BEC dependem das condições de operação do ICP. A Figura 6 mostra o efeito da mudança das condições de operação sobre o BEC para o sensor de Mn no comprimento de onda de 257,6 nm.

Figura 6. Efeito da potência da fonte de radiofrequência e da pressão de argônio sobre os valores do BEC do sensor de Mn em 257,6 nm

A Figura 6 mostra que os valores de mínimo BEC ocorrem para potência da radiofrequência de 1,15 kW e pressão de argônio no nebulizador de aproximadamente 20 lb/pol.²

A correção de BG, permite contornar as interferências espectrais devidas à luz difusa,

prejudicando no entanto, os limites de detecção para a maioria dos elementos.

De acordo com a teoria de propagação de erros, a precisão das medidas com correção de BG é prejudicada, visto que, o sinal é resultante da subtração de duas medidas experimentais. A correção de BG utilizando o GSAM apresenta maior precisão do que a instrumental, uma vez que corrige as interferências através das respostas incrementadas pelas adições, considerando valores relativos e efetuando extrapolação da regressão linear.

5.5 Efeito da matriz sobre as características de detecção dos elementos traços

A análise das matrizes simuladas descritas na Tabela 3, acusou a presença de elementos traços apesar dos mesmos estarem ausentes nas respectivas soluções. Estas concentrações aparentes dos elementos traços, constituem os valores da prova em "branco" para os respectivos sensores. A Tabela 10 mostra as médias e desvios padrão das provas em "branco", obtidos a partir de 7 repetições das leituras no ICP. Cada matriz foi simulada conforme descrito no item 4.2.3, utilizando-se no lugar de 5 micro uma solução HCl 0,5 M. Estas médias correspondem às concentrações aparentes dos elementos traços. As concentrações mínimas detectáveis mostradas na Tabela 10 correspondem a valores experimentais apresentando desvio padrão relativo da ordem de 10%.

Tabela 10. Concentrações aparentes e mínimas detectáveis na presença de diferentes matrizes simuladas de rochas. Os valores correspondem a mg/l no solubilizado.

Matriz	Ultrabásica	Basalto	Granito	Sedimento
Elem.				
Concentrações aparentes (mg/l)				
As	3,090±,020	9,950±,200	11,120±,210	2,510±,020
Co	0,610±,009	0,590±,012	0,330±,004	0,410±,007
Cr	6,090±,072	3,680±,037	2,380±,047	3,280±,035
Cu	0,400±,011	0,410±,009	0,280±,003	0,340±,006
Mo	0,520±,007	0,750±,012	0,720±,014	0,330±,005
P	1,620±,026	1,940±,053	1,130±,037	1,160±,045
Pb	0,660±,006	0,930±,013	0,740±,021	0,530±,010
V	5,820±,059	5,210±,079	1,470±,024	1,700±,008
Zn	0,220±,001	0,230±,004	0,100±,001	0,080±,001
Zr	0,850±,006	0,860±,008	0,460±,005	0,610±,011
Concentrações mínimas detectáveis (mg/l)				
As	0,05	0,20	0,25	0,05
Co	0,03	0,03	0,02	0,03
Cr	1,20	0,50	0,30	0,50
Cu	0,02	0,02	0,02	0,02
Mo	0,05	0,10	0,10	0,05
P	0,20	0,20	0,10	0,20
Pb	1,00	0,50	0,50	0,50
V	0,20	0,20	0,05	0,05
Zn	0,01	0,01	0,01	0,01
Zr	0,05	0,05	0,05	0,05

As concentrações mínimas detectáveis foram determinadas experimentalmente, utilizando-se o sistema simulador descrito no item 4.2.3. e a adição de concentrações decrescentes da solução Smicro.

Se após a aplicação do GSAM os resultados se apresentarem negativos, isto significa que os mesmos se situam abaixo dos respectivos limites de detecção. Os valores negativos são explicados como devidos aos processos de subtração envolvidos no cálculo do GSAM.

5.6 o sistema FIA-ICP

O sistema FIA-ICP proposto para este trabalho e mostrado na Figura 3, foi testado inicialmente injetando-se somente as soluções padrão do programa MAGE, no lugar da amostra. Os desvios padrão relativos das medidas correspondentes aos elementos de interesse, obtidos a partir de 5 leituras das respectivas soluções padrão, foram sempre menores que 1%. Os valores confirmaram a precisão característica dos sistemas FIA-ICP reportados por Jacintho et alii (1981).

As condições de dispersão das amostras neste sistema, pode ser considerada limitada havendo uma diminuição de 20% do sinal correspondente à amostra em volume de saturação. Deve-se observar que, normalmente nos sistemas FIA a % de dispersão da espécie injetada no sistema é determinada a partir da razão entre o máximo valor do sinal transiente com o sinal em volume infinito. No sistema FIA-ICP, a % de dispersão foi avaliada

comparando-se a resposta obtida pela integração do sinal transiente durante 10 s com aquele obtido em volume infinito. Os resultados obtidos pela injeção da solução padrão contendo 100 mg/l de Ca, Mg, Al e Fe no lugar da amostra no sistema FIA-ICP da Figura 3, foram de $59,09 \pm 0,64$ mgCa/l, $58,91 \pm 0,5$ mgMg/l, $58,78 \pm 0,42$ mgAl/l e $58,76 \pm 0,56$ mgFe/l.

5.7 Sistema FIA para efetuar adições

Os testes realizados com o sistema da Figura 3 para promover adições padrão, preliminarmente realizados com solução colorida de verde de bromocresol, conforme descrito em 4.4.2, permitiram uma avaliação previa das concentrações a serem adicionadas.

A Figura 7 dá uma ideia das concentrações que podem ser geradas com o sistema proposto. Se a partir de uma solução padrão contendo 100 mg/l do elemento, for selecionada uma alíquota 12s após a injeção, será gerada uma solução padrão de aproximadamente 8,5 mg/l. Os máximos valores de concentração foram obtidos na região do máximo do sinal transiente, ao passo que as concentrações menores foram selecionadas na região descendente da função concentração - tempo.

Na Figura 7 são mostrados os picos correspondentes as alíquotas selecionadas pela varredura dos tempos entre 32 e 7 s, com variações de 1 s.

Figura 7 Sequência das soluções padrão geradas pela amostragem na zona dispersa de uma solução de verde de bromocresol e detecção colorimétrica. A seta indica a ordem experimental com que foi efetuada a varredura dos tempos. P: solução padrão concentrada.

A precisão das medidas obtidas utilizando este sistema, depende das características da zona dispersa, da região amostrada e do sistema de controle eletrônico.

No sistema FIA-ICP, a partir de uma solução padrão contendo 100 mg/l de Ca, Mg, Al e Fe foram geradas as soluções padrão mostradas na Tabela 11, para a varredura de tempos de 12 até 18s com incrementos de 2 s.

Tabela 11 Soluções padrão geradas no sistema FIA-ICP a partir de uma solução padrão de 100 mg/l de Ca, Mg, Al e Fe e os desvios padrão obtidos após 7 repetições da sequência completa

número da Adição	Elemento			
	Ca	Mg	Al	Fe
	(mg/l)			
1	2,365±0,060	2,350±0,067	2,350±0,060	2,361±0,058
2	4,496±0,085	4,290±0,097	4,373±0,089	3,386±0,096
3	6,510±0,087	6,455±0,094	5,996±0,092	6,47±0,080
4	8,566±0,097	8,365±0,095	8,489±0,083	8,469±0,090

Na Tabela 11 são apresentados os valores correspondentes às adições efetuadas com os elementos maiores dos solubilizados de rochas. Estes resultados são extensivos a todos os elementos, dado que, a sequência das adições apresentara correlação linear múltipla. Esta correlação, indica a estabilidade do sistema com referência ao processamento de adições de diferentes elementos e permite programar as concentrações a serem adicionadas de cada elemento.

5.8 Aplicação do GSAM

O conjunto de dados obtido pelo sistema FIA-ICP, contendo a matriz das concentrações adicionadas, o vector da resposta inicial e a matriz das respostas após as adições, é mostrado na Tabela 12. Estes resultados referem-se ao solubilizado da amostra certificada de basalto BHVO-1.

Na Tabela 12, a linha 1 contém o valor de NCOD, o número de elementos e a utilização (1) ou não (0) da correção do branco. A linha 2 serve para identificar as amostras e indicar a sequência dos elementos. A linha 3 indica o tipo de GSAM (valor ISEL no menu do programa no Apêndice), o número total de determinações (número de adições x número de elementos) e o escalonamento (1) ou não (0) (ISCAL no programa). Da linha 4 a 30 são colocados os valores das concentrações adicionadas, ou seja os dados das linhas 4,5 e 6 correspondem a adições de 207 ; 339 (207+112) e 385,4 (207+112+46,4) mg/l de Ca, e assim sucessivamente. Isto pelo fato do GSAM incremental ter sido utilizado. A linha 31 corresponde às respostas obtidas para a amostra antes das adições. Da linha 32 a 58 são apresentadas as respostas obtidas após adicionar as concentrações indicadas nas linhas 4 a 30. Não utilizou-se correção dos valores branco, no caso estes seriam indicados na linha 59.

Tabela 12. Resultados gerados pelo sistema FIA-ICF
para aplicação do GSAM para amostra de basalto BHVO-1

6,9,0
bhvo-ad em C e respostas em R Ca, Ms, Al, Fe, Ti, Mn, P, V e As
4,27,9,0,0
207.,
112.,
46.4,
0.,138.1,
0.,41.5,
0.,37.1,
0.,0.,189.7,
0.,0.,74.5,
0.,0.,84.8,
0.,0.,0.,190.3, CONC. ADICIONADAS
0.,0.,0.,86.4,
0.,0.,0.,46.,
0.,0.,0.,0.,43.59,
0.,0.,0.,0.,13.68,
0.,0.,0.,0.,11.55,
0.,0.,0.,0.,0.,22.83,
0.,0.,0.,0.,0.,7.87,
0.,0.,0.,0.,0.,6.13,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,4.088,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,2.22,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,1.97,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,4.097,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,2.59,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,1.991,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,1.877,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,1.149,
0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,0.,1.119,
410.,59.4,89.3,394.7,41.5,43.5,2.63,2.9,0.92, RESPOSTA INICIAL
617.,61.03,93.,398.,42.2,44.02,2.88,2.97,0.94,
719.,61.1,94.3,404.,42.9,44.76,2.7,3.02,0.96,
780.,61.14,94.3,403.,42.53,44.56,2.72,3.03,0.96,
410.,93.1,90.15,390.,41.,42.9,2.59,2.95,0.92,
411.,116.,93.9,401.,42.3,44.46,2.7,3.06,0.96,
412.,126.6,92.1,399.,41.8,44.15,2.67,3.06,0.96,
411.,61.4,150.1,408.,42.7,45.7,2.85,3.01,1.37,
411.,61.8,177.8,407.,42.2,46.,2.93,3.,1.6, RESPOSTAS APOS
410.,61.4,194.7,413.,42.5,47.,3.07,3.02,1.74,
412.0,59.49,89.75,584.4,41.27,43.77,2.66,3.23,0.96, AS ADICOES
411.0,60.38,95.2,620.,42.79,45.7,2.82,3.5,1.01,
411.4,60.28,95.3,718.,42.71,45.87,2.83,3.6,1.02,
411.,59.6,93.8,396.,63.2,43.8,2.65,3.18,0.94,
410.,59.6,93.1,397.,71.7,44.0,2.63,3.24,0.94,
411.,59.6,93.4,398.,76.9,44.0,2.62,3.28,0.94,
410.,59.5,90.,395.,41.6,73.6,2.64,2.92,0.92,
410.,59.4,89.6,395.,41.6,84.45,2.64,2.93,0.92,
411.,59.5,89.6,395.,41.6,94.6,2.64,2.94,0.92,
410.8,59.4,89.4,394.9,41.6,43.6,3.79,2.9,0.92,
410.1,59.5,89.4,394.8,41.6,43.6,4.41,2.9,0.92,
410.5,59.5,89.4,395.,41.6,43.5,4.94,2.9,0.92,
410.,59.4,89.3,394.7,41.5,43.5,2.63,6.25,0.92,
410.,59.4,89.3,394.7,41.5,43.5,2.63,7.87,0.92,
410.,59.4,89.3,394.7,41.5,43.5,2.63,9.38,0.92,
410.,59.4,89.3,394.7,41.5,43.5,2.63,2.92,1.20,
410.,59.4,89.3,394.7,41.5,43.5,2.63,2.92,1.31,
410.,59.4,89.3,394.7,41.5,43.5,2.63,2.92,1.45,
-1

As matrizes K obtidas através da aplicação do GSAM sobre os resultados de duas amostras de basalto (BCR-1 e BHVO-1A) onde foram efetuadas as mesmas adições, são mostradas na Tabela 13.

Tabela 13. Comparação das matrizes K obtidas pelo GSAM para as amostras BHVO-1 e BCR-1

AMOSTRA BHVO
ELEMENTOS : Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Mn, P, V e As

COND. DELTA-N 9.651E+01

MATRIZ K:

	Ca	Mg	Al	Fe	Ti	Mn	P	V	As
Ca	9.944E-01	5.442E-03	1.506E-02	2.403E-02	3.400E-03	3.225E-03	3.846E-04	3.405E-04	1.133E-04
Mg	6.237E-03	2.989E-01	1.577E-02	1.439E-02	1.421E-03	2.344E-03	1.599E-04	7.154E-04	1.615E-04
Al	1.994E-03	7.523E-03	3.151E-01	5.344E-02	3.347E-03	1.011E-02	1.207E-03	3.919E-04	2.423E-03
Fe	5.113E-03	2.638E-03	1.685E-02	9.849E-01	3.244E-03	6.569E-03	5.669E-04	2.056E-03	2.967E-04
Ti	1.134E-02	3.422E-03	7.018E-02	4.190E-02	5.155E-01	7.677E-03	1.851E-03	5.832E-03	7.422E-04
Mn	1.304E-02	2.115E-03	1.205E-02	9.612E-03	3.204E-03	1.357E-03	3.204E-04	1.011E-03	0.000E+00
P	6.431E-02	1.167E-02	1.494E-02	3.144E-02	1.494E-02	8.315E-03	2.807E-01	0.000E+00	0.000E+00
V	-2.030E-09	0.000E+00	4.077E-09	0.000E+00	-6.370E-10	-1.274E-09	3.185E-10	7.543E-01	3.195E-10
As	-8.724E-08	-5.454E-09	-4.363E-08	-1.091E-08	2.130E-11	0.000E+00	1.363E-07	6.069E-03	1.307E-01

AMOSTRA BCR 1
ELEMENTOS : Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Mn, P, V e As

COND. DELTA-N 7.759E+01

MATRIZ K:

	Ca	Mg	Al	Fe	Ti	Mn	P	V	As
Ca	9.970E-01	4.959E-03	2.318E-02	3.337E-02	4.303E-03	3.599E-03	3.054E-04	4.010E-04	9.145E-05
Mg	-5.197E-03	2.943E-01	2.746E-02	2.138E-03	3.484E-03	3.035E-03	5.778E-04	7.910E-04	1.468E-04
Al	3.622E-03	6.015E-03	3.023E-01	4.130E-02	5.029E-03	9.750E-03	1.413E-03	4.578E-04	2.265E-03
Fe	2.660E-03	6.635E-03	3.458E-02	9.950E-01	4.010E-03	6.888E-03	6.425E-04	3.032E-03	2.147E-04
Ti	-3.219E-02	7.794E-03	7.017E-02	5.782E-03	5.114E-01	3.043E-03	-4.527E-04	4.913E-03	1.236E-04
Mn	6.409E-03	3.204E-03	4.014E-04	6.409E-03	4.014E-04	1.377E+00	3.204E-04	6.901E-04	1.096E-12
P	3.270E-03	1.494E-02	1.494E-02	0.000E+00	0.000E+00	-3.311E-03	2.014E-01	0.000E+00	0.000E+00
V	-2.038E-09	1.423E-02	1.423E-03	-8.153E-00	1.123E-03	-7.113E-03	-6.370E-10	7.666E-01	0.000E+00
As	0.000E+00	2.391E-02	2.392E-03	-1.754E-08	2.392E-03	-1.196E-02	0.000E+00	0.000E+00	1.099E-01

Observa-se que a maioria dos valores de ambas as matrizes não apresentam variações significativas, o que permite simplificar a correção de interferências de amostras similares. O valor mais discrepante foi o do coeficiente K_{AsAs} , apresentando uma variação da ordem de 30%. Isto provavelmente deve-se ao fato do sensor do As apresentar respostas muito baixas e portanto sua precisão vê-se comprometida. Outro fator a considerar refere-se à

deteção deste elemento ser efetuada na região do ultravioleta (193,6 nm), onde segundo Schrader et alii (1981) ocorre um "continuum" do Al, que apresenta algumas bandas de grande intensidade devidas à recombinação de íons.

Na Tabela 13 é mostrada a cond. delta-N ou condição da matriz das adições totais. Este valor fornece uma indicação do comportamento do projeto de adições e apresenta a mesma ordem de grandeza que a variação entre o maior e o menor valor entre as adições efetuadas interelementos. Idealmente, se as adições são idênticas para todos os analitos, este valor é igual a unidade.

Para análise de rotina de grupos de amostras similares pode-se aplicar o GSAM sobre uma amostra, como etapa de calibração e em seguida as concentrações iniciais dos analitos na amostra serem calculadas pela equação 9.

5.8 Avaliação da precisão e exatidão dos resultados

Os resultados obtidos a partir de dois solubilizados independentes de cada amostra cujas medidas no ICP foram efetuadas com 5 repetições, permitem determinar a precisão das diferentes etapas envolvidas na análise de rochas.

A Tabela 14 mostra os resultados da análise estatística aplicada sobre os resultados obtidos pela análise química proposta para os solubilizados de 7 amostras de rochas. O teste F foi empregado para comparar os resultados obtidos para solubilizados independentes.

Tabela 14 Resultados parciais de amostras de rochas, em mg/l

amostra de rocha	SARM-1		SARM-2		SARM-3		SARM-4		BCR-1		BHVO-1		RGM-1	
Cálcio														
Solubilização	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	58,40	57,74	50,34	50,58	226,3	227,1	80,3	81,5	48,3	48,0	81,5	79,7	91,65	90,94
	58,76	58,29	50,49	50,43	228,6	226,8	80,0	82,6	47,6	49,7	80,6	80,3	91,72	91,50
	58,40	58,20	50,92	50,03	228,5	228,0	81,5	80,7	47,0	49,0	81,6	80,0	91,23	90,92
	58,56	58,55	50,68	50,35	229,6	227,4	81,7	81,5	47,9	49,1	80,3	81,5	91,60	91,08
	58,50	58,26	50,60	50,45	228,3	226,0	82,0	81,7	47,6	49,0	80,0	81,0	91,00	91,30
médias	58,52	58,21	50,61	50,37	228,3	227,1	81,1	81,6	47,68	48,96	80,8	80,5	91,44	91,15
C.V.%	0,22	0,45	0,38	0,37	0,41	0,3	0,98	0,61	0,89	1,11	0,79	0,80	0,30	0,24
média total	58,37		50,49		227,6		81,35		48,32		80,7		91,29	
C.V.% entre	0,45		0,44		0,47		1,03		1,67		0,82		0,32	
Q.M. entre	0,25		0,14		3,60		0,63		4,10		0,22		0,225	
F	4,6NS		3,16NS		3,69NS		0,99NS		13,5**		0,42NS		5,54NS	
Magnésio														
Solubilização	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	3,73	3,68	25,38	26,05	17,04	16,55	439	436	206,5	207,8	42,5	42,7	10,3	10,5
	3,68	3,69	25,48	26,48	17,24	16,63	440	437	207,0	208,2	43,5	42,6	10,1	10,3
	3,67	3,66	25,81	26,17	16,95	17,15	442	437	206,5	207,6	42,7	42,0	10,3	10,4
	3,69	3,65	25,54	26,20	16,98	16,90	438	440	207,3	208,0	43,3	42,0	10,1	10,5
	3,74	3,70	25,91	25,80	17,00	16,75	441	439	207,8	207,8	42,9	42,5	10,2	10,3
médias	3,70	3,68	25,63	26,14	17,04	16,84	440	438	207,0	207,8	43,0	42,4	10,2	10,4
C.V.%	0,70	0,50	0,78	0,84	0,60	1,16	0,32	0,34	0,24	0,15	0,86	0,71	0,88	0,86
média total	3,69		25,88		16,94		439		207,4		42,7		10,3	
C.V.% entre	0,70		1,28		1,11		0,41		0,27		1,07		1,3	
Q.M. entre	0,83		0,66		0,106		12,1		1,44		1,14		0,10	
F	0,93NS		11,79**		3,46NS		4,65NS		6,73*		9,99*		10,0*	
Alumínio														
Solubilização	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	58,0	59,0	87,5	87,0	75,3	71,2	87,8	87,3	71,4	73,6	72,4	72,0	480	481
	59,2	59,8	88,0	86,8	74,8	71,2	88,5	87,5	70,9	72,0	72,6	71,8	481	480
	58,7	60,1	88,2	87,6	75,9	72,5	88,2	87,9	72,5	72,0	73,0	72,8	480	481
	59,7	60,0	88,0	87,4	73,6	72,8	88,9	87,6	71,4	72,9	73,2	72,4	481	482
	58,5	61,3	87,8	87,2	74,2	71,8	88,1	88,2	71,8	72,3	72,8	72,4	480	481
médias	58,8	60,0	87,9	87,2	74,8	71,9	88,3	87,7	71,6	72,5	72,8	72,3	480	481
C.V.%	0,99	1,2	0,27	0,32	1,07	0,91	0,42	0,36	0,74	0,84	0,39	0,48	0,1	1,31
média entre	59,43		87,6		73,3		88		72,08		72,5		481	
C.V.% entre	1,52		0,50		2,0		0,52		1,03		0,56		1,33	
Q.M. entre	3,72		1,22		20,45		0,90		2,3		0,68		0,9	
F	6,70**		14,41**		30,22**		6,0*		4,56**		5,0NS		2,25NS	

NS - não significativo **significativo a 1% *significativo a 5%

Tabela 14. Resultados parciais de amostras de rochas, em mg/l

Amostras	SARM-1		SARM-2		SARM-3		SARM-4		BCR-1		BHVO-1		BSK-1	
Ferro														
Solubilização	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	138,6	138,3	100,0	102,2	67,3	69,1	60,6	58,4	88,5	92,0	85,3	84,6	132,9	131,9
	139,4	140,9	104,2	101,4	67,8	66,5	61,2	57,6	89,9	89,4	84,8	85,2	133,4	132,5
	138,6	140,2	102,0	106,2	70,1	68,3	62,0	59,5	90,2	92,5	85,5	85,0	132,9	132,7
	138,9	141,1	101,5	101,2	68,0	68,5	62,9	60,2	90,1	93,3	84,7	84,8	134,2	133,0
	139,0	139,5	100,3	103,4	68,3	68,6	59,8	59,8	91,5	90,2	85,3	84,9	133,0	132,9
médias	138,9	140,0	101,6	102,8	67,9	68,6	61,3	59,06	90,0	91,6	85,1	84,9	133,3	132,6
C.V.%	0,21	0,73	1,47	1,53	0,5	0,4	1,70	1,73	1,06	1,62	0,36	0,27	0,37	0,29
média total	139,5		102,3		68,3		60,2		90,81		85,0		132,9	
C.V.% entre	0,67		1,80		0,68		2,40		1,73		0,36		0,42	
Q.M. entre	3,025		4,76		1,23		12,10		5,93		0,12		1,16	
F	4,29NS		1,21NS		10,42*		9,30*		2,76NS		1,40NS		4,55NS	
Titânio														
Solubilização	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
	5,41	5,40	2,64	2,64	29,59	29,52	11,70	11,78	126,8	128,6	156,2	155,4	15,86	15,50
	5,40	5,43	2,64	2,61	29,57	29,60	11,59	11,80	127,4	129,2	155,8	156,4	15,89	15,50
	5,38	5,40	2,66	2,62	29,56	29,62	11,65	11,85	127,6	129,4	155,5	156,2	15,78	15,69
	5,40	5,42	2,65	2,61	29,63	29,56	11,60	12,00	126,3	129,0	155,7	156,3	15,90	15,95
	5,39	5,39	2,66	2,63	29,60	29,60	11,67	11,90	128,0	128,5	155,3	156,8	15,92	15,87
médias	5,40	5,41	2,65	2,62	29,59	29,58	11,64	11,87	127,6	128,9	155,7	156,2	15,87	15,91
C.V.%	0,28	0,22	0,33	0,44	0,10	0,09	0,36	0,64	0,40	0,27	0,20	0,29	0,31	0,17
média total	5,40		2,64		29,59		11,76		128,3		156,0		15,89	
C.V.% entre	0,28		0,66		0,11		1,10		0,62		0,30		0,27	
Q.M. entre	0,004		0,02		0,002		0,13		4,36		0,68		0,011	
F	1,79NS		12,85**		0,20NS		27,95**		10,15**		3,58NS		4,39NS	

NS Não significativo

** significativo a 1% de probabilidade

* significativo a 5% de probabilidade

Na Tabela 14 pode-se observar que os coeficientes de variação para um mesmo solubilizado foi geralmente menor que 1% com algumas exceções em que ultrapassou 1%. Entre os solubilizados, este coeficiente foi sempre menor que 2%. O teste de significância estatística entre os solubilizados mostrou que seis deles não apresentam diferença significativa para Ca e para a amostra BCR-1 a variação entre os solubilizados foi significativa ao nível de 1% de probabilidade. Para o caso do Mg, três amostras apresentaram-se diferentes ao nível de 5% e o mesmo número não apresentou diferença significativa. As determinações de Al apresentaram coeficientes de variações mais altos no total dos resultados, no entanto entre os solubilizados somente uma amostra apresentou diferença significativa de 5%.

Em geral, os valores mostram que a precisão das medidas do ICP foram concordantes com a obtida com soluções padrão e a comparação entre os solubilizados mostra que o processamento das amostras foi bem conduzido.

A comparação dos resultados finais obtidos, diretamente e após a correção de interferências, para os materiais de referência com os valores certificados é mostrada na Tabela 15. Nesta Tabela são reportados os valores encontrados e corrigidos dos 20 elementos de interesse, para os materiais de referência descritos na Tabela 5.

De um modo geral os valores encontrados para as

Tabela 15. Resultados obtidos para materiais de referência certificados

Espécie		CaO	MgO	Al2O3	Fe2O3	TiO2	MnO	P2O5	As	Ba	Co
Amostra		%						mg/l			
SAM-1	enc.	0,77	0,06	11,83	1,99	5,41*	174*	261	720	118	25
	cor.	0,77	0,06	11,83	1,99	5,41*	163*	254	***	118	4
	cert.	0,78	0,06	12,08	2,00	5,40*	160*	NC	NC	120	NC
SAM-2	enc.	0,72	0,43	17,52	1,51	254*	90*	0,21	1113	0,28	10
	cor.	0,72	0,43	17,52	1,51	254*	81*	0,13	***	0,28	2
	cert.	0,68	0,46	17,34	1,40	265*	80*	0,12	NC	0,27	3**
SAM-3	enc.	3,28	0,27	13,48	9,37	0,46	0,80	619*	947	433	21
	cor.	3,28	0,27	13,48	9,37	0,46	0,76	271*	***	433	3
	cert.	3,22	0,28	13,64	9,91	0,48	0,77	260*	NC	450	NC
SAM-4	enc.	10,85	7,40	16,58	8,46	1140*	1550*	450*	1240	98	ND
	cor.	10,85	7,40	16,58	8,46	1140*	1380*	136*	***	98	ND
	cert.	11,50	7,50	16,50	8,97	1199*	1394*	130*	NC	102	NC
BCR-1	enc.	7,12	3,53	13,95	13,2	2,25	0,189	0,47	1127	678	72
	cor.	7,12	3,53	13,95	13,2	2,25	0,162	0,35	***	678	35
	cert.	6,97	3,48	13,72	13,4	2,26	0,180	0,36	0,8**	680	36
BRND-1	enc.	10,65	6,87	13,84	11,8	2,67	0,178	0,38	1140	131	95
	cor.	10,65	6,87	13,84	11,8	2,67	0,170	0,30	***	131	50
	cert.	11,40	7,2**	13,70	12,00	2,70	0,170	0,28	NC	130	47
RBZ-1	enc.	1,12	0,27	13,85	1,95	0,26	0,037	0,106	771	696	10
	cor.	1,12	0,27	13,85	1,95	0,26	0,037	0,06	***	696	***
	cert.	1,17	0,28	13,80	1,90	0,27	0,040	NC	NC	705	3

* ug/g do elemento

** não certificado

*** abaixo do limite de detecção

NC não consta

ND não determinado

enc. - valor encontrado

cor. - valor corrigido

cert. - valor certificado

Tabela 15. Resultados obtidos para materiais de referência certificados (continuação)

Esécie		Cr	Cu	Cd	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Zr
Amostra		mg/l									
SAM-1	enc.	33	20	1,0	38	4	175	10	59	52	296
	cor.	15	13	1,0	12	4	43	10	6	50	296
	cert.	12	12	NC	NC	8	40	10	2**	50	300
SAM-2	enc.	67	26	1,5	54	10	199	57	67	12	20
	cor.	10	15	1,5	8	10	10	57	13	10	20
	cert.	12	19	NC	NC	7**	5**	62	10	10	33
SAM-3	enc.	184	63	6	60	15	400	4260	430	409	11100
	cor.	15	10	6	15	15	50	4260	77	402	11100
	cert.	10**	13	NC	NC	NC	43	4567	81	395	11026
SAM-4	enc.	370	27	5	ND	120	190	260	360	75	26
	cor.	32	15	5	ND	120	10	260	215	64	26
	cert.	30	14	NC	NC	120	NC	260	220	68	23
BCR-1	enc.	359	188	7	68	13	359	314	790	138	200
	cor.	18	15	7	***	13	10	314	410	122	200
	cert.	15	16	NC	1,5	10	14	330	420	125	185
BIR-1	enc.	759	333	8	66	137	222	380	610	112	150
	cor.	300	120	8	12	137	5	380	300	103	150
	cert.	320	135	NC	NC	140	6,23	460*	326	102,6	145
BCR-1	enc.	43	35	2	42	6	156	87	74	37	212
	cor.	4	10	2	6	6	23	87	13	33	212
	cert.	3	11	NC	NC	6	21	100	15	22	240

* ug/g do elemento

** não certificado

*** abaixo do limite de detecção

NC não consta

ND não determinado

enc. - valor encontrado

cor. - valor corrigido

cert. - valor certificado

espécies maiores tais como CaO , MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 e TiO_2 apresentaram-se bastante concordantes com os valores certificados. O teste de correlação entre todos os resultados corrigido e os certificados para cada amostra apresentou os valores de correlação e os desvios mostrados na Tabela 16. A correlação entre os valores encontrados e os valores certificados foi efetuada primeiramente dentro de cada amostra para os elementos reportados como óxidos e em seguida foi analisada a correlação de cada óxido considerando-se todas as amostras.

Tabela 16. Correlação entre resultados obtidos e certificados para os óxidos dos elementos Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Mn e P

Amostra	r^2	S.Q.*	Espécie	r^2	S.Q.*
SARM-1	0,9999	0,148	CaO	0,9992	0,222
SARM-2	0,9999	0,009	MgO	0,9996	0,051
SARM-3	0,9999	0,830	Al_2O_3	0,9969	0,125
SARM-4	0,9991	0,450	Fe_2O_3	0,9994	0,203
BCR-1	0,9997	0,110	TiO_2	0,9999	3,930
BHVO-1	0,9998	0,067	MnO	0,9999	18,77
RGM-1	0,9999	0,002	P_2O_5	0,9999	0,174

* S.Q. soma de quadrados dos erros

O Al_2O_3 foi a espécie que apresentou menos correlação e o P_2O_5 apesar de seus valores terem sido corrigidos, apresentou melhor correlação. Entre as amostras, os valores mais exatos foram os obtidos para RGM-1 e os mais discordantes correspondem a SARM-4.

A compensação das interferências levou a obtenção de resultados corrigidos bastante próximos dos valores certificados o que comprova a eficiência do GSAM. Para os

elementos traços que apresentam baixas concentrações eram esperadas as variações encontradas devido as concentrações serem próximas das mínimas detectáveis.

Observa-se que o GSAM apresentou-se muito eficiente para corrigir interferências extremamente significativas principalmente para os elementos Co, Cr, Cu, P, Pb e V, assim também, para os elementos menos interferidos caso do Mn e Zn. Os elementos traços que não sofrem interferências significativas foram o Ba, Cd, Ni, Sr e Zr.

Deve-se salientar que os elementos As, Cd e Mo foram incluídos na Tabela 15, mesmo eles não terem sido certificados de forma a permitir uma fonte de informação dos teores possivelmente presentes. Entre eles, pode-se observar que o Cd não apresenta-se pronunciadamente interferido e que para a determinação do As e Mo, recomenda-se a utilização do método de correções proposto. No caso da determinação de As, os valores corrigidos sempre se foram abaixo das concentrações mínimas detectáveis, o que já era esperado face as perdas deste elemento por volatilização durante a decomposição das amostras. Apesar do GSAM ter corrigido os valores obtidos para As, o método mais recomendado para determinação tem sido o que utiliza a geração do hidreto.

Apesar dos elementos Na e K não aparecerem na Tabela 15, uma vez que o espectrômetro utilizado não apresenta sensores adequados para os mesmos, estes elementos quando determinados por espectrometria de absorção atômica nos

mesmos solubilizados, mostraram valores concordantes com os valores certificados de todas as amostras. Desta forma, o método utilizado para decomposição das amostras apresentou-se adequado permitindo a solubilização completa dos elementos maiores da amostra, sendo o Si o único elemento maior não determinado. No entanto, esta solubilização é indicada para determinação de elementos que ocorrem em baixas concentrações devido a minimizar problemas de contaminação e diminuir as perdas.

Os resultados das amostras de rochas relacionadas na Tabela 4, foram obtidos sem e com correção de interferências e são apresentados na Tabela 17. Uma vez que estas amostras foram analisadas em conjunto com os materiais certificados, os resultados obtidos apresentam precisão e exatidão da mesma ordem.

Tabela 17. Resultados obtidos para amostras de rochas

Amostra	Espécie		CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	P ₂ O ₅	As	Ba	Co
			%							mg/l		
BB-1	enc.		7,65	4,25	15,30	9,58	1,14	0,14	0,36	1192	530	55
	cor.		7,65	4,25	15,30	9,58	1,14	0,14	0,26	***	530	21
	ref.		7,54	4,36	15,48	9,72	1,11	0,14	0,25	NC	NC	NC
GB-1	enc.		1,26	0,50	14,75	1,69	0,25	0,02	0,23	776	450	9
	cor.		1,26	0,5	14,75	1,69	0,25	0,02	0,20	***	450	***
	ref.		1,21	0,50	15,06	1,62	0,26	0,02	0,16	NC	NC	NC
GISEC	enc.		2,53	1,63	12,95	3,59	0,08	0,06	0,22	845	ND	30
	cor.		2,53	1,63	12,95	3,59	0,08	0,06	0,21	***	ND	12
GUMO	enc.		2,34	0,80	13,30	2,80	0,44	0,08	0,32	955	434	42
	cor.		2,34	0,80	13,30	2,80	0,44	0,08	0,28	***	434	16

Amostra	Espécie		Cr	Cu	Cd	Mo	Ni	Pb	Sr	V	Zn	Zr
			mg/l									
BB-1	enc.		397	129	6	64	40	217	245	430	98	245
	cor.		16	10	6	***	40	26	245	180	90	245
GB-1	enc.		46	34	2	39	6	166	92	74	59	206
	cor.		15	17	2	**	6	35	92	10	58	206
GISEC	enc.		225	161	ND	72	26	87	8	112	52	300
	cor.		44	18	ND	1	26	12	8	10	50	300
GUMO	enc.		118	43	2	48	11	188	126	116	52	256
	cor.		52	10	2	***	11	46	126	10	52	256

* ug/g do elemento
 ** não certificado
 *** abaixo do limite de detecção
 NC não consta
 ND não determinado
 enc. - valor encontrado
 cor. - valor corrigido
 ref. - valor de referência média de 10 laboratórios.

6. CONCLUSÕES

A determinação simultânea dos elementos maiores e traços em um mesmo solubilizado de rocha, utilizando-se espectrometria de emissão atômica com plasma induzido (ICP-AES), é viável com respeito à determinação de Ca, Mg, Al, Fe, Ti, Ba, Cd, Ni, Sr e Zr.

O GSAM mostrou-se muito eficiente para caracterizar e compensar as interferências espectrais e devidas à matriz.

A aplicação do GSAM para contornar as interferências permitiu que, além dos elementos acima, sejam determinados com exatidão e precisão Co, Cr, Cu, Mn, Mo, P, Pb, V e Zn.

A viabilidade da aplicação do GSAM foi conseguida pela automação das adições padrão, através da utilização de um sistema de injeção em fluxo com amostragem na zona dispersa. Este procedimento automatizado, além de apresentar uma boa precisão com referência às adições, mostrou-se eficiente no que diz respeito ao consumo de amostra e velocidade analítica, conseguindo-se 120 adições e medidas por hora.

Pode-se recomendar a aplicação do GSAM para efetuar calibrações multielementares, dado que este fornece informações mais completas sobre o comportamento dos sensores em função do tempo. Confirmou-se que o ajuste dos parâmetros de operação do ICP-AES é fundamental para a obtenção da melhor razão de intensidades. Este ajuste depende da linha de emissão considerada. Recomenda-se utilizar apenas uma matriz K como ferramenta para calibração na aplicação em amostras similares.

O método FIA-ICP-GSAM deve ser extensivo para quaisquer matrizes sujeitas a interferências. Desta forma estudos envolvendo elementos traços em diferentes materiais podem ser conduzidos.

Este trabalho, sem nenhuma dúvida abre perspectivas da aplicação do método GSAM automatizado com sistema FIA, envolvendo outras técnicas de análises químicas semelhantes.

7. BIBLIOGRAFIA

- APPLETON, J.M.H.; TYSON, F.J. 1986. Flow injection atomic absorption spectrometry: the kinetics of instrument response. *J. Anal. At. Spec.*, London, 1: 63-74.
- ARAUJO, M.C.U.; PASQUINI, C.; BRUNS, R.E.; ZAGATTO, E.A.G. 1985. A fast procedure for standard additions in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 171: 337-343.
- BARNES, R.M. 1978. Recent advances in emission spectroscopy: inductively coupled plasma discharges for spectrochemical analysis. *CRC Critical Reviews in Anal. Chem.*, New York, 7: 203-296.
- BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; REIS, B.F. 1978. Merging zones in flow injection analysis. Part I. Double proportional injector and reagent consumption. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 101: 17-23.
- BERGAMIN FILHO, H.; REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G. 1980. Ion exchange in flow injection analysis. Determination of ammonium ions at the $\mu\text{g/l}$ level in natural waters with pulsed reagent. *Anal.*

Chim. Acta, Amsterdam, 117: 81-89.

BERMAN, S.S.; McLAREN, J.W. 1978. Establishment of compromise conditions for multielement analysis by inductively coupled plasma emission spectrometry. A preliminary report. Appl. Spec., Frederick, 32 (4): 372-377.

BOUMANS, P.W.J.M.; de BOER, F.J. 1976. Studies of a radiofrequency inductively coupled argon plasma for optical emission spectrometry III. Interference effects under compromise conditions for simultaneous multicomponent analysis. Spectrochim. Acta, New York, 31 B: 355-376.

BROWN, C.W.; LYNCH, P.F.; OBREMSKI, R.J.; LAVERY, D.S. 1982. Matrix representations and criteria for selecting analytical wavelengths for multicomponent spectroscopic analysis. Anal. Chem., Washington, 54 (9): 1472-1479.

BYSOUTH, S.R.; TYSON, J.F. 1985. Single standard continuous flow and flow injection methods for normal and extended range calibration for flame atomic absorption spectrometry. Flow Analysis III Conference, Birmingham.

DICKINSON, G.W.; FASSEL, V.A. 1969. Emission spectrometric detection of the elements at the nanogram per milliliter level using induction-coupled plasma excitation. Anal. Chem., Washington, 41 (8): 1021-1024.

FASSEL, V.A.; KNISELEY, R.N. 1974a. Inductively coupled

- plasma optical emission spectroscopy. Anal. Chem., Washington, 46 (13): 1110A-1120A.
- FASSEL, V.A.; KNISELEY, R.N. 1974b. Inductively coupled plasmas. Anal. Chem., Washington, 46(13): 1155A-1164A.
- FRANK, I.E.; KALIVAS, J.H.; KOWALSKI, B.R. 1983. Partial least squares solutions for multicomponent analysis. Anal. Chem., Washington, 55 (11): 1800-1804.
- FRANKE, J.P.; ZEEUW, R.A.; HAKKERT, R. 1978. Evaluation and optimization of the standard addition method for absorption spectrometry and anodic stripping voltammetry. Anal. Chem., Washington, 50 (9): 1374-1380.
- GINE, M.F.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; JACINTHO, A.O. 1983. A simple procedure for standard additions in flow injection analysis. Spectrophotometric determination of nitrate in plant extracts. Anal. Chim. Acta., Amsterdam, 155: 131-138.
- GREENFIELD, S.; JONES, I.L.; BERRY, C.T. 1964. High pressure plasmas as spectroscopic emission sources. Analyst, London, 89: 713-720.
- GREENFIELD, S.; JONES, I.L.W.; BERRY, C.T.; SPASH, D.I. 1968 British patent 1.109.602.
- GREENFIELD, S.; JONES, I.L.W.; McGEACHIN, H.McD.; SMITH, P.B. 1975 Automatic multi-sample simultaneous multielement analysis with a H.F. plasma torch and

- direct reading spectrometer. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 74: 225-245.
- HARROW, J.J.; JANATA, J. 1985. Heterogeneous samples in flow injection systems. Part 2. Standard addition. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 174: 123-132.
- HIRAI, Y.; TOMOKUNI, K. 1985. Flow injection analysis with standard addition. Flow Analysis III Conference, Birmingham.
- ISRAEL, Y.; BARNES, R. 1984. Standard addition method in flow injection analysis with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Anal. Chem., Washington, 56 (7): 1188-1192.
- JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN FILHO, H.; KRUG, F.J.; REIS, B.F.; BRUNS, R.E.; KOWALSKI, B.R. 1981. Flow injection systems with inductively-coupled argon plasma atomic emission spectrometry. Part I. Fundamental considerations. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 130: 243-255.
- JOCHUM, C.; JOCHUM, P.; KOWALSKI, B.R. 1981. Error propagation and optimal performance in multicomponent analysis. Anal. Chem., Washington, 53 (1): 85-92.
- JORGENSEN, S.S.; PETERSEN, K.M.; HANSEN, E.H. 1985. A simple multifunctional valve for flow injection analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 169: 51-57.
- KALIVAS, J.H. 1983. Precision and stability for the generalized standard addition method. Anal. Chem., Washington, 55 (3): 565-567.
- KALIVAS, J.H.; KOWALSKI, B.R. 1982. Compensation for

drift and interferences in multicomponent analysis.

Anal. Chem., 54 (3): 560-565.

KALIVAS, J.H.; KOWALSKI, B.R. 1983. Multicomponent analysis with corrections for interferences and matrix effects. Anal. Chem., Washington, 55 (3): 532-535.

KORNBLUM, G.R.; de GALAN, L. 1977. Spatial distribution of the temperature and the number densities of electrons and atomic and ionic species in an inductively coupled RF argon plasma. Spectrochim. Acta, London, 32B: 71-96.

KRUG, F.J. 1984. A determinação de sulfato em águas naturais e digeridos vegetais por turbidimetria empregando sistemas de injeção em fluxo. Piracicaba. ESALQ-USP. Tese de Doutorado, p. 97.

LANGMYHR, F.J.; PAUS, P.E. 1968. The analysis of inorganic siliceous materials by atomic absorption spectrophotometry and the hydrofluoric acid decomposition technique. Part I. The analysis of silicate rocks. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 43: 397-408.

LARSEN, I.L.; HARTMAN, N.A.; WAGNER, J.J. 1973. Estimating precision for the method of standard additions. Anal. Chem., Washington, 45 (8): 1511-1513.

LARSON, G.F.; FASSEL, V.A.; SCOTT, R.H.; KNISELEY, R.N. 1975. ICP optimal emission analytical spectrometry. A study of some interelement effects. Anal. Chem.,

Washington, 47 (2): 238-243.

LARSON, G.F.; FASSEL, V.A.; WINGE, R.K.; KNISELEY, R.N.
1976. Ultratrace analysis by optical emission
spectroscopy: the stray light problem. Appl. Spec.,
Frederick, 30 : 384-386.

LEIRITIE, M.; MATTSSON, B. 1970. A new approach to the
standard addition technique in atomic absorption
spectroscopy. Anal. Letters, New York ,3 (6):
315-322.

LORBER, A.; GOLDBART, Z.; HAREL, A. 1985. Compensation for
background variation by generalized background
subtraction. Anal. Chem., Washington, 57 (13):
2537-2540.

MAESSEN, F.J.M.J.; BALKE, J.; de BOER, J.L.M. 1982.
Preservation of accuracy and precision in the analy-
tical practice of low power ICP-AES. Spectrochim.
Acta, New York, 73B (6): 517-526.

McLAREN, J.W.; BERMAN, S.S.; BOYKO, V.J.; RUSSEL,
D.S. 1981. Simultaneous determination of major, minor
and trace elements in marine sediments by inductively
coupled atomic emission spectrometry. Anal. Chem.,
Washington, 53 (12): 1802-1806.

MERMET, J.M. 1975 Comparaison des températures et
des densités életroniques mesurees sur le gaz plas-
magène et sur les éléments excites dans
un plasma h.f. Spectrochim. Acta, New York
30B: 383-396.

OSTEN, D.W.; KOWALSKI, B.R. 1985. Background detection

- and correction in multicomponent analysis. Anal. Chem., Washington, 57 (4): 908-917.
- PAINTON, C.C.; MOTTOLA, H.A. 1981. Chemical kinetic contributions to practical dispersion in flow injection analysis. Anal. Chem., Washington, 53 (11): 1713-1715.
- PAINTON, C.C.; MOTTOLA, H.A. 1984. Kinetics in continuous flow sample processing. Chemical contributions to dispersion in flow-injection techniques. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 158: 67-84.
- PHILLIPS, G.R.; EYRING, E.M. 1983. Comparison of conventional and robust regression in analysis of chemical data. Anal. Chem., Washington, 55 (7): 1134-1138.
- PINTA, M. 1980. Espectrometrie d'absorption atomique. Ed. Masson ORSTOM, Tomo II, Paris, p.
- RATZLAFF, K.L. 1979. Optimizing precision in standard condition measurements. Anal. Chem., Washington, 51 (2): 232-235.
- REED, T.B. 1961a. Induction-coupled plasma. J. Appl. Physics, Lancaster, 32 (5): 821-822.
- REED, T.B. 1961b. Growth of refractory crystals using the induction plasma torch. J. Appl. Physics, Lancaster, 32 (12): 2534-2535.
- REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; MORTATTI, J.; KRUG, F.J.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN FILHO, H.; PESSENDA, L.C.R. 1981. Zone-sampling processes in flow injection

- analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 123: 221-228.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. 1975. Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 78: 145-157.
- RYBARCZYK, J.P.; JESTER, C.P.; YATES, D.A.; KOIRTYOMANN, S.R. 1982. Spatial profiles of interelement effects in the inductively coupled plasma. Anal. Chem., Washington, 54 (13): 2162-2170.
- SAXBERG, B.E.H.; KOWALSKI, B.R. 1979. Generalized standard addition method. Anal. Chem., Washington, 51 (7): 1031-1038.
- SCHIMDT, G.J.; SLAVIN, W. 1982. Inductively coupled plasma emission spectrometry with internal standardization and subtraction of plasma background fluctuations. Anal. Chem., Washington, 54 (14): 2491-2495.
- SCHRADER, W.; GROBENSKI, Z.; SCHULZE, H. 1981. Einführung in die AES mit dem induktiv gekoppelten Plasma (ICP). Appl. At. Spec., Überlingen, 28 : 10-38.
- TYSON, J.F. 1984. A critical look at calibration procedures for flame atomic-absorption spectrometry. Analyst, London, 109 (3): 313-317.
- TYSON, J.F.; IDRIS, A.B. 1981. Injection sample introduction for atomic absorption spectrometry : applications of a simplified model for dispersion. Analyst, London, 106: 1125-1129.
- TYSON, J.F.; IDRIS, A.B. 1984 Determination of chromium in steel by flame atomic-absorption spectrometry using a flow injection standard additions method.

Analyst, 109: 23-26.

VALCARCEL, M.C.; LUQUE DE CASTRO, M.D. 1984. Análisis por inyección en flujo. Imprenta San Pablo, Córdoba, p. 449.

VANDEGINSTE, B.; KLAESSENS, J.; KATEMAN, G. 1983.

Interactive calibration by a recursive generalized standard addition method. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 150: 71-86.

VANDERSLICE, J.T.; STEWART, K.K.; ROSENFELD, A.G.; HIGGS, D.J. 1981. Laminar dispersion in flow injection analysis. Talanta, London, 28: 11-18.

WARNER, I.M.; DAVIDSON, E.R.; CHRISTIAN, G.D. 1977.

Quantitative analysis of multicomponent fluorescence data by the methods of least squares and non-negative least sum of errors. Anal. Chem., Washington, 49 (11): 2155-2159.

WENDT, R.H.; FASSEL, V.A. 1965. Induction-coupled plasma spectrometric excitation source. Anal. Chem., Washington, 37: 920-922.

ZAGATTO, E.A.G.; 1981. Análises químicas multielementares em sistemas FIA-ICP-GSAM. UNICAMP, [Tese de Doutorado, Campinas, p.102 .

ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; KRUG, F.J.; REIS, B.F.; BRUNS, R.E.; ARAUJO, M.C.U. 1983. Flow injection systems with inductively-coupled argon plasma atomic emission spectrometry. Part 2 The generalized standard addition method. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 145:

169-178.

ZAGATTO, E.A.G.; GINE, M.F.; FERNANDES, E.A.N.; REIS, B.F.; KRUG, F.J. 1985. Sequential injection in flow systems as an alternative to gradient exploitation. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 173: 289-297.

ZSCHEILE Jr., F.P.; MURRAY, G.A.; BAKER, G.A.; PEDDICORD, R.G. 1962. Instability of linear systems derived from spectrophotometric analysis of multicomponent systems. Anal. Chem., Washington, 34 (13): 1776-1780.

APÊNDICE

Parâmetros de controle do programa

Endereço no micropro- cessador	Valor do parâmetro em hexadecimal	Comentário
2000 01	OBS: os dados desta coluna são preenchidos pelo pesquisador antes da operação do sistema.	T_1 - define a duração do solenóide A ligado.
02 03		T_2 - define o intervalo de tempo para <u>en</u> cher o "loop" L_s .
04 05		T_3 - define a duração do solenóide B ligado.
06 07		T_4 - define o intervalo de tempo entre a introdução da amostra no percurso analítico e a inicialização do PDP-8.
08 09		T_5 - define o intervalo de tempo para <u>com</u> pletar o ciclo.
0A 0B		T_1 define o incremento de T_4 em cada <u>ci</u> clo.
0C 0D		T_2 define o incremento de T_5 e o dec <u>re</u> mento de T_2 em cada <u>ci</u> clo.

Dados de controle do programa GSAM

PROGRAM GSAM FOR CHEMICAL ANALYSIS OF MINERALS ALLOWS ONE TO OBTAIN CONCENTRATION VALUES AT THREE LEVELS OF ACCURACY. THE ACCURACY AT ANY OF THESE LEVELS IS SUPERIOR TO THAT OBTAINED DIRECTLY FROM THE MICROCOMPUTER OF THE ICP SPECTROMETER.

- 1) LEVEL 1-- INTERFERENCES ARE REMOVED FROM THE MEASUREMENTS USING A COMPLETE SET OF CALIBRATION CURVES. THE K MATRIX (R=CK) OBTAINED FROM THESE CURVES IS READ DIRECTLY INTO THE COMPUTER. UPDATES OF THE K MATRIX CAN BE ACCOMPLISHED BY SUBSTITUTING THE ENTIRE K MATRIX OR ONLY PART OF THIS MATRIX. CORRECTED CONCENTRATIONS ARE OBTAINED AUTOMATICALLY BY THE PROGRAM USING THE MATRIX EQUATION $C=RK^{-1}$.
- 2) LEVEL 2-- FOR GROUPS OF SAMPLES EXPECTED TO HAVE ALMOST IDENTICAL MATRICES, MATRIX EFFECTS AND SPECTRAL INTERFERENCES ARE ELIMINATED AS FOLLOWS. THE K MATRIX IS OBTAINED USING THE FIA-ICP-GSAM METHOD. CORRECTED CONCENTRATIONS ARE OBTAINED AUTOMATICALLY BY THE PROGRAM USING THE MATRIX EQUATION $C=RK^{-1}$. ACCURACY AT LEVEL 2 EXCEEDS ACCURACY AT LEVEL ONE.
- 3) FOR MINIMUM ERROR IN THE CONCENTRATION VALUES THE FIA-ICP-GSAM METHOD SHOULD BE APPLIED TO EACH SAMPLE.

READ INPUT DATA

FIRST INPUT RECORD CONTAINS NCOD AND IR.

NCOD=0,1,2,3,4,5 OR 6

IR = NUMBER OF ANALYTES TO BE DETERMINED

SECOND INPUT RECORD CONTAINS INFORMATION

IF LEVEL ONE CALCULATIONS ARE TO BE PERFORMED NCOD=1,2,OR 3.

NCOD=1 CALCULATIONS ARE TO BE PERFORMED AT LEVEL ONE USING K MATRIX STORED ON FOR20.DAT.

NCOD=2 CALCULATIONS ARE TO BE PERFORMED AT LEVEL ONE USING A COMPLETELY UPDATED K MATRIX WHICH IS SIMULTANEOUSLY BEING INSERTED INTO THE COMPUTER.

NCOD=3 CALCULATIONS ARE TO BE PERFORMED AT LEVEL ONE USING A PARTIALLY UPDATED K MATRIX WHICH IS SIMULTANEOUSLY BEING INSERTED INTO THE COMPUTER.

NCOD=4 IF A COMPLETELY NEW K MATRIX IS TO BE INSERTED INTO THE COMPUTER WITHOUT USE FOR IMMEDIATE CONCENTRATION DETERMINATION.

NCOD=5 IF THE NEW ELEMENTS OF A PARTIALLY UPDATED K MATRIX IS TO BE INSERTED INTO THE COMPUTER WITHOUT USE FOR IMMEDIATE CONCENTRATION DETERMINATION.

NCOD=6 IF A COMPLETE GSAM CONCENTRATION DETERMINATION IS TO BE MADE.

* IMPORTANT VARIABLES AND ARRAYS: *

DN : MATRIX OF ADDITIONS (BEFORE THE CALCULATION OF K)
QO : TRANSPOSED K-MATRIX TO CALCULATE THE INITIAL RESPONSES
QO : RESPONSE OF UNKNOWN MIXTURE
V(I) : TOTAL VOLUME AFTER I-TH ADDITION
DQ : MATRIX OF RESPONSES (NOT VOLUME CORRECTED)
 : K-MATRIX (AFTER SOLVING THE FIRST LINEAR SYSTEM)
TITLE : TITLE (MAX. 80 CHARACTERS)
D : AUXILIARY FIELD
DONORM : NORMS OF THE COLUMNS OF VOL.CORR. MATRIX DQ
RKNORM : NORMS OF THE COLUMNS OF THE K-MATRIX
M0 : FIRST DIMENSION OF DN, V, DQ (IN DIMENSION STATEMENT)
N10,N20 : SECOND DIMENSION OF DN, QO, DQ, D, DONORM, RKNORM
ISEL : 1: NORMAL GSAM
 : 2: INCREMENTAL METHOD
 : 3: BOTH 1 AND 2
 : 4: PARTITION METHOD
 : 5: INCREMENTAL PARTITION METHOD
 : 6: BOTH 4 AND 5
NN : NUMBER OF ADDITIONS
IR : NUMBER OF RESPONSES
ISCAL : 0: NO SCALING
 : 1: SCALING