

O USO DE PLASMAS EM CROMATOGRAFIA PARA DETECÇÃO SELETIVA DE ELEMENTOS POR ESPECTROSCÓPIA DE EMISSÃO ATÔMICA

Antonio L. P. Valente^a e Peter C. Uden^b

^aInstituto de Química; 13081 - Unicamp - Campinas, SP

^bDepartment of Chemistry - University of Massachusetts
Amherst, MA 01003 - EEUU

Recebido em 22/03/89; cópia revisada em 17/08/89

1. INTRODUÇÃO

Os avanços no campo da separação cromatográfica têm sido acompanhados do desenvolvimento de detectores seletivos de resposta rápida, grande sensibilidade, estáveis e de ampla linearidade. Os detectores modernos, projetados para operar integradamente com a separação cromatográfica, possibilitam análises de amostras que exigem resoluções superiores às que se pode conseguir com as colunas cromatográficas. Um detector altamente seletivo para alguns dos componentes de uma amostra pode eliminar a interferência daqueles para os quais responde fracamente. Contudo, os detectores seletivos não permitem contornar todas as necessidades analíticas, de forma que é necessário dispor-se de detectores não-seletivos. Estes são a opção natural para muitas amostras, e, mesmo quando não possibilitam a análise, são usados na avaliação da complexidade da amostra, para auxiliar na escolha do detector seletivo adequado para os trabalhos analíticos.

A diversificação da análise cromatográfica seria bem atendida com detectores que pudessem operar tanto seletivamente, quanto no modo não-seletivo. Já existem equipamentos comerciais com esta potencialidade; um deles é o espectrômetro de massas acoplado à cromatografia gasosa. Outros sistemas estão sendo pesquisados e só existem como protótipos. Todos têm em comum originarem-se da crescente importância de combinarem-se as técnicas de duas áreas vitais em Química Analítica: Cromatografia e Espectroscopia.

A combinação das técnicas espectrométricas de emissão com a cromatografia vem sendo explorada desde a década de 1970, com uso intensivo de plasmas como fontes de emissões atômicas. Os plasmas são muito versáteis, porque produzem emissões intensas para a maior parte dos elementos da tabela periódica. Os desenvolvimentos que tem ocorrido na tecnologia de plasmas e na tecnologia de óptica deverão manter em expansão as possibilidades de aplicação de detectores cromatográficos baseados em plasmas.

2. CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS DETECTORES CROMATOGRÁFICOS

O detector cromatográfico deve estar situado imediatamente no fim da coluna, para evitar conexões volumosas que alarguem as bandas cromatográficas devido ao volume morto. Ele deve ter resposta muito rápida, porque como a cromatografia é uma técnica de eluição, o tempo de contacto com cada componente da amostra pode ser bastante curto (1 a 3 segundos, na cromatografia gasosa de alta resolução). Ele também

deve gerar sinais intensos, uniformes e reprodutíveis, isto é, deve ser estável, apesar de muito sensível.

Quanto ao modo de operação existem dois grupos de detectores. No primeiro estão os que medem uma propriedade da fase móvel e respondem a mudanças criadas nessa propriedade pelos componentes da amostra: eles são chamados de detectores de propriedade extensiva – o exemplo típico é o detector por condutividade térmica, DCT. No segundo grupo estão os detectores que medem alguma propriedade do composto químico que está dissolvido na fase móvel; estes são os detectores de propriedade do soluto.

Esses dois grupos de detectores diferem quanto às suas seletividades: aqueles pertencentes aos extremos, isto é, alta e baixa seletividade, são comumente referidos como, respectivamente, detectores específicos e detectores universais.

Um detector realmente universal seria o que respondesse a todos os componentes que eluem da coluna cromatográfica. Detectores de propriedade extensiva, como o DCT, não são realmente universais, porque não emitem qualquer sinal para um eluente que tenha as mesmas propriedades da fase móvel. A monitoração de ions totais, em cromatografia gasosa ou líquida, é a técnica que mais se aproxima da detecção verdadeiramente universal – só não haveria resposta para um composto que não produzisse ions ao ser fragmentado no espectrômetro de massas, o que é improvável. Os detectores universais podem ser desejáveis para certos fins, mas em muitos casos a detecção de todos os componentes de amostras pode ser altamente inconveniente.

Os detectores específicos são usados para discriminar e analisar um componente em particular, o que facilita a análise de amostras muito complexas. Um caso típico é o uso do Detector por Captura de Elétrons (DCE) para dosagem de organoclorados em água, que é uma matriz complexa, porque geralmente contém outros compostos orgânicos não-halogenados. A alta sensibilidade do DCE para os organoclorados e a baixa sensibilidade para os não-halogenados possibilita discriminar os picos dos primeiros, mesmo que eles eluem parcialmente superpostos com os dos não-halogenados. Contudo, o DCE não discrimina organoclorados de organobromados e, portanto, não assegura a especificidade que seria necessária para a identificação dos organoclorados.

Para ser realmente específico um detector deveria ser capaz de responder para um átomo em particular, ou para uma molécula, sem emitir qualquer sinal para outros compostos. Tal detector ainda não foi desenvolvido. Como já foi mencionado, o que se tem são detectores seletivos; quanto mais seletivo, mais ele se aproxima de específico. Todos os detectores de propriedade do soluto são seletivos em alguma extensão. Se

a intensidade da propriedade a ser medida é bastante diferente de um composto para outro, a seletividade para um deles pode ser muito grande. Contudo, quando ocorre co-eluição e os co-eluentes que não são de interesse estão presentes em quantidades elevadas, as respostas obtidas podem causar interferência com o componente a ser analisado.

Os detectores podem ser seletivos por elemento, por estrutura ou por funcionalidade, ou por propriedade. A alta resolução espectroscópica que pode ser conseguida na monitoração de linhas de emissão atômica pode ser uma boa aproximação da especificidade completa. Existe grande interesse por esta característica porque, caso não seja necessário otimizar a separação cromatográfica até conseguir frações puras, uma alta seletividade na detecção pode complementar o que se conseguiu com a coluna cromatográfica para levar a uma resolução final satisfatória. Isto é particularmente importante na análise de traços, na qual a separação total normalmente nunca é possível, porque picos pequenos, oriundos de sangramento da coluna e de impurezas do solvente, podem mascarar o pico do composto de interesse. Além disto, não é incomum que os picos estejam sobrepostos à cauda do solvente, ou de algum outro pico majoritário.

3. DETECTORES ELEMENTO-SELETIVOS

Vários detectores elemento-seletivos já se encontram em uso em cromatografia gasosa. Eles são:

O Detector por Ionização em Chama Alcalina (DICA), também conhecido como Detector de Nitrogênio e Fósforo (DNF), que é seletivo para esses elementos.

O Detector Fotométrico de Chama (DFC), seletivo para enxofre e fósforo e que opera pela medida de bandas moleculares largas de S_2 e HPO .

O Detector Hall Eletrolítico por Condutividade (DHEC), que é seletivo para halogênios, nitrogênio e enxofre, dependendo do modo de operação em que é usado.

Os modelos atuais destes detectores podem ser usados para cromatografia gasosa com colunas capilares. A intercomplementação de suas seletividades com a eficiência da cromatografia de alta resolução tem possibilitado grandes avanços na análise qualitativa e quantitativa de eluatos em matrizes que normalmente são fontes de interferências drásticas com outros detectores.

Os desenvolvimentos da espectroscopia de emissão atômica observados na última década evoluíram para o interfaceamento de suas técnicas com a cromatografia, pela potencialidade de poder monitorar muitos (ou todos) elementos com um único sistema. Outra evolução foram os detectores de emissão atômica com capacidade de detecção multi-elementar simultânea. Eles geram, simultaneamente, em canais diferentes, tantos cromatogramas quantos forem as linhas de emissão monitoradas, de forma que identificações tentativas podem ser feitas com base na coincidência entre picos dos diversos cromatogramas. Tanto a detecção multi-elementar no modo mono-elementar-sucessivo, quanto no multi-elementar-simultâneo apresentam boas perspectivas para estudos de determinação de fórmulas mínimas para eluatos em alto estado de pureza, devida à separação cromatográfica. Para fins de análise quantitativa os detectores de emissão atômica do tipo mono-elementar têm recursos similares aos dos detectores cromatográficos seletivos convencionais. Os do tipo multi-elementar-simultâneo têm a vantagem de possibilitar a localização de um composto

pela linha de emissão de um seu elemento específico e, se esta emissão for fraca, usar uma linha intensa de outro elemento, como a do carbono, que gera picos grandes e adequados para fins quantitativos.

4. DETECTORES ESPECTROSCÓPICOS DE EMISSÃO

Dois tipos de detectores de emissão atômica já foram interfaceados com cromatografia gasosa, os de emissão em chama e os de emissão em plasma. Os de emissão em plasma têm sido os mais estudados, pois os de emissão em chama tendem a apresentar bandas largas de emissões moleculares¹. As três fontes principais de plasma usadas na detecção em cromatografia gasosa são o Plasma de Hélio Induzido por Microondas (PIM) sob pressão atmosférica ou pressão reduzida, o Plasma de Argônio de Corrente Contínua (PACC) e o Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado (PAIA). Os dois últimos são os que já foram efetivamente usados para detecção em cromatografia líquida.

Basicamente é possível montarem-se dois tipos de equipamentos pela associação de um plasma, o espectrômetro adequado e um cromatógrafo. Com espectrômetros tipo multicanal conseguem-se os sistemas que permitem a multi-deteção simultânea. Estes sistemas tem preço relativamente elevado, por causa do tipo de instrumentação espectroscópica. Com espectrômetros munidos de monocromadores de varredura são montados os sistemas para a mono-deteção sequencial, de custo entre 1/3 e 1/4 dos anteriores. Os cromatógrafos e espectrômetros são os componentes mais acessíveis e, a não ser pelo custo e eventuais incompatibilidades de disposição geométrica de um relativamente ao outro, os mais simples de serem definidos. O mesmo não ocorre com fontes de microondas e cavidades, para as quais não se encontram muitos tipos e fornecedores. Grande parte do esforço de pesquisa para viabilizar o uso extensivo dos plasmas como detectores destina-se para o desenvolvimento de sistemas eficientes de confinamento dos plasmas.

Um plasma é uma região de alta energia, formada por íons e elétrons em equilíbrio elétrico. Portanto, o seu confinamento não é uma tarefa simples. Como reservatórios materiais (de volume fisicamente bem definido) são impraticáveis, porque seriam destruídos sob os efeitos combinados da alta energia e dos ataques químicos, os plasmas são confinados por campos eletro-magnéticos. Alguma fonte deve gerar os campos eletromagnéticos e um dispositivo tem que ser usado para posicioná-los no local onde o plasma deve ser formado e mantido. Tecnicamente diz-se que a energia é acoplada, pelo dispositivo, para gerar um campo eletromagnético estacionário. Esta é a condição para se ter um plasma estável. As fontes mais adequadas atualmente conhecidas para aplicação em cromatografia gasosa operam na região das microondas. Quando a sua energia é adequadamente transferida para um gás em fluxo, plasmas podem ser induzidos, confinados e mantidos em volumes bastante pequenos – os plasmas comumente utilizados em CG formados dentro de tubos com cerca de 1 mm de diâmetro interno (o comprimento só depende da montagem física do sistema; 5 e 12 centímetro são, provavelmente, os mais usados).

Hélio e argônio têm sido os gases mais usados como suporte para os plasmas. Existem vantagens em se usar hélio em lugar do argônio: o plasma de hélio é mais energético e capaz de

produzir emissões atômicas para elementos como cloro, bromo, nitrogênio e oxigênio, que só apresentam emissões diatômicas fracas nos plasmas de argônio².

A operação de um sistema cromatógrafo-plasma-espectrômetro do tipo esquematizado na Figura 1 é descrita resu-

midamente a seguir: uma cavidade metálica (guia de onda) acopla a energia de um fonte de microondas, geralmente operada a 2,45 GHz, de forma que a energia seja focada no interior da célula de descarga (comumente um tubo de quartzo por onde flui o gás de suporte. O material que elui da coluna

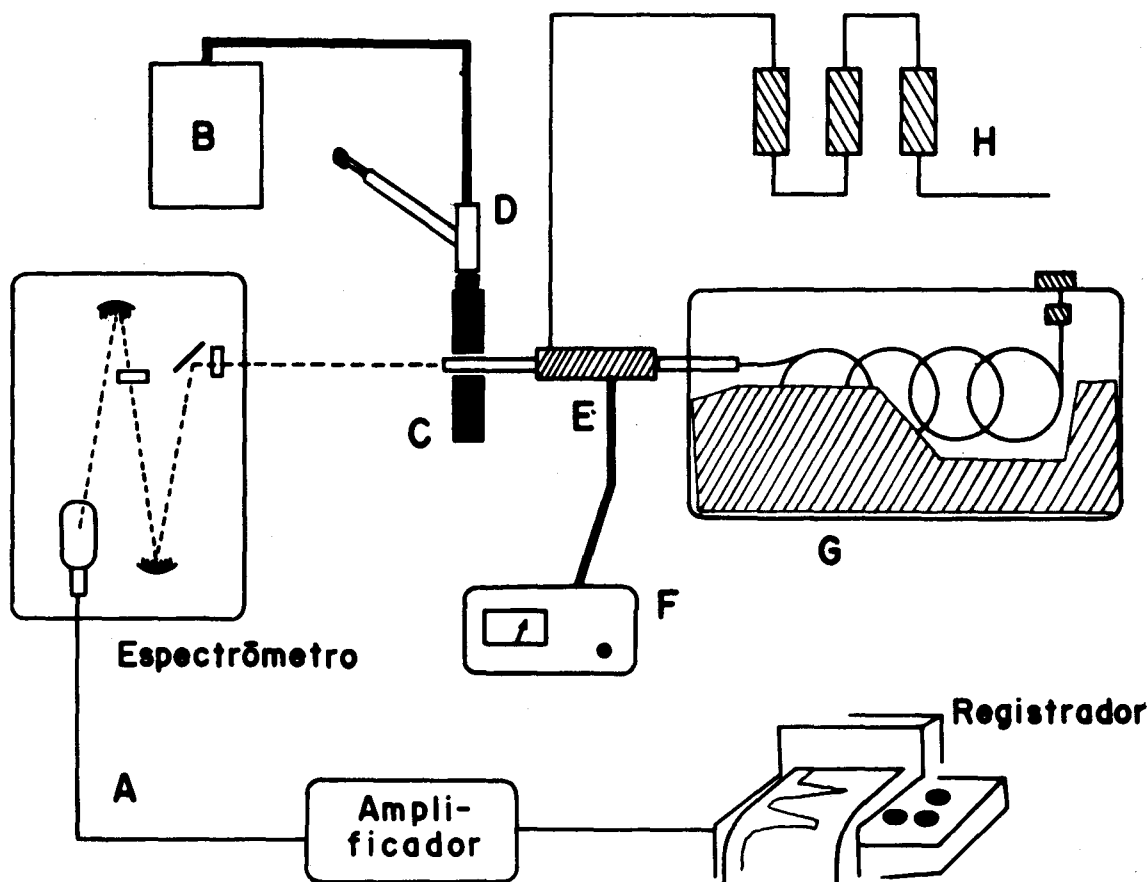


Figura 1. Sistema para Cromatografia Gasosa - Plasma Induzido por Microondas (CG-PIM) sob pressão atmosférica. (A) Sistema de amplificação e registro dos sinais; (B) Fonte de Microondas; (C) Cavidade; (D) Sintonizador "substretcher"; (E) Linha de Transferência; (F) Sistema de aquecimento da linha de transferência; (G) Forno do cromatógrafo; (H) Sistema de trapeamento da linha do gás de suporte do plasma (Para detalhes da cavidade, ver Fig. 2).

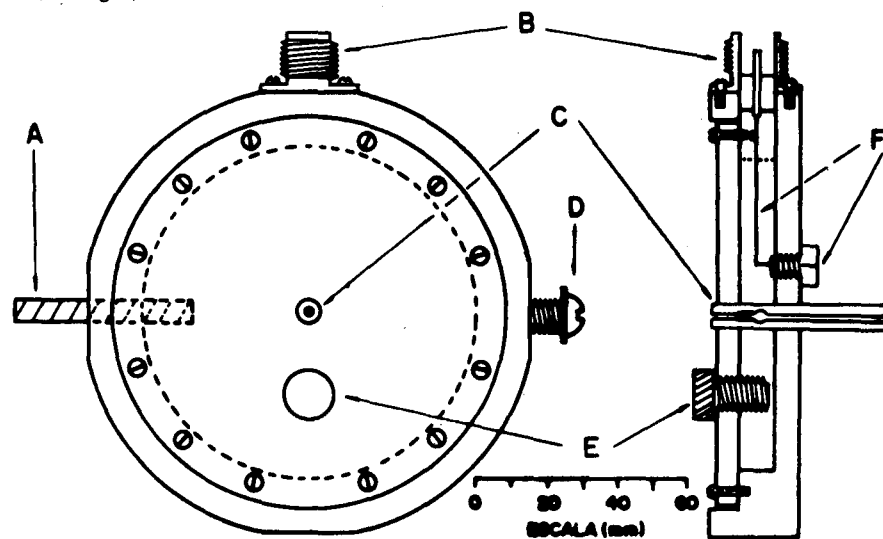


Figura 2. Configuração de uma cavidade de Beenakker para uso com colunas capilares num sistema CG-PIM (da Ref. 3). (A) Barra de quartzo (sintonizador); (B) Conector UG-58; (C) Tubo de descarga (quartzo); (D) Parafuso de fixação da cavidade; (E) Parafuso de cobre (sintonizador); (F) Elemento acoplador e seu parafuso de fixação.

cromatográfica é dirigido para o plasma onde as moléculas são fragmentadas e ocorrem as emissões atômicas. O conjunto das linhas de emissão, ou seja, o espectro de emissão da molécula fragmentada, é focado na fenda de entrada de um espectrômetro, com o qual se seleciona a linha, ou as linhas, a serem monitoradas. Os demais componentes do sistema são tubos fotomultiplicadores, com suas fontes de alta voltagem e sistemas de amplificação de sinal e correção de ruído de fundo: eles tem a finalidade de enviar para o dispositivo de coleta de dados (registrador, computador, etc) um sinal de intensidade adequada. Os arranjos de diodos são dispositivos que poderão substituir as fotomultiplicadoras e tornar os sistemas multi-canal mais compactos.

No sistema ilustrado na Figura 1 está representado um plasma de pressão atmosférica (note-se que a saída do tubo de descarga é aberta para o ambiente) induzido por microondas e suscitado numa cavidade TM_{010}^3 (Figura 2) similar ao primeiro tipo de cavidade descrito por Beenaker⁴. Das possíveis fontes alternativas de plasmas as mais usadas têm sido modificações de cavidade para pressão reduzida, do tipo da que foi introduzida por Everson⁵.

4.1. O PLASMA INDUZIDO POR MICROONDAS SOB PRESSÃO REDUZIDA COMO DETECTOR CROMATOGRÁFICO

Entre as primeiras publicações sobre o uso deste tipo de plasma está a de Bache e Lisk⁶, com a detecção de nanogramas de bromo, cloro, iodo, fósforo e enxofre em compostos orgânicos. Os plasmas sob pressão reduzida também são eficientes para outros elementos, como mercúrio em compostos da classe dos dialquilmercúricos⁷, cromo, berílio e alumínio em quelatos metálicos voláteis⁸, arsênio e antimônio em organometálicos⁹ e P, S, Br, Cl, I, C, H, D, N, e O reportados por McLean e outros¹⁰, que utilizaram um plasma de hélio suscitado num tubo de quartzo relativamente longo e de paredes bastante espessas (10 mm d.e., 1 mm d.i. e 15 cm de comprimento) no qual formava-se um plasma de 10 cm de comprimento, operando com potências de 100 a 200 watts, frequência de 2,45 GHz e pressões em torno de 0,25 torr. Deste trabalho originou-se o único sistema até agora comercializado¹¹, que foi detalhadamente avaliado por Brenner, em termos de sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade¹². Brenner também explorou a utilidade desse sistema para identificação de elementos, análise de traços e determinação de fórmulas empíricas – alguns dos resultados estão resumidos na Tabela I.

Apesar da dificuldade natural de análise com monitoração das linhas de emissão de nitrogênio e oxigênio, resultados obtidos com os plasmas de pressão reduzida são promissores. A Figura 3 mostra dois cromatogramas de uma amostra de gasolina, obtidos simultaneamente, monitorando-se as linhas de emissão do oxigênio e do carbono¹³: a discriminação obtida na linha de oxigênio permite detectar quais são os compostos oxigenados nessa mistura complexa. A detecção seletiva de oxigênio e nitrogênio para fins quantitativos é difícil, porque eles sempre estão presentes como impureza no gás suporte e por causa de vazamentos de ar para dentro das linhas de gás do equipamento. Nos plasmas de pressão atmosférica ainda existe outro fator potencialmente complicante, que é uma possível difusão de ar para dentro dos tubos de descarga, que ficam abertos para a atmosfera. Apesar desta difusão ter que ocorrer em contra-corrente com o gás suporte, que flui com

TABELA I - Limites de Detecção e seletividade para o sistema Cromatografia Gasosa – Plasma Induzido por Microondas sob pressão reduzida descrito na Ref. 1.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção (ng/s)	Seletividade relativa ao carbono
C	247,9	0,06	–
H	486,1	0,02	> 500
D	656,2	(0,09) ^a	880 ^a
O	772,2	4,0	> 500
N	746,9	2,8	> 500
F	685,6	0,46	> 350
Cl	479,4	0,06	485
Br	470,5	0,02	300
I	516,1	(0,05) ^a	400 ^a
S	545,4	< 0,05	50
P	253,6	0,005	–

a: Especificação do fabricante para o MPD 850 (Ref. 11).

vazões típicas na faixa de 50 a 150 ml/min, esta possibilidade tem sido usada como argumento em favor dos plasmas de pressão reduzida para análises de oxigênio e nitrogênio.

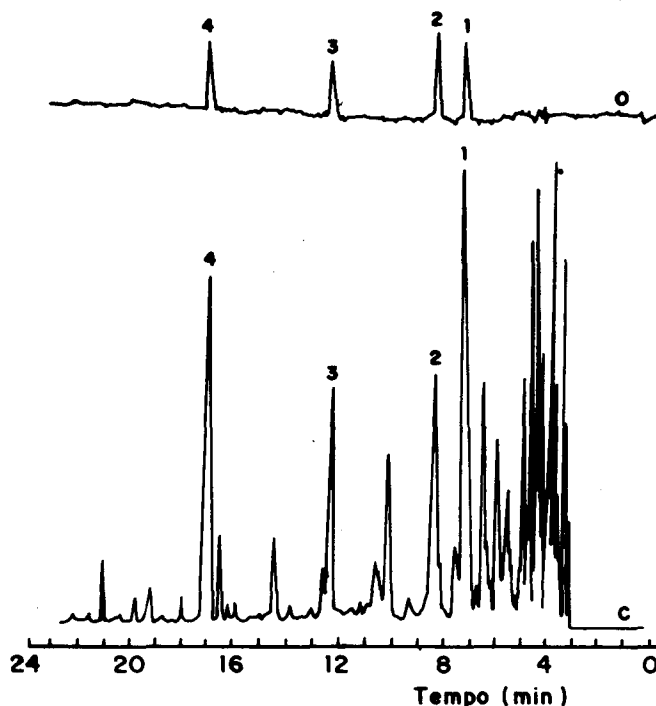


Figura 3. Resultados da detecção simultânea de carbono (cromatograma inferior) e oxigênio (superior) com um sistema CG-PIM sob pressão reduzida. Amostra: gasolina à qual foram adicionados os álcoois: (1) t-butanol; (2) etanol; (3) s-butanol; (4) n-butanol. C: 247,8 nm; O: 772,2 nm. Coluna: polietileno glicol 20 M, 32,5 m X 0,22 mm DI. Temperatura da coluna: 53^o C por 2 min, 5^o C/min até 80^o C 12^o C/min até 150^o C (da Ref. 13).

Aparentemente os plasmas de pressão reduzida tem sido menos explorados que os de pressão atmosférica. Uma das causas pode ser a dificuldade instrumental de se manter siste-

mas eficientes de vácuo interfaciados com cromatógrafos gasosos – uma dificuldade que comumente não é compensada pelo desempenho analítico. Por outro lado, com o desenvolvimento de cavidades muito eficientes para sustentar os plasmas de pressão atmosférica, sistemas deste tipo têm apresentado melhor desempenho analítico do que os de pressão reduzida. Um estudo comparativo muito importante foi realizado por Olsen e outros¹⁴, para a detecção de compostos de selênio, de arsênio e organomercuriais. De forma geral o plasma de pressão atmosférica apresentou melhor seletividade e sensibilidade do que o de pressão reduzida: na detecção de mercúrio o limite de detecção no plasma de pressão atmosférica foi de 1 pg, contra 100 pg para o outro. Quanto às seletividades, elas são evidenciadas pela comparação dos dois cromatogramas da Figura 4.

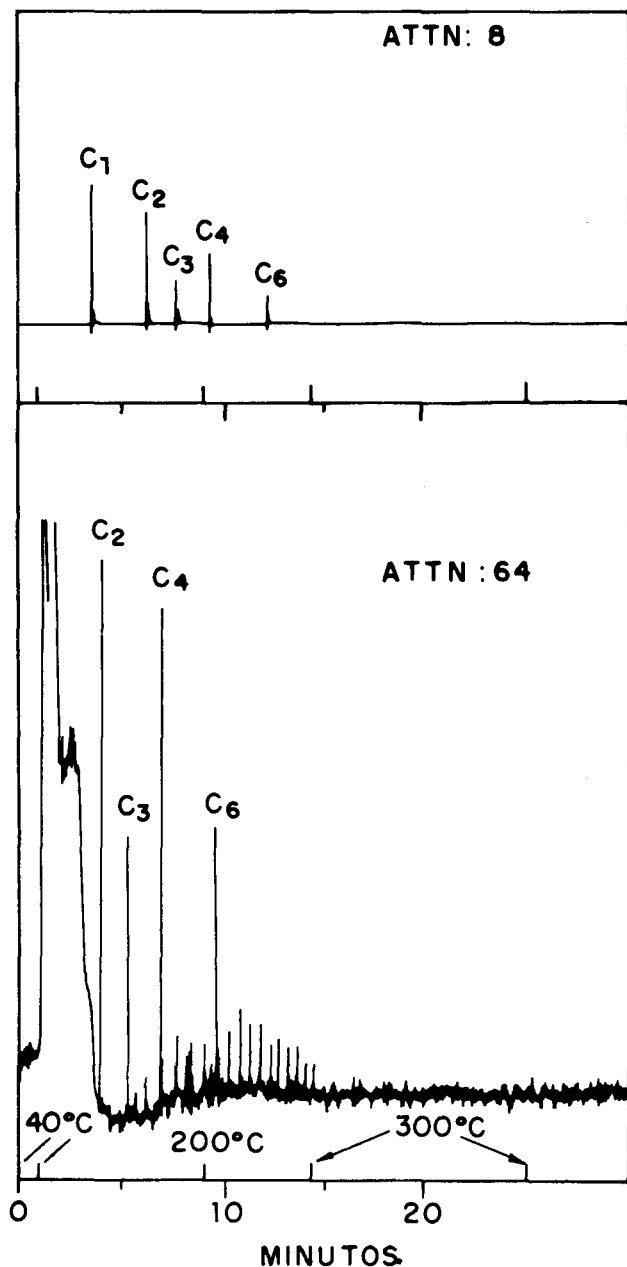


Figura 4. Comparação das detecções de compostos tipo dialquilmercúrio com CG-PIM sob pressão atmosférica (cromatograma superior) e com CG-PIM sob pressão reduzida (inferior). Hg: 253,6 nm. C₁, C₂, ... (da Ref. 14).

4.2. O PLASMA DE MICROONDAS SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA COMO DETECTOR CROMATOGRAFICO

Para sustentar um plasma numa célula de descarga aberta para o ambiente a cavidade ressonante precisa ser muito eficiente quanto à transferência da energia das microondas para a região onde se forma o plasma. Para plasmas de hélio induzidos por microondas é típico usarem-se, para células de descarga, tubos de quartzo com diâmetro interno de cerca de 1 mm. A cavidade ideal para este arranjo seria aquela que focasse a energia de forma que nenhuma fração fosse transferida para as paredes do tubo. Assim, a estrutura e composição química do quartzo não seriam alteradas, as características operacionais seriam mantidas constantes e o plasma seria muito estável – uma propriedade importante num sistema de detecção.

Várias cavidades^{15,16} foram utilizadas para sustentar os plasmas de pressão atmosférica, sendo as mais comuns a cavidade TM₀₁₀, desenvolvida por Beenaker⁴, e as suas modificações. Estas cavidades tem orifícios centrados nas suas paredes dianteira e traseira, através dos quais o tubo de descarga é inserido. Portanto, o tubo de descarga fica numa posição normal em relação à face da cavidade (Figura 2). Nesta configuração a fenda de entrada do espectrômetro é colocada em linha com o eixo do tubo e o plasma é visualizado axialmente (Figura 1). Isto é uma vantagem adicional sobre as cavidades em que o plasma é visualizado transversalmente e através da parede do tubo, porque a parede é um meio interferente. Além disto existe o agravante desta interferência ser mutável, pois, durante o uso, os depósitos de materiais de desvitrificação do quartzo resultam em alteração gradual na resposta.

O trabalho de Beenaker⁴ demonstrou a potencialidade do plasma de pressão atmosférica como detector para cromatografia gasosa. O primeiro trabalho extensivo que demonstrou a praticabilidade deste detector¹⁷ foi feito utilizando colunas empacotadas, com o efluente da coluna sendo dividido em duas frações, uma das quais era enviada para um DIC e outra para uma linha de transferência aquecida. Na linha de transferência uma válvula permitia desviar o fluxo para uma purga até que eluisse o pico do solvente; terminado este pico o efluente da linha de transferência era desviado para o plasma. Este sistema é necessário quando se usam colunas empacotadas com estes plasmas de pressão atmosférica sustidos em células de descarga de pequenas dimensões, que não têm capacidade de tolerar grandes quantidades de amostras – com certeza, 0,1 uL de solução da amostra é o suficiente para extingui-los. Esta limitação apontava para o uso de colunas capilares.

O primeiro trabalho extensivo sobre a utilização de colunas capilares¹⁸ demonstrou a sua adequação. Este mesmo trabalho demonstrou que a otimização das condições de operação, principalmente o fluxo de gás suporte (He), a potência aplicada e a posição axial do plasma em relação ao espectrômetro, variavam para os elementos estudados. Esta característica implica em limitações para a detecção multi-elementar simultânea, pois deve-se procurar compromissos entre as condições, o que favorece a monitoração de alguns elementos com a contrapartida de prejuízo para outros.

No trabalho com colunas empacotadas¹⁷ foi estudada a detecção de alguns metais e não-metais: o manganês foi detectado ao nível de 0,25 pg(Mn)/s sob a forma de metilciclopentadienil-tricarbonil manganês e o chumbo ao nível de 0,49 pg(Pb)/s como chumbo tetraetila. Com não-metais foram obtidos limites de 31 pg(I)/s e 63 pg(S)/s. Em outro trabalho¹⁹,

também com colunas empacotadas, organoalogenados purgáveis foram analisados em água potável, permitindo algumas comparações entre o Plasma de Microondas e detectores convencionalmente usados neste tipo de análise, como o DCE e o Detector Hall. Embora o plasma não seja tão sensível como estes dois detectores, ele tem a vantagem de ser realmente específico para cada halogênio e pode discriminar entre compostos clorados, bromados, iodados e fluorados. Quanto a menor sensibilidade, ela pode ser contornada com métodos analíticos de pré-concentração da amostra. Um trabalho extenso de Tanabe e outros²⁰ relaciona limites de detecção, faixas lineares, seletividades e sensibilidades relativas para H, C, F, Cl, Br, I e S. Os limites de detecção variaram entre 1,8 pg(F)/s e 39 pg(S)/s; as seletividades em relação ao carbono foram baixas – todas abaixo de 1.000. Estes autores estudaram a potencialidade do sistema para a determinação de fórmulas mínimas. Uma de suas conclusões foi de que este trabalho pode ser altamente complicado caso nitrogênio e oxigênio tenham que ser dosados, devido a estarem presentes no ar e como impurezas nos gases de suporte do plasma. Atualmente esta área de determinação de fórmulas mínimas é objeto de vários estudos, com muitas contradições.

4.2.1. O USO DA CAVIDADE TM₀₁₀ COM COLUNAS CAPILARES

Interfacear um cromatógrafo a uma cavidade tipo TM₀₁₀ é uma tarefa bem mais simples quando se usam colunas capilares flexíveis, ao invés de colunas empacotadas. Conforme ilustrado na Figura 2, a cavidade é basicamente um bloco de

latão escavado, com um diâmetro de cerca de 12 cm e espessura de 2,54 cm (1 polegada), que deve ser montada de modo a ter movimentos horizontais e verticais, para permitir alinhar o plasma com o espectrômetro (ver Figura 1). Deve-se dispor de espaço para instalação do sintonizador e de uma linha de transferência. A linha de transferência necessita ser aquecida para evitar condensação dos eluentes da coluna cromatográfica; o tubo de descarga é conectado a essa linha. O sistema de conexão deve permitir que a sua substituição seja fácil e, de preferência, que não afete o alinhamento do plasma com a fenda do espectrômetro. Estas características operacionais exigem espaço, e este fator, somado à acessibilidade ao forno do cromatógrafo, pode gerar a necessidade de linhas de transferência bastante longas (60 a 70 cm em alguns sistemas).

Linhas de transferência longas podem representar um volume morto excessivo, caso o efluente da coluna cromatográfica tenha que passar pela linha de transferência para atingir o plasma, como é o caso com colunas empacotadas. Colunas capilares flexíveis são a solução para este problema, porque podem ser inseridas pela linha de transferência até bem próximo do plasma (1 cm ou menos). Outro aspecto vantajoso das colunas capilares é que a quantidade de material que atinge o plasma, inclusive solvente, geralmente é pequena o suficiente para não extingui-lo.

Na primeira avaliação extensiva do uso de colunas capilares¹⁸ vários elementos foram estudados quanto a limite de detecção e seletividade em relação ao carbono. Alguns resultados estão listados na Tabela II. Estes dados, obtidos com um monocromador de varredura de baixa resolução (0,35 m de caminho ótico e 0,1 nm de resolução) são similares aos obtidos com outros equipamentos, por outros pesquisadores.

Usando uma coluna capilar relativamente curta (12,5 m)

TABELA II - Limites de detecção e seletividades para alguns elementos em plasmas de hélio induzidos por microondas sob pressão atmosférica utilizados para detecção em Cromatografia Gasosa

Dados das refs. 13 e 17.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção absoluto (pg)	Limite de detecção (pg/s)	Seletividade relativa ao carbono
C	249,7	12	2,7	1
H	656,3	22	7,5	160
D	656,1	20	7,4	194
B	249,8	27	3,6	9300
Si	251,6	18	9,3	1600
Ge	265,1	3,9	1,3	7570
Sn	284,0	6,1	1,6	36000
Pb	283,3	0,71	0,17	25000
S	545,4	140	52	4600
P	253,6	56	3,3	10000
As	228,8	155	6,5	3500
F	685,6	–	8,5	2400
Cl	481,0	–	16	1400
Br	470,5	–	10	5000
I	206,2	56	21	10900
Se	204,0	62	5,3	110000
Mn	257,6	7,7	1,6	280000
Fe	259,9	0,9	0,3	77000
Hg	253,7	60	0,6	

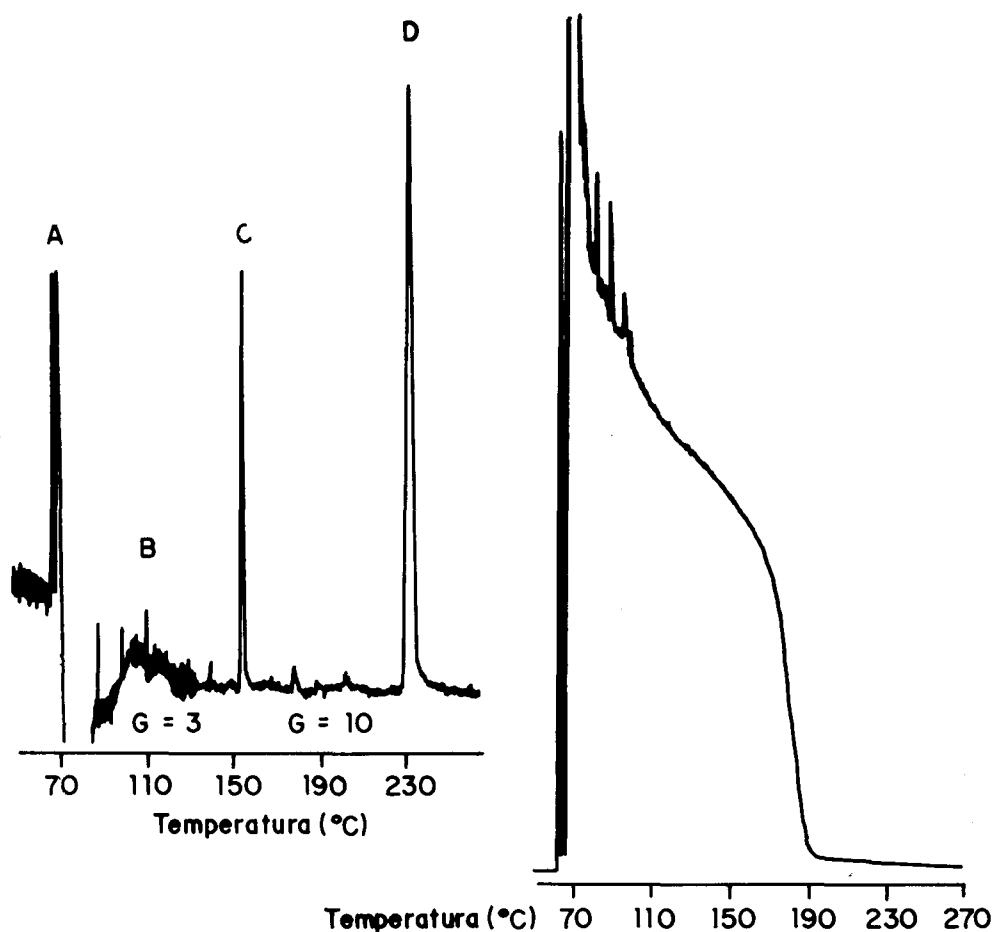


Figura 5. Detecção simultânea de carbono (direita) e chumbo (esquerda) em compostos do tipo tetraquilchumbo com um CG-PIM sob pressão atmosférica. (A) Solventes: benzeno e THF; (B) Me_3BuPb ; (C) Et_3BuPb ; (D) Bu_4Pb ; (G) Ganhos usados no eletrômetro. Amostra: água de efluente industrial com compostos tipo trialkilchumbo (derivados a tetraquilchumbo). C: 247,9 nm; Pb: 283,3 nm. Coluna: SP 2100, sílica fundida, 12,5 m (da Ref. 21).

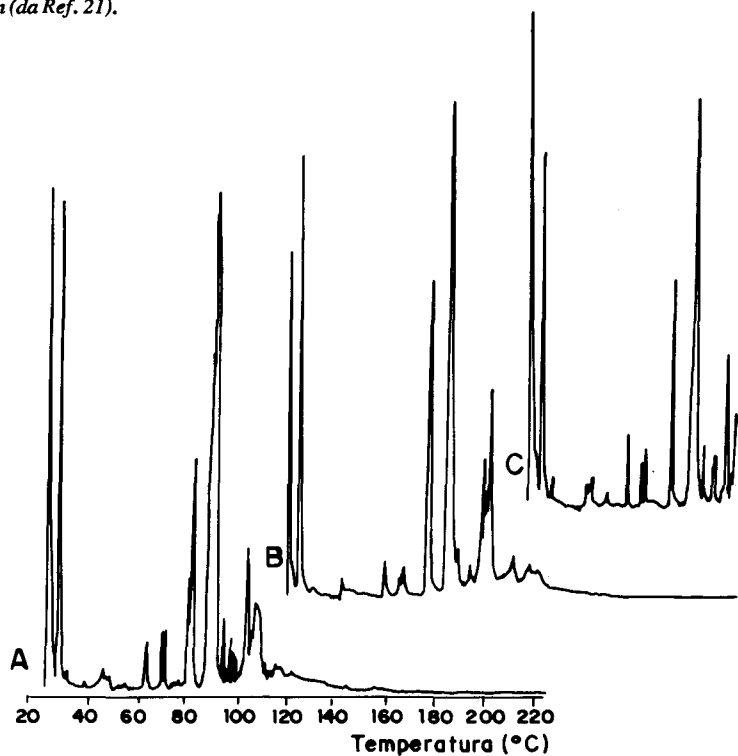


Figura 6. Detecção simultânea de (A) carbono (247,9 nm), (B) fósforo (253,6 nm), (C) flúor (685,6 nm) em pirólitos de poli [bis(2,2,2-trifluoroetoxi)fosfazeno] a 700°C (da Ref. 24).

Estes e colaboradores²¹ puderam analisar chumbo em efluentes industriais, após derivatização de cloretos de triálquil chumbo para chumbo tetraetila. As linhas de emissão do chumbo e do carbono foram monitoradas simultaneamente. A comparação dos dois cromatogramas obtidos (Figura 5) mostra claramente as vantagens da detecção altamente seletiva alcançada com o sistema Cromatografia Gasosa – Plasma Induzido por Microondas (CG-PIM). Note-se que a monitoração da linha de emissão do carbono, que equivale a uma detecção “universal” de hidrocarbonetos, tornaria praticamente impossível a análise das amostras, por causa da interferência causada pelas caudas dos solventes.

Outras aplicações interessantes foram realizadas com colunas capilares. Boro foi detectado sob a forma de ésteres de boronatos^{22,23}; as emissões de Si, P, Cl e Br foram utilizadas para detectar e quantificar fragmentos de pirólise de polisiloxanos e polifosfatos²⁴. Na Figura 6 está representada uma detecção multielementar simultânea de pirolisatos de um polifosfato em atmosfera inerte.

Estudos foram realizados sobre detecções difíceis, como as de oxigênio²⁵ e silício²⁶. Do estudo sobre detecção de silício resultou o uso de tubos de descarga de alumina ou nitreto de boro, como alternativas aos de quartzo, com a finalidade de evitar as interferências do ruído de fundo gerado pelas emissões do Si do quartzo. Em estudos de determinação de fórmulas empíricas vários aspectos foram cobertos, como o estabelecimento de que fórmulas baseadas na monitoração de Si, H, C e Cl permitem reproduzir as fórmulas mínimas de cloroalquil silanos com erros relativos da ordem de 2,5%²⁶. Outros trabalhos levantam controvérsias quanto à determinação de fórmulas empíricas, porque relatam uma possível dependência da resposta elementar com a estrutura molecular. Resultados obtidos por Zerezghi e colaboradores²⁷, usando um espectrômetro de varredura rápida para monitoração multi-elementar indicam que a resposta por mol de elemento, para C, Cl e Br, é independente do composto estudado. Outro trabalho²⁸, no qual foi utilizado o recurso de interfaceamento do espectrômetro multicanal com um computador, para processamento dos dados obtidos nas linhas de emissão de C, H e Cl, também indica não existir a citada dependência estrutural.

4.3. MELHORAMENTOS INSTRUMENTAIS DOS SISTEMAS CG-PIM

De maneira geral os trabalhos realizados na área de instrumentação com os sistemas CG-PIM tem se voltado para

melhoramentos no sistema de detecção. Muitas pesquisas foram feitas sobre cavidades e tochas, para melhorias nas condições de formação do plasma, assim como sobre a viabilização do uso de vários tipos de sistemas espectroscópicos. Tais modificações têm demonstrado que é possível aumentar a potencialidade analítica dos sistemas CG-PIM.

Resultados promissores em termos de multi-deteção e determinação de fórmulas mínimas, para hidrocarbonetos halogenados e pesticidas, foram obtidos com o interfaceamento de um espectrômetro de varredura rápida a um conjunto cromatógrafo-cavidade²⁷.

Uden e colaboradores interfacearam um espectrômetro multi-canal de um equipamento comercial de plasma de pressão reduzida¹¹ para uso com uma cavidade tipo TM₀₁₀; vários estudos^{25,26,28,29} realizados com este sistema demonstraram a grande versatilidade que se consegue no modo de multi-deteção simultânea, tanto para determinação de fórmulas empíricas, quanto para detecção de elementos, que auxilia na identificação de eluatos.

Bollo-Kamara e Godding³⁰ projetaram um sistema de alimentação do gás suporte, denominado tocha de vazão tangencial (tangencial flow torch) que melhora o desempenho do sistema. Como representado na Figura 7, ela é uma câmara formada por dois tubos de quartzo concêntricos, com o tubo interno em forma de rosca. Somente uma das extremidades da câmara é selada e próximo desta fica a entrada do gás suporte. Ao fluir, o gás adquire um movimento circular, que parece centrar e confinar o plasma num volume pequeno. Conforme relatado por Goode e colaboradores³¹ o plasma tem diâmetro de 1,5 mm e é centrado no tubo de 4 mm DI. Eles também constataram que este plasma apresenta boa faixa de linearidade dinâmica (3 a 4 décadas) e que a tocha de vazão tangencial aumenta a sensibilidade e a estabilidade do plasma e a vida do tubo de descarga. Como desvantagens, ela consome mais de um litro de hélio por minuto e, por operar com vazões altas, faz com que o tempo de residência da amostra no plasma seja mais curto do que com as tochas convencionais¹⁸, o que pode ter implicações de menor sensibilidade.

Um desenvolvimento recente e importante é a aplicação da emissão atômica no infravermelho próximo em CG-PIM. Uma cavidade TM₀₁₀ efrigerada e uma tocha de vazão tangencial foram usadas a alta potência (370 W) e as emissões analisadas num espectrômetro para o infravermelho próximo com transformada de Fourier³². A partir da coleção de séries de interferogramas resolvidos no tempo, para uma única injeção, cromatogramas para oito não-metais (C), H, N, O, F,

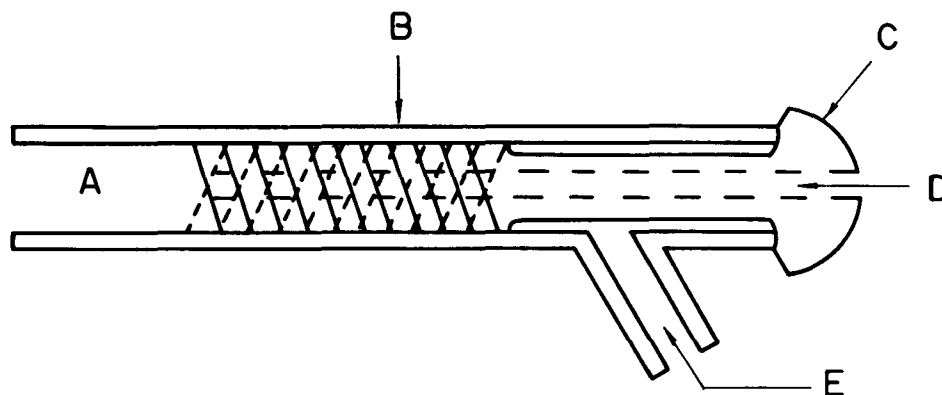


Figura 7. Tocha de Vazão Tangencial. (A) Região do plasma; (B) Tubo central de quartzo com rosca dupla; (C) Junta de quartzo; (D) Efluente da coluna cromatográfica; (E) Gás de suporte do plasma.

C1, Br e S) foram construídos por computador. Foram escolhidas frequências óticas coincidentes com as linhas de emissão desses elementos, na região de 15700 a 7900 cm^{-1} , e as intensidades das emissões atômicas foram plotadas contra os tempos de retenção. Embora não tenham sido feitas medidas de sensibilidade e seletividade, o enfoque experimental e a região espectral usada para não-metals sugerem uma extensão interessante das aplicações de CG-PIM.

Na maioria dos sistemas de CG-PIM o plasma é formado dentro de um tubo de descarga. Jansen e colaboradores descreveram um alternativa bastante promissora, de um plasma não confinado, formado sob pressão atmosférica e baixa potência (30 W) que pode ser sustido na faixa de frequência entre 2 e 10 GHz³³. Este sistema contorna desvantagens inerentes àqueles que utilizam tubos de descarga, como as alterações químicas destes tubos, a extinção do plasma por excesso de amostra e as interferências espectrais provocadas pelas emissões de elementos presentes no tubo de descarga, como silício, oxigênio e alumínio. Esta alternativa merece maior atenção, inclusive porque os resultados preliminares foram positivos para uso com cromatografia em camada delgada e interfaceamento com CLAE.

A evolução dos sistemas CG-PIM tem sido bastante significativa, contudo, ainda existem características instrumentais que necessitam estudos. Algumas delas são, a otimização das linhas de transferência (comprimento, fixação, facilidade de troca dos tubos de descarga, etc); um dispositivo, para uso com colunas capilares, que possibilite desviar o pico do solvente para fora do plasma; melhora dos sistemas de traqueamento de impurezas do gás de sustentação do plasma; o interfaceamento com computadores, com recursos para coleta e tratamento dos dados e, no caso dos sistemas multicanal, recursos para compensação das diferenças de desempenho dos elementos sensores (fotomultiplicadoras ou arranjos de diodos) para tornar as respostas dos canais comparáveis; otimização dos sistemas de focagem das emissões do plasma na fenda de entrada do espectrômetro.

4.4. O PLASMA DE ARGÔNIO DE CORRENTE CONTÍNUA SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA COMO DETECTOR CROMATOGRÁFICO

O primeiro destes sistemas interfaceado com cromatógrafos foi baseado no plasma de argônio de corrente contínua "SmithKline Beckman Spectraspan" como fonte de excitação, à qual foi acoplado um monocromador de alta resolução tipo echelle. Este sistema foi usado tanto para detecção em cromatografia gasosa, CG-DCP³⁴, quanto para cromatografia líquida de alta eficiência, CLAE-DCP²⁹. A Figura 8 mostra a configuração do plasma para CG-DCP, com o orifício de saída da linha de transferência situado abaixo da região de excitação do plasma. O plasma é estabelecido entre 3 eletrodos (um cátodo de tungstênio situado simetricamente e acima de dois anodos de grafite) e tem a forma de um Y invertido; aplicando-se uma tensão da ordem de centenas de volts, uma corrente flui para gerar uma coluna de plasma para onde a amostra é dirigida.

O sistema CG-DCP é útil para a detecção de metais que possam ser eficientemente excitados, assim como para elementos como boro e silício, comumente presentes em reagentes derivatizantes - neste caso com a vantagem aditiva dele não apresentar linhas interferentes para estes dois elementos, já que não utiliza tubos de descarga. A Tabela III mostra al-

guns resultados conseguidos com o sistema de 3 eletrodos, assim como o desempenho de um sistema anterior, de dois eletrodos. Note-se que as seletividades em relação ao carbono são extremamente elevadas. Neste mesmo trabalho foram conseguidas, para silício, uma seletividade de 2×10^7 Si/C e limite de detecção de 25 pg/s.

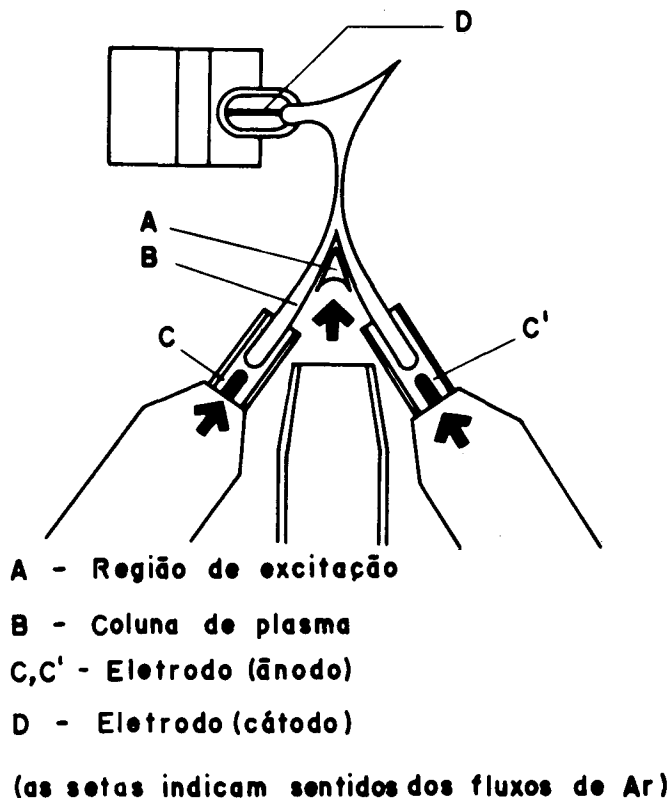


Figura 8

Figura 8. Diagrama do Plasma de Argônio de Corrente Contínua formado entre 3 eletrodos.

TABELA III - Resultados obtidos para metais com sistema Cromatografia Gasosa - Plasma Induzido por Microondas e coluna capilar.

Dados da ref. 35

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Limite de detecção (pg/s)	Seletividade relativa ao C
Plasma com eletrodo triplo			
Cr	267,7	4	4×10^6
Sn	286,3	60	$2,5 \times 10^6$
Pb	368,3	100	5×10^6
B	249,8	3	3×10^6
Plasma com par de eletrodos			
Cu	324,7	5,6	$< 10^6$
Ni	341,4	320	$< 10^6$
Hg	253,6	65	6×10^5

Algumas características dos sistemas CG-PIM e CG-DCP são interessantes de serem comparadas. O CG-PIM, que é geralmente usado com tubos de descargas capilares, não tem capacidade de processar amostras grandes. Ele é mais comumente usado com colunas capilares: o uso com colunas empacotadas exige sistemas de interface com possibilidade de purga do solvente, para desviar o pico do solvente para fora do plasma. Seus baixos limites de detecção possibilitam a análise de traços. O CG-DCP tem limitações quanto à construção e uso, mas pode processar amostras muito maiores do que o CG-PIM. As sensibilidades do CG-DCP para metais e metalóides são similares às do CG-PIM, contudo as seletividades em relação ao carbono são geralmente muito maiores, o que poderá tornar o CG-DCP extremamente útil para análises de amostras de difícil resolução cromatográfica.

4.5. O PLASMA DE ARGÔNIO INDUTIVAMENTE ACOPLADO COMO DETECTOR CROMATOGRAFICO

Apesar de amplamente usado como fonte de emissão espectroanalítica, o plasma indutivamente acoplado, PIA, tem sido pouco usado como detector para cromatografia gasosa. Por outro lado ele tem sido bastante usado em Cromatografia Líquida de Alta Eficiência.

Windsor e Denton³⁶ foram os pesquisadores que melhor avaliaram o potencial de sistemas CG-PIA, usando colunas empacotadas interfaceadas com uma tocha de PIA através de uma junção tipo T, para adicionar argônio como gás suporte a vazão de 0,9 L/min. O sistema continha um monocromador de varredura de 0,35 m e um sistema espectrômetro multicanal de 1,5 m e resolução de 0,02 nm. O estudo de detecção elemento-específica incluiu os não-metálicos bromo, cloro, fluor, iodo, hidrogênio, silício e carbono, junto com os metais estanho, chumbo e ferro. Embora linhas no infravermelho próximo tenham sido observadas para os halogênios, elas eram muito fracas para serem úteis para aquisição de dados. Portanto, foi empregada a região espectral do UV-VIS, similar à usada na detecção em PIM. Como esperado, os resultados para elementos metálicos foram encorajadores, mas para alguns halogênios os resultados foram ruins. De forma geral, os limites de detecção para Si, Fe e Sn foram próximos do nível de manogramas e similares a C e H. O iodo foi detectado ao nível de 24 ng, mas F, Cl e Br tiveram limites de detecção ao nível de microgramas, ou mais. As faixas dinâmicas lineares também foram ruins para os halogênios, mas alcançaram até quatro ordens de grandeza para os metais. A seletividade em relação ao carbono também foi variável: bastante pobre para cloro, mas de 103 a 104 para outros elementos. As investigações com o CG-PIA não tiveram continuidade, muito provavelmente por causa do mau desempenho com relação aos halogênios, comparativamente ao CG-PIM. Apesar disto, seria interessante que fossem realizados experimentos com o CG-PIA interfaceado com colunas capilares.

5. DETECTORES DE EMISSÃO ATÔMICA EM PLASMA PARA CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA

Contrastando com o uso dominante de plasmas induzidos por microondas como detectores elemento-seletivos para CG, as atenções em CLAE tem, definitivamente, se voltado para o

PIA e, em menor extensão, para o DCP. Pode-se observar, contudo, que esta dominância somente reflete uma adoção mais geral destes dois sistemas. Uma pesquisa da literatura também revelaria que em CLAE-PLASMA a detecção específica de metais é predominante, porque o objetivo de detecção seletiva de não-metais ainda está fora de alcance. E deverá continuar assim, até que se desenvolva uma interface adequada que permita a remoção das fases móveis de CLAE, ao mesmo tempo que possibilite transferir quantitativamente os picos de componentes não-metálicos para detectores compatíveis com eles, como os plasmas de hélio. Esta interface poderá incorporar uma versão melhorada de dispositivos já utilizados em outros modos de detecção para CLAE, ou poderá ser baseada em técnicas de nebulização térmica ou eletrostática. As tentativas feitas até o presente tem resultado em sistemas CLAE-PIA com limites de detecção ruins, por causa das ineficiências da conversão do fluxo da coluna a aerosol e do transporte para o plasma - de forma geral, somente 1 a 10% da amostra chega ao detector. Por outro lado, o PIA, e em menor extensão o DCP, têm pouca tolerância para com alguns dos solventes orgânicos mais comumente usados em CLAE. Portanto, parte da solução para os problemas estaria no desenvolvimento de dispositivos capazes de nebulizar fase móvel e amostra, discriminando favoravelmente para a amostra, de modo que ela pudesse ser eficiente e quantitativamente transportada para a região do plasma, em condições de ser atomizada e excitada. Outra possibilidade atraente é o uso de CLAE com as colunas "microbore" e capilares, que operam com vazões de fase móvel menos incompatíveis com a tecnologia corrente de plasmas.

5.1. O PLASMA DE ARGÔNIO INDUTIVAMENTE ACOPLADO COMO DETECTOR PARA CROMATOLOGRAFIA LÍQUIDA.

Com certeza a maioria das pesquisas de detecção com plasmas em CLAE foram realizadas com os PIA - cerca de 30 artigos sobre tais sistemas foram publicados desde 1979. Contudo, os limites de detecção obtidos para muitos elementos não são bons o suficiente para se poder afirmar que as técnicas de CLAE-PIA estão suficientemente desenvolvidas para uso com amostras reais de nível de significância analítico, como problemas de controle ambiental, clínico, etc.

Entre os primeiros trabalhos publicados está o de Fraley e colaboradores³⁷, ue não foi exatamente um trabalho de CLAE-PIA. Foi adotado um enfoque de introduzir as amostras no PIA por um processo de aspiração contínua, que simulava picos cromatográficos, pois as amostras eram enviadas para o plasma com um gradiente de concentração similar à distribuição típica de picos cromatográficos. Alguns dos limites de detecção obtidos para 24 elementos introduzidos no plasma neste "modo cromatográficos" são, em ug/l: Cu (6, 8), Ni (43), Co (21), Zn (19), Cd (89), Cr (20) e Se (80). Trabalhos posteriores, utilizando sistemas cromatográficos reais, não reproduziram estes limites de detecção.

A maioria dos trabalhos com os CLAE-PIA foram realizados utilizando fases móveis aquosas, que são aquelas comumente usadas em métodos de PIA convencionais. Contudo, a CLAE em Fase Normal, na qual utilizam-se como fases móveis solventes orgânicos puros, como hexano, metil-isobutil cetona, etc., representa um desafio muito maior, porque deve-se esperar mais ruído de fundo, e, também, porque o com-

portamento do PIA não é tão bem conhecido quanto para as fases aquosas. Jinno e colaboradores³⁸ conseguiram resultados interessantes, utilizando colunas "microbore" com vazões baixas. Foram testadas condições para Fase Normal e Fase Reversa. O estudo envolveu estabelecer condições tais que não ocorresse alargamento de bandas no sistema de interfaceamento. Com conexões adequadas entre o tubo nebulizador, a câmara de nebulização e a tocha (queimador), o interfaceamento CL-PIA foi otimizado ao ponto de, tanto na detecção com PIA, quanto com UV, usando-se diferentes vazões de fase móvel, as razões das larguras dos picos permaneceram constantes. A frequência usada no PIA foi de 27,12 MHz e os dois modos de cromatografia líquida estudados tiveram as se-

Uma área de interesse para aplicação dos sistemas CL-PIA é o da especificação elementar em óleos e combustíveis, após separação dos compostos por cromatografia de exclusão molecular, que pode fornecer importantes informações acerca das distribuições de pesos moleculares. Hausler⁴¹ relatou a análise simultânea e distribuição de tamanhos moleculares de compostos de enxofre e vanádio em petróleo cru e resíduos de fracionamento.

Os sistemas CL-PIA sofrem do mesmo problema geral de dificuldade de interfaceamento, devido aos volumes de fases móveis líquidas. Um dispositivo que ainda está em fase de desenvolvimento, mas que parece bastante promissor, é um nebulizador de injeção direta (NID)⁴². O NID é um nebulizador

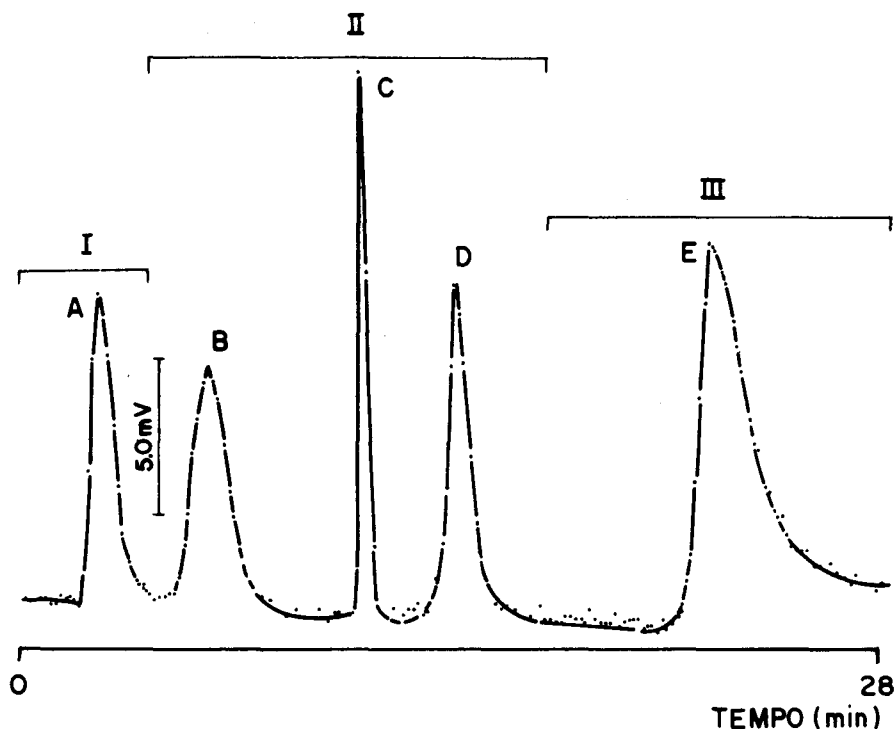


Figura 9. Detecção específica de arsênio num sistema CLAEPIA. Separação cromatográfica em fase-reversa de (A) Arsenito (3 ug); (B) Ácido dimetilarsínico (3 ug); (C) Ácido dimetilarsônico (1,5 ug); (I) HTAB 2×10^{-3} M em água, pH 9,6; (II) H₂O / CH₃COOH 99:1 (v/v); (III) H₂O / Dimetilformamida 90:10 (v/v).

guintes características: para fase reversa o plasma foi operado a 1,2 kW e com 16 L/min de argônio para refrigeração; para fase normal, com metilisobutilcetona, 2,0 kW e 25 L/min de argônio para refrigeração. Nos dois modos a alimentação do argônio para suporte do plasma foi feita a 1 L/min e 1,5 L/min.

A determinação de metalóides por CL-PIA foi estudada por Irgolic e colaboradores³⁹, obtendo-se resultados animadores. Neste trabalho o arsênio foi monitorado em ácidos organoarsênicos, provando-se que o sinal para o arsênio é independente da forma molecular. Resultados típicos para cromatografia no modo Fase Reversa estão representados na Figura 9.

Utilizando um sistema monocanal, com um PIA de 1,2 kW, Nisamanepong e colaboradores⁴⁰ exploraram as possibilidades de especificação de compostos de arsênio e cádmio, utilizando a linha de emissão do As a 228, 812 nm e a do Cd a 228, 802 nm; as interferências entre estas duas linhas de emissão foram determinadas. Os limites de detecção conseguidos para injeções de 50,0 uL foram de 2,6 ng/s para arsênio no NaAsO₂ e 0,059 ng/s de cádmio como Cd(NTA).

concêntrico que tem uma eficiência de nebulização de quase 100%. Espera-se que o seu completo desenvolvimento possibilite eficiências de transporte da amostra e limites de detecção comparáveis aos que se obtém com a introdução da amostra em fluxo contínuo.

5.2. O PLASMA DE ARGÔNIO DE CORRENTE CONTÍNUA COMO DETECTOR PARA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

O primeiro estudo de interfaceamento de CLAE com o plasma de argônio de corrente contínua foi reportado por Uden e colaboradores²⁹. Foram estudados os modos de Fase Reversa e Fase Normal, com sistemas adequados de nebulização para cada caso. Complexos metálicos de níquel, cobre, mercúrio e cromo foram determinados, com limites de detecção de 0,3 ng/s para Cu e 1,25 ng/s para Cr.

Num estudo realizado com um equipamento de CLAE-PACC, com monitoração na região do ultra-violeta, foram separados isômeros geométricos de trifluoracetato-

atos de cromo e de cobalto⁴³. Os cromatogramas obtidos são mostrados na Figura 10. Note-se que as sensibilidades são praticamente iguais para quase todos os compostos dos dois elementos.

Krull e Panaro⁴⁴ publicaram um trabalho interessante so-

bre a técnica de detecção com CLAE-PACC, determinando traços de estanho até o nível de 10 ppb, usando uma combinação em linha de CLAE com um gerador de hidreto. Foi demonstrado que o método é adequado para a análise de cloretos de alquil-estanho, assim como os cátions estano e estânico.

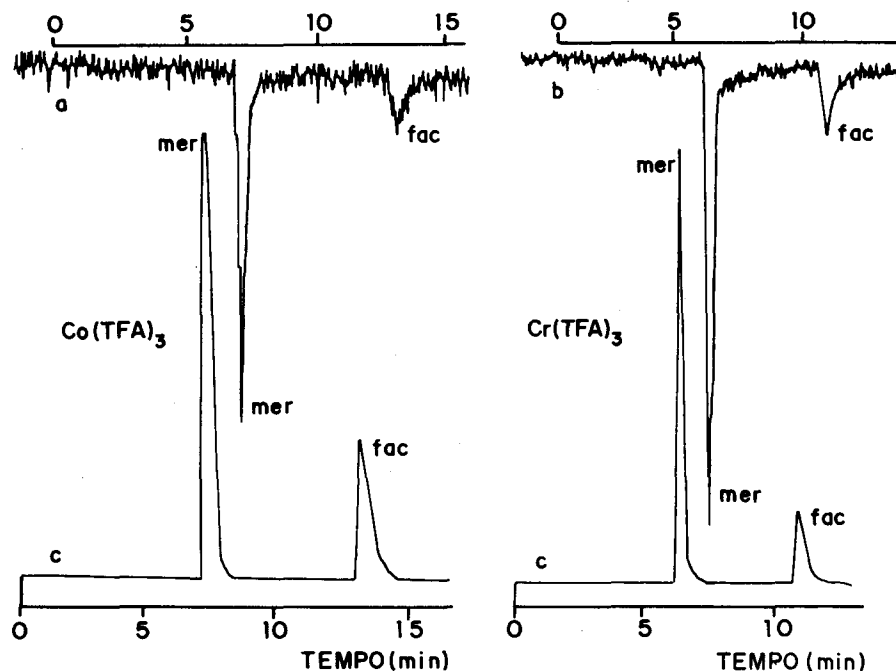


Figura 10. Cromatogramas de cromatografia líquida com detecção simultânea (UV, inferior); (PACC superior) dos isômeros dos trifluoroacetilacetonatos de Co(III) e Cr(III) (mer: meridional, fac: facial). Co: 534,5 nm; Cr: 425,4 nm. UV a 254 nm. Separação em fase normal (da Ref. 43).

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE SISTEMAS CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA - PLASMA.

A disponibilidade de sistemas CLAE-PLASMA será de grande valia para aumentar os recursos de detecção elementar seletiva por cromatografia. Como já foi discutido, os plasmas induzidos por microondas encontram-se suficientemente desenvolvidos para uso com cromatografia gasosa, mas ainda não podem ser utilizados em CLAE, devido à sua incompatibilidade com grandes volumes de solventes e amostras. Contudo, existe grande interesse no uso do PIM em CLAE, porque ele é o plasma que tem se mostrado mais adequado para análises de não-metais, ao mesmo tempo que tem propiciado bons resultados na análise de metais. A busca de métodos de detecção de não-metais em amostras típicas de CLAE deverá reverter na investigação de dispositivos de alta potência que permitam sustentar o PIM na presença de vazões elevadas de efluentes líquidos, assim como na pesquisa de outras cavidades, ou na utilização de dispositivos de dessolvatação eficientes, acoplados a processos adequados de transporte de amostra. Quando uma destas possibilidades tiver se concretizado será viável a utilização de um sistema geral de detecção, integrado a uma técnica também geral de separação, a cromatografia. Neste estágio poderá surgir uma técnica analítica geral de determinação elementar específica, a Cromatografia - Plasma, com condições de amadurecer rapidamente e chegar ao estágio em que se encontram outras técnicas analíticas.

Um dos autores, ALPV, agradece à FAPESP (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo) pela concessão da bolsa de estudos que possibilitou o projeto do qual se originou este trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Juvet, R. S.; Durbin, R. P.; *Anal. Chem.* (1966) 38, 565.
2. Beenaker, C. I. M.; Bowmans, P. W. J. M.; Rommers, P. J.; *Philips tech. Rev.* (1980) 39, 65.
3. Estes, S. A.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* (1981) 53, 1336.
4. Beenaker, C. I. M.; *Spectrochim. Acta.* (1976) 31B, 483.
5. Fehsenfeld, F. C.; Evenson, K.; Broida, H. P.; *Rev. Sci. Inst.* (1965) 294.
6. Bache, C. A.; Lisk, D. J.; *Anal. Chem.* (1967) 39, 786.
7. Talmi, Y.; *Anal. Chim. Acta* (1975) 74, 107.
8. Kawaguchi, H.; Sakamoto, T.; Mizuike, A.; *Talanta* (1973) 20, 321.
9. Talmi, Y.; Norvell, V. E.; *Anal. Chem.* (1975) 47, 1510.
10. McLean, W. R.; Stanton, D. L.; Penketh, G. E.; *Analist.* (1973) 98, 432.
11. Applied Chromatography Systems Ltd., Luton, UK.
12. Brenner, K. S. J. *Chromatogr.* (1978) 167, 365.
13. Kewey, Z.; Qingyu, G.; Guochuen, W.; Weile, Y.; *Spectrochim. Acta* (1985) 40B, 349.
14. Olsen, K. B.; Sklarew, D. S.; Evans, J. C.; *Spectrochim. Acta* (1985) 40B, 357.
15. Zander, A. T.; Hieftje, G. M.; *Appl. Spectroscopy* (1981) 35, 357.
16. Carnahan, J. W.; *Amer. Lab.* (1983) Agosto, 31.
17. Quimby, B. D.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* (1978) 50, 2112.

18. Estes, S. A.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* (1981) 53, 1829.
19. Quimby, B. D.; Delaney, M. F.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* (1979) 51, 875.
20. Tanabe, K.; Haraguchi, H.; Fuwa, K.; *Spectrochim. Acta* (1981) 36B, 633.
21. Estes, S. A.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* (1982) 54, 2402.
22. Sarto, L. G. Jr.; Estes, S. A.; Uden, P. C.; Siggia, S.; Barnes, R. M.; *Anal. Letters* (1981) 14, 205.
23. Jordan, S. M.; Krull, I. S.; Smith, S. B. Jr.; *Anal. Letters* (1982) 15, 1131.
24. Riska, G. D.; Estes, S. A.; Beyer, J. O.; Uden, P. C.; *Spectrochim. Acta* (1983) 38B, 407.
25. Slatkavitz, K. J.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *J. Chromatogr.* (1986) 355, 117.
26. Slatkavitz, K. J.; Hoey, L. D.; Uden, P. C.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* (1985) 37, 1846.
27. Zeresghi, M.; Mulligan, K. J.; Caruso, J. A.; *J. Chromatogr. Sci.* (1984) 22, 348.
28. Uden, P. C.; Slatkavitz, K. J.; Barnes, R. M.; Deming, R. L.; *Anal. Chim. Acta* (1986) 180, 401.
29. Uden, P. C.; Quimby, B. D.; Barnes, R. M.; Elliot, W. G.; *Anal. Chim. Acta* (1978) 101, 99.
30. Bollo-Kamara, A.; Godding, E. G.; *Spectrochim. Acta* (1981) 36B, 973.
31. Goode, S. R.; Chambers, B.; Buddin, N. P.; *Spectrochim. Acta* (1985) 40B, 329.
32. Pivonka, D. E.; Fateley, W. G.; Fry, R. C.; *Appl. Spectroscopy* (1986) 40, 291.
33. Jansen, G. W.; Huff, F. A.; de Jong, H. J.; *Spectrochim. Acta* (1985) 40B, 307.
34. Lloyd, R. J.; Barnes, R. M.; Uden, P. C.; Elliott, W. G.; *Anal. Chem.* (1978) 50, 2025.
35. Beyer, J. O.; "Tese de Doutorado" (1983), Universidade de Massachusetts, Amherst, MA, EUA.
36. Windsor, D. L.; Denton, M. B.; *J. Chromatogr. Sci.* (1979) 17, 492.
37. Fraley, D. M.; Yates, D.; Manahan, S. E.; *Anal. Chem.* (1979) 51, 2225.
38. Jino, K.; Tshuchida, H.; Nakanishi, S.; Hirata, Y.; Fujimoto, C.; *Appl. Spectroscopy* (1983) 37, 258.
39. Irgolic, K. J.; Stockton, R. A.; Chakraborti, D.; Beyer, W.; *Spectrochim. Acta* (1983) 38B, 437.
40. Nisamanepong, W.; Ibrahim, M.; Gilbert, T. W.; Caruso, J. A.; *J. Chromatogr. Sci.* (1984) 22, 473.
41. Hausler, D. W.; *Spectrochim. Acta* (1985) 40B, 389.
42. LeFreniere, K. E.; Rice, G. W.; Fassel, V. A.; *Spectrochim. Acta* (1985) 40B, 1495.
43. Kirkman, C. M.; Cheng, Z-B; Uden, P. C.; Stratton, W. J.; Hender-son, D. E.; *J. Chromatogr.* (1984) 317, 569.
44. Krull, I. S.; Panaro, K. W.; *Appl. Spectroscopy* (1985) 39, 960.