

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAZÃO ISOTÓPICA DE ENXOFRE
EM MATERIAL ATMOSFÉRICO
POR ICPMS DE ALTA RESOLUÇÃO

Tese de Doutorado

HÉLIO AKIRA FURUSAWA

Orientadora : Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira

São Paulo
1999

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
18657
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAZÃO ISOTÓPICA DE ENXOFRE
EM MATERIAL ATMOSFÉRICO
POR ICPMS DE ALTA RESOLUÇÃO

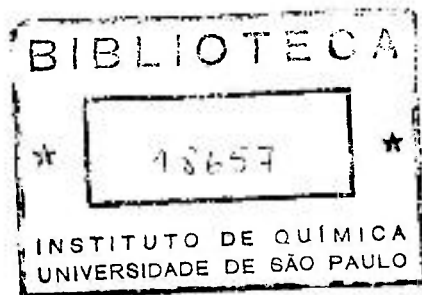
Tese de Doutorado

24 085

HÉLIO AKIRA FURUSAWA

Orientadora : Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira

São Paulo
1999



DEDALUS - Acervo - CQ



30100002256

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

F992r Furusawa, Hélio Akira
Razão isotópica de enxofre em material atmosférico por ICPMS
de alta resolução / Hélio Akira Furusawa. -- São Paulo,
1999.
84p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química. Departamento de
Química Fundamental.
Orientador: Oliveira, Elisabeth de

1. Espectrometria de massas : Química analítica 2. Química
ambiental I. T. II. Oliveira, Elisabeth de, orientador.

543.0875 CDD

“Razão Isotópica de Enxofre em Material Atmosférico por ICPMS de Alta Resolução”.

HÉLIO AKIRA FURUSAWA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção
do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovado por:

Elisabeth de Oliveira

Profa. Dra. ELISABETH DE OLIVEIRA

IQ - USP

(Orientadora e Presidente)

Claudimir Lúcio do Lago

Prof. Dr. CLAUDIMIR LÚCIO DO LAGO

IQ - USP

Marina Franco Maggi Tavares

Profa. Dra. MARINA FRANCO MAGGI TAVARES

IQ - USP

Maria Fernanda Georgina Giné Rosias

Profa. Dra. MARIA FERNANDA GEORGINA GINÉ ROSIAS

CENA - USP

Joaquim de A. Nobrega

Prof. Dr. JOAQUIM DE ARAÚJO NÓBREGA

UFSCar

**SÃO PAULO
27 DE JULHO DE 1999.**

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira que, na sua orientação, aceitou, ensinou, direcionou, incentivou, entendeu e compreendeu.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Ao Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis, pela oportunidade do trabalho em conjunto, pelo incentivo e pelos ensinamentos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Comissão Nacional de Energia Nuclear, São Paulo.

Ao Dr. Paulo Artaxo Neto, Instituto de Física da Universidade de São Paulo.

À Dra. Maria de Fátima Andrade, Instituto Astronômico e Geofísico da Universidade de São Paulo.

Aos Drs. Sundaran Sankara Suba Iyer e Howard Krouse, da Universidade de Calgary, Canadá.

Ao povo do IPEN que me apoiou nessa jornada.

Ao povo da Secretaria de Pós-Graduação do Instituto de Química.

AGRADECIMENTOS

À Marjorie, minha amada,
a quem devo as forças nos momentos difíceis.

Aos meus pais.

Marjorie

À minha amada Marjorie,
Porque não vê obstáculos,
Porque não teme o desconhecido,
Porque não se inclina ao perigo,

À minha amada Marjorie,
Porque luta

À minha amada Marjorie,
Porque ampara,

À minha amada Marjorie,
Porque ama,

À minha amada Marjorie,
A quem amo.

Glossário	i
Resumo	iii
Abstract	v
1. Introdução	01
Objetivo	04
Fundamentos	05
2.1. Amostragem do SO ₂ Atmosférico	05
2.2. O Espectrômetro de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo – HR-ICPMS	07
2.2.1. Equipamento	07
2.2.2. Sistema de Introdução de Amostras	08
2.2.3. A Fonte de Íons	12
2.2.4. A Interface	13
2.2.5. O analisador	13
2.2.6. Resolução	16
2.2.7. Sistema de Detecção	18
2.2.8. Correção do Tempo Morto	18
2.2.9. Correção da Discriminação de Massa Instrumental	19
2.2.10. Interferências Isobáricas	20
2.2.11. Precisão das Medidas	21
2.2.12. A Formação de Íons	22
3. Revisão Bibliográfica	24
3.1. Estudos de Poluição Atmosférica na Cidade de São Paulo	24
3.2. Razão Isotópica de Enxofre	26
3.3. Razão Isotópica com o <i>Element</i>	28
3.4. Estudos de Razão Isotópica Utilizando Outros ICPMS	31

4. Parte Experimental	34
4.1. Reagentes	34
4.1.1. Solubilização do Material de Referência NIST 8555 – NZZ	35
4.2. Equipamentos	35
4.2.1. Amostrador de Grandes Volumes de Ar (Hi-Vol Sampler)	35
4.2.2. Suporte para Filtros de 43 mm	37
4.2.3. Local de Amostragem	37
4.2.4. Período de Amostragem e Condições Climáticas	40
4.2.5. Os Filtros	40
4.2.6. Procedimento de Amostragem	41
4.2.7. Tratamento dos Filtros (Digestão/Extração)	42
4.2.7.1. Filtros de Fibra de Vidro	42
4.2.7.2. Filtros de Celulose	43
4.3. Espectrômetro de Massas de Alta Resolução com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo – HR-ICPMS	44
4.3.1. Sistema de Introdução de Amostra Líquida	44
4.3.2. Parâmetros Experimentais	45
4.3.2.1. Calibração de Massa	45
4.3.2.2. Resolução	46
4.3.2.3. Lentes e Detetor	47
4.3.2.4. Plasma	49
4.3.2.5. Aquisição de Dados	50
4.3.2.6. Janela de Integração	52
4.3.2.7. Tempo Morto	52
RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5. Otimização para a Determinação da Razão Isotópica de Enxofre	53
5.1. Vazão da Bomba Peristáltica	53
5.2. Concentração de Enxofre	55
5.3. Potências da Rádio-Freqüência; RF	57

5.4. Janela de Integração (Integration Window)	58
5.5. Tempo de Integração do Canal (Sample Time)	59
5.6. Interferências Isobáricas e de Matríz	62
5.6.1. Zinco	62
5.6.2. Sódio e Potássio	63
5.6.3. Ferro e Alumínio	64
5.6.4. Sódio, Potássio, Ferro, Alumínio e Zinco	65
5.6.5. Tempo Morto (Dead Time)	66
5.6.6. Condições Instrumentais Para a Determinação das Razões Isotópicas de Enxofre	67
5.7. Razão Isotópica do Enxofre	68
5.8. Metais	72
5.8.1. Ferro e Manganês	72
5.8.2. Cromo, Cobre, Níquel e Vanádio	73
5.8.3. Cádmio, Cobalto e Estrôncio	74
5.8.4. Gadolínio, Neodímio, Prata, Zircônio, Irídio, Rênio e Ródio	75
Conclusões	77
Trabalhos Futuros	78
Bibliografia	79
Curriculum Vitae	84

Índice de Figuras

Figura 1. Esquema da tocha de quartzo com o plasma (ICP)	10
Figura 2. a) Picos dos isótopos ^{56}Fe e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ em média resolução com potência da RF a 1150 W. b) os mesmos isótopos em média resolução com potência da RF a 750 W.	11
Figura 3: Interface do Element mostrando o plasma, a região de amostragem e as lentes de focalização	14
Figura 4: Visão em corte de: 1) interface do plasma, 2) óptica de transferência e aceleração 3) aceleração e foco do feixe, 4) fenda de entrada, 5) eletroímã, 6) setor eletrostático, 7) fenda de saída, 8) dínodo conversor e 9) multiplicadora de elétrons secundários.	15
Figura 5: Perfil do pico correspondente à m/z 238 (urânio) obtido em baixa resolução.	16
Figura 6: Separação dos picos referentes às m/z do ^{32}S e $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$. Resolução aproximada 3000, $\Delta m = 0,018$ u.m.a.	17
Figura 7. Amostrador de grandes volumes de ar (Hi-Vol), Energética Ind. E Com. Ltda.	36
Figura 8. Esquema da montagem do bastidor com os filtros de fibra de vidro e de celulose	37
Figura 9. Região da coleta das amostras de material atmosférico em São Paulo	38
Figura 10. Região de amostragem na Ilha Rei George, península Antártica	39
Figura 11. Efeito da vazão da bomba peristáltica na exatidão e precisão das razões isotópicas	54
Figura 12. Efeito da concentração de enxofre na exatidão e precisão da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	56
Figura 13. Efeito da potência da rádio-frequência na exatidão e precisão da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	58
Figura 14. Efeito da janela de integração na precisão das razões isotópicas $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	59
Figura 15. Precisão das medidas de razão isotópica de enxofre em função do tempo de integração	60

- Figura 16. Interferência isobárica sobre os isótopos ^{34}S e ^{32}S devido ao aumento da concentração de Zn. 63
- Figura 17. Interferência isobárica sobre os isótopos ^{34}S e ^{32}S devido ao aumento da concentração de Na e K. 64
- Figura 18. Interferência isobárica sobre os isótopos ^{34}S e ^{32}S devido ao aumento da concentração de Fe e Al. 65
- Figura 19. Efeito da presença de Na, K, Al, Fe e Zn na determinação da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. 66
- Figura 20. Gráfico para a determinação do tempo morto do detetor. Foram utilizadas soluções do material de referência NBS 500 nas concentrações de 5, 10, 15 e 20 ng/mL. 67
- Figura 21. Razão isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ em amostras coletadas em filtros de celulose. Extração com água, dia (1) e dia (2). 69
- Figura 22. Razão isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ em amostras coletadas em filtros de fibra de vidro. Extração com água e ácida. 70
- Figura 23. Concentração de Fe e Mn nas amostras de São Paulo coletadas nos filtros de fibra de vidro. 73
- Figura 24. Concentração de Cr, Cu, Ni e V nas amostras de São Paulo coletadas nos filtros de fibra de vidro. 74
- Figura 25. Concentração de Sr, Cd e Co nas amostras de São Paulo coletadas nos filtros de fibra de vidro. 75
- Figura 26. Concentração de Gd, Nd, Ag, Zr, Re, Ir e Rh nas amostras de São Paulo coletadas nos filtros de fibra de vidro. 76

Índice de Tabelas

Tabela 1. Interferências isobáricas importantes	21
Tabela 2. Energia de ionização de diversos elementos em eV.	23
Tabela 3. Janela de integração nas m/z ^{34}S e ^{32}S avaliadas para a determinação da razão isotópica do enxofre	52
Tabela 4. Condições instrumentais para a determinação da razão isotópica de enxofre em média resolução.	68

Glossário

AAS – Espectrofotometria de Absorção Atômica – *Atomic Absorption Spectrometry*

DMS – Sulfeto de di-metila – *Di-methyl Sulfide*

ED-XRF – Espectrometria de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva – *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry*

HR-ICPMS – Espectrometria de Massas de Alta Resolução com fonte de Plasma de Argônio – *High Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ICP – Plasma de Argônio – *Inductively Coupled Plasma*

ICPAES – Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio – *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*

ICPMS – Espectrometria de Massas com fonte de Plasma de Argônio – *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ID – Diluição Isotópica – *Isotopic Dilution*

INAA – Análise por Ativação Neutrônica Instrumental – *Instrumental Neutron Activation Analysis*

MC-ICPMS - Espectrometria de Massas com fonte de Plasma de Argônio com Multicoletor – *Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

MCN – Nebulizador Micro-concêntrico – *Micro-Concentric Nebulizer*

m/z – massa/carga

NBS – *National Bureau of Standard*

NIST – *National Institute of Standard and Technology*

OMS – Organização Mundial de Saúde

P.A. – Para Análise

PIXE – Emissão de Raios-X Induzidos por Partícula – *Particle Induced X-Ray Emission*

RF – Rádio-Freqüência – *Radio Frequency*

RM – Material de Referência – *Reference Material*

RSD – Desvio Padrão Relativo – *Relative Standard Deviation*

TEA – Trietanolamina

TIMS – Espectrometria de Massas com Fonte de Íons por Termoionização –
Thermal Ionization Mass Spectrometry

USN – Nebulizador Ultrassônico – *Ultrasonic Nebulizer*

Fórmulas

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{amostra}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{padrão}}} - 1 \right) \times 1000$$

Resumo

Em ambientes poluídos como a região metropolitana de São Paulo é imprescindível o conhecimento da natureza da poluição para que sejam estabelecidos procedimentos de minimização ou de controle das emissões. O estudo da poluição atmosférica já vem sendo realizado há muitos anos, sendo os componentes inorgânicos estudados a partir da determinação em amostras coletadas em filtros, soluções, entre outros meios.

Neste trabalho é apresentado um método de determinação da razão isotópica de enxofre utilizando a técnica da Espectrometria de Massas com Plasma de Argônio como fonte de íons. O uso de um espectrômetro de massas de dupla focalização com fonte de íons por plasma de argônio, HR-ICPMS, o qual atinge resoluções ($m/\Delta m$) de até 8000, permitiu a resolução dos picos dos isótopos ^{32}S e ^{34}S das interferências isobáricas mais comuns e/ou intensas, assim as medições foram realizadas utilizando-se diretamente as m/z dos isótopos do enxofre.

A discriminação de massa foi avaliada analisando-se o material de referência NIST 8555 Sulfeto de Prata. A discriminação de massa em elementos leves como é o caso do enxofre é mais acentuada do que para os mais pesados. Assim, uma solução do material de referência era analisada a cada seqüência de 5 ou 6 soluções das amostras.

A razão isotópica do enxofre foi determinada em amostras de ar atmosférico coletadas em São Paulo, Ilha Rei George; na Península Antártica e diretamente do escapamento de um carro movido a gasolina e a diesel, utilizando-se um amostrador de grandes volumes e um conjunto de filtros composto de : um filtro de fibra de vidro para a coleta da fração grossa seguido de dois filtros de celulose impregnados com uma mistura de KOH e trietanolamina para a coleta do SO_2 e sua oxidação a SO_4^{2-} .

Dois procedimentos de extração dos compostos de enxofre foram utilizados : uma somente com água e outra mais energética com ácido nítrico em forno de microondas.

Os resultados obtidos indicaram que os dois procedimentos de extração resultam em soluções com composição isotópica diferentes. Além disso, a razão isotópica entre as soluções provenientes dos filtros de fibra de

vidro e de celulose são também diferentes. Provavelmente, devido ao fracionamento existente em função da forma química do enxofre presente preferencialmente numa fração ou noutra.

A análise quantitativa dos metais revelou uma presença de Fe em concentrações altas (5000-20000 ng/m³), enquanto que os demais (Mn, Cu, Cr, Ni, V, Sr, Cd, Co, Nd, Gd, Ir, Rh, Zr, Re e Ag) estavam presentes em concentrações mais baixas (< 300 ng/m³).

Pelas características da amostragem, o Fe foi associado à ressuspensão do solo. O Nd, Gd, Ir, Rh, Re e Ag puderam ser tanto associados à ressuspensão do solo quanto à emissões por automóveis. O Mn, Cu, Cr, Ni, V e Sr foram associados à emissões devido à queima de combustíveis fósseis.

Abstract

Polluted areas like the Great São Paulo have a complex pollution composition. The knowledge of this composition is essential in order to minimize or control the different sources. Several atmospheric pollution studies have been done analyzing the inorganic fraction in samples collected in filters, solutions and other media.

In this study, the sulfur isotopic ratio determination by using the mass spectrometry with an argon plasma as a source of ions is presented. A double focusing sector field mass spectrometer with an argon plasma, HR-ICPMS, was used. Since 8000 resolution ($m/\Delta m$) can be achieved, the ^{32}S and ^{34}S sulfur isotopes can be directly measured with no interferences from the common isobaric interferences (oxygen compounds).

The isotopic ratio was determined in materials collected by using a high volume sampler. These samples were collected in São Paulo, in the King George Island; Antarctic and directly from the gases exhaust of a gasoline and diesel vehicles. Two different filters were used : an external glass fiber filter was used to collect the gross fraction followed by two KOH-Triethanolamine impregnated cellulose filter to collect SO_2 .

Two extraction procedures were used. The first one is an energetic extraction with nitric acid and micro-wave heating and the second one only with water being the soluble sulfur compounds extracted from the filters after had left 24 hours in a beaker with water.

Mass discrimination was evaluated by analyzing the NIST 8555 Silver Sulphide Reference Material. As the mass discrimination is more prominent in light elements, the reference material solution was analyzed within a sequence of 5 or 6 samples.

The results indicated different isotopic ratio between the solutions obtained with these two extraction procedures. Different isotopic ratios were also observed in the sulfur isotopic composition in the gross and the fine fraction. This is probably due to different sulfur species present preferentially in a given fraction.

The quantitative analyses of metals revealed a high Fe concentration (5000-20000 ng/m³) and lower concentrations (<300 ng/m³) to the others (Mn, Cu, Cr, Ni, V, Sr, Cd, Co, Nd, Gd, Ir, Rh, Zr, Re and Ag).

Iron was associated to the soil dust. Neodymium, Gd, Ir, Rh, Re and Ag were associated to the soil dust and to the vehicles emissions. Manganese, Cu, Cr, Ni, V and Sr were associated to the vehicles emissions.

1. INTRODUÇÃO

Com uma população de cerca de 15 milhões de habitantes, a Grande São Paulo é um dos grandes centros urbanos do planeta. Essa população e a alta densidade demográfica geram um nível de atividades sócio-econômicas (indústria, prestação de serviços, lazer, transporte, entre outros), que necessariamente consomem energia e produzem dejetos em grandes proporções. Todas essas atividades estão criando um ambiente onde a qualidade do ar, água e alimentos estão se deteriorando consideravelmente.

Os efeitos adversos da poluição e especialmente a da atmosfera, abrangem áreas como estética, economia e saúde pública, mas nem sempre são totalmente conhecidos e/ou previsíveis.

A fumaça, o pó (material particulado em geral), a difícil visibilidade mesmo durante o dia, odores desagradáveis são alguns exemplos dos fatores estéticos, que muitas vezes por conviver diariamente não se percebe, mas que estão presentes. Estes podem não ser importantes, quando comparados com as perdas econômicas devidos aos danos da poluição à saúde pública, vegetação, criação de animais e deterioração de prédios e monumentos.

A maior preocupação é o efeito na saúde pública. Muitos casos de doenças respiratórias como bronquite crônica, enfisema e câncer nos pulmões são atribuídos à poluição ambiental. É muito comum nos dias secos no inverno, os olhos arderem, "faltar" ar na respiração ou tossir. O impacto

econômico é enorme se considerar o tempo perdido por trabalhadores doentes e, sua baixa eficiência causada pela deterioração das condições ambientais.

Embora milhares de substâncias (cerca de 6 500) contribuam para a poluição do ar, os principais poluentes são o dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de nitrogênio (NO_x), monóxido de carbono (CO), oxidantes como o ozônio (O_3), hidrocarbonetos (HC) e material particulado em suspensão. Entre esses, o SO_2 é um poluente de grande interesse. É um gás sem cor com um odor irritante e pungente acima de 3g/L. Em atmosfera úmida é facilmente convertido a ácido sulfúrico. O SO_2 irrita o sistema respiratório, especialmente das crianças e dos idosos. Os limites de exposição a esse gás, como sugerido pela Organização Mundial de Saúde (OMS), estão entre 40 e 60 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Dados obtidos por Espírito Santo e Moreira-Nordemann, 1988, indicam que em 29 localidades pesquisadas a concentração de SO_2 esteve entre 30 a 130 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, sendo a maior parte acima do valor limite da OMS.

O SO_2 antrópico, isto é, produzido a partir de atividades humanas, é emitido para a atmosfera principalmente a partir de processos de geração de energia (queima de combustíveis fósseis em indústrias e motores a combustão de automóveis). Essa emissão aumenta à medida que aumentam também as necessidades humanas. Assim, o simples aumento da população contribui para o aumento das emissões desse gás.

As emissões naturais de compostos de enxofre são devidas principalmente aos oceanos que emitem em grande quantidade o di-metil-sulfeto (DMS) produzido pelo fitoplâncton (Charlson e Wigley, 1994 e Bates e col., 1992). O SO_2 é emitido em menor quantidade em termos relativos.

Sem considerar eventos naturais esporádicos, como a emissão de enxofre e seus compostos devido às grandes erupções vulcânicas, a contribuição antrópica já ultrapassa as emissões naturais. Em função da intensidade das atividades humanas, o hemisfério norte contribui com a maior parte das emissões antrópicas (Charlson e Wigley, 1994).

Em função da proximidade da cidade de São Paulo do Oceano Atlântico (cerca de 100 km), a composição da atmosfera é em parte determinada pelo material trazido pela brisa marinha. Nesse material, além

do vapor d'água, temos grandes quantidades de sódio, cloro, potássio, magnésio, compostos nitrogenados e compostos à base de enxofre (principalmente na forma de DMS).

Uma avaliação da composição do enxofre elementar e isotópico virá contribuir para o estudo do problema da poluição atmosférica, visto que dados de razão isotópica para a região da cidade de São Paulo não existem.

A determinação da razão isotópica do enxofre é normalmente realizada por espectrometria de massa com outras fontes de excitação que não seja o plasma de argônio induzido (ICP), entre outros impacto de elétrons (EI) (Ohizumi e col. e 1997 Giesemann, 1994).

1.1. Objetivo

O objetivo deste trabalho é contribuir para o estudo da poluição atmosférica de origem antrópica em São Paulo, utilizando-se a espectrometria de massa com fonte de plasma acoplado indutivamente, uma ferramenta moderna e poderosa, para a determinação da razão isotópica entre dois dos isótopos estáveis do enxofre, ^{32}S e ^{34}S , bem como a determinação de diversos elementos em amostras de material particulado atmosférico coletadas na cidade.

2. FUNDAMENTOS

2.1. Amostragem do SO₂ Atmosférico

O sucesso de uma amostragem de material atmosférico depende de diversos fatores que devem ser considerados no estudo. É importante que se estabeleça previamente o objetivo do estudo, o universo de amostragem, os objetos de interesse, tais como, elementos e compostos químicos, íons, massa, entre outros; as suas características físicas e químicas e as técnicas disponíveis para a análise do material coletado. Conhecidos esses parâmetros iniciais pode-se definir o tipo de amostragem mais adequado (amostragem por deposição, borbulhadores, colunas filtrantes, filtros em folhas ou outro meio), a partir da escolha do tipo de amostrador.

Os procedimentos de coleta do SO₂ atmosférico normalmente não apresentam problemas.

O uso de frascos borbulhadores do tipo *impingers* é muito eficiente (Bhat e Gupta, 1983). Nesse modo, dois frascos contendo solução de monoetanolamina (MEA) 0,05M são conectados em série por meio de um tubo. O ar é passado por esses frascos ficando o SO₂ absorvido nessas soluções. Dependendo da quantidade de SO₂ necessária para a análise, o tamanho dos frascos, os volumes das soluções e o fluxo do ar podem ser alterados.

Métodos que utilizam filtros em folha feitos de diversos materiais (celulose, fibra de vidro, Teflon, policarbonato, entre outros) são muito difundidos e fáceis de serem desenvolvidos.

A coleta de SO_2 e NO_2 e outras espécies como SO_4^{2-} e NO_3^- utilizando-se esses filtros são amplamente descritas na literatura.

Tripathi e col., 1996, apresentaram um estudo de análise de SO_4^{2-} e NO_3^- em amostras atmosféricas coletando essas espécies em filtros de fibra de vidro (Whatman EPM 2000) com amostrador de grandes volumes de ar. Nesse estudo, os filtros não foram tratados quimicamente.

Muitos estudos utilizam filtros impregnados com soluções alcalinas puras ou misturadas a um umectante.

Sickles, II, e col., 1990a, fizeram um estudo comparativo entre diversos métodos de amostragem e análise de gases e particulado atmosférico. Nesse estudo utilizaram filtros de fibra de vidro impregnados com Na_2CO_3 e trietanolamina (TEA).

Sickles, II, e col., 1990b, apresentaram um método de amostragem e análise de SO_2 e NO_2 utilizando filtros diversos, com e sem preparação química. No final definiram o método utilizando filtros de fibra de vidro impregnados com TEA.

Forrest e Newman, 1977a e 1977b, estudaram a oxidação do SO_2 emitido por uma fundição de níquel em Sudbury, Canadá. Para tal, amostraram o gás utilizando amostrador de grandes volumes de ar com uma montagem com filtros de fibra de vidro (Whatman 81) seguidos de filtros de celulose (Schleicher & Schuell, FF # 2W) impregnados com KOH e TEA.

Lewin e Zachau-Christiansen, 1977, relataram a eficiência da amostragem de SO_2 utilizando-se papel de filtro Whatman 41 impregnado com KOH.

Lusis e Wiebe, 1976, estudaram a taxa de oxidação do SO_2 emitido pela fundição de níquel em Sudbury, Canadá. No estudo, utilizaram como no estudo de Forrest e Newman, 1977a e 1977b, o mesmo conjunto de filtros e amostrador de ar. O grande interesse por essa fundição se deve ao fato de esta ser uma das maiores fontes antrópicas emissoras de SO_2 do mundo com lançamento de cerca de 3500 toneladas do gás diariamente.

Johnson e Atkins, 1975, estudaram a amostragem de SO₂ em aerossóis atmosféricos coletando o gás com papel de filtro Whatman 41 impregnado com K₂CO₃ e glicerol. Uma vez que o sistema seria montado em um avião, os pesquisadores utilizaram filtros com 41 mm de diâmetro. Com essa dimensão o filtro foi suficiente para coleta de 1-1,5 µg SO₂.

Quando a amostragem tem como objetivo determinadas substâncias ou espécies (sulfato, nitrato, ácido sulfúrico, entre outros), deve-se tomar cuidado com possíveis alterações (artefatos) durante ou após o procedimento de amostragem (Leahy e col., 1980 e Klockow e col., 1979).

Uma discussão sobre amostragem de gases e material particulado foi apresentado por Watson e Chow, 1994. Nesse trabalho, quase uma revisão, foram abordadas informações sobre as técnicas analíticas das espécies de interesse e suas características, como por exemplo, a geração de isótopos radioativos ou o fato de tornar o filtro quebradiço após a irradiação do filtro em um reator nuclear (INAA), a utilização de técnicas não destrutivas (XRF e PIXE), a utilização da AAS e ICP-AES para análises multielementares e a análise de íons pela IC. Discutiram ainda características físicas, químicas e econômicas dos filtros quanto ao tipo utilizado (Teflon, fibra de vidro, Nylon, celulose e polí-carbonato). De uma forma geral, discutiram sobre as configurações que podem ser utilizadas para a realização das coletas. Apesar de ser relativamente recente, 1994, o trabalho não traz informações sobre aplicações do ICPMS nessa área.

2.2. O Espectrômetro de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo - HR-ICPMS

2.2.1. Equipamento

Conceitualmente, um espectrômetro de massa com fonte de plasma de acoplamento indutivo (ICPMS) constitui-se de um sistema de introdução de amostras (fonte de íons), um analisador para separar os íons de razão m/z (massa/carga) diferentes, um sistema de detecção e um

sistema de tratamento e apresentação dos dados. A seguir, serão discutidos sucintamente as partes que compõem o espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma de acoplamento indutivo Finnigan MAT *Element* (Gießmann e Greb, 1994).

2.2.2. O Plasma de Argônio (ICP)

A fonte de íons é um plasma de argônio (*Inductively Coupled Plasma*, ICP) à pressão ambiente. A montagem da tocha que irá gerar o plasma é apresentada na Figura 1. Essa tocha é normalmente constituída por três tubos concêntricos de quartzo cujas dimensões aproximadas variam de 3 mm para o diâmetro do tubo injetor e 20 mm para o diâmetro do tubo externo. Entre os tubos é feito passar um gás, normalmente o argônio, que é utilizado para a geração do plasma. O consumo médio é de cerca de 15 – 17 L/min. Ao redor do tubo externo e próximo à extremidade, é posicionada uma bobina de indução pela qual irá passar uma corrente alternada (27 MHz para a maior parte dos equipamentos) que irá gerar um campo magnético oscilante. A ionização do argônio, isto é, produção de íons de argônio e elétrons livres, é conseguida por meio de uma bobina Tesla. Os íons e os elétrons sob a ação do campos magnético oscilante, colidem entre si fazendo com que a temperatura alcance 7500-8000 K nas regiões mais quentes do plasma. Note que não há uma reação de combustão e sim a formação de uma região quente.

O plasma gerado tem forma de um toróide cujo centro coincide com o eixo da tocha. Essa configuração é interessante, pois permite que a amostra nebulizada passe pelo centro do toróide. Dessa forma, os íons formados no plasma podem ser direcionados para a entrada do espectrômetro ajustando-se a posição da tocha nos eixos x, y e z. Informações mais detalhadas sobre essa fonte podem ser encontradas facilmente na literatura (Jarvis, e col., 1992).

A fonte de íons vem da necessidade de haver partículas carregadas para que interajam com os campos magnéticos e eletrostáticos e serem desviados conforme a relação m/z de cada uma. O plasma (ICP)

utilizado na produção dos íons é o mesmo utilizado nas técnicas de emissão atômica (ICPAES), porém, operando em condições ligeiramente diferentes para que favoreça a produção de íons e não a emissão de radiação embora os dois fenômenos ocorram simultaneamente.

Recentemente, foi introduzida comercialmente a opção de operar o *Element* com plasma frio (*cool plasma*) chamado de CD (Finnigan, 1998). Essa opção constitui em mudar o conjunto da tocha original por uma outra que possui um anel de platina na extremidade da tocha e que é aterrado. Além disso, o tubo injetor fixo foi substituído por um de safira removível e a bobina de indução passou a ser revestida por Teflon[®]. Com essas modificações o equipamento opera rotineiramente com potências entre 600 e 1200 W. A grande vantagem em se operar na condição de plasma frio é a eliminação ou minimização de interferências isobáricas devido aos compostos de argônio formados no plasma.

Numa publicação própria, Finnigan MAT, 1998, apresentou um estudo em que determina 40 elementos em água de elevada pureza, sendo que 22 deles utilizando a condição de plasma frio em baixa e média resolução.

A Figura 2, apresenta um exemplo de aplicação do plasma frio onde os picos de ^{56}Fe e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ são apresentados com a RF na potência normal e na condição de plasma frio. Em potência normal, esses picos são separados, mas ainda permanecem muito próximos. Na condição de plasma frio além de serem separados, a possibilidade de haver interferência do picos do $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ é minimizada ou eliminada por completo.

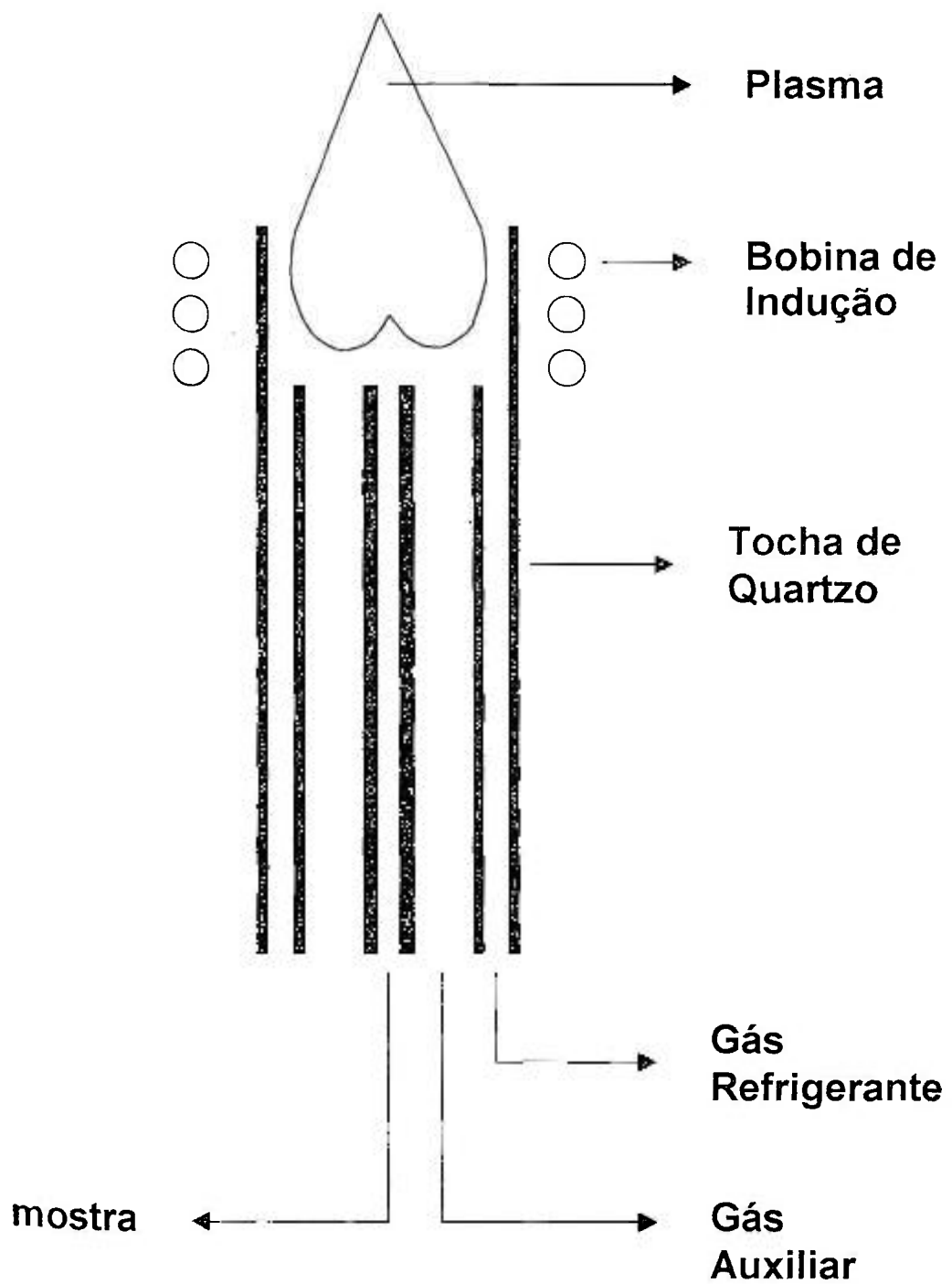
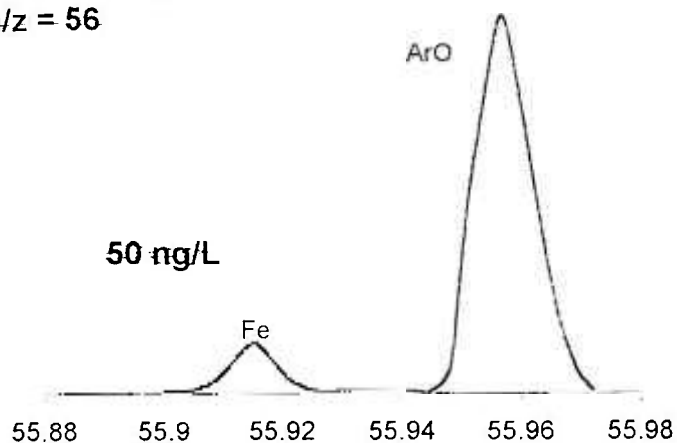
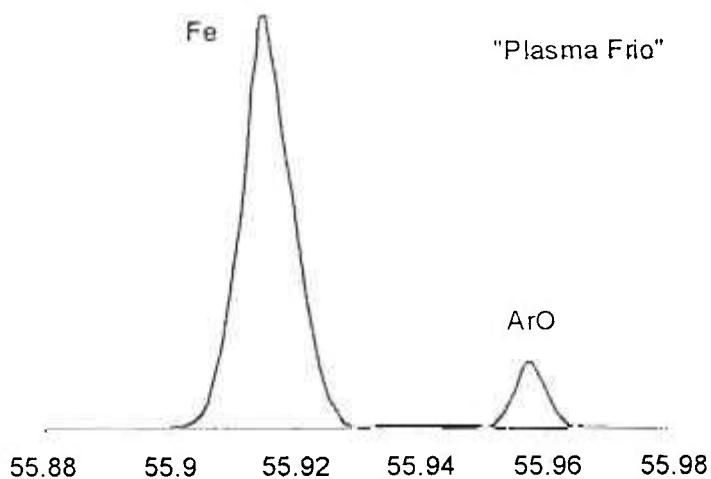


Figura 1. Esquema da tocha de quartzo com o plasma (ICP).

Alta Resolução
m/z = 56



(a)



(b)

Figura 2. a) Picos dos isótopos ^{56}Fe e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ em média resolução com potência da RF a 1150 W. b) Os mesmos isótopos em média resolução com potência da RF a 750 W.

2.2.3. Sistema de Introdução de Amostras

Os espectrômetros de massa com fonte de plasma de argônio (ICP) utilizam, como o próprio nome diz, um plasma para a geração de íons. Pelas características dessa fonte e por estar à pressão ambiente, a introdução das amostras torna-se muito facilitada. Desde que transformadas em partículas minúsculas, as amostras podem estar, originalmente, na forma de gás, líquido ou sólido.

Usualmente, as amostras são introduzidas na forma de solução líquida. São utilizados nebulizadores para transformar a solução em aerossol. Os nebulizadores mais utilizados são os pneumáticos do tipo Meinhard, microconcêntrico (MCN) e ultra-sônicos. Nessa mesma ordem aumentam a eficiência de nebulização e os preços. O nebulizador Meinhard tem boa eficiência de nebulização com a conveniência de tolerar soluções com uma quantidade de sólidos dissolvidos maior do que o MCN. É menos susceptível à instabilidade do que o MCN. O MCN por outro lado é mais eficiente durante a nebulização se comparado ao Meinhard. Assim, consegue aumentar em duas vezes a sensibilidade da maior parte dos elementos. Porém, é mais susceptível à variações da pressão do gás de arraste e da viscosidade da solução. Devido ao diâmetro extremamente pequeno do capilar central não tolera soluções com elevado teor de sólidos dissolvidos. Os nebulizadores ultrassônicos são mais complexos do que os pneumáticos. Funcionam baseados na nebulização de solução por ultra-som. Esse tipo de nebulizador é muito eficiente produzindo gotículas de solução muito pequenas. Quando associados a um sistema de aquecimento e posterior resfriamento da névoa essa eficiência é melhorada. Dessa forma, aumentam a sensibilidade em uma ordem de grandeza em relação aos pneumáticos Meinhard e MCN.

A introdução de amostras gasosas é mais comum em processos de geração de vapor frio, tais como de Hg, As e Se.

O sistema de introdução de amostras sólidas mais promissor é o de ablação por laser (*laser ablation*). É, porém, um sistema caro. Nesse sistema, uma amostra colocada numa câmara fechada é atingida por um feixe de raio laser, vaporizando um determinado volume de amostra. As

partículas resultantes são levadas ao ICP por um gás de arraste, normalmente o próprio Ar. A preparação da amostra é praticamente mínima ou nenhuma. Grandes áreas ou pequenas incrustações (~5 µm de diâmetro) podem ser bombardeadas pelo raio laser. A interação do laser com a amostra difere em função da natureza do material que constitui a amostra. Sistemas laser mais modernos utilizando raios laser de comprimento de onda na região do ultravioleta compensam parcialmente esse problema que provoca instabilidade durante o processo de ablação. A ablação por laser é muito interessante para a análise de material particulado depositado em filtros. Aplicações da técnica em amostras ambientais já estão sendo publicadas, Wang e col., 1998. Nesse trabalho, os autores apresentam um estudo em que prepararam um filtro de membrana com materiais de referência para análise por LA-ICPMS. Os resultados foram comparados com um procedimento de digestão e determinação em solução por XRF e ICPMS.

2.2.4. A interface

A diferença entre a concepção do *Element* e de outros equipamentos do tipo *sector field* é que à interface de amostragem não é aplicada alta tensão, Figura 3. A alta tensão só é aplicada em componentes que estão localizados dentro da câmara de vácuo e no *flight tube*, que está protegido. Essa montagem evita que ocorram eventuais acidentes uma vez que os componentes com alta tensão estão no interior da interface.

2.2.5. O analisador

O sistema analisador de dupla focalização (*double focusing sector field*) baseado na geometria Nier-Johnson reversa é constituído por um campo magnético seguido de um campo eletrostático (Figura 4). Essa configuração, compacta, tem as seguintes dimensões: campo magnético, $r_E = 16$ cm e campo eletrostático, $r_E = 10,5$ cm que confere uma alta taxa de transmissão e rapidez nas varreduras de massa (Giessmann e Greb, 1993).

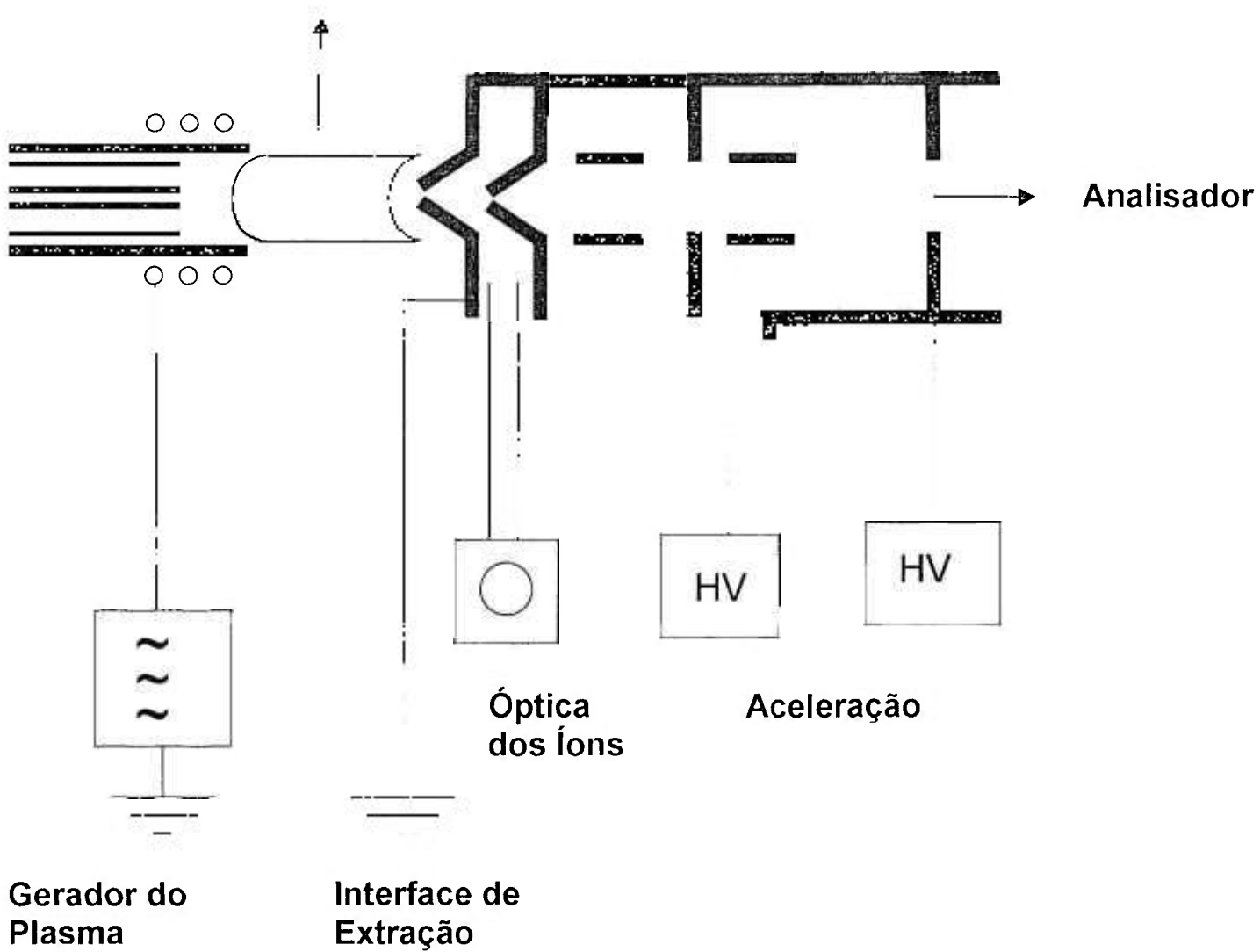


Figura 3. Visão em corte da região da interface, focalização e aceleração dos íons.

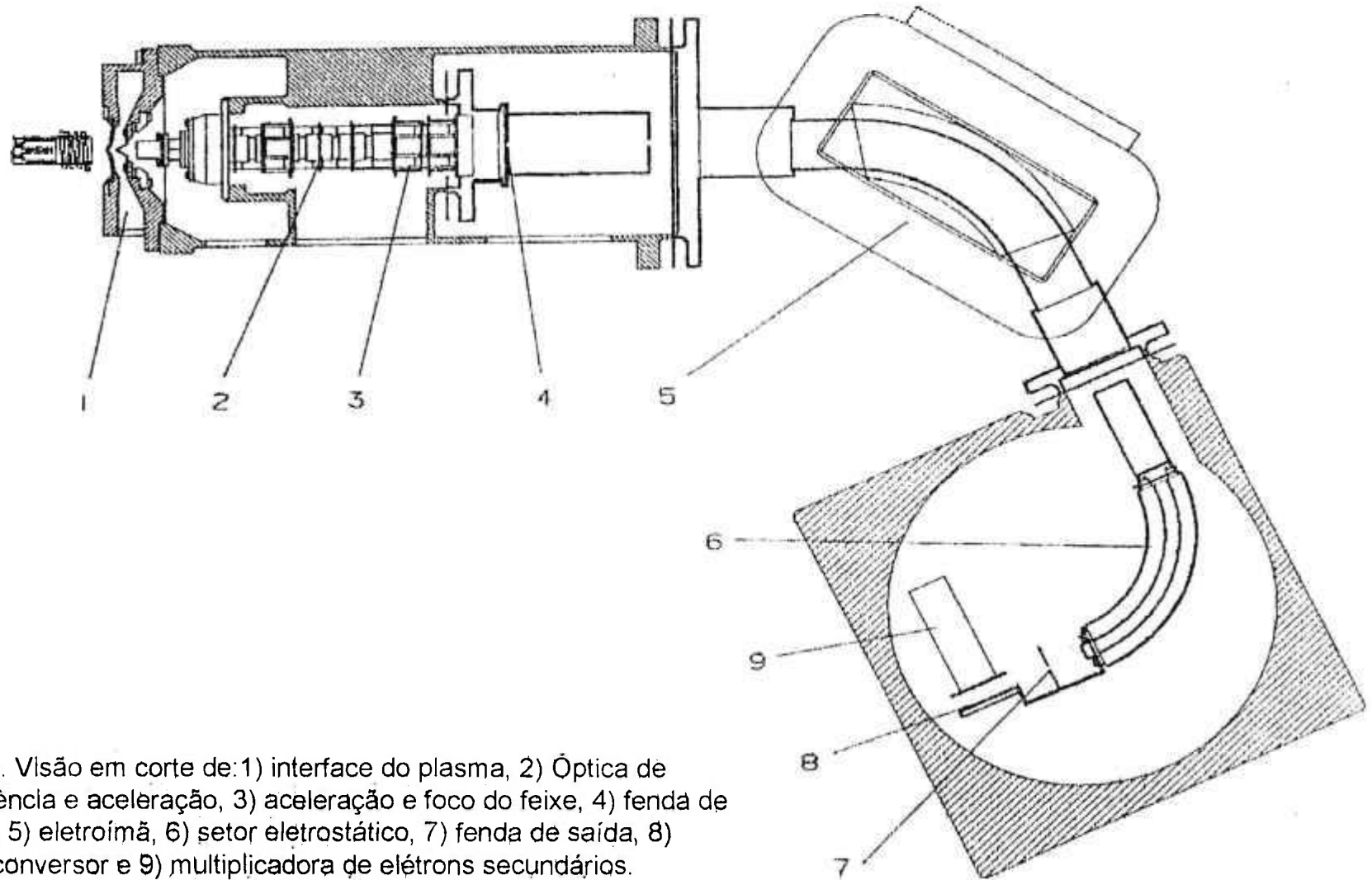


Figura 4. Visão em corte de: 1) interface do plasma, 2) Óptica de transferência e aceleração, 3) aceleração e foco do feixe, 4) fenda de entrada, 5) eletroímã, 6) setor eletrostático, 7) fenda de saída, 8) dínodo conversor e 9) multiplicadora de elétrons secundários.

2.2.6. Resolução

A resolução de um espectrômetro de massa define a capacidade do equipamento em separar dois íons de m/z próximas.

O equipamento está configurado para realizar medições em três resoluções : baixa, média e alta resolução com $m/\Delta m$ nominais de 300, 3000 e 7500, respectivamente. Essa resolução é resultado da combinação das fendas de entrada e de saída e do ajuste das lentes ao longo do caminho dos íons.

Em baixa resolução o equipamento tem poder de separação igual ou superior aos espectrômetros com analisador quadrupolo. A alta transmissão de íons, característica do equipamento, a largura da fenda e a varredura do sistema analisador permitem que nessa resolução os picos apresentem a forma trapezoidal, isto é, um patamar (Figura 5) e não um

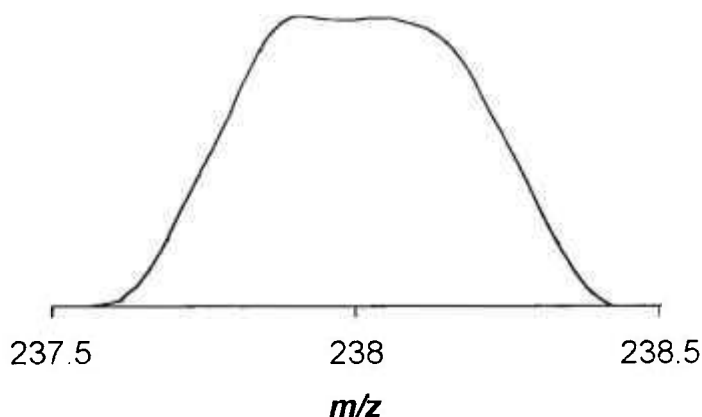


Figura 5. Perfil do pico correspondente à m/z 238 (urânio) obtido em baixa resolução.

triângulo ao redor do centro da m/z . Para as determinações de razão isotópica o perfil de pico ideal para as medidas é o trapezoidal, uma vez que, os canais de medição poderiam ser amostrados na região do patamar (Fig.5).

A média resolução é conseguida com uma fenda mais estreita do que a utilizada em baixa resolução. Nessa condição, são separados completamente os picos referentes a m/z ^{32}S do interferente $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ ($m/\Delta = 1800$), Figura 6, e ^{56}Fe do interferente $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ ($m/\Delta = 2500$), por exemplo. Apesar de aumentar o poder de separação de m/z próximas, ocorre uma perda na transmissão de íons. A idéia imediata é a da perda de sensibilidade nessa resolução. Dessa forma, soluções com concentrações decrescentes tornam-se cada vez mais difíceis de serem analisadas em média resolução. Porém, devido a essa mesma condição, é possível eliminar interferências isobáricas em soluções com altas concentrações, muitas vezes com pouca ou nenhuma diluição.

Muitos elementos que possuem isótopos na região de m/z entre 40 e 80 são analisados somente em média ou alta resolução (sem ser necessário procedimentos de separação química).

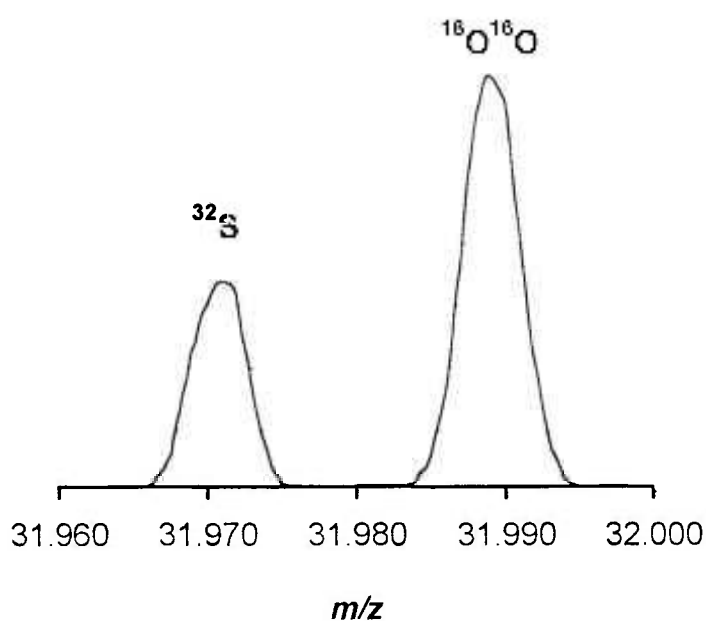


Figura 6. Separação dos picos referentes às m/z ^{32}S e $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$. Resolução aproximada 3000, $\Delta m = 0,018$ u.m.a.

2.2.7. Sistema de Detecção

O sistema de detecção constitui de um dínodo conversor de elétrons (secundários), que são gerados pelos íons que alcançam a sua superfície. Esses elétrons são acelerados para o primeiro dínodo do multiplicador de elétrons (uma seqüência de 19 dínodos), gerando novamente elétrons secundários (daí a sigla SEM, *secondary electrons multiplier*) e assim, sucessivamente até o último dos dínodos da seqüência dependendo do modo de detecção.

O detector pode operar nos modos *Analog* e *Counting*. No modo *Analog* os 19 dínodos são usados e que permite que medidas entre 10^4 e 10^{10} contagens por segundo possam ser realizadas. Já no modo *Counting* somente 7 dínodos são usados permitindo medidas de até 5×10^6 contagens por segundo. Como no modo *Counting* somente parte dos dínodos é utilizada os sinais fracos serão menos ampliados produzindo um espectro mais "limpo" (ruído de fundo menos intenso).

2.2.8. Correção do Tempo Morto do Detector

O tempo morto é o intervalo entre o fim da aquisição do sinal de um pulso e o início do pulso seguinte. Nesse intervalo o detector não é capaz de registrar sinal. Esse efeito é mais significativo em altas contagens e por isso deve ser corrigido. O efeito é mais significativo quando há a necessidade de se medir razões entre isótopos presentes na amostra com grande diferença na abundância. Em detectores do tipo channeltron as correções devem ser realizadas em função da massa. Nos detectores com dínodos conversores e multiplicadores de elétrons (como é o caso do *Element*) não há essa dependência podendo um mesmo valor de tempo morto ser utilizado para toda a região de massa (Vanhaecke, 1998).

O procedimento para a obtenção do valor do tempo morto é baseado no estudo de Russ, III, e Bazan, 1987, e é apresentado com maiores detalhes nos trabalhos de Vanhaecke e col., 1998 e Latkoczy e col., 1998. Em linhas gerais, razões isotópicas de um determinado elemento, de preferência com razão próxima de 1, são determinadas em soluções de

materiais certificados com concentrações distintas utilizando-se, para tal, tempos mortos diferentes para cada medida. Calculando-se a razão entre os valores experimentais e os certificados e colocando-se em um gráfico contra os valores de tempo morto utilizados, a intersecção entre as retas para cada concentração dará o valor de tempo morto adequado para o detector.

Uma vez calculado o valor do tempo morto, os sinais do detector podem ser corrigidos informando o valor ao equipamento num campo apropriado.

2.2.9. Correção da Discriminação Instrumental de Massa

A discriminação de massa instrumental ocorre quando isótopos de massas mais pesados são transmitidos preferencialmente em relação aos mais leves. Na prática esse fenômeno irá alterar os resultados de razão isotópica. A discriminação de massa ocorre em toda a região de massa, sendo mais crítica para os elementos mais leves.

A correção da discriminação de massa pode ser realizada utilizando-se a técnica da diluição isotópica adicionando-se padrões internos adequados (Roehl, 1995, Patterson, 1992) e aplicando-se correções matemáticas.

Havendo um material de referência de composição isotópica conhecida o fator de discriminação de massa, f_{dm} , pode ser calculado segundo a relação

$$f_{dm} = R_{C_{certificado}}/R_{C_{medido}} \quad (1)$$

onde, $R_{C_{certificado}}$ e $R_{C_{medido}}$, correspondem ao valor da razão isotópica certificado e medido, respectivamente.

A discriminação de massa percentual é obtida pela equação

$$dm = (f_{dm} - 1)100/\Delta m \quad (2)$$

onde Δm corresponde à diferença entre as massas dos isótopos medidos.

Para a correção das razões isotópicas obtidas para as amostras desconhecidas utiliza-se a função potencial (Heumann, 1998 e Taylor, 1995) descrita a seguir

$$R_{\text{corrigido}} = R_{\text{medido}}(1+dm)^{-dm} \quad (3)$$

onde, R_{medido} e $R_{\text{corrigido}}$ são as razões isotópicas das amostras medidas e corrigidas, respectivamente.

2.2.10. Interferências Isobáricas

Interferências isobáricas ocorrem quando duas massas próximas não são separadas pelo sistema analisador do espectrômetro de massa. Assim, parte do sinal medido em uma massa é devido ao sinal da massa próxima. As interferências isobáricas mais importantes são aquelas devido aos compostos de Ar sobre os elementos Ca, K, Fe, Cr, As e Se, Tabela1.

Em matrizes de origem biológica, a presença de grandes quantidades de enxofre também gera interferências severas nas massas de Cu e Zn, Tabela 1.

Nos ICPMS baseados em analisadores do tipo quadrupolo a resolução obtida não é capaz de resolver diversas interferências isobáricas tendo que se utilizar de outros recursos como, separação química prévia (Menegário, 1998), medição de isótopos menos abundantes, de íons poliatômicos (Menegário, 1998) e até correções matemáticas. Para as interferências de Ar e seus compostos, a utilização do plasma frio é um recurso mais simples, desde que o usuário tenha essa opção. Com o plasma frio interferências conhecidas como o do $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ sobre o ^{56}Fe são eliminadas ou fortemente minimizadas de modo a poder medir o pico do Fe sem contribuições significativas do Ar.

Tabela 1 . Interferências isobáricas importantes.

Isótopo de interesse	m/z	Interferente	m/z	Resolução Necessária Para a Separação
^{32}S	31,990	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}$	31,972	1800
^{34}S	33,994	$^{16}\text{O}^{18}\text{O}$	33,968	1300
^{40}Ca	39,963	^{40}Ar	39,962	192500
^{39}K	38,964	^{38}ArH	38,971	5700
^{52}Cr	51,941	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$	51,962	2400
^{56}Fe	55,935	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$	55,957	2500
^{75}As	74,922	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	74,931	7800
^{80}Se	79,917	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$	79,925	9700
^{63}Cu	62,930	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$	62,952	2800
^{64}Zn	63,929	$^{32}\text{S}^{32}\text{S}$	63,944	4300

Grande parte das interferências isobáricas que são realmente de interesse são resolvidas em resolução de até $m/\Delta m = 3000$. É o caso das interferências dos compostos de oxigênio sobre as massas dos isótopos de enxofre (veja Tabela 1).

Equipamentos da classe dos alta resolução, como é o caso do *Element*, resolvem essas interferências no modo dito média resolução.

2.2.11. Precisão das Medidas

Sem considerar os fatores instrumentais, a precisão das medidas de razão isotópica é dada em função da estatística de Poisson. Nos casos em que a razão é diferente de 1, a precisão mínima, ou seja, não se considerando os fatores instrumentais, será limitada pela abundância do isótopo menos abundante (Jarvis, 1992). A precisão dada na forma de RSD pode ser calculada segundo a equação a seguir

$$\text{RSD}_{\text{Teórico}} = (1/a + 1/b)^{1/2} \cdot 100, \text{ (Jarvis, 1992)} \quad (4)$$

onde,

a e b representam as contagens dos isótopos em questão

No caso dos isótopos de enxofre, para se obter uma precisão abaixo de 1 %, a contagem mínima do isótopo menos abundante, ^{34}S , deverá ser de 10.000 cps e para se obter medidas com precisão de 0,1 % a contagem mínima deverá estar acima de 1×10^6 cps.

Na prática, considerando-se que o ICP é uma fonte de íons de considerável instabilidade e que outros fatores como o sistema de introdução de amostras são fontes de instabilidades das medidas, Jarvis, 1992, considera que dificilmente amostras rotineiras apresentarão RSD abaixo de 0,1 %.

Apesar dessas instabilidades, diversos são os trabalhos em que os autores reportam resultados de razão isotópica para diferentes elementos com RSD de 0,1 % ou menos (Townsend e col., 1998, Woolard, 1998, Koirtjohann, 1994 e Vanhaecke, 1997).

2.2.12. A Formação de Íons

A grande vantagem do ICP como fonte de íons é a de alcançar temperaturas elevadas tanto quanto 7500 K. A essa temperatura praticamente todos os elementos são ionizados o que faz com que essa fonte seja adequada para a determinação de uma grande quantidade de elementos. Uma vez que as energias de ionização são diferentes para cada elemento, distribuindo-se desde energias menores que 4 eV até superiores a 16 eV, (Jarvis, 1992), o grau de ionização desses elementos também varia mesmo nessa fonte de íons, (Wildner, 1998, Jarvis, 1992).

A Tabela 2 apresenta a distribuição das energias de ionização para uma série de elementos.

Para se ter uma idéia do grau de ionização que representam essas energias de ionização a 7500 K pode-se comparar os casos do Al, de energia de ionização de 5,98 eV e atinge cerca de 98 % de ionização, com o S, de energia de ionização de 10,36 eV e que atinge somente cerca de 10-14 % de ionização, (Wildner, 1998, Jarvis, 1992). Essa relação não é absolutamente regular. O P, por exemplo, com energia de ionização de 10,48 eV, portanto maior que a do S, apresenta cerca de 30 % de grau de ionização.

Tabela 2. Energia de ionização de diversos elementos em eV.

Energia de Ionização, eV	Elemento
Menor que 8	Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi
8 – 10	B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt, Po, Be, Zn, As, Se, Te, Au
10 – 12	P, S, I, Hg, Rn, C, Br
Acima que 12	Xe, H, O, Cl, Kr, N, Ar, He, F, Ne

Revisão Bibliográfica

3.1. Estudos de Poluição Atmosférica na Cidade de São Paulo

A poluição atmosférica na cidade de São Paulo tem sido estudada sendo que diversos trabalhos foram publicados a respeito.

Paiva e col., 1993, coletaram amostras de material particulado fino e grosso em filtros de Teflon[®] determinando os elementos presentes por ED-XRF e INAA. A distribuição elementar mostrou que o material é proveniente do mar, ressuspensão de solo, queima de combustíveis fósseis, rochas fosfáticas, incinerador de lixo e processos de alta temperatura.

Andrade, 1993, em sua tese de doutorado apresenta um estudo detalhado sobre a identificação de fontes de emissão de material particulado e SO₂ na atmosfera de São Paulo. Utilizando amostras de duas campanhas de amostragens identificou fontes relacionadas a ressuspensão de solo, atividades industriais, queima de óleo combustível e *spray* marinho.

Forti e col., 1990, coletaram e analisaram amostras de chuva e material particulado atmosférico determinando Na, Ca, K, Mg, Cl, S e diversos ânions. Relataram que a composição de nitrato, sulfato e amônio caracteriza atividades antrópicas.

Moreira-Nordemann e col., 1988, apresentaram a região sudeste do Brasil em termos físicos (climatologia física e química, hidrologia e solos) relacionando essas características com a qualidade do ar em três cidades dessa região (São Paulo, Rio de Janeiro e Cubatão).

Espírito Santo e Moreira-Nordemann, 1988, a partir de dados fornecidos pela CETESB (Companhia Estadual de Saneamento Básico) estimaram a taxa de deposição de SO_2 na região da Grande São Paulo. Concluíram que essa deposição é pequena em relação ao total lançado podendo estar relacionado à falta de áreas verdes, predominância de área urbanas (cimento e asfalto) e emissão de outros compostos de enxofre além do SO_2 .

Orsini e col., 1986, em um trabalho que analisaram material particulado fino e grosso, determinaram uma série de elementos em amostras coletadas em diversas cidades brasileiras. A partir dos resultados relataram diferenças existentes entre as regiões de amostragem. Uma vez que as cidades são litorâneas ou estão próximas ao litoral, a composição do aerossol é caracterizada por material emitido por ressuspensão de solo e sal marinho.

Orsini e col., 1983, apresentaram um estudo em que foram coletadas (1980/81) amostras de material atmosférico e analisados por PIXE. Identificaram a presença de elementos de origem antrópicas e compararam as concentrações com períodos anteriores (1976-78). Em função da diminuição da concentração desses elementos concluíram que pode ser devido ao período de recessão econômica que fez decrescer a atividade humana.

Orsini e Boueres, 1977, apresentaram resultados da primeira coleta e análise de material particulado atmosférico da cidade de São Paulo. Amostradores do tipo impactadores de cascata e com seqüências de filtros foram utilizados. A análise por PIXE mostrou a presença de grande quantidades de enxofre e chumbo nas amostras coletadas.

3.2. Razão Isotópica de Enxofre

Muitos são os trabalhos publicados apresentando razões isotópicas de enxofre. Parte desses trabalhos referem-se ao enxofre emitido no meio ambiente (atmosfera e águas) devido às atividades humanas, isto é, poluição, os quais são discutidos a seguir.

Menegário, 1998, apresentou um estudo em que são determinadas as concentrações de vários elementos e a razão isotópica de enxofre em amostras de vegetais e águas. Neste trabalho foi discutido um procedimento de separação química em sistema de fluxo para a eliminação de interferências isobáricas. A razão isotópica do enxofre foi determinada medindo-se as m/z 48 e 50, correspondente aos íons $^{32}\text{S}^{16}\text{O}$ e $^{34}\text{S}^{16}\text{O}$, respectivamente. As interferências isobáricas ainda presentes nessas massas foram corrigidas matematicamente.

Pichlmayer e col., 1998, apresentaram um estudo em que determinaram razões isotópicas de enxofre, nitrogênio e carbono em amostras coletadas em regiões alpinas. Essas amostras correspondem ao aerossol e neve coletados diariamente e à neve coletada em um perfil vertical. Os resultados mostraram haver um padrão que segue uma distribuição sazonal além de diferenças marcantes entre as eras pré-industrial e moderna.

Zhao e col., 1998, realizaram um trabalho interessante em amostras de solo e vegetação coletadas e guardadas desde 1856. As amostras foram provenientes de um ponto de controle do *Rothamsted Park Grass Experiment*, Reino Unido. Os resultados de concentração de enxofre na vegetação mostraram um aumento ao longo dos anos correlacionando positivamente com as taxas de emissões anuais de SO_2 no país. Porém, os valores de $\delta^{34}\text{S}$ correlacionaram negativamente. Os autores concluíram que as eventuais variações regionais nas emissões de enxofre não foram significativas. Além disso, baseados nos valores de $\delta^{34}\text{S}$ os autores afirmaram que durante os eventos de picos de emissão de SO_2 antrópico, 50 % do enxofre que a vegetação absorveu foi de origem de atividade humana, caindo para 30 % em períodos normais.

Groscheova e col., 1998, estudaram diversas amostras provenientes da bacia de Jezeri, República Tcheca, determinando a concentração total de SO_2 e o $\delta^{34}\text{S}$. Os resultados demonstraram que os valores de $\delta^{34}\text{S}$ diminuíram na seqüência das seguintes amostras : área aberta, faia, pinheiro e água de riacho. Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ de área aberta aumentaram com o aumento da altitude, enquanto que esses valores nos pinheiros decresceram. Essas variações, segundo os autores, são decorrentes da variação da absorção pelos pinheiros dos derivados de SO_2 antrópico emitidos localmente e de regiões mais distantes.

Wadleigh, 1997, analisou amostras provenientes de três pontos da região ártica canadense. Os resultados de concentração indicaram haver uma contribuição de emissões antrópicas (Cu, Mn, Pb, Zn, SO_4^{2+} , por exemplo), de solo (Al, Ca, Fe, Ti, entre outros) e do aerossol marinho (Na, Cl, K e Mg). Os valores de $\delta^{34}\text{S}$ apontam que o enxofre coletado nas áreas na forma de sulfato é proveniente de atividades humanas de regiões distantes (leste da América do Norte).

Ohizumi e col., 1997, analisaram amostras de água de chuva e neve coletados na região da cidade de Niigata, Japão, com a intenção de compreender a variação sazonal na concentração de sulfato nesses meios. Os resultados de $\delta^{34}\text{S}$ indicaram haver um máximo no inverno e um valor mínimo durante o verão. Os autores concluíram que esse comportamento se deve ao aumento do uso de carvão na estação fria nas regiões do nordeste da Ásia. A análise de amostras de uma região livre dessas interferências e amostras de carvão provenientes da China e Austrália ratificaram essa interpretação.

Novak e col., 1996, estudaram amostras de solo de florestas da República Tcheca com a intenção de conhecer a dinâmica do enxofre (poluição) na região reconhecida como uma das mais poluídas do mundo. Os resultados mostraram haver um gradiente de $\delta^{34}\text{S}$ à medida que se variava a profundidade do solo, independentemente da área estar perto ou distante de fonte poluidoras.

Fuentes e Marr, 1995, determinaram a razão isotópica do enxofre utilizando a técnica da espectroscopia infravermelho com

transformada de Fourier. O trabalho fundamenta-se no fato de que linhas conhecidas deslocam-se com a alteração da distribuição isotópica do enxofre. O método foi empregado para a determinação isotópica em amostras contendo enxofre na forma elementar.

Giesemann e col., 1994, apresentam um método de determinação da razão isotópica do enxofre em amostras de vegetais, solos ou atmosférica. Para tal as amostras devem ser tratadas e convertidas em BaSO_4 , introduzidas em uma ampola de vidro em presença de V_2O_5 , seladas e introduzidas *on-line* no espectrômetro, via um analisador elementar Carlo Erba NA 1500, na forma de SO_2 .

Gebauer e col., 1994, analisaram amostras de folhas de pinheiro de idades diferentes e solos de diferentes profundidades. Os resultados mostraram que nas amostras de folha de pinheiro tanto a concentração, quanto a razão isotópica do enxofre crescem com a idade da planta. No solo, os resultados mostraram haver um fracionamento ao longo das camadas. Comparando os resultados do enxofre com os do nitrogênio, concluíram que há um comportamento específico para cada elemento.

Nriagu e Coker, 1978, analisaram amostras de deposição direta em pontos não além de 100 km de distância de uma grande fundição em Sudbury, Canadá. A concentração de sulfato era mais elevada nos meses de verão. Inversamente, os valores de $\delta^{34}\text{S}$ eram mais elevados em meses frios. Essa relação inversa, sugerem os autores, se deve à quantidade e a natureza do enxofre removido da atmosfera.

3.3. Razão Isotópica com o *Element*

A quantidade de trabalhos publicados sobre determinação de razões isotópicas utilizando o *Element* ainda é pequena. Porém, pelas características do equipamento e qualidade dos trabalhos esse número deve aumentar rapidamente. A seguir são apresentados alguns trabalhos que foram considerados significativos por contribuírem para o desenvolvimento das aplicações.

Prohaska e col., 1999, apresentaram um trabalho onde determinaram a razão isotópica de enxofre com o *Element* obtendo precisão de 0,1 % ou menos. Para tanto, utilizaram nebulização ultra-sônica com membrana dessolvadora e plasma frio. Essas condições, aliadas ao contínuo desenvolvimento tecnológico aplicado aos equipamentos *Element* permitiram aos autores alcançar esses resultados. As razões foram determinadas em soluções de ácido sulfúrico e sugeriram aplicações em inúmeros campos, tais como, solos e águas, aerossóis, metabolismo animal, vegetais e gelo do Ártico.

Townsend e col., 1998, utilizaram o *Element* para a determinação das razões isotópicas $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ e $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ em soluções multielementares, material de referência NIST 981 - Chumbo Natural e amostras de galenas de diferentes partes da Austrália. Os resultados foram comparados com resultados obtidos por TIMS obtendo uma boa concordância. Em condições de rotina, conclui-se, o *Element* é capaz de gerar resultados com exatidão e precisão adequados para muitas aplicações geoquímicas.

Woolard e col., 1998, também determinaram as mesmas razões isotópicas de chumbo no material de referência NIST 981 e a recuperação do elemento em outras matrizes, a saber, NIST 955a (chumbo em sangue), NIST 1400 (cinza de osso), NIST 1486 (farinha de osso), NIST 1577a (fígado bovino). Assim, como Townsend e col., 1998, concluíram que o equipamento é adequado para a determinação da razão isotópica de chumbo em regime de rotina, uma vez que a preparação de amostras é simples, podendo ser analisado um grande número de amostras por dia. Além disso, enfatizam a vantagem de poder analisar soluções mais diluídas do que por outros métodos.

Vanhaecke, e col., 1998, discute a importância de se estabelecer o valor correto do tempo morto (*dead time*) do detector. Para a demonstração, utiliza além do *Element* o espectrômetro de massa com fonte de plasma de argônio induzido da marca Perkin-Elmer modelo SCIEX Elan 5000 (Perkin-Elmer, Überlingen, Alemanha) com analisador quadrupolo e detector channeltron (multiplicador de elétrons de díodos contínuos, modelo 4880, Galileo Electro-Optics, Sturbridge, EUA). Ao passo que para o detector

do *Element* (dínodo de conversão com multiplicador de elétrons secundário) o valor do tempo morto é praticamente constante ao longo de toda a região de massa de trabalho, o detector do Elan 5000 (channeltron) é dependente da m/z de interesse.

Latkoczy e col., 1998, utilizaram o *Element* para a determinação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em osso humano pré-histórico. Para a avaliação do método, foi analisado um material de referência (NIST 987 carbonato de estrôncio – isotópico). O valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtido experimentalmente foi de $0,7103 \pm 0,0002$ contra $0,71034 \pm 0,00026$ para o valor certificado. Discutiram ainda, a importância do tempo morto e da discriminação de massa. Para a correção da discriminação de massa os autores decidiram utilizar o material de referência NIST 987. No final, os autores concluíram que o equipamento pode ser utilizado na área da paleoantropologia com vantagens sobre as técnicas tradicionais (TIMS, ICPMS com multi-coletor – MC-ICPMS e espectrometria de massa com introdução de amostra gasosa, GS-MS).

Vanhaecke e col., 1997, determinaram a razão $^{63}\text{Cu}/^{65}\text{Cu}$ em média resolução em amostras de sedimentos da Antártica e em soro humano. Os autores discutiram a ocorrência de interferências isobáricas nessas massas, mas que podem ser contornadas nas condições de operação do equipamento. Discutiram ainda a precisão dos resultados em função da intensidade do sinal dos picos e afirmaram que mesmo em contagens muito baixas (≥ 600 contagens/s) a precisão ainda é boa ($\leq 0,6\%$).

Kerl e col., 1997, determinaram a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ em soluções provenientes da lixívia de grafita de reator nuclear em concentrações da ordem de $1\ \mu\text{g/L}$ de U. Discutiram a importância da correção do tempo morto e da discriminação de massa e compararam os resultados com as técnicas da TIMS e espectrometria alfa. No final concluíram que o equipamento é adequado para as análises quantitativas e isotópicas em soluções muito diluídas e pequeno volume ($100\ \mu\text{L}$) se utilizado o nebulizador microconcêntrico (MCN, *microconcentric nebulizer*).

Vanhaecke e col., 1996, um dos primeiros trabalhos publicados de razão isotópica com o *Element*, apresentaram a determinação das razões

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{25}\text{Mg}/^{26}\text{Mg}$ em soluções padrão. Discutiram sobre a importância da intensidade do sinal dos picos em alguns parâmetros de aquisição de dados no tratamento estatístico dos mesmos.

3.4. Estudos de Razão Isotópica Utilizando Outros ICPMS

Os estudos sobre razão isotópica utilizando ICPMS ainda são poucos se comparados com os de determinação. Porém, esse número é crescente pelo fato de haver aplicações onde o simples conhecimento da concentração não é o suficiente (assinatura de origem, geoquímica, paleontologia, entre outros campos).

Em geologia o conhecimento de razões isotópicas de diversos elementos permite reconhecer diversos padrões (idade, origem, processos geológicos, entre outros) associados aos materiais analisados.

Quérel e col., 1997, apresentaram um método de otimização fatorial para a determinação da razão isotópica de chumbo em amostras geológicas. De um modo geral e independentemente do fabricante do equipamento, diversos são os parâmetros necessários para a otimização de um ICPMS. O estudo procurou determinar o melhor ajuste para o tempo de medida por canal, por varredura e número total de varreduras para obter a melhor precisão na determinação das razões isotópicas entre os diversos isótopos do chumbo.

Grégoire e col., 1996, apresentaram um estudo de determinação da razão isotópica de lítio em materiais geológicos. O lítio apresenta diversas dificuldades para a determinação da razão isotópica, tais como contaminação, efeito de matriz e discriminação de massa entre outros. A discriminação de massa foi estudada considerando-se três causas : devido à matriz, ao instrumento e à concentração do elemento. O efeito da matriz na discriminação de massa do lítio foi avaliada estudando-se o efeito da concentração de Na, K e Sr nos valores de razão isotópica. O efeito do aumento da concentração desses elementos foi muito significativo precisando os autores separar o lítio da matriz por meio de resina de troca iônica (Bio-Rad AG50W X-8 de 100-200 mesh). A discriminação de massa devido ao instrumento foi corrigida medindo-se um material de referência com

composição isotópica conhecida para o cálculo do fator de discriminação de massa. O efeito da concentração de lítio na discriminação de massa não foi eliminada por completo mesmo com a otimização dos parâmetros instrumentais. A diferença de massa entre os isótopos ^6Li e ^7Li é grande em termos relativos. A solução encontrada para minimizar esse efeito foi trabalhar com amostras e material de referência em concentrações muito próximas.

O ICPMS também tem sido aplicado na determinação de razões isotópicas em diversos materiais de origem biológica.

Roehl e col., 1995, determinaram a razão isotópica de Zn em urina aplicando uma correção com Ga para a discriminação de massa. Os métodos de correção da discriminação de massa estudados foram : por divisão simples (padrão interno), por correção potencial e por regressão. O método para a correção da discriminação de massa utilizando-se padrão interno apresentou os melhores resultados.

Koirtjohann, 1994, determinou a razão isotópica de Cu, Fe, Pb, Li, Ni e Zn em soluções sintéticas. Segundo o autor esses elementos têm interesse em aplicações biológicas. Foram discutidas a importância da correção do tempo morto, a utilização de padrão interno para correção da discriminação de massa e o efeito da concentração de Na na razão isotópica do Cu.

Patterson e col., 1992, apresentaram um método de determinação da razão isotópica de Zn em amostras de urina, soro bovino e leite humano. O Zn é um importante elemento utilizado no estudo de processos metabólicos. Neste estudo o cálculo das razões isotópicas de Zn foi realizado após correção utilizando-se padrão interno enriquecido em ^{67}Zn (diluição isotópica).

A aplicação do ICPMS em análise de materiais ambientais também tem se mostrado interessante. Além do enxofre, outros elementos (Pb, Zn, Cr, Cd, entre outros) são de interesse, pois representam possíveis indícios de contaminação por atividades humanas.

Ketterer e col., 1991, determinaram a razão isotópica de chumbo em amostras de interesse ambiental (galena, solo e cinzas) e em materiais de referência (NIST 981 – chumbo natural). Os resultados obtidos

por ICPMS foram comparados com os obtidos por TIMS apresentando uma boa concordância .

Um dos primeiros estudos a respeito da determinação de razão isotópica com ICPMS é o de Russ, III, e Bazan, 1987. Neste estudo os autores discutiram a determinação da razão isotópica de vários elementos (U, Pb, Li, B e Os) e as correções que devem ser realizadas (tempo morto e discriminação de massa). Foram discutidas também a ocorrência de interferências e a estatística de contagem para a aquisição de dados. Este estudo tem sido citado com freqüência em outras publicações sobre razão isotópica.

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Reagentes

Neste trabalho, sempre que possível, foram utilizados reagentes de grau de pureza *para análise*, P.A., ou superior. Segue a relação dos reagentes utilizados :

- Hidróxido de potássio, KOH, P.A., Merck
- Trietanolamina, TEA, P.A., Synth
- Ácido nítrico sub-destilado ou SupraPur[®], Merck
- Peróxido de hidrogênio, P.A., Merck
- Solução de enxofre, 1000 µg/mL, SPEX
- Soluções multielementares, diversas concentrações, SPEX
- Material Padrão de Referência NIST 8555 (NZ2) – Sulfeto de Prata
- Água de alta pureza obtida de sistema Milli-Q, Academic, com no mínimo 18 MΩ.cm.

A manipulação das soluções estoque e dos reagentes de alta pureza sempre foi realizada em capelas de fluxo laminar.

4.1.1. Solubilização do Material de Referência NIST 8555 – NZ2

A solubilização do Material de Referência NIST 8555 – Sulfeto de Prata foi conseguida conforme o procedimento descrito a seguir (Vogel, 1981) :

1. Pesou-se 0,10527 g do Material de Referência transferindo-se para um bequer de vidro de 50 mL,
2. Adicionou-se 5 mL de HNO₃ concentrado (SupraPur[®], Merck), levando-se a seguir para aquecimento em chapa aquecedora,
3. Aqueceu-se o bequer na posição máxima da chapa (temperatura não determinada) durante cerca de 30 minutos,
4. Após esse aquecimento, formou-se um precipitado com aspecto de flocos,
5. Resfriou-se o bequer durante 5 minutos,
6. Adicionou-se 10 mL de água. Com a homogeneização. O precipitado solubilizou-se totalmente formando uma solução límpida.
7. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL levando-se a volume.

4.2. Equipamentos

4.2.1 Amostrador de Grandes Volumes de Ar (*Hi-Vol Sampler*)

Para a coleta das amostra em São Paulo utilizou-se um amostrador de grandes volumes de ar da Energética Ind. e Com. Ltda, Brasil, Figura 7. Esse equipamento é constituído de um motor elétrico com ventilador para a sucção de ar e um suporte (bastidor) para os filtros. O ar aspirado pelo ventilador é forçado a passar pelos filtros que retém o material de interesse. O bastidor de filtros original foi alterado com a finalidade de receber três filtros (um de fibra de vidro e dois de celulose), Figura 8. Uma

pena registra a variação da vazão durante o período de amostragem. Além disso, um temporizador permite o ajuste do tempo de amostragem.

Para as amostras coletadas na Antártica também foi utilizado um amostrador de grandes volumes de ar com uma modificação para receber filtros de diâmetros de 7 cm de diâmetro.



Figura 7. Amostrador de grandes volumes de ar (Hi-Vol), Energética Ind. E Com. Ltda.



Figura 8. Esquema da montagem do bastidor com os filtros de fibra de vidro e de celulose.

4.2.2. Suporte Para Filtros de 43 mm

Para a amostragem direta dos gases dos escapamentos dos veículos, utilizou-se um suporte para filtros de 43 mm de diâmetro. Apesar de dimensões menores, a montagem com os filtros de fibra de vidro e de celulose não precisou ser alterada. A vazão para a coleta do material variou, na média de 20 a 50 L/min.

4.2.3. Local de Amostragem

A amostragem foi realizada em duas regiões : na cidade de São Paulo e na Ilha Rei George na península Antártica.

O amostrador, na cidade de São Paulo, está instalado nos altos do edifício Central do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, campus, São Paulo, Figura 9. No local existem outros prédios que constituem o Instituto de Física. Existe uma área verde com gramados e árvores de portes variados. Duas ruas próximas concentram o tráfego local (tráfego leve). Mais distantes estão as demais ruas do campus (tráfego leve), além das vias que constituem as Marginais do Rio Pinheiros (tráfego intenso), ruas pertencentes ao bairro do Jaguaré (tráfego moderado a intenso). Pontos de interesse além das vias de tráfego são o IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares) com atividades relacionadas à indústria nuclear, metalurgia e materiais cerâmicos, O IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S/A) com atividades na área de metalurgia, cimento, madeiras, entre outras, empresas de produção de massa de cimento e concreto para obras, maltaria para produção de cerveja da Antártica, Indústrias Columbina com produção de ácidos e o Rio Pinheiros.

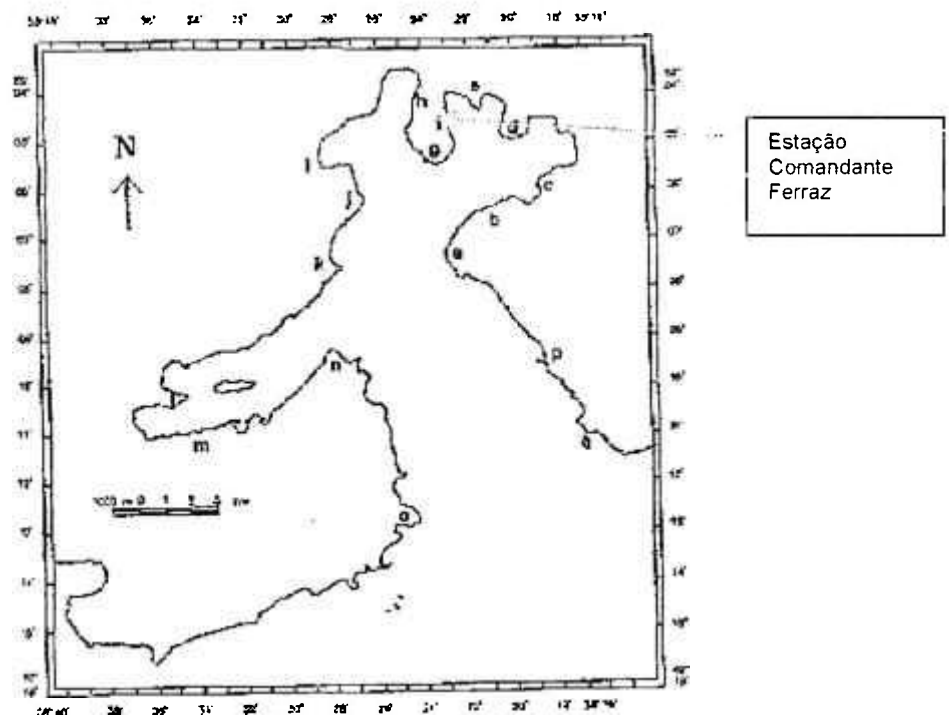


Figura 10. Região de amostragem na Ilha Rei George, península Antártica.

Na Ilha Rei George, o amostrador foi instalado perto das instalações da base brasileira Comandante Ferraz, Figura 10. Porém, existem as atividades humanas, todas relacionadas às bases científicas instaladas na área da baía. Parte dos produtos dessas atividades humanas aparecem como emissão de gases devido ao combustível queimado para a geração de energia elétrica para as estações.

4.2.4. Período de Amostragem e Condições Climáticas

O período de amostragem em São Paulo compreendeu os meses de maio a novembro de 1996. Nos meses entre maio a agosto os dias caracterizam-se por terem baixa umidade relativa e temperaturas médias em torno de 20 °C. Nesses meses, dias com temperaturas elevadas (veranico) foram muito comuns favorecendo em muitas ocasiões a ocorrência do fenômeno da inversão térmica. Não foram realizadas amostragens em dias com temperaturas baixas que deveriam caracterizar o inverno por não coincidir com os dias de coleta. Na parte final do período de amostragem a ocorrência de chuvas tornou-se mais constante, o que explica a menor frequência de amostragem (não foram realizadas amostragens em dias de chuva ou extremamente úmidos).

A amostragem na Ilha Rei George compreendeu o período entre os dias 08 a 18 de março de 1997. Poucas foram as amostras coletadas por ser atividade paralela de um projeto principal. O clima mais rigoroso mesmo no verão também dificultou as amostragens.

4.2.5. Filtros

Utilizaram-se dois tipos de filtros : o de fibra de vidro da marca Gelman Instrument Company, spectro grade type A e o de celulose Schleicher & Schuell, FF(*fast filtration*) #2, com as dimensões 20,32 x 25,4 cm.

Nas amostragens na Antártica utilizaram somente filtros de celulose com diâmetro de cerca de 7 cm. Não foi coletada a fração grossa. Essa fração foi coletada nos filtros da atividade principal de outro grupo de pesquisadores não ficando disponíveis para o uso neste trabalho.

4.2.6. Procedimento de Amostragem

Nas amostragens em São Paulo foi adotado o seguinte procedimento.

Os filtros de celulose foram previamente tratados com uma solução contendo KOH e TEA a 10 % e 5 %, respectivamente. Para cada amostragem, dois filtros de celulose foram mergulhados em um recipiente contendo a solução descrita acima e secos a 100 °C por 5 min, estando prontos dessa forma, para serem montados no bastidor de filtros. Os filtros de fibra de vidro não foram submetidos a qualquer tipo de tratamento prévio.

A montagem dos filtros no suporte obedeceu a seguinte ordem : os dois filtros de celulose foram colocados juntos na parte inferior do bastidor sobre um suporte que consistia de uma tela fina do tipo utilizado em *silk screen*, a seguir foram colocados os vedantes e o suporte para o filtro de fibra de vidro, o filtro de fibra de vidro, novamente outro vedante e, finalmente, uma placa vazada de alumínio com orifícios para que pudessem passar os parafusos e, dessa forma, prender e manter firme o bastidor. A instalação do bastidor no amostrador deveria ser realizada de modo que o filtro de fibra de vidro ficasse diretamente em contato com o meio ambiente. Isso fez com que todo o material particulado grosso ficasse retido nesse filtro e a fração gasosa passasse retendo o SO₂ nos filtros de celulose tratados.

A instalação do bastidor no amostrador é simples, bastando fixá-lo com borboletas rosqueáveis. Após a instalação do bastidor, o amostrador era posto em funcionamento correndo a amostragem por 24 horas ininterruptas. Um temporizador desligava automaticamente o amostrador após esse período. O registro da vazão instantânea foi realizado em uma carta circular onde uma pena deslizava registrando a vazão. A leitura da vazão na carta foi realizada a cada período de 2 horas ou mais curtos se houvesse variações acentuadas em 2 horas. O volume final é

calculado somando-se os volumes correspondentes a esses períodos. Cabe salientar que o amostrador foi calibrado previamente para a leitura das vazões segundo procedimento indicado pela empresa fornecedora do equipamento. O procedimento consiste em utilizar limitadores de fluxo de vazão conhecida e registrar em papel gráfico circular o deslocamento de uma pena nas diversas vazões dos limitadores. Esse procedimento resulta em uma curva onde a vazão é obtida em função do deslocamento da pena.

A cada amostragem foi necessária a medição da temperatura e pressão ambiente. Uma vez que esses parâmetros variaram durante as 24 horas de amostragem, uma média dos valores foi utilizada nos cálculos dos volumes amostrados. O volume amostrado variou entre 1900 e 2300 m³/24 horas.

O procedimento de amostragem na Antártica foi semelhante ao de São Paulo.

O amostrador de grandes volumes de ar foi modificado para receber somente filtros de 7 cm de diâmetro. O suporte de filtros abrigava três filtros : o primeiro, exposto ao ambiente constituía-se de uma espuma plástica para coletar a fração de interesse do grupo do Instituto Oceanográfico. Neste filtro ficou retido a fração grossa com o material particulado. A fração fina ou gasosa passava para os filtros de celulose deste trabalho. No mais, o procedimento de amostragem foi o mesmo do adotado em São Paulo.

4.2.7. Tratamento dos Filtros (Digestão/Extração)

4.2.7.1. Filtros de Fibra de Vidro

Os filtros de fibra de vidro foram tratados por dois procedimentos. Um deles consistia em extração branda com água deionizada somente e outra em uma extração ácida mais enérgica .

O procedimento de extração com água deionizada é simples, bastando cortar o filtro (cerca de 8 cm²) em pedaços pequenos e deixá-lo em água em um béquer por 24 horas. Após esse tempo, o filtro e o material insolúvel mais grosso foram separado do sobrenadante por filtração.

Para a extração mais enérgica os filtros de fibra de vidro foram tratados em um forno de microondas da marca CEM, modelo MARS 5.

O procedimento consistiu de :

- Dois círculos de cerca de 16 cm² foram recortados do filtro original. Com uma tesoura previamente limpa, os círculos foram cortados em duas metades. Três metades foram utilizadas (triplicata),
- Após serem pesados, os filtros foram cortados em pedaços pequenos caindo esses diretamente no frasco de digestão,
- 5 ml de HNO₃ e 2 mL de H₂O₂ concentrados foram adicionados,
- Utilizou-se média pressão (100 psi) e potência (600 W) e temperatura máxima de 180 °C, controlados automaticamente pelo equipamento. O tempo total de lixiviação foi de cerca de 30 min em um programa de dois passos. O passo inicial a 300 W durante 15 min e o segundo passo a 600 W, os 15 min restantes.
- Com o término do programa os frascos foram previamente resfriados para poderem ser manipulados.
- Os pedaços dos filtros foram separados por filtração e a solução avolumada para 50 mL e guardada em frascos de polietileno.

Esse programa de tratamento permitiu clarear todos os filtros.

4.2.7.2. Filtros de Celulose

Os filtros de celulose (de São Paulo) foram cortados em quatro parte iguais. Uma quarta parte foi cortada em pedaços pequenos diretamente sobre um béquer de vidro. 20 mL de água foram adicionados deixando descansar por 24 horas. Após esse período, os pedaços de filtros foram separados por filtração. Uma vez que os filtros de celulose foram impregnados com solução de KOH, houve necessidade de neutralizá-la utilizando HNO₃ concentrado. A solução resultante foi avolumada para 50 mL com uma solução a 2 % v/v de HNO₃.

Os filtros da Antártica foram utilizados inteiros com o mesmo procedimento de extração.

4.3. Espectrômetro de Massa de Alta Resolução com Fonte de Plasma de Acoplamento Indutivo, HR-ICPMS

Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma de acoplamento indutivo (Finnigan MAT *Element*, Bremen, Alemanha). As suas características fundamentais foram discutidas sucintamente em capítulo anterior, sendo apresentado neste somente as condições experimentais adotadas durante as análises. Este equipamento está instalado no laboratório do Grupo de Caracterização Isotópica, Departamento de Caracterização Química e Física, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP.

4.3.1. Sistema de Introdução de Amostra Líquida

Utilizaram-se dois sistemas distintos de introdução de amostras líquidas : o nebulizador pneumático Meinhard, tipo A, de vidro borossilicato, e o ultrasônico CETAC U-5000AT⁺.

O nebulizador ultra-sônico apresenta alta eficiência de nebulização contando com os recursos de desolvatação a 140 °C para a separação da água dos analitos e condensação a 3 °C para a eliminação de água condensada permanecendo disponíveis os analitos. Porém, após várias horas de uso analisando-se as soluções contendo enxofre, percebeu-se uma intensa deposição de enxofre (depósitos amarelos e com cheiro característico) no tubo de saída de amostra do nebulizador, que é conectado à entrada da tocha do plasma. Uma vez que essa deposição poderia provocar alteração nos valores da razão isotópica do enxofre e significativo aumento do efeito memória este nebulizador foi descartado para uso neste tipo de aplicação.

Para as determinações isotópicas, dessa forma, foi utilizado o nebulizador do tipo Meinhard. Apesar de ser menos eficiente do que o ultra-sônico, este nebulizador não apresenta efeitos de deposição e de memória para o enxofre. Não se utilizou câmara de expansão resfriada, uma vez que não se observou melhora significativa no desempenho (aumento de intensidade e precisão).

O sistema de introdução de amostra utilizado é apresentado resumidamente a seguir :

- Nebulizador pneumático do tipo Meinhard, tipo A, de borosilicato ,
- Bomba peristáltica da Perimax com 4 canais para a introdução forçada da solução,
- Câmara de expansão do tipo de Scott, de vidro, sem refrigeração,
- Velocidade de introdução de solução : ~ 100 μ l/min
- Vazão do gás interno : ~ 1 mL/min

A importância da introdução de amostras transcende a simples capacidade de reduzir a solução a partículas diminutas. Condições em que não há nebulização fina, homogênea e constante leva à instabilização do plasma. Essa instabilidade leva à alteração do formato dos picos gerando formas irregulares e medidas instáveis. Essa condição é mais crítica em média e alta resolução justamente pelo formato não trapezoidal do pico. Assim, os sistemas de introdução de amostras devem ser, primeiramente, entendidos na sua operação e, só assim, otimizados e utilizados.

4.3.2. Parâmetros Experimentais

O *Element*, pela sua característica, é um equipamento que permite ajuste de inúmeros parâmetros para a sua otimização. A seguir serão discutidos rapidamente esses parâmetros de modo a esclarecer como ocorreu a otimização dos parâmetros experimentais do equipamento. Considere que a linha de raciocínio segue o pressuposto de que a idéia principal é a determinação da razão isotópica do enxofre.

4.3.2.1. Calibração de Massa

A calibração de massa é um procedimento necessário para fornecer ao equipamento referências de m/z para toda a região de massas analisável. Essa calibração serve tanto para determinações quantitativas quanto para isotópicas. Assim, uma solução contendo elementos com

massas diversas desde o lítio (m/z 7) até o urânio (m/z 238) é introduzida no equipamento. Os picos de cada elemento (normalmente do isótopo mais abundante) são selecionados e informados ao equipamento as m/z correspondentes.

A calibração de massa deve ser realizada para as três resoluções independentemente sempre na seqüência baixa, média e alta resolução.

O equipamento é muito estável em baixa resolução, permitindo que uma calibração de massa não precise ser refeita mesmo após várias semanas. Porém, para a garantia das medidas, a calibração de massa em baixa resolução é refeita a cada semana ou duas no máximo.

Em média resolução segue-se um procedimento semelhante com a introdução de outras m/z . Mas, normalmente, faz-se uma calibração por região ou por m/z de interesse conforme o caso (na determinação da razão isotópica do enxofre, por exemplo, é necessário calibrar as m/z 32 e 34 individualmente). Uma vez que em média resolução o equipamento está operando em condições de maior instabilidade, é necessário que se avalie a calibração de massa em períodos mais curtos. No caso do enxofre essa avaliação deve ser a cada 30 minutos ou menos.

A calibração de massa em alta resolução segue praticamente o mesmo procedimento e recomendações que para a média resolução.

4.3.2.2. Resolução

A determinação da razão isotópica do enxofre só foi possível ser realizada em média resolução ($m/\Delta m = 3000$). As m/z 32 e 34 sofrem interferências isobáricas de $^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ e $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, respectivamente.

Tanto na média, quanto na alta resolução, a largura da fenda de saída deve ser a mesma que a largura do feixe de íons. Nesses casos, as fendas tornam-se mais estreitas com o aumento da resolução nominal. Essas fendas têm larguras pré-definidas pelo fabricante. Nessas condições, o pico perde a característica trapezoidal (patamar), assumindo a forma triangular.

Após a mudança de baixa para média resolução foi necessário o ajuste das chamadas lentes de alta resolução (Focus Quad.1, Rotation Quad.1, Focus Quad.2, Rotation Quad.2, Ua/Ub e Matsuda Plate).

4.3.2.3. Lentes e Detetor

São diversas as lentes¹ que devem ser ajustadas para a otimização do equipamento. As posições otimizadas das lentes são apresentadas a seguir de modo resumido. O nome das lentes foi preservado no original em inglês para não gerar celeuma devido as novos termos.

- Extraction : -2000
- Focus : -721,5
- X-Deflection : -2,48
- Y-Deflection : 0,69
- Shape : 181,96
- Rotation Quadrupole-1 : -5,69
- Rotation Quadrupole-2 : 7,27
- Focus Quadrupole-1 : 0,12
- Focus Quadrupole-2 : 0,36
- Matsuda Plate : 199,99
- SEM deflection : -249,3
- Ua/Ub : -0,263
- Focus offset : 44,39

A otimização dessas lentes nem sempre é facilmente alcançada. Porém, uma vez determinada a variação é pequena mesmo de um dia para outro.

A função e o funcionamento de cada lente nem sempre é de fácil exposição e compreensão. Porém, cabe um comentário a respeito de

¹ O termo lente nesse contexto refere-se tanto às lentes propriamente ditas como a qualquer outro parâmetro onde uma tensão aplicada possa ser ajustada.

cada uma delas para que o espectrômetro seja melhor entendido. O conjunto de lentes descrito a seguir têm atuação nos três modos de resolução.

A lente *Extraction* é posicionada na parte anterior do espectrômetro, tem a forma de tubo e é utilizada para a extração dos íons aplicando-se uma tensão entre 0 e 2000 V (normalmente 2000 V).

A lente *Focus* é posicionada logo após a *Extraction*, tem também a forma de um tubo e tem como finalidade focalizar o feixe de íons na fenda de entrada. Opera com tensão entre 0 e 1600 V em uma tensão de aceleração de 8 kV.

Além de haver a necessidade de se focalizar o feixe de íons na fenda de entrada, há também a necessidade de se ajustar a posição do feixe em relação a essa mesma fenda deslocando-o nas direções x e y. As lentes *X- e Y-Deflection* têm essa função.

O formato do feixe de íons é dado pelo conjunto de lentes do tipo quadrupolo denominado *Shape*. Variando-se as tensões nessas lentes, o formato do feixe muda de circular a achatado.

O conjunto de lentes a seguir, denominado *High Resolution Lenses* é utilizado para a otimização em média e alta resolução. Essas lentes têm pouca ou nenhuma influência em baixa resolução.

Para se obter a média e alta resolução, o feixe de íons deve ser constantemente ajustado para a direção das fendas.

As lentes *Focus Quadrupole 1*, do tipo quadrupolo são posicionadas anteriormente à entrada do analisador. A sua função é corrigir a focalização do feixe de íons para a entrada no analisador.

As lentes *Rotation Quadrupole 1*, também do tipo quadrupolo, corrigem a posição do feixe, no sentido vertical, antes que entre no analisador.

O conjunto de lentes quadrupolo, *Focus Quadrupole 2*, posicionado na saída do analisador, ajusta a focalização do feixe de íons antes para que passe pela fenda de saída do analisador.

Também na saída do analisador, o conjunto de lentes quadrupolo, *Rotation Quadrupole 2*, corrige a posição do feixe, no sentido vertical, antes que passe pela fenda de saída e deixe o analisador.

O ajuste U_a/U_b é a razão entre a tensão de deflexão do ESA (Electrostatic Analyzer) U_a , e a tensão de aceleração, U_b . Uma vez otimizada a razão entre essas duas tensões os íons são transmitidos com maior intensidade, resolução e melhor formato de pico. Nos espectrômetros de dupla focalização o feixe de íons somente é transmitido em um intervalo dessa razão. Quando o valor de U_a/U_b é ajustado para o centro desse intervalo as condições de transmissão e resolução estarão otimizadas.

Matsuda Plates é o nome dado a diversos eletrodos no ESA que têm a função de incrementar a condição de dupla focalização.

Focus Offset não é ajustado durante os procedimentos de otimização rotineira. Esse parâmetro é ajustado durante a instalação do equipamento, por exemplo. A sua função é calibrar a tensão da varredura eletrostática (*E-Scan*).

SEM Deflection é a tensão aplicada para a coleta dos íons durante a detecção. Essa tensão varia de 0 a 400 V aumentando a coleta com o aumento dessa tensão.

A tensão aplicada no detetor (SEM) variou de 1600 a 1900 V já que no período do trabalho o detetor foi substituído por um novo após intenso período de operação.

4.3.2.4. Plasma

A baixa precisão dos ICPMS quando comparado com os espectrômetro de massa com fonte por termoionização, TIMS, por exemplo, é atribuída ao plasma, ou seja, a fonte de produção de íons.

Sem se considerar as influências do sistema de introdução de amostra, os parâmetros que governam o plasma são : as vazões do gás nos fluxos intermediário e externo e a potência da rádio-freqüência, RF.

O ajuste dos fluxos do gás é importante pois altera a temperatura do plasma e também confere maior ou menor estabilidade.

A potência da RF irá definir a temperatura do plasma. Determinados elementos necessitam de temperaturas altas para se ionizarem. É o caso do enxofre e do mercúrio, por exemplo, com potencial de ionização entre 10 e 11 eV. Outros, conhecidos como elementos facilmente

ionizáveis (EIE, *easily ionisable elements*, em inglês) ionizam-se em baixas temperaturas, como no caso do sódio, potássio, cálcio, entre outros, com potencial de ionização abaixo de 7 eV. Desse modo, o ajuste correto da potência da RF poderá definir o sucesso de uma análise.

Nesse trabalho foi estudado o efeito da potência da RF nos resultados das razões isotópicas do enxofre, cuja discussão é apresentada no capítulo seguinte. A potência utilizada nas análises isotópicas foi 1330 kW.

4.3.2.5. Aquisição de Dados

A qualidade dos resultados está também relacionada com o procedimento de aquisição de dados. Esse procedimento consiste em estabelecer as condições instrumentais nas quais os dados serão adquiridos e são divididos em três conjuntos.

O primeiro conjunto de parâmetros diz respeito aos elementos a serem analisados, isto é, o(s) seu(s) isótopo(s) de interesse e a região de m/z adequada para eles. Em situações em que exista dúvida se irá ocorrer interferências isobáricas, é comum escolher, quando possível, mais de um isótopo do mesmo elemento. Se as concentrações resultantes forem semelhantes pode-se concluir com relativa certeza (os casos devem ser analisados em função das interferências) que não estão ocorrendo interferências isobáricas. A escolha de dois ou mais isótopos é também necessária para a determinação de razões isotópicas. A região ou janela de massa define a porção do pico que se deseja medir. Nas determinações quantitativas é comum medir-se toda a largura do pico, mas selecionar somente a parte central do pico também é adequado em diversos casos. Para as análises isotópicas é necessário que se selecione somente uma parte central dos picos, pois exigem-se medidas mais estáveis. A resolução do equipamento também determina a largura do pico a ser medida.

O outro conjunto de parâmetros está relacionado à chamada amostragem dos dados. Nesse conjunto são determinados o tempo de integração (*sample time* ou *dwell time*), o tempo de espera para a varredura

(*settling time*), número de canais por pico (*samples per peak*) e o número de varreduras (*runs* e *passes*). O tempo de espera é um parâmetro importante pois contribui para o tempo total consumido na análise. Fisicamente, define o tempo em que o magneto irá esperar para começar uma varredura. O tempo de integração normalmente é ajustado de acordo com a abundância do isótopo de interesse. Este parâmetro é particularmente interessante quando são medidos dois isótopos de abundância muito diferente entre si. Nesse caso, o menos abundante é medido em um intervalo maior de tempo para compensar o sinal baixo. Associado a essa idéia, o número de canais por pico também é de grande interesse quando os picos são pouco intensos. Aumentando-se o número de canais pode-se melhorar a estatística de contagem de um pico de perfil ruim. Em contrapartida as análises tornam-se mais demoradas. O número de varreduras (*runs* e *passes*) determina quantas vezes deseja-se varrer as *m/z* dos picos e medir as contagens. O produto entre os valores estabelecidos para os *runs* e os *passes* será o número de varreduras que o equipamento irá executar. Assim, os resultados, serão apresentados com a média final de *n* valores de *runs* correspondentes cada um à média do número de *passes*. Em determinações quantitativas seleciona-se valores para *runs* e *passes* produzindo um número total de varreduras entre 30 e 60.

O terceiro conjunto de parâmetros está relacionado à resolução, modo de varredura e de detecção. Sempre que possível as análises são realizadas em baixa resolução, quando da ocorrência de interferências isobáricas são utilizadas a média ou a alta resolução. O modo de varredura é selecionado entre três opções possíveis : a) *B-scan* (varredura somente com o campo magnético), b) *E-scan* (varredura somente com o campo eletrostático) e c) *SynchroScan* (varredura que combina os dois modos anteriores). O *B-scan* é utilizado quando se deseja varrer continuamente uma ampla região de massas. O *E-scan* realiza varreduras mais rápidas, mas está restrito a somente intervalos de massa de 30% a partir da posição do campo magnético. Esse tipo de varredura é o mais utilizado em determinações isotópicas por ser mais rápido. A combinação dos modos magnético e eletrostático resulta no *SynchroScan*. Nessa condição somente o topo dos picos é medido ignorando-se as regiões laterais pulando de massa

para massa. Esse tipo é o ideal para varreduras de várias massas em uma ampla região de massas.

4.3.2.6. Janela de Integração

A precisão da medida foi avaliada em intervalos de massa para a integração dos picos ^{32}S e ^{34}S . Esses intervalos de massa ou janela de integração foram selecionados no método de aquisição de dados em porcentagem da largura total do pico a partir do centro. Esses valores são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Janela de integração nas m/z ^{32}S e ^{34}S avaliadas para a determinação da razão isotópica do enxofre.

Janela de Integração, %	^{32}S (31,972)		^{34}S (33,968)	
	Intervalo de Massa, u.m.a.	Janela de Integração, u.m.a.	Intervalo de Massa, u.m.a.	Janela de Integração, u.m.a.
10	31,967 - 31,977	0,010	33,962 - 33,974	0,012
20	31,961 - 31,983	0,022	33,957 - 33,979	0,022
30	31,956 - 31,988	0,032	33,951 - 33,985	0,034
40	31,951 - 31,993	0,042	33,945 - 33,991	0,046

4.3.2.7. Tempo Morto

O tempo morto foi calculado (veja explicação na página 18) utilizando-se soluções do material de referência NBS 500. Nesse material, a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ é de 0,9997. Para tal, foram preparadas soluções com concentração de urânio de 5, 10, 15 e 20 ng/mL. Valores para a razão isotópica $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ foram obtidos para os tempos mortos de 0, 20, 40, 60, 80 e 100 ns.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5. Otimização para a Determinação da Razão Isotópica de Enxofre

A razão isotópica do enxofre foi determinada utilizando-se os isótopos ^{32}S e ^{34}S . Para evitar as interferências isobáricas devido aos compostos de oxigênio utilizou-se média resolução, suficiente para que as m/z de interesse e interferentes fossem perfeitamente separadas.

5.1. Vazão da Bomba Peristáltica

A vazão da bomba peristáltica foi otimizada procurando-se obter um compromisso entre intensidade de sinal, precisão da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ e consumo de solução. A concentração de enxofre na solução era de 300 $\mu\text{g/L}$.

A intensidade do sinal foi otimizada selecionando-se a velocidade desejada para a bomba e em seguida ajustando-se a vazão do gás de nebulização até que o pico apresentasse o sinal mais intenso. A seguir, foram medidas as razões isotópicas. Os resultados são apresentados na Figura 11

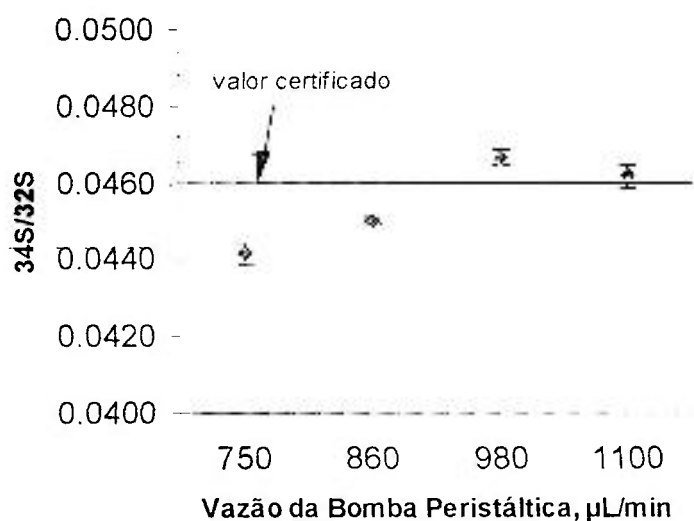


Figura 11. Efeito da vazão da bomba peristáltica na precisão das razões isotópicas.

A partir dos resultados obtidos, decidiu-se por utilizar a bomba peristáltica com vazão de aproximadamente 850 $\mu\text{L}/\text{min}$. Nessa vazão a precisão (RSD de 0,58 %) está satisfatória e o consumo de solução nessa condição é de cerca de 3-4 mL por amostra (2-4 minutos por amostra). Apesar de se obter resultados mais próximos do certificado ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ igual a 0,0460) em vazões acima desse valor, a precisão foi o parâmetro que determinou a escolha das condições experimentais. Em vazões mais elevadas a precisão variou em valores próximos de 1 %.

5.2. Concentração de Enxofre

A concentração de enxofre na solução analisada mostrou-se ser um parâmetro importante uma vez que determina tanto a exatidão quanto a precisão das análises, Figura 12.

Em concentrações abaixo de 120 $\mu\text{g/L}$ a exatidão das medidas foi prejudicada pela baixa intensidade do sinal do isótopo ^{34}S . Nessa faixa de concentração o valor determinado tende a ser maior que o valor nominal.

A precisão das medidas também é prejudicada em concentrações de enxofre abaixo de 120 $\mu\text{g/L}$. Nessas concentrações, o desvio padrão relativo das medidas obtido foi cerca de 20 %.

Esse comportamento está relacionado principalmente à estatística de contagem do isótopo de enxofre menos abundante, o ^{34}S , estando presente numa abundância de cerca de 4 %. Essa baixa contagem associada com a forma não trapezoidal do pico quando medido em média resolução, faz com que em contagens muito baixas a precisão se deteriore significativamente, Vanhaecke, 1996, Vanhaecke, 1997. A exatidão é alterada, pois sendo as contagens muito baixas, as intensidades estarão próximas às intensidades das medidas do branco. Nessas condições, qualquer alteração nas contagens por flutuação estatística ou por outros motivos, quer seja de uma amostra quer seja no branco, irá alterar a razão isotópica.

Entre os motivos que podem eventualmente alterar as contagens de um sinal podemos citar o efeito memória e suas variações, liberação de material retido, alterações inesperadas das condições instrumentais.

O efeito memória pode representar um problema se utilizado o nebulizador ultra-sônico. Nesse tipo de nebulização, apesar de mais eficiente, ocorre intensa deposição de enxofre na forma elementar após a etapa de resfriamento do nebulizador. A deposição é tão intensa que o tubo que liga o nebulizador à tocha torna-se amarelo devido ao enxofre. Em determinações quantitativas e em concentrações menores esse efeito pode ser minimizado de

modo a não interferir na análise, mas na determinação de razões isotópicas a interferência é significativa.

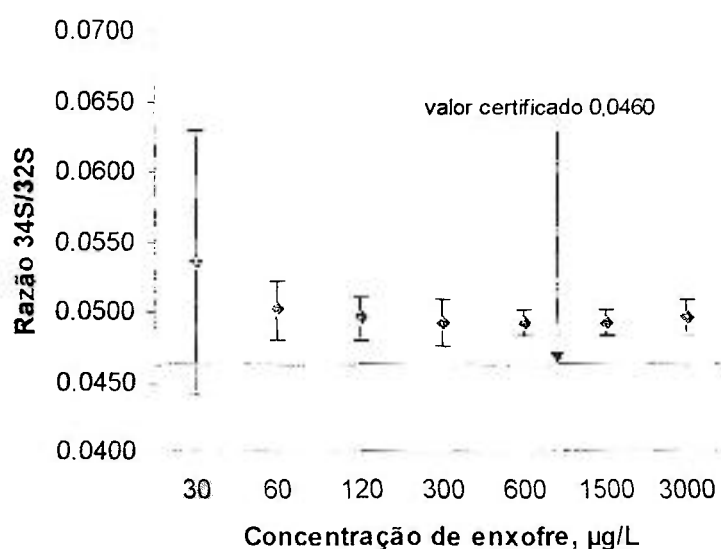


Figura 12 : Efeito da concentração de enxofre na exatidão e precisão da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.

Dessa forma, concentrações de enxofre entre 300 e 1500 µg/L são mais adequadas para a determinação da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$, em termos de exatidão e precisão, usando a média resolução. Apesar de as razões $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ apresentadas na Figura 12 não estarem concordantes com o valor certificado (0,0460), vale lembrar que os efeitos de discriminação de massa, que provavelmente estão determinando os resultados deste experimento, são sempre corrigidos uma vez que se tem o valor certificado.

5.3. Potência da Rádio-Freqüência, RF

A variação da razão isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ em função da potência da rádio-freqüência pode ser observada na Figura 13. No intervalo avaliado a razão isotópica varia de um máximo de 0,0500 em 1200 W até um mínimo de 0,0437 em 1400 W. Estudos com potência acima de 1500 W não foram realizados em função da recomendação do fabricante do equipamento. Em potências abaixo de 1200 W o plasma tornou-se um tanto instável “desligando-se” algumas vezes. Concluiu-se que, para aquele equipamento em questão, a operação abaixo de 1200 W de potência deve estar próxima ao limite da estabilidade. Uma outra configuração, agora existente neste equipamento mas não disponível quando da realização dos experimentos, permite que se opere com potências até de 600 W (plasma frio). Como não há como afirmar se há um comportamento com uma tendência da razão isotópica se estabilizar ou variar para cima ou para baixo.

A concentração de enxofre na solução era de 300 µg/L.

O melhor valor (0,58 %) para a precisão das medidas foi obtido em 1330 W. Da mesma forma, o valor da razão experimental está mais próxima nessa potência. De uma forma geral, essa potência parece ser a mais indicada para determinações de razão isotópica ou de determinação, pois a maior parte dos elementos também é determinada nessa potência.

A variação da potência da rádio-freqüência altera a temperatura do plasma. Uma vez que os processos de interesse, isto é, desde a desolvatação até a produção dos íons, dependem da temperatura, é de se esperar que este parâmetro tenha função determinante na obtenção de melhores resultados. Prohaska e col., 1999, verificaram que utilizando-se o plasma frio, a melhor condição de medição é em 950 W. Nessa condição, a relação $^{32}\text{S}/^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ é mais favorável ao isótopo do enxofre. Essa condição foi ainda mais favorecida pois os autores utilizaram introdução de amostras com nebulizador micro-concêntrico com membrana dessolvadora.

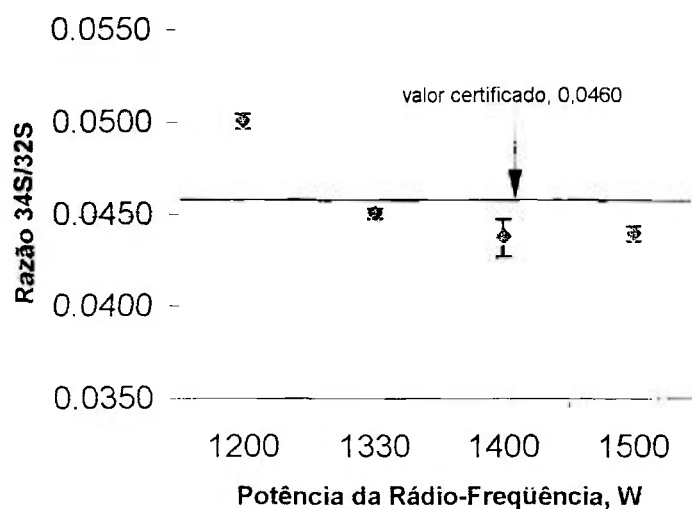


Figura 13. Efeito da potência da rádio-freqüência na exatidão e precisão da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.

5.4. Janela de Integração (*Integration Window*)

A janela de integração corresponde ao intervalo de m/z em que os canais são efetivamente medidos durante a aquisição dos dados. Isso significa que numa janela de integração de 30% somente 15% da m/z de cada lado do centro do pico são medidos (ver Tabela 2). Assim, esse parâmetro permite medir somente a região plana do pico quando se opera em baixa resolução ou somente canais próximos do centro do pico em média e alta resolução. As regiões mais afastadas do centro do pico são mais instáveis e estão sujeitas a interferências isobáricas. No caso do enxofre 15% de janela a partir do centro dos picos (30% de janela de integração) mostrou-se uma condição ideal, Figura 14, pois consegue-se uma precisão muito boa (RSD de 0,69%), pois o tempo de

varredura para 40 % de janela (RSD 0,68 %) é de 1/3 a mais do que com 30% de janela. Utilizou-se uma solução de enxofre com 300 $\mu\text{g/L}$, uma vez que nessa concentração os picos referentes aos isotópos ^{32}S e ^{34}S têm uma definição satisfatória para as medições.

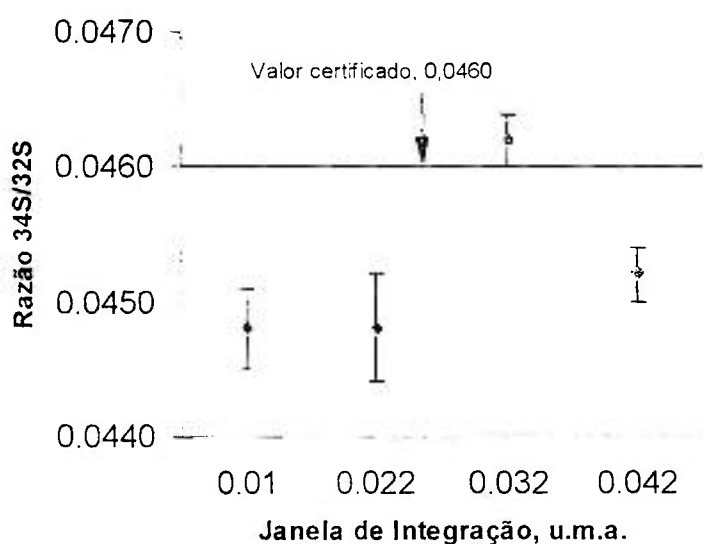


Figura 14. Efeito da janela de integração (^{32}S) na precisão das razões isotópicas $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.

5.5. Tempo de Integração do Canal (*Sample Time*)

Este parâmetro define o tempo que será destinado para a medida em cada canal. O tempo total da varredura no intervalo de m/z definido (janela de integração) será resultante do produto do número de canais pelo tempo de integração por canal.

Avaliou-se três condições experimentais com tempos de integração diferentes para as duas m/z de interesse, Figura 15. Desde que o isótopo ^{34}S é

o menos abundante, em todas as condições estudadas o seu tempo de integração foi sempre maior do que para o ^{32}S mais abundante. Com essa diferença procurou-se melhorar as condições de medida do isótopo menos abundante pois apresentava sinal bem menos intenso.

Para tempos integração de 2 e 3 ms nas m/z dos isótopos ^{32}S e ^{34}S , respectivamente a precisão obtida foi de 0,36%. Mantendo-se o tempo de integração do isótopo mais abundante e aumentando-se o tempo do isótopo menos abundante para 5 ms, a precisão piorou indo para cerca de 1,5%. Com o aumento do tempo do isótopo ^{32}S e mantendo-se o outro constante, isto é, diminuindo a diferença entre os tempos de integração, a precisão melhora para cerca de 1,1%.

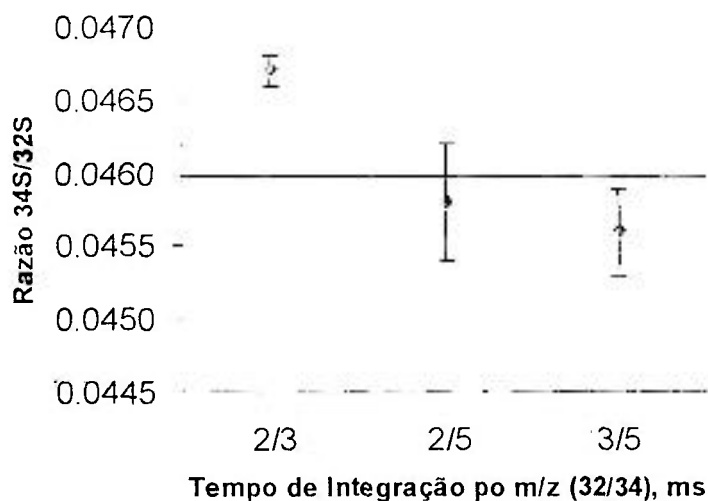


Figura 15. Precisão das medidas de razão isotópica de enxofre em função do tempo de integração.

Assim, estabeleceu-se os tempos de 2 e 3 ms para as medidas dos canais dos isótopos ^{32}S e ^{34}S , respectivamente. Uma grande vantagem dessa condição é a de ser a mais rápida dentre as outras experimentadas. Tempos de integração muito longos não apresentam vantagens estatísticas,

principalmente, quando a condição otimizada está muito sujeita a variações instrumentais, como é o caso das medidas em média resolução. Isto significa que o tempo de medida não deve ser longo o suficiente para possíveis variações temporais, nem curto demais que não possa refletir a distribuição estatística normal. A condição estabelecida neste estudo está de acordo com as condições utilizadas por Prohaska e col., 1999, (1 e 5 ms para os isótopos ^{32}S e ^{34}S , respectivamente), pois as medições nos isótopos menos abundantes devem ser mais longas no intuito de melhorar a estatística de contagens.

Nesse experimentos utilizou-se solução de enxofre na mesma concentração que nos experimentos anteriores, ou seja, 300 $\mu\text{g/L}$. Nessa concentração e condição do detetor, a ordem de grandeza da intensidade medida do isótopo ^{32}S esteve próxima a 2×10^6 cps (no modo *Counting* o limite de intensidade medida é de 5×10^6 cps). Porém, para o isótopo ^{34}S , por ser menos abundante, a intensidade alcançava cerca de 2 a 5×10^4 cps.

5.6. Interferências Isobáricas e de Matriz

Este estudo foi realizado para se verificar se há ocorrência de interferências isobáricas ou de supressão/aumento de sinal devido a algum elemento majoritário constituinte da matriz.

Sem considerar a componente orgânica, as amostras de material particulado atmosférico de São Paulo, coletados por essa técnica ou por outras semelhantes, têm como principal constituinte, de uma forma geral, a poeira da resuspensão do solo. Para essa fonte, foram escolhidos os elementos Al, Fe e Na. Uma vez que as atividades da região (área urbana e industrial) estão relacionadas com fontes de emissão antropogênica (poluição de automóveis, indústrias, entre outros), foi escolhido o Zn por ser um indicador desse tipo de atividade.

O K foi escolhido por dois motivos: além de ser um elemento que caracteriza diversas fontes de emissão, tais como resuspensão de solo, brisa marinha, atividades antropogênicas e biogênicas (queimadas) está presente em grandes quantidades devido ao tratamento dado aos filtros de celulose.

O desvio percentual obtido para a maioria dos elementos estudados é de no máximo 0,5 %, havendo apenas um evento de 0,6 % para o Na. Esses desvios não são significativos, uma vez que a variação na composição isotópica do enxofre em amostras de material atmosférico é muito ampla ($-20 < \delta^{34}\text{S} < 30$, Krouse, 1980).

5.6.1. Zinco

Uma vez que a concentração de zinco é relativamente alta nessas amostras (100 a 500 $\mu\text{g/L}$), o que é comum em amostras de material atmosférico, estudou-se a possível ocorrência de interferências isobáricas devido às espécies $^{64}\text{Zn}^{2+}$ e $^{68}\text{Zn}^{2+}$ nos isótopos ^{32}S e ^{34}S , respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 16, até 500 $\mu\text{g/L}$ de Zn não há interferência isobárica sobre os isótopos do enxofre. A formação dos íons de Zn

com dupla carga não deve ser favorecida no plasma uma vez que o elemento possui potenciais de ionização relativamente altos, 9,39 e > 16 eV, para a primeira e segunda ionização, respectivamente, Jarvis, 1992. Comparativamente, o Ba, cujo potencial de ionização, 5,2 eV, é mais baixo do que o do Zn, forma menos de 0,5% de íons dupla carga (o potencial da Segunda ionização do bário está entre 10 e 11 eV).

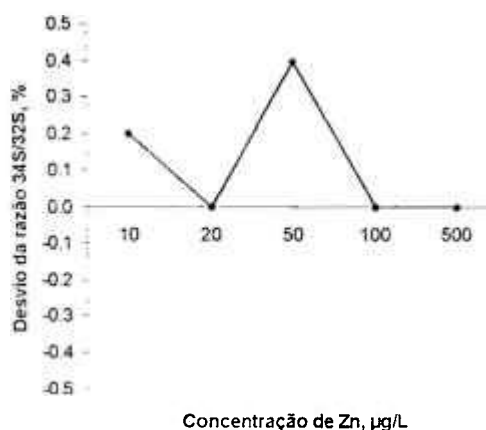


Figura 16. Interferência isobárica sobre os isótopos ^{32}S e ^{34}S devido ao aumento da concentração de Zn.

5.6.2. Sódio e Potássio

O Na é outro elemento que está em grandes quantidades em amostras de material particulado atmosférico e em especial nas frações mais grossas. Mesmo assim, como pode ser observado na Figura 17 a presença de Na em até 1000 µg/L não altera a razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$. O erro estimado entre os valores certificado e experimental é menor do que 0,5 % com um único evento acima desse valor, porém não representando uma tendência.

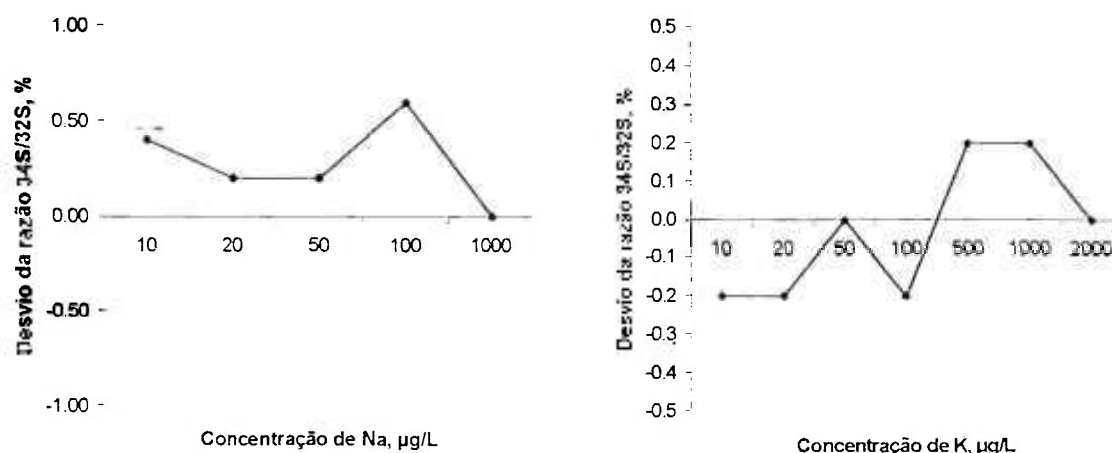


Figura 17. Interferência isobárica sobre os isótopos ^{32}S e ^{34}S devido ao aumento da concentração de Na e K.

O K está presente uma vez que os filtros de celulose são impregnados com solução de KOH. Mesmo assim, o elemento não interfere na determinação da razão ^{32}S e ^{34}S mesmo se presente em 2000 $\mu\text{g/L}$. Os erros se distribuem regularmente ao redor do valor 0 (zero) com e não superiores a 0,2 %.

5.6.3. Ferro e Alumínio

Em amostras de materiais atmosféricos a componente devido à ressuspensão do solo é facilmente identificada devido à presença de grandes quantidades de Fe, Al, Si, Ti, Ca entre outros. Assim, foi verificado se os elementos Fe e Al poderiam de alguma forma interferir na determinação da razão ^{32}S e ^{34}S . Como nos casos anteriores, não há ocorrência de interferência isobárica ou de outra natureza nessa determinação em concentrações de até 500 $\mu\text{g/L}$, como pode ser visto na Figura 18.

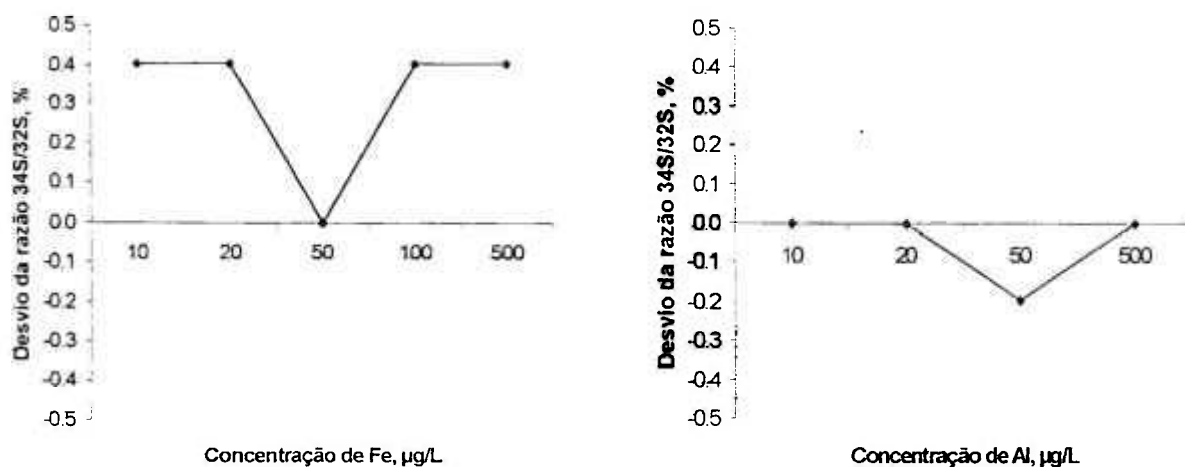


Figura 18. Interferência isobárica sobre os isótopos ^{32}S e ^{34}S devido ao aumento da concentração de Fe e Al.

5.6.4. Sódio, Potássio, Ferro, Alumínio e Zinco

Foi preparada uma solução multielementar de Na, K, Fe, Al e Zn entre 10 e 100 $\mu\text{g/L}$ de cada elemento para verificar possíveis interferências isobáricas ou de outra natureza qualquer.

Observou-se que mesmo na presença concomitante desses elementos não houve ocorrência de interferências na determinação da razão $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ mesmo na concentração de 100 $\mu\text{g/L}$ de cada elemento, Figura 19.

Os possíveis efeitos espaço-carga, se ocorreram, promoveram somente a queda de sinal e, provavelmente, de forma uniforme, não sendo seletivo ou preferencial a algum dos isótopos de S.

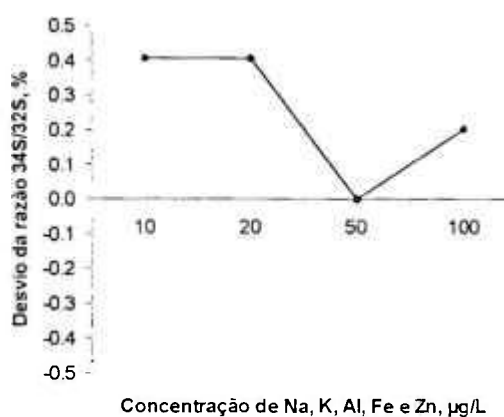


Figura 19. Efeito da presença de Na, K, Al, Fe e Zn na determinação da razão $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$.

5.6.5. Tempo Morto, *Dead Time*

O tempo morto para o detetor foi calculado graficamente como apresentado na Figura 20. Os valores na abscissa correspondem aos tempos mortos em que foram realizadas as medidas. Na ordenada estão os valores de razão isotópica normalizados em relação à razão certificada. Quatro soluções de urânio com concentrações diferentes foram analisadas obtendo-se as razões $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ para cada tempo morto selecionado. O valor do tempo morto que deverá ser utilizado na correção das contagens é obtido projetando-se no eixo da abscissa a intersecção das curvas para cada solução. Observando-se a figura, verificamos que o tempo morto que deverá ser utilizado para o detetor é de 20 ns. A correção do tempo morto é realizada pelo programa de aquisição de dados, desde que informado num campo apropriado.

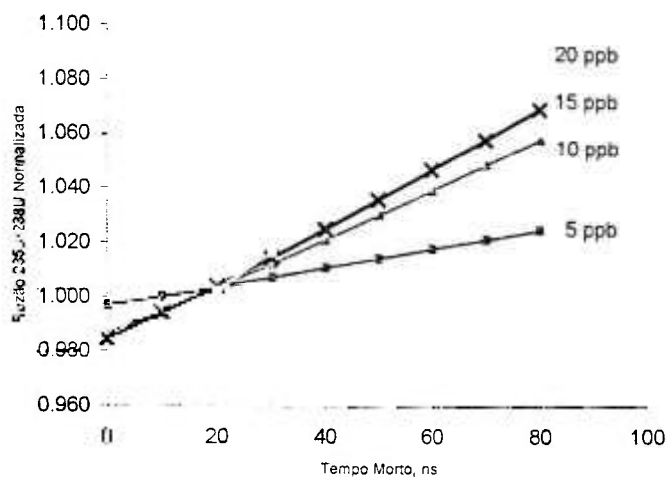


Figura 20. Gráfico para a determinação do tempo morto do detector. Foram utilizadas soluções do material de referência NBS 500 nas concentrações de 5, 10, 15 e 20 ng/mL.

5.6.6. Condições Instrumentais Para a Determinação das Razões Isotópica de Enxofre

Após a realização desses estudos, estabeleceu-se as condições instrumentais gerais para a determinação das razões isotópicas de enxofre. Essas condições são resumidas na Tabela 4. Deve-se considerar que tanto o fluxo da introdução de amostra quanto o do gás interno podem variar um pouco, pois são condições que devem ser otimizadas diariamente.

Tabela 4. Condições instrumentais para a determinação da razão isotópica de enxofre em média resolução.

Rádio-Freqüência, W	1330
Fluxo da amostra, $\mu\text{l}/\text{min}$	850
Fluxo do Gás Interno, L/min	1,2
Cones	
Amostrador	Níquel
Skimmer	Níquel
Modo de Aquisição	E-Scan
Resolução, $\Delta m/m$	3000
Janela de Integração, %	30
<i>Settling Time</i> , ms	0,001
Tempo de Integração do Canal, ms	2 ms para o ^{32}S 3 ms para o ^{34}S
Número de <i>Runs</i> e <i>Passes</i>	20 e 10
Tempo morto, ns	20

5.7. Razão Isotópica do Enxofre

Uma vez estabelecidos os parâmetros experimentais e de aquisição de dados, foram determinadas as razões isotópicas do enxofre nas 11 amostras de São Paulo, em duas provenientes da Ilha Rei George, na península Antártica, uma amostra coletada diretamente na saída do escapamento dos gases de um carro movido a gasolina e um a diesel.

Os resultados apresentados na Figuras 21 são decorrentes da extração com água em dois dias diferentes. Nota-se que os resultados são

reprodutíveis, com apenas alguns casos em que os valores de razão isotópica são diferentes para as duas campanhas. Os valores obtidos (média igual a 0,0454) revelam uma distribuição isotópica superior à distribuição natural (a razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ natural é igual a 0,0443). Uma vez que a presença de compostos de enxofre na atmosfera de São Paulo é devido na maior parte às emissões antropogênicas (queima de combustíveis fósseis), essa razão isotópica de enxofre está de acordo com os valores reportados por outros pesquisadores (Thompson e Bottrell, 1998, Mayer, 1997, Ohizumi, 1997, Krouse, 1980, Nriagu e Coker, 1972) para essas fontes, mesmo que em outras regiões do planeta. As duas amostras da Antártica apresentaram razões mais baixas do que as das amostras coletadas em São Paulo. Porém, as amostras coletadas diretamente dos veículos a gasolina e a diesel apresentaram razões isotópicas concordantes com os resultados obtidos para os filtros de São Paulo, sendo indicativo de ser esta uma fonte de poluição para alteração da distribuição isotópica natural da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.

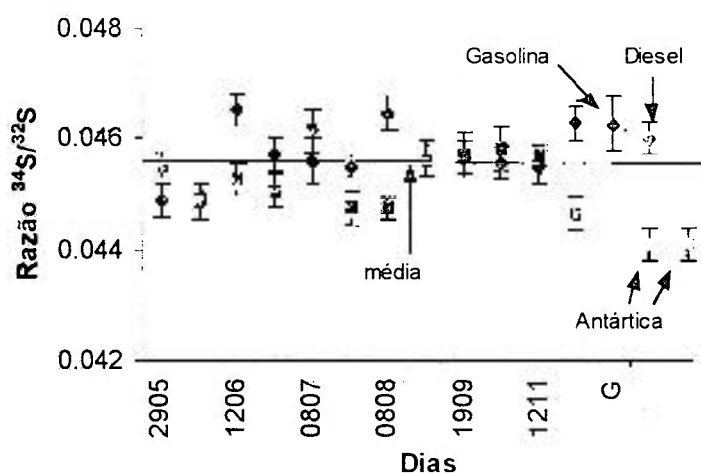


Figura 21. Razão isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ em amostras coletadas nos filtros de celulose. Extração com água, dia 1 (\blacklozenge) e dia 2 (\blacksquare)

Resultados diferentes, Figura 22, foram obtidos para as razões isotópicas nos materiais dos filtros de fibra de vidro, tanto em relação ao tipo dos filtros (celulose ou fibra de vidro) quanto em relação aos procedimentos de extração (extração ácida ou com água).

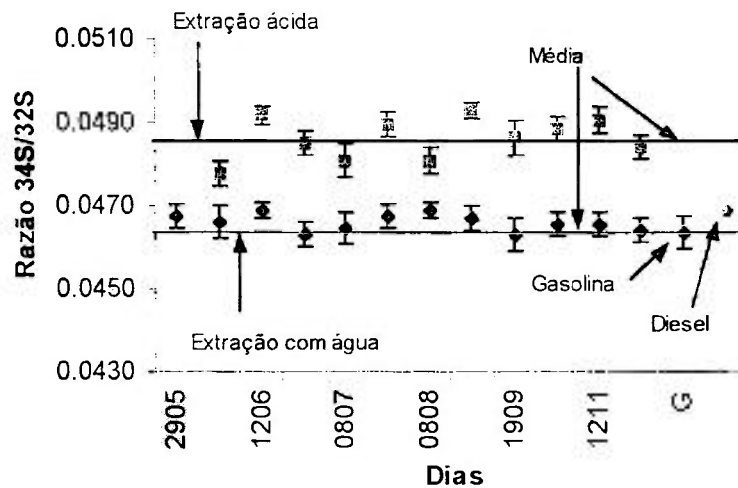


Figura 22. Razão isotópica $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ em amostras coletadas nos filtros de fibra de vidro. Extração com água (\blacklozenge) e ácida (\blacksquare)

A média dos resultados da razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ para os filtros de fibra de vidro com extração com água foi de 0,0466, portanto, acima do valor médio encontrado para os filtros de celulose (0,0454). Uma vez que nas concentrações dos elementos de matriz majoritários presentes não há interferência na determinação da razão isotópica do enxofre, como mostrado nos estudos realizados, essa diferença indica haver um fracionamento isotópico nos materiais coletados preferencialmente nos filtros de fibra de vidro e de celulose. Os filtros de fibra de vidro retém material particulado grosso. Esse material coletado constituía-se de uma mistura que se caracterizava por ser proveniente

da ressuspensão do solo, de origem biogênica (partículas provenientes de matas, animais e insetos pequenos), material particulado emitido por motores a combustão, emissões industriais entre outras. Já os filtros de celulose foram preparados para reter o SO_2 presente no ar que passava pelos filtros de fibra de vidro, isto é, já separado de quase todo material particulado grosso. Porém, no caso de São Paulo, de uma região poluída. Já os filtros provenientes da Antártica filtraram um ar muito mais puro, isto é, praticamente livre das emissões antropogênicas e, que fora também previamente filtrado separando-se a fração mais grossa.

Quando a extração foi realizada com agentes mais energéticos (extração ácida), os valores para a razão $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ foram ainda maiores (0,0486), evidenciando a diferença em relação aos filtros de celulose. Esses valores mais elevados provavelmente estão associados à incorporação à solução de outros compostos que não eram solúveis em água somente e que são solúveis nas condições da extração ácida.

5.8. Metais

Diversos metais foram determinados nas soluções provenientes dos filtros de fibra de vidro. Já que as fontes emissoras na região da cidade de São Paulo são bem caracterizadas utilizando-se o mesmo meio de coleta ou semelhantes, procurou-se determinar também elementos que não são ou não eram normalmente determinados. Assim, foram medidos Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Gd, Ir, Mn, Nd, Ni, Re, Rh, Sr e Zr.

Em função do reduzido número de amostras nenhum tratamento estatístico de redução de dados foi aplicado. Porém, um conjunto desses elementos pode ser explicado comparando-se os resultados com trabalhos realizados na região (Andrade, 1993 e Paiva e col., 1993).

5.8.1. Ferro e Manganês

Segundo Andrade, 1993, o Fe estaria associado fortemente a emissões devido às indústrias, queima de óleo combustível e ressuspensão do solo e o Mn associado às atividades industriais. Paiva, 1993, associa o Fe e o Mn à ressuspensão do solo. Os resultados desses elementos no presente trabalho, Figura 23, permite-nos relacioná-los com as mesmas origens já que têm comportamento semelhante, mesmo que com concentrações em ordens de grandeza diferentes.

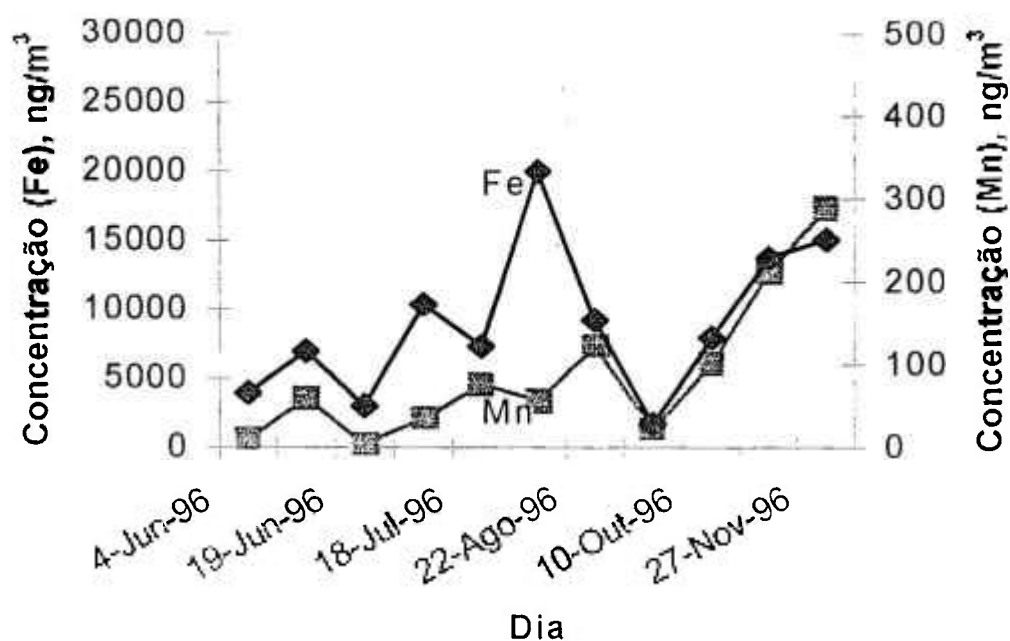


Figura 23. Concentração de Fe e Mn nas amostras de São Paulo coletadas nos filtros de fibra de vidro

5.8.2. Cromo, Cobre, Níquel e Vanádio

Neste trabalho, os elementos Cr, Cu, Ni e V apresentam comportamento semelhante ao longo do período de amostragem, Figura 24. Esses elementos são relacionados com a queima de combustíveis fósseis, Hlavay, e col., 1996, Valerio, e col., 1989), podendo os três primeiros se associarem também a alguma atividade industrial (fundição e galvanoplastia).

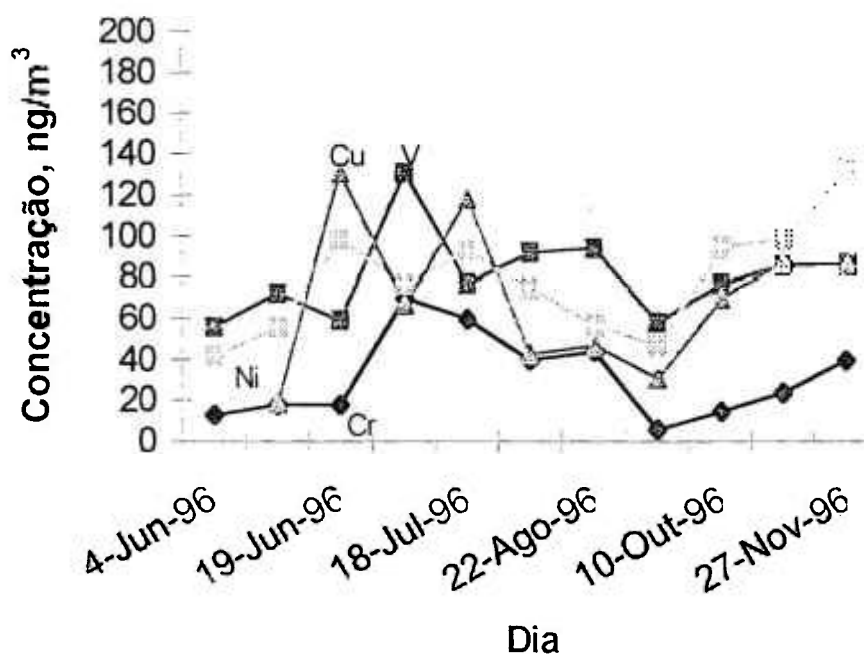


Figura 24. Concentração de Cr, Cu, Ni e V nas amostras de São Paulo coletadas nos filtros de fibra de vidro

5.8.3. Cádmio, Cobalto e Estrôncio

A Figura 25 apresenta o comportamento dos elementos Cd, Co e Sr. O Cd está relacionado provavelmente com queima de combustíveis fósseis podendo o Co também pertencer à essa classe de fonte. O Sr, segundo Andrade, está associado à ressuspensão do solo. Pelo comportamento deste elementos no presente trabalho, o estrôncio poderia também estar associado à queima de combustíveis fósseis.

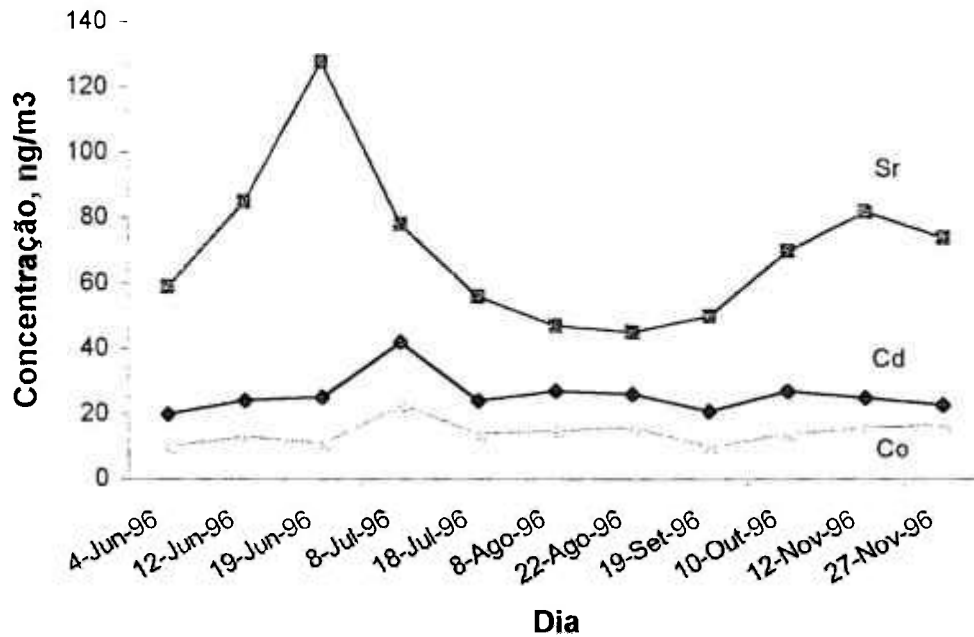


Figura 25. Concentração de Sr, Cd e Co nas amostras de São Paulo coletadas nos filtros de fibra de vidro

5.8.4. Gadolínio, Neodímio, Prata, Zircônio, Irídio, Rênio, e Ródio

Este último conjunto de elementos foi analisado por terem interesse específico, Figura 26. Os chamados elementos do grupo da platina, no caso Re, Rh e Ir e alguns do grupo das terras raras, Gd e Nd, estão relacionados às emissões por catalisadores dos automóveis. Uma vez que, somente nos últimos anos o uso dos catalisadores tornou-se obrigatório nos automóveis chamados "novos ou zero quilômetro" e, o número desses veículos tem aumentado muito, a preocupação se faz justificar. Pelos resultados deste trabalho ainda não foi possível afirmar que a presença desses elementos no material colhido nos filtros é de procedência exclusiva dessa fonte. Os elementos terras raras também estão presentes no solo porém em baixas

concentrações. Vários foram os dias em que parte desses elementos não estava presente em concentração suficiente para ser determinada

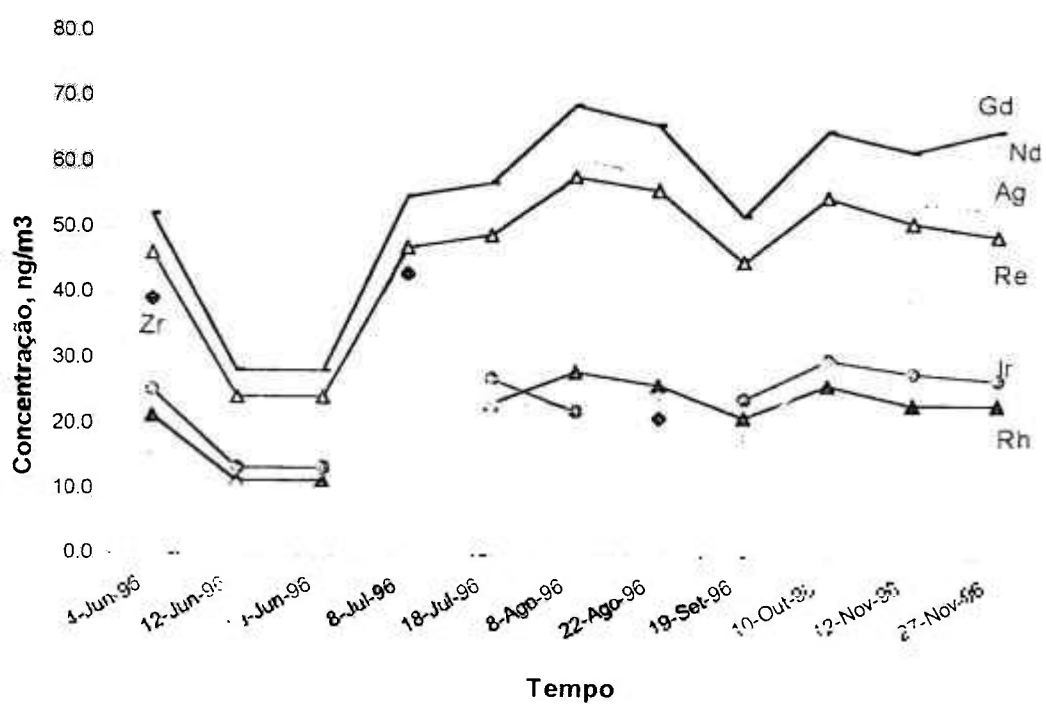


Figura 26. Concentração de Gd, Nd, Ag, Zr, Re, Ir e Rh nas amostras de São Paulo coletadas nos filtros de fibra de vidro

CONCLUSÕES

A determinação da razão isotópica do enxofre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) pode ser realizada utilizando-se o HR-ICPMS Finnigan MAT Element, obtendo-se resultados de exatidão e precisão satisfatórios para a aplicação dirigida neste trabalho. Para tal, é necessário medir-se as m/z dos isótopos em média resolução para eliminação das interferências isobáricas.

Pela facilidade de preparação das amostras e rapidez nas determinações, esta técnica torna-se muito interessante, pois permite a análise de um grande número de amostras por dia.

Nas condições utilizadas, pode-se determinar a razão isotópica de enxofre em amostras com baixa concentração do elemento, cerca de 300 $\mu\text{g/L}$, com precisão de cerca de 2 %. A presença dos elementos Na, K, Al, Fe e Zn, até uma certa concentração, não interfere na determinação da razão isotópica do enxofre.

A média resolução é suficiente para resolver problemas de interferências isobáricas (O_2^+ e Zn^{++}) nos isótopos de enxofre, mantendo a estabilidade desejada.

O material em suspensão na atmosfera de São Paulo tem distribuição isotópica de enxofre distinta na fração particulado e gás. O material atmosférico gasoso proveniente da Antártica tem distribuição isotópica de enxofre distinta da região de São Paulo.

As razões isotópicas obtidas para as amostras provenientes da queima de gasolina e do diesel indicam as emissões de compostos de S têm grande participação dessas fontes antropogênicas.

As correlações entre os elementos determinados permitiram ratificar a origem de alguns deles (Ni, V, Cd e Co são provenientes da queima de combustíveis fósseis) e sugerir a origens de outros (Gd, Nd, Re, Rh, Ir e Ag). Esses últimos podem tanto ter origem antropogênica (queima de combustíveis fósseis) quanto biogênica (ressuspensão do solo).

TRABALHOS FUTUROS

Pela potencialidade da técnica, serão determinados nas mesmas amostras razões isotópicas de outros elementos, tais como o urânio e o chumbo.

Os elementos do grupo da platina (Rh, Re, Ir, Pt, entre outros) serão analisados em outras amostras de períodos mais recentes com a utilização de sistemas de introdução de amostras mais eficientes (MCN e USN, por exemplo).

A técnica da ablação por laser (*laser ablation*) será aplicada para verificar a possibilidade de se realizar amostragens diretas nos filtros sem a necessidade de sua extração para a determinação das razões isotópicas e determinação quantitativa dos elementos.

BIBLIOGRAFIA

1. Andrade, M. F. Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo. São Paulo, 1993, 232p. Tese (Doutorado) – Instituto de Física, Universidade de São Paulo.
2. Bates, T. S., Lamb, B. K., Guenther, A., Dignon, J. e Stoiber, R. E. Sulfur emissions to the atmosphere from natural sources. *J. Atmos. Chem.*, v.14, p.315-337, 1992.
3. Bhatt, A. e Gupta, V. K. Monoethanolamine as an absorbing reagent for the spectrophotometric determination of atmospheric sulfur dioxide. *Analyst*, v.108, p.374-379, 1983.
4. Charlson, R. J. e Wigley, T. M. L. Sulfate aerosol and climatic change. *Scientific American*, fevereiro, p.28-35, 1994.
5. Espírito Santo, C.M. e Nordemann, L.M.M. Um modelo simplificado para estimativa da taxa de precipitação do SO₂ antropogênico na Grande São Paulo, *Ciência e Cultura*, 40, p.78-81, 1988.
6. Forrest, J. e Newman, L. Oxidation of sulfur dioxide in the Sudbury smelter plume, *Atmos. Environ.*, v.11, p.517-520, 1977a.
7. Forrest, J. e Newman, L. Further studies on the oxidation of sulfur dioxide in coal-fired power plant plumes, *Atmos. Environ.*, v.11, p.465-474, 1977b.
8. Fuentes, A.F. e Marr, I.L., Determination of S-34/S-32 ratios by FTIR spectroscopy, *Talanta*, v.42, p.1533-1544, 1995.
9. Gebauer, G., Giesemann, A., Schulzer, E.D. e Jager, H.J., Isotope ratios and concentrations of sulfur and nitrogen in needles and soils of picea-abies stands as influenced by atmospheric deposition of sulfur and nitrogen-compunds, *Plant Soil*, v.163, p.267-281, 1994.
10. Giesemann, A., Jäger, H. –J., Norman, A. L., Krouse, H. R. e Brand, W. A. On-line sulfur-isotope determination using an elemental analyzer coupled to a mass spectrometer. *Anal. Chem.*, v.66, p.2816-2819, 1994.
11. Gießmann, U e Greb, U. High resolution ICP-MS – a new concept for elemental mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v.350, p.186-193, 1994.
12. Grégoire, D. C., Acheson, B. M. e Taylor, R. P. Measurement of lithium isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry: Application to geological materials. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.11, p.765-772, 1996.
13. Groscheova, H., Novak, M., Havel, M. e Cerny, J. Effect of altitude and tree species on delta S-34 of deposited sulfur (Jezeri catchment, Czech Republic), *Water Air Soil Pollution*, v.105, p.295-303, 1998.

14. Heumann, K. G., Gallus, S. M., Rädlinger, G. e Vogl, J. Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p.1001-1008, 1998.
15. Hlavay, J., Polyák, K., Bódog, I., Molnár, Á. e Mészáros, E. Distribution of trace elements in filter-collected aerosol samples, *Fresenius J. Anal. Chem.*, v354, p.227-232, 1996.
16. Jarvis, K. E., Gray, A. L. e Houk, R. S. Handbbok of Inductively coupled plasma mass spectrometry, Blackie, New York, 1992, 380 p.
17. Johnson, D.A., e Atkins, D.H., An airborne system for the sampling and analysis of sulfur dioxide and atmospheric aerosols, *Atmos. Environ.*, v.9, p.825-829, 1975.
18. Kerl, W., Becker, J. S., Dietze, H. –J. Dannecker, W. Isotopic and ultratrace analysis of uranium by double-focusing sector field ICP mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.*, v. 359, p.407-409, 1997.
19. Ketterer, M. E., Peters, M. J. e Tisdale, P. J. Verification of a correction procedure for measurements of lead isotope ratios by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.6, p.439-443, 1991.
20. Klockow, D., Jablonski, B. E Nießner, R. Possible artifacts in filter sampling of atmospheric sulphuric acid and acidic sulphates, *Atmos. Environ.*, v.13, p.1665-1676, 1979.
21. Koirtjohann, S.R., Precise determination of isotopic ratios for some biologically significant elements by inductively coupled plasma mass spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, v.49b, p.12-14, 1994.
22. Krouse, H. R. Sulphur isotopes in our environment. In: *Handbook of environmental isotope geochemistry, vol. 1, The terrestrial environment*, Ed. Fritz, P. e Fontes, J. Ch., Elsevier, 1980.
23. Latkoczy, C., Prohaska, T., Stingeder, G., e Teschler-Nicola, M., Strontium isotope ratio measurements in prehistoric human bone samples by means of high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry (HR-ICP-MS). *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p.561-566, 1998.
24. Leahy, D. F., Phillips, M. F., Garber, R. W. e Tanner, R. L. Filter material for sampling of ambient aerosols. *Anal. Chem.*, v. 52, p.1779-1780, 1980.
25. Lewin, E. e Zachau-Christiansen, B. Efficiency of 0.5 N KOH impregnated filters for SO₂ –collection, *Atmos. Environ.*, v.11, p.861-862, 1977.
26. Lusi, M.A., e Wiebe, H.A., The rate of oxidation of sulfur dioxide in the plume of a nickel smelter stack, *Atmos. Environ.*, v.10, p. 793-798, 1976.
27. Mayer, B. Potential and limitations of using sulphur isotope abundance ratios as an indicator for natural and anthropogenic environmental change. In: *International symposium on applications of isotope techniques in studying past and current environmental changes in the hydrosphere and atmosphere*, Viena, 14-18 abril, 1997, p.423-435.

28. Menegário, A.A., Sistema de fluxo com coluna de resina aniônica para superação de interferências em espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS) em análises de material vegetal e águas. Tese de doutorado – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, 1998.
29. Novak, M., Bottrell, S.H., Fottova, D., Buzek, F., Groscheova, H. E Zak, K. Sulfur isotope signals in forest soils of Central Europe along an air pollution gradient, *Environ. Sci. Technol.*, v.30, p.3473-3476, 1996.
30. Nriagu, J. O. e Coker, R. D. Isotopic composition of sulfur in atmospheric precipitation around Sudbury, Ontario. *Nature*, v.274, p.883-885, 1978.
31. Ohizumi, T., Fukuzaki, N. E Kusakabe, M. Sulfur isotopic view on the sources of sulfur in atmospheric fallout along the coast of the sea of Japan, *Atmos. Environ.*, v.31, p.1339-1348, 1997.
32. Orsini, C.Q., Tabacniks, M.H., Artaxo, P., Andrade, M.F. a Kerr, A.S., Characteristics of fine and coarse particles of natural and urban aerosols of Brazil, *Atmos. Environ.*, v.20, p.2259-2269, 1986.
33. Orsini, C. Q. e Boueres, L. C. A PIXE system for air pollution studies in South America. *Nucl. Instr. Meth.*, v.142, p.27-32, 1977.
34. Paiva, R. P., Munita, C. S., Cunha, I. I. L., Alonso, C. D., Romano, J. e Martins, M. H. R. A contribution to the characterization of the aerosol sources in São Paulo. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*. V.167, p.295-307, 1993.
35. Patterson, K.Y., Veillon, C., Moser-Veillon, P.B. e Wallace, G.F. Determination of zinc stable isotopes in biological materials using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, v.258, p.317-324, 1992.
36. Pichlmayer, F., Schoner, W., Seibert, P., Stichler, W. e Wagenbach, D. Stable isotope analysis for characterization of pollutants at high elevation alpine sites, *Atmos. Environ.*, v.32, p.4075-4085, 1998.
37. Prohaska, T., Latkoczy, C. E Stinger, G. Novel instrumentations for HR-ICP-SMS for precise determination of isotopic ratios in tracer studies. European winter conference on plasma spectrochemistry, Pau, France, 10-15 janeiro, 1999.
38. Quézel, C.R., Thomas, B., Donard, O.F.X. e Grousset, F.E., Factorial optimization of data acquisition factors for lead isotope ratio determination by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta*, v.52b, p.177-187, 1997.
39. Rahn, A. K. A new graphical technique for interpreting elemental data in aerosols and precipitation, Material de curso, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1994.

40. Roehl, R., Gomez, J. e Woodhouse, L. R. Correction of mass bias drift in inductively coupled plasma mass spectrometry measurements of zinc isotope ratios using gallium as an isotope ratio internal standard. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 10, p.15-23, 1995.
41. Russ, III, G.P. e Bazan, J.M., Isotopic ratio measurements with an inductively coupled plasma source mass spectrometer, *Spectrochim. Acta*, v.42b, p.49-62, 1987.
42. Sickles, II, J. E., Grohse, P. M., Hodson, L. L., Salmons, C. A., Cox., K. W., Turner, A. R. e Estes, E. D. Development of a method for the sampling and analysis of sulfur dioxide and nitrogen dioxide from ambient air. *Anal. Chem.*, v.62, p.338-346, 1990a.
43. Sickles, II, J.E., Hodson, L.L., McClenny, W.A., Paur, R. J., Ellestad, T.G., Mulik, J.D., Anlauf, K.G., Wiebe, H.A., Mackay, G.I., Schiff, H.I. e Bubacz, D.K., Field comparison of methods for the measurements of gaseous and particulate contributors to acidic dry deposition, *Atmos. Environ*, v.24A, p.155-165, 1990b.
44. Taylor, P. D. P., De Brièvre, P., Walder, A. J. e Entwistle, A. Validation of the analytical linearity and mass discrimination correction model exhibited by a multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer by means of a set of synthetic uranium isotope mixtures. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.10, p.395-398, 1995.
45. Thompson, A. e Bottrell, S. Sulphur isotopic investigation of a polluted raised bog and the uptake of pollutant sulphur by *Sphagnum*. *Environ. Poll.*, v.101, p.201-207, 1997.
46. Townsend, A. T., Yu, Z., McGoldrick, P. e Hutton, J. A. Precise lead isotope ratios in Australian galena samples by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p.809-813, 1998.
47. Tripathi, B. D., Chaturvedi, S.S. e Tripathi, R.D. Seasonal variation in ambient air concentration of nitrate and sulfate aerosols in a tropical city, Varanasi, *Atmos. Environ.*, v.30, p.2773-2778, 1996.
48. Valerio, F., Brescianini, C. E Lastraioli, S. Airborne metals in urban areas. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, v.35, p.101-110, 1989.
49. Vanhaecke, F., de Wannemacker, G., Moens, L., Dams, R., Latkoczy, C., Prohaska, T e Stingeder, G. Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p.567-571, 1998.
50. Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., Papadakis, I. e Taylor, P. Applicability of high-resolution ICP-mass spectrometry for isotope ratio measurements. *Anal. Chem.*, v.69, p.268-273, 1997.
51. Vanhaecke, F., Moens, L. E Dams, R. Precise measurements of isotope ratios with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer, *Anal. Chem.*, v.68, p.567-569, 1996.

52. Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R. e Taylor, P. Precise measurement of isotope ratios with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer. *Anal. Chem.*, v.68, p.567-569, 1996.
53. Wadleigh, M. A. The Arctic atmosphere: Sulfur and trace metals. *Geoscience Canada*, v.23, p.237-244, 1997.
54. Wang, C. F., Jeng, S. L., Lin, C. C. e Chiang, P. C. Preparation of airborne particulate standards on PTFE-membrane filter for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, v.368, p.11-19, 1998.
55. Watson, J.G. e Chow, J.C., Particle and gas measurements on filters. In: *Environmental Sampling for trace analysis*, Ed. Markert, B., p. 125-153, VCH, Weinheim, 1994.
56. Wildner, H. Application of inductively coupled plasma sector field mass spectrometry for the fast and sensitive determination and isotope ratio measurement of non-metals in high-purity process chemicals. *J. Anal. At. Spectrom.*, v13, p.573-578, 1998.
57. Woolard, D., Franks, R., e Smith, D. R. Inductively coupled plasma magnetic sector mass spectrometry method for stable lead isotope tracer studies. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p.1015-1019, 1998.
58. Zhao, F.J., Spiro, B., Poulton, P.R. e McGrath, S.P. Use of sulfur isotope ratios to determine anthropogenic sulfur signals in a grassland ecosystem, *Environ. Scien. Technol.*, v. 32, p.2288-2291, 1998.

CURRICULUM VITAE

HÉLIO AKIRA FURUSAWA

Nascido a 16 de outubro de 1963 na cidade de Presidente Prudente, SP.

EDUCAÇÃO

Segundo grau realizado na Escola Estadual de 2º Grau de São Paulo, São Paulo, concluído em 1981.

Graduado Bacharel em Química pela Universidade Mackenzie, São Paulo, em 1987.

Mestre pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN, São Paulo, em 1993.

OCUPAÇÃO

Tecnologista Pleno no IPEN/CNEN-SP, desde 1996 até o presente.

TRABALHOS PUBLICADOS E EM FASE DE PUBLICAÇÃO (com o *Element*)

1. Uranium isotopic analyses by using a sector field inductively coupled plasma mass spectrometer, submetido ao Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 242, no. 3, 1999.
2. Analysis of glass reference materials by UV-laser ablation high resolution ICP-MS (LA-HR-ICP-MS), European winter conference on plasma spectrochemistry, 10-15 January, 1999, Pau, França.
3. $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ isotopic ratio measurements in reference materials by using the high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry, aceito para ser apresentado no VI CGEN, General conference on nuclear energy, 27-30 outubro, 1999, Belo Horizonte, Brasil.