

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TESE DE DOUTORADO EM QUÍMICA ANALÍTICA**

**EMPREGO DO DIETILDITIOFOSFATO DE AMÔNIO PARA SEPARAÇÃO DA
MATRIZ E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DO ANALITO EM SISTEMA FI-ICP-MS**

Valderl Luiz Dressler

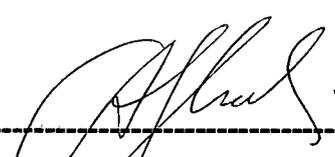
ORIENTADOR: PROF. DR. ADILSON JOSÉ CURTIUS

Florianópolis, fevereiro de 1999.

**EMPREGO DO DIETILDITIOFOSFATO DE AMÔNIO PARA SEPARAÇÃO DA
MATRIZ E PRÉ-CONCENTRAÇÃO DO ANALITO EM SISTEMA FI-ICP-MS**

VALDERI LUIZ DRESSLER

**ESTA TESE FOI JULGADA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO
ORIENTADOR E MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA**



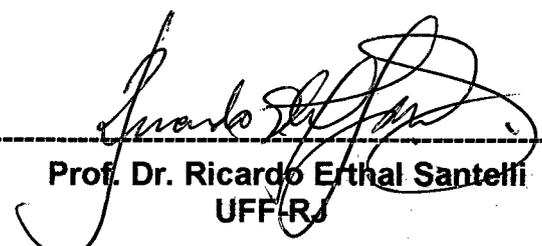
PROF. DR. ADILSON JOSÉ CURTIUS

Orientador



PROF. DR. VALDIR SOLDI
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



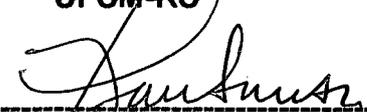
Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli
UFF-RJ

Elisabeth de Oliveira

Prof. Dra. Elisabeth de Oliveira
USP-SP



Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores
UFSM-RS



Prof. Dr. Ivan Gonçalves de Souza
UFSC

***Aos meus pais, Waldemar (in
memoriam) e Annita e à Dirce***

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Adilson (orientador) pela constante ajuda, incentivo e confiança em mim depositada.

Agradeço à Dirce pela motivação, ajuda incansável e sugestões.

Agradeço ao colega e amigo Edegar M. Ganzarolli pela confecção do “drive de potência” e pelas valiosas discussões sobre sistemas de injeção em fluxo. Agradeço aos demais colegas pelo convívio.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

ÍNDICE	ii
LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIÇÕES E UNIDADES	x
RESUMO	xii
ABSTRACT	xiv
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Instrumentação	3
2.1.1. Plasma	4
2.1.2. Introdução da amostra no plasma	7
2.1.3. Interface	9
2.1.4. Analisador de massa	12
2.1.5. Detectores	18
2.2. Parâmetros de operação do plasma.....	20
2.3. Interferências em ICP-MS	22
2.3.1. Interferências espectrais.....	23
2.3.2. Interferências não-espectrais.....	28
2.4. Introdução de solventes orgânicos no plasma em ICP-MS.....	30
2.5. Separação da matriz/pré-concentração do analito em ICP-MS.....	32
2.5.1. Sistema FI utilizado para separação/pré-concentração em coluna.....	33
2.6. Emprego do DDTP para separação/pré-concentração	38
3. PROPOSTA DE TRABALHO	41
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Instrumentação	42
4.2. Sistema de injeção em fluxo.....	43
4.3. Materiais e reagentes.....	51
4.4. Materiais de referência e preparo das amostras	53

4.5. Otimização do método.....	55
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	57
5.1. Emprego de sistema FI para introdução de solvente orgânico no plasma .	57
5.2. Estudo de interferentes na nebulização pneumática convencional	67
5.3. Emprego do sistema FI para separação/pré-concentração.....	70
5.3.1. Configuração e parâmetros do sistema FI.....	70
5.3.2. Efeitos da concentração do DDTP e do HNO ₃ e HCl na pré-concentração.....	74
5.3.3. Efeito da vazão da amostra na separação/pré-concentração.....	80
5.4. Emprego do polietileno e do fulereno para sorção dos complexos de DDTP.....	82
5.5. Resultados	83
6. CONCLUSÕES	92
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	95
8. ANEXO.....	108

LISTA DE FIGURAS

-
- Figura 1.** Esquema de um instrumento de ICP-MS de baixa resolução. 1: sistema de introdução da amostra; 2: tocha e plasma; 3: interface; 4: espectrômetro de massa. Nas setas pontilhadas, a amostra é introduzida no plasma na forma de vapor e na seta contínua, na forma de aerossol úmido. *Adaptada de Jarvis et al.³ e Evans et al.⁴* 4
- Figura 2.** Corte longitudinal de uma tocha de ICP. *Adaptada de Jarvis et al.³, Evans et al.⁴ e Montaser et al.⁵* 6
- Figura 3.** Esquema do processo de calibração da lente iônica. a) Intensidade do sinal para três íons com diferentes razões m/z , em função do potencial aplicado à lente iônica; b) variação do potencial aplicado à lente iônica em função de m/z . *Adaptada da ref. 13.* 11
- Figura 4.** Esquema de um quadrupolo. *Adaptada de Jarvis et al.³, Reuben et al.¹⁵ e Miller et al.¹⁶* 13
- Figura 5.** Esquema do processo de separação dos íons no plano x-z do quadrupolo. Em 1, os íons são focados em direção ao eixo central dos eletrodos quando o potencial nos eletrodos é positivo em relação ao eixo central; em 2, os íons são desfocados quando o potencial nos eletrodos é negativo em relação ao eixo central. *Adaptada de Miller et al.¹⁶* 14
- Figura 6.** Esquema do quadrupolo atuando como um filtro de massa a) alta, no plano x-z; b) baixa, no plano y-z. c) A sobreposição de ambos resulta num filtro de massa com passo de banda de massa bem definido. *Adaptada de Miller et al.¹⁶* 16
- Figura 7.** Esquema do diagrama de estabilidade da transmissão dos íons através do quadrupolo. a) x é a região onde nenhum dos íons passa pelo quadrupolo, em 1 passam os íons M_1 , M_2 e M_3 , em 2 passam os íons M_2 e M_3 e em 3 passa somente o íon M_3 ; b) a combinação dos dois potenciais [dc (ou a) e ac (q)] resulta na linha de varredura, mostrando que os íons são

- transmitidos sequencialmente através do quadrupolo (fração de íons que está acima da linha de varredura). *Adaptada de Jarvis et al.³ e Miller et al.¹⁶* 18
- Figura 8.** Provável distribuição dos íons no plasma com a respectiva região de amostragem dos íons M^+ . *Adaptada da ref. 13.* 22
- Figura 9.** Estrutura do O,O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP). R e R' são grupos etila, mas podem ser outros grupos alquila. 39
- Figura 10.** Diagrama do sistema FI [(a) e (a')] com os respectivos tempos de acionamento das válvulas solenóides (b). A: amostra (solução aquosa ou solvente orgânico); L: alça de amostragem; B: bobina de homogeneização (30 cm) D: descarte; a e b: pontos de confluência; V_1, \dots, V_4 : válvulas solenóides; P_1 e P_2 : bomba peristáltica do ICP e auxiliar, respectivamente. Os números entre parênteses representam as respectivas vazões em $mL \text{ min}^{-1}$. Em (b), as linhas cheias e tracejadas representam os intervalos de tempo (segundos) em que as válvulas estão ligadas e desligadas, respectivamente. 44
- Figura 11.** Diagrama do sistema FI usado no procedimento de pré-concentração e separação (a-f) com os respectivos tempos de acionamento das válvulas solenóides (h). O diagrama (g) modificado foi empregado somente para o estudo do efeito da acidez na complexação e sorção dos complexos, sendo utilizada a mesma seqüência de operação de (a) até (f). P_1 e P_2 : bombas peristálticas; PC: coluna de pré-concentração/separação; CC: coluna de purificação do DDTP; V_1, \dots, V_6 : válvulas solenóides; R: reciclo de solução; W: descarte; x: 50 cm; y: 3 cm; z: 25 cm; a, b, c, d: pontos de confluência. Os números entre parênteses representam a vazão das respectivas soluções. As linhas cheias e tracejadas nas válvulas solenóides representam situações por onde fluem ou não as soluções. 48
- Figura 12.** Intensidade do sinal do Rh^+ e de Ba^{++}/Ba^+ e CeO^+/Ce^+ em função da vazão do gás de nebulização e do solvente. Introdução de $100 \mu L$ de amostra com vazão de $1,4 \text{ mL min}^{-1}$ da solução carregadora da amostra.

- Potência da RF a 1100 W para solução em HNO₃ 1% v/v e 1200 W para os álcoois. Para os álcoois foi descontado o branco em m/z 69 (Ba⁺⁺)..... 58
- Figura 13.** Razão CeO⁺/Ce⁺ (a) e Ba⁺⁺/Ba⁺ (b) em função da potência da RF e dos diferentes meios. Não foram descontados os brancos dos solventes em m/z 69 (Ba⁺⁺). Dados obtidos com a introdução de 100 µL de amostra a uma vazão de 1,4 mL min⁻¹. Vazão do gás nebulizador a 0,80; 0,73; 0,75 e 0,78 L min⁻¹ para HNO₃ 1% v/v, metanol, etanol e propanol, respectivamente..... 60
- Figura 14.** Influência do volume de amostra introduzido no plasma sobre o sinal transiente. Solução analítica a 10 ng mL⁻¹ em etanol, vazão de 1,4 mL min⁻¹ da solução carregadora da amostra e potência da RF a 1200 W. Vazão do gás nebulizador a 0,75 L min⁻¹..... 61
- Figura 15.** Sinais transientes obtidos com a introdução de 100 µL de solução analítica a 10 ng mL⁻¹ dos analitos. Potência da RF a 1000 W para solução HNO₃ 1% v/v e 1200 W para os álcoois. Vazão de 1,4 mL min⁻¹ da solução carregadora da amostra. Vazão do gás nebulizador de 0,80 L min⁻¹, 0,73 L min⁻¹, 0,75 L min⁻¹ e 0,78 L min⁻¹ para solução aquosa (HNO₃ 1% v/v), metanol, etanol e propanol, respectivamente..... 62
- Figura 16.** Variação da intensidade do sinal do analito em função da natureza do solvente. Introdução de 100 µL de solução analítica a 10 ng mL⁻¹; vazão de 1,4 mL min⁻¹ da solução carregadora da amostra; potência da RF de 1100 W e 1200 W para solução aquosa (HNO₃ 1% v/v) e álcoois, respectivamente; vazão do gás nebulizador de 0,80 L min⁻¹, 0,73 L min⁻¹, 0,75 L min⁻¹ e 0,78 L min⁻¹ para solução aquosa (HNO₃ 1% v/v), metanol, etanol e propanol, respectivamente..... 64
- Figura 17.** (a) intensidade dos sinais para 10 µg L⁻¹ dos analitos (meio aquoso) em função do número de leituras, após a introdução de etanol no plasma. (b) O mesmo que em (a), mas subtraído da intensidade do sinal dos analitos antes de introduzir etanol no plasma. Potência da RF a 1100 W; vazão de 0,80 L min⁻¹ do gás nebulizador; introdução de 100 µL de solução analítica a vazão de 1,4 mL min⁻¹..... 65

- Figura 18.** Razão da intensidade dos sinais CeO^+/Ce^+ e intensidade do sinal $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, em função da quantidade de oxigênio adicionada ao gás nebulizador. Introdução de 100 μL de solução analítica a 10 $\mu\text{gCe L}^{-1}$ em etanol; vazão da solução carregadora da amostra a 1,4 mL min^{-1} . Potência da RF a 1200 W e vazão do gás nebulizador a 0,75 L min^{-1} 66
- Figura 19.** Interferências causadas pelo Na, S, P e Cl sobre uma solução analítica contendo 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos introduzida diretamente no plasma através da nebulização pneumática..... 69
- Figura 20.** Intensidade dos sinais dos analitos em função da lavagem da coluna com diferentes soluções. Tempo da etapa de lavagem da coluna de 25 s..... 71
- Figura 21.** Eluição dos complexos com metanol em função do tempo (250 ng L^{-1} de Cu, As, Se, Cd, In, Hg, Tl, Pb e Bi em HNO_3 2,0% v/v e DDTP 0,3% m/v e 50 ng L^{-1} dos demais analitos: Te em HNO_3 1% v/v e DDTP 0,05% m/v; U em HNO_3 0,05% v/v e DDTP 0,5% m/v; Ag em HNO_3 2% v/v e DDTP 0,05% m/v; Au em HCl 2% v/v e 0,05% m/v DDTP)..... 73
- Figura 23.** Influência da acidez (HNO_3 ou $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$) na pré-concentração; 200 ng L^{-1} de Te e Ag, DDTP 0,05% m/v; 400 ng L^{-1} de U, DDTP a 0,4% m/v; 50 ng L^{-1} de Au, DDTP 0,02% m/v; para os demais elementos: 500 ng L^{-1} , DDTP a 0,4% m/v. Sinais obtidos com o sistema FI da Fig. 11(g), sem a adição em linha de HNO_3 4% v/v para a purificação do DDTP. À esquerda da linha central (vertical) o pH é 0 (zero)..... 77
- Figura 24.** Influência da concentração do HCl na pré-concentração. Au 40 ng L^{-1} e DDTP 0,02% m/v; U e Te 200 ng L^{-1} e DDTP 0,2% m/v; 500 ng L^{-1} e DDTP 0,3% m/v para os demais elementos. Sinais obtidos com o sistema FI da Fig. 11(g), sem a adição em linha de HNO_3 4% v/v para a purificação do DDTP..... 79
- Figura 25.** Influência da vazão da amostra na pré-concentração de 50 ng L^{-1} Te em HNO_3 1% v/v, DDTP 0,05% m/v; U em HNO_3 0,05% v/v, DDTP 0,5% m/v; Ag em HNO_3 2% v/v, DDTP 0,05% m/v; Au em HCl 2% v/v, 0,05% m/v

DDTP; para os demais analitos: 250 ng L⁻¹ em HNO₃ 3,0% v/v, DDTP 0,3% m/v. Tempo de pré-concentração de 60 s..... 82

Figura 26. Sinais transientes obtidos na pré-concentração de soluções analíticas e amostras empregando o sistema FI mostrado na Fig. 11.. 86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Alguns íons poliatômicos interferentes em ICP-MS. <i>Adaptada de Tan et al.¹⁸ e Vanhoe et al.²⁶</i>	25
Tabela 2. Separação/pré-concentração com resinas quelantes em ICP-MS.	37
Tabela 3. Trabalhos de separação/pré-concentração empregando dialquilditiofosfatos.	39
Tabela 4. Condições instrumentais e parâmetros de aquisição de dados.	42
Tabela 5. Seqüência de operação do sistema FI com os respectivos tempos de acionamento de cada válvula solenóide, função de cada etapa e vazão das soluções.	51
Tabela 6. Parâmetros instrumentais utilizados para o ICP-MS e sistema FI da Fig. 10.....	63
Tabela 7. Declividade (S) das curvas analíticas obtidas na pré-concentração com fulereno.....	83
Tabela 8. Características analíticas obtidas com o sistema FI-ICP-MS.	84
Tabela 9. Características do sistema FI-ICP-MS.	85
Tabela 10. Resultados da análise dos materiais certificados (média e desvio padrão de 3 a 6 replicatas da amostra com 5 leituras consecutivas para cada replicata da amostra).....	89

LISTA DE ABREVIações E UNIDADES

- ac - Corrente Alternada (*Alternate Current*)
- AAS- Espectrometria de Absorção Atômica (*Atomic Absorption Spectrometry*)
- APDC - Pirrolidinaditiocarbamato de Amônio
- DDTC - Dietilditiocarbamato
- DTP - Dialquilditiofosfatos
- DBDP - Dibutilditiofosfato
- DDTP - Dietilditiofosfato
- C₁₈ - Grupos Octadecil Imobilizados sobre Sílica
- dc - Corrente Contínua (*Direct Current*)
- ETV - Vaporização Eletrotérmica (*Electrothermal Vaporization*)
- eV - Elétron-Volt
- FAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- FI - Injeção em Fluxo (*Flow Injection*)
- FI-ICP-MS - Injeção em Fluxo Acoplado à Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (*Flow Injection-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- GC - Cromatografia Gasosa (*Gas Chromatography*)
- GFAAS - Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (*Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- H - Campo Magnético
- HG - Geração de Hidretos (*Hydride Generation*)
- HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)
- ICP - Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma*)
- ICP-AES - Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*)
- ICP-MS - Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- K - Graus Kelvin

LOD - Limite de Detecção (*Limit of Detection*)
LOQ - Limite de Quantificação (*Limit of Quantification*)
 M^+ - íon monovalente
 M^{++} - íon divalente
 MO^+ - Íon óxido
m/z - massa/carga
m/v - massa/volume
 μA - microAmpere
MHz - MegaHertz
PN - Nebulização Pneumática (*Pneumatic nebulization*)
NIST - *National Institut of Standards and Technology*
NBS - *National Bureau of Standards*
NRCC - *National Research Council of Canada*
PI - Potencial de Ionização
PVC - Cloreto de Polivinila
PTFE - Poli(Tetrafluoretileno), Teflon[®]
r - Coeficiente de correlação linear
REE - Elementos do Grupo das Terras Raras (*Rare Earth Elements*)
RF - Radiofreqüência
RSD - Desvio Padrão Relativo (*Relative Standard Deviation*)
s - Desvio Padrão Estimado
S - declividade da curva analítica (*Slope*)
SFC - Cromatografia de Fluido Supercrítico (*Supercritic Fluid Cromatography*)
SRM - Material de Referência (*Standard Reference Material*)
torr - Torricelli
v/v - volume/volume
u.m.a. - unidade de massa atômica
U - Amplitude do Potencial de Corrente Contínua
USN - Nebulizador Ultrassônico (*Ultrasonic Nebulizer*)
V - Volt
W - Watt

RESUMO

É proposto um sistema de injeção em fluxo (FI) para a introdução de solventes orgânicos no plasma, utilizando a nebulização pneumática (PN), em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Parâmetros instrumentais, tais como, a potência de radiofrequência (RF), vazão do gás nebulizador, vazão da amostra e intervalo de tempo entre as consecutivas injeções foram avaliados, injetando-se soluções analíticas preparadas em metanol, etanol, propanol e ácido nítrico 1% v/v em água. Observou-se que para os álcoois foi necessário aumentar a potência da radiofrequência (RF) e diminuir a vazão do gás nebulizador. Também, verificou-se que as razões das intensidades dos sinais Ba^{++}/Ba^{+} são menores em meio alcoólico, enquanto que as razões das intensidades dos sinais CeO^{+}/Ce^{+} são similares em todos os solventes. As intensidades dos sinais de todos os isótopos estudados aumentam quando o analito está em meio alcoólico, principalmente devido aos critérios de medida escolhidos na otimização do instrumento de ICP-MS, ou seja, razão das intensidades dos sinais CeO^{+}/Ce^{+} inferior a 3%. Este efeito é mais pronunciado para o As, Se e Hg. Devido à injeção de volumes relativamente pequenos (em torno de 100 μ L) dos álcoois diluídos em linha com água na proporção de 1:1 e a lavagem do sistema com solução aquosa por pelo menos 60 s entre as consecutivas injeções, o sistema proposto permite que sejam efetuadas mais de 200 leituras, sem reotimizar as condições instrumentais e, principalmente, a ausência visível de depósitos de carbono na interface do instrumento. Quando os álcoois foram introduzidos no plasma com o sistema FI e diluídos em linha na proporção de 1:1, verificou-se que a adição de oxigênio ao plasma não minimiza a deposição de carbono no instrumento.

Após verificar a viabilidade da introdução dos álcoois no plasma, foi desenvolvido um outro sistema FI para a separação da matriz e pré-concentração do analito. Com o método proposto foi feita a determinação de de Cu, As, Se, Ag, Cd, In, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi e U em diversos materiais certificados biológicos (urina, músculo e fígado bovino e leite em pó) e águas (água enriquecida com diversos elementos, água de rio e água do mar). A separação da matriz e a pré-concentração dos analitos foram feitos pela retenção dos complexos dos analitos formados com o sal de amônio do ácido O,O-dietilditiofosfórico DDTP), em coluna

contendo sílica recoberta com grupos C_{18} . Metanol (140 μL) foi usado como eluente, o qual foi introduzido diretamente no plasma através da nebulização pneumática. Como condição de compromisso, em relação à concentração do ácido e do DDTP, os analitos foram determinados em grupos ou individualmente. Os fatores de enriquecimento variaram entre 2,6 e 180, dependendo do analito. Os limites de detecção (LOD) variaram entre 0,05 ng L^{-1} para U e 33 ng L^{-1} para Cu. O consumo de amostra foi 2,3 mL para cada ciclo de pré-concentração e a frequência de amostragem foi 22 h^{-1} (18 h^{-1} para Au). A exatidão foi verificada através da análise dos materiais certificados, sendo boa a concordância entre os resultados obtidos e os valores certificados, exceto para o As. O volume relativamente pequeno de metanol usado como eluente, a sua diluição em linha e o intervalo considerável entre as sucessivas eluições, minimizam os problemas decorrentes da introdução do álcool no plasma.

ABSTRACT

A flow injection system for the introduction of organic solvents in a instrument of inductively coupled plasma mass spectrometry, using the conventional pneumatic nebulization, is proposed. The instrumental parameters, such as radiofrequency power, nebulization gas flow rate, solution flow rate and time interval between consecutive injections, were optimized for injecting analytical solutions in methanol, ethanol, propanol and 1% v/v nitric acid in water. In comparison to the conditions for the aqueous solution, a higher power and lower nebulization gas flow rates were adopted for the alcohol solutions. The Ba^{++}/Ba^+ signals ratios are lower in the alcohol solutions, while the CeO^+/Ce^+ signals ratios are similar in all solvents. The signal intensities for the studied isotopes are enhanced in the organic media, partially due to a criterium used in the optimization, that is, CeO^+/Ce^+ signal ratio below 3%. The enhancement is specially high for Se, As and Hg. The proposed flow injection system, with an injection of a small volume, typically 100 μ L, of the organic solvent, on line diluted 1+1 with water, and the continuous washing during at least 60 s with an aqueous solution containing 1%, v/v, nitric acid, between the injections, allows the use of the instrument for more than 200 readings, without reoptimization of the plasma conditions and without visible carbon deposits on the cones. The addition of oxygen to the nebulization gas does not bring a real advantage.

After verifying the possibility of the introduction of alcohols in the plasma by using an on-line flow injection system, a method for the determination of Cu, As, Se, Ag, Cd, In, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi and U in certified waters and in biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, after an on-line separation, is described. The matrix separation and analyte preconcentration is accomplished by retention of the analytes complexed with the ammonium salt of O,O-diethyl dithiophosphoric acid in a HNO_3 solution on C_{18} immobilized on silica in a minicolumn. Methanol (140 μ L), as eluent, is introduced in the conventional pneumatic nebulizer of the instrument. In order to use the best compromise conditions, concerning the ligand and acid concentrations, the analytes were determined in separate groups or individually. The enrichment factors were in the range from 2.6 to 180, depending on the analyte. The limits of detection varied from 0.05 $ng L^{-1}$ for U to 33 $ng L^{-1}$ for Cu. The sample consumption is only 2.3 mL

for each preconcentration cycle and the sampling frequency is 22 h^{-1} (18 h^{-1} for Au). The accuracy was tested by analysing 7 certified reference materials: water, riverine water, urine, bovine muscle, bovine liver, non-fat milk powder and sea water. The agreement between obtained and certified concentrations was good, except for As. The relatively small volume of methanol, used as eluent, its on-line dilution, and the time between the elutions minimizes the problems produced by the introduction of organic solvent (alcohols) into the plasma.

1. INTRODUÇÃO

A necessidade do desenvolvimento de novas técnicas instrumentais de análise é decorrente de diversos fatores. Neste contexto, podem ser citados a determinação de certos elementos essenciais ou tóxicos para os organismos vivos, o controle da qualidade de materiais, medicamentos e produtos industrializados em geral, o controle de emissões poluidoras do ambiente, entre outros. Na maioria dos casos, o desenvolvimento de técnicas cada vez mais sensíveis e rápidas parece ser a necessidade principal, a qual, quase sempre, está diretamente ligada ao desenvolvimento tecnológico. Assim, entre as diversas técnicas analíticas, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é amplamente empregada, principalmente devido à possibilidade de análise multielementar, rapidez e elevada sensibilidade. Esta técnica apesar de ser relativamente nova, encontra-se em estágio consideravelmente amadurecido de desenvolvimento, sendo empregada na quantificação de elementos nos mais diversos tipos de amostras. Entretanto, apesar da grande expectativa, quando do seu “descobrimento” no início da década de 80, de ser uma técnica analítica praticamente livre de interferências e de uma série de outras características positivas freqüentemente citadas, atualmente um dos maiores desafios ainda parece ser a eliminação ou minimização das interferências espectrais e não-espectrais. Isto está bem documentado no perfil de grande parte dos trabalhos encontrados na literatura, que tratam não só da minimização das interferências através do tratamento prévio da amostra, como do desenvolvimento de novos equipamentos ou do melhoramento dos mesmos. Estudos relacionados ao emprego de plasmas gerados a partir de gases alternativos ao argônio (He, N₂, O₂, entre outros) ou misturas destes com argônio, como fonte de íons; alterações no sistema de amostragem e focagem dos íons (instrumentos com “câmara de colisão”, ou seja, emprego do hexapolo, submetido à corrente de radiofreqüência e combinado com gases que reagem especificamente com determinados íons poliatômicos); uso de outros filtros de massa (como o setor eletromagnético, “time of flight”, entre outros); alterações nos sistemas de introdução da amostra no plasma; e, acoplamento de outros plasmas (tais como os gerados por microondas) à espectrometria de massa, estão entre os

mais citados a nível de mudanças instrumentais para contornar as interferências. Por outro lado, a separação do analito da matriz, antes da sua introdução no plasma, é ainda a alternativa mais empregada na minimização das interferências nesta técnica. Também, acompanhada da separação, geralmente, a concentração do analito é aumentada na solução final a ser medida; o que, contribui no melhoramento do limite de detecção (LOD) do método. Neste sentido, um dos procedimentos mais empregados para a separação do analito da matriz e pré-concentração do analito (ou, separação/pré-concentração) é o processo de extração líquido-sólido-líquido, mais conhecido por separação em coluna. Além da boa eficiência deste processo, a facilidade de executá-lo em fluxo contínuo, acoplado ao espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, traz uma série de vantagens, entre as quais estão a sua mecanização e a minimização de problemas de contaminação durante o manuseio da amostra. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura tratando sobre este assunto, utilizam resinas de troca iônica e resinas quelantes como materiais ativos na coluna. Entretanto, nenhuma referência foi encontrada em relação ao uso do processo de sorção de complexos metálicos sobre materiais de baixa polaridade para a separação/pré-concentração, acoplado diretamente à esta técnica. Portanto, tendo-se em vista que o emprego deste processo de separação/pré-concentração já é bem consolidado na espectrometria de absorção atômica, estudou-se a viabilidade do seu emprego na espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Para tal, foi desenvolvido um sistema de separação/pré-concentração de injeção em fluxo (FI), empregando-se sílica recoberta com grupos C₁₈ como material para a sorção dos complexos metálicos formados com o dietilditiofosfato de amônio.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na revisão bibliográfica tentou-se enumerar resumidamente os principais assuntos pertinentes ao trabalho realizado. Assim, inicialmente é apresentada uma breve descrição da técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, dando-se ênfase à parte instrumental e aos principais problemas relativos às interferências inerentes à técnica. Posteriormente, é feita uma descrição dos procedimentos de separação de matriz e pré-concentração de analitos voltada a esta técnica, dando-se ênfase ao emprego de sistemas de injeção em fluxo. Dentre o emprego destes sistemas, serão abordados principalmente os que usam colunas de troca iônica e resinas quelantes. Finalmente, são relatados os trabalhos empregando os derivados do ácido O,O-dialquilditiofosfórico no processo de separação/pré-concentração por sorção dos seus respectivos complexos metálicos sobre diversos materiais.

2.1. Instrumentação

A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), resultou do acoplamento do plasma como fonte geradora de íons com o espectrômetro de massa. O plasma é uma eficiente fonte de íons, enquanto a espectrometria de massa oferece elevada sensibilidade. Este acoplamento foi proposto no início da década de 80^{1,2} e resultou numa poderosa ferramenta analítica, reunindo principalmente elevada sensibilidade com a rapidez e versatilidade da análise. Na Fig. 1 está representado o esquema de um instrumento de ICP-MS. Basicamente o instrumento pode ser dividido em quatro partes principais:^{3,4}

1. Sistema de introdução da amostra;
2. Tocha;
3. Interface;
4. Espectrômetro de massa.

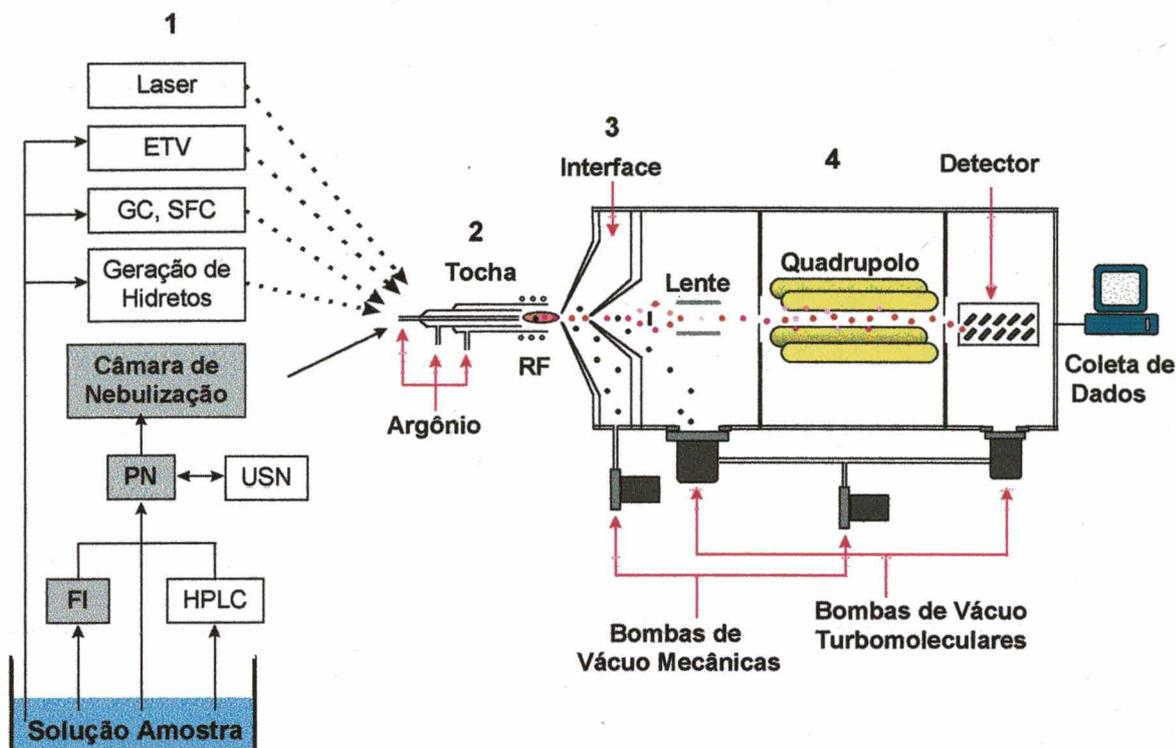


Figura 1. Esquema de um instrumento de ICP-MS de baixa resolução. 1: sistema de introdução da amostra; 2: tocha e plasma; 3: interface; 4: espectrômetro de massa. Nas setas pontilhadas, a amostra é introduzida no plasma na forma de vapor e na seta contínua, na forma de aerossol úmido. Adaptada de Jarvis et al.³ e Evans et al.⁴.

2.1.1. Plasma

Embora seja possível obter-se plasma a partir de diversos gases, ou misturas de gases, o plasma de Ar é ainda o mais empregado em ICP-MS. Este opera a temperaturas entre 6000 e 9000 K. O plasma indutivamente acoplado é obtido a partir de uma descarga elétrica sem eletrodos em um gás à pressão atmosférica, o qual é mantido pela energia fornecida por um gerador de radiofrequência acoplado a este. Este acoplamento é normalmente feito através de uma bobina (espiral) com 2 a 4 voltas, a qual é, geralmente, confeccionada a partir de um tubo fino de cobre e, para evitar a sua fusão, esta é refrigerada com água, ou pelo próprio gás usado para gerar o plasma. A corrente elétrica fornecida pelo gerador de radiofrequência produz um campo magnético que oscila no tempo, à uma frequência de 27 ou 40 MHz (para sistemas usados em ICP-MS). O plasma normalmente é iniciado através de uma faísca fornecida por uma bobina de Tesla,

a qual gera os primeiros elétrons livres no gás, que posteriormente irão acoplar-se ao campo magnético. A corrente de radiofrequência que flui na bobina de indução origina um campo magnético oscilante cujas linhas de força ficam orientadas longitudinalmente em relação ao tubo de quartzo e seguem percursos elípticos fechados, em torno da bobina (Fig. 2). Os campos magnéticos axiais induzidos, por sua vez, fazem os elétrons e íons percorrerem órbitas circulares dentro do tubo de quartzo, onde a energia elétrica fornecida à bobina é convertida em energia cinética dos elétrons. Na colisão destes elétrons com átomos de Ar ocorre transferência de energia para o Ar, ionizando-o e formando o plasma quente. O plasma é gerado na extremidade de um conjunto de três tubos concêntricos, denominado de tocha. Em ICP-MS, a tocha comumente usada é baseada no desenho de "Scott Fassel" (Fig. 2), a qual possui um tubo de quartzo externo com 18 mm de diâmetro interno e em torno de 100 mm de comprimento. Dentro deste há dois tubos concêntricos de 13 e 1,5 mm de diâmetro interno, respectivamente, os quais terminam próximo (em torno de 15 mm) à extremidade do tubo externo. Cada região anelar formada pelos tubos é alimentada com Ar através de aberturas laterais, fazendo o gás entrar tangencialmente na tocha, criando assim um fluxo vorticular. O tubo central, através do qual a amostra é introduzida no plasma, está posicionado ao longo do eixo da tocha. Assim, três fluxos de Ar alimentam a tocha: 1) o fluxo externo, também denominado de fluxo refrigerante, protege as paredes do tubo contra a fusão e atua como suporte principal do plasma, e geralmente possui vazão de 10 a 15 L min⁻¹; 2) o segundo fluxo, introduzido no tubo intermediário, é denominado de auxiliar e tem como principal função manter o plasma na ponta da tocha, prevenindo a sua fusão. A vazão do mesmo pode variar de 0 a 1,5 L min⁻¹, dependendo da geometria da tocha e da bobina de indução; 3) o terceiro fluxo, normalmente chamado de injetor, nebulizador ou carregador, tem vazão em torno de 1 L min⁻¹ e a sua função é de nebulizar e/ou carregar a amostra até o plasma.^{3,4,5} Na Fig. 2 está representado o esquema de uma tocha, com os respectivos fluxos de Ar e o campo magnético induzido produzido na bobina pela corrente de radiofrequência.

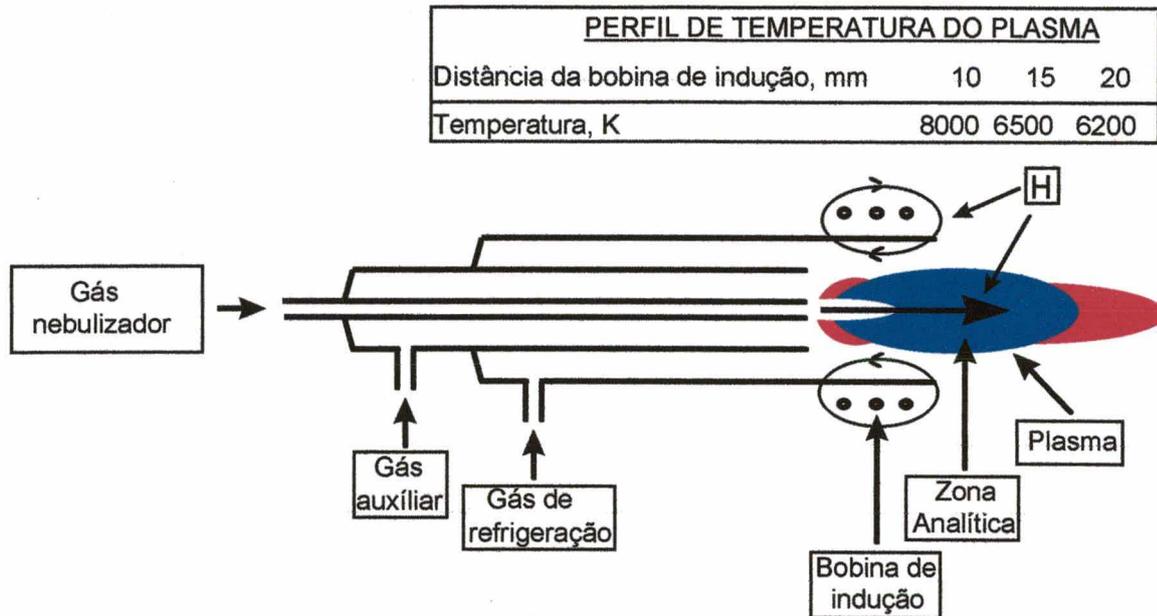
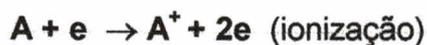


Figura 2. Corte longitudinal de uma tocha de ICP. Adaptada de Jarvis et al.³, Evans et al.⁴ e Montaser et al.⁵.

No ambiente de um plasma encontram-se, predominantemente, elétrons, átomos meta-estáveis, fótons e íons. Portanto, na região de indução ou o local onde ocorre a alternância do sentido do movimento dos elétrons, qualquer uma destas partículas pode chocar-se com átomos no estado fundamental e produzir íons, por processos não-seletivos. Devido a predominância de elétrons e de átomos de argônio no plasma, os prováveis mecanismos de ionização propostos para um plasma de argônio são resumidos em:⁴

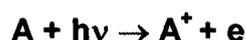
1. Colisões entre átomos (A) e elétrons (e)



Quando os átomos excitados retornam ao estado fundamental, estes liberam energia ($h\nu$) que pode ser utilizada por outros processos de ionização/excitação.



2. Fotoionização



3. Transferência de energia de átomos meta-estáveis de argônio para átomos do analito



No ambiente de um plasma e a aproximadamente 6000 K, o grau de ionização da maioria dos elementos com potencial de ionização inferior a 10 eV é superior a 90 %. Os íons monovalentes são predominantes, mas a razão íons divalentes/monovalentes pode situar-se entre 3 a 10 % para alguns elementos (entre eles citam-se o Ba, Sr, La, Ce e Pr), dependendo das condições de operação do plasma e do segundo potencial de ionização do elemento. Entretanto, para a maioria dos elementos o segundo potencial de ionização é alto e, sendo assim, a quantidade de íons de carga dupla formada é negligenciável.³

A potência da radiofrequência empregada para manter o plasma depende principalmente do gás empregado e do próprio instrumento. A princípio, para um bom desempenho do instrumento, é necessário que o plasma seja estável. Assim, em ICP-MS com plasma de Ar, a potência fornecida ao mesmo situa-se na faixa de 600 a 2000 W. Entretanto, quando são introduzidas soluções aquosas no plasma, melhores condições instrumentais são obtidas a uma potência em torno de 1000 W.

2.1.2. Introdução da amostra no plasma

Apesar da possibilidade da introdução de amostras sólidas e gasosas no plasma, a forma mais comum ainda é a líquida. Esta, geralmente, é introduzida no plasma na forma de aerossol, sendo que a maneira mais comum de produzi-lo é através da nebulização pneumática. Nesta, a ação de um gás à alta velocidade, que passa por um pequeno orifício, encontra-se com o líquido, produzindo pequenas gotículas de solução. Estas gotículas (na forma de aerossol), são

conduzidas ao plasma pelo próprio gás nebulizador, através do tubo injetor, secando rapidamente quando entram no plasma. Formam-se, assim, micropartículas sólidas que com o seu sucessivo avanço dentro do plasma, experimentam temperaturas cada vez mais elevadas, ocorrendo a vaporização, dissociação dos compostos, atomização e ionização dos elementos. O tempo de percurso das partículas no canal central do plasma é da ordem de microsegundos, durante o qual a amostra contendo o analito passa por todos estes processos.

Os nebulizadores pneumáticos mais comuns são do tipo "cross flow" ou fluxo transversal, concêntrico e Babington. Como estes nebulizadores produzem gotículas de diversos tamanhos (geralmente com diâmetro inferior a 100 μm), as gotas maiores devem ser removidas, pois estas podem passar diretamente pelo plasma sem que sejam vaporizadas. A introdução de aerossol com gotas muito grandes pode causar uma série de problemas na técnica de ICP-MS, entre elas: flutuação do sinal analítico, aumento de ruído, uso ineficiente da amostra e mesmo efeitos de matriz (principalmente em relação a alteração da composição do solvente). Assim, grande parte da solução nebulizada deve ser removida antes de ser introduzida no plasma. Isto normalmente é feito através do emprego de uma câmara de nebulização, sendo que as de uso mais comum são do tipo duplo passo ou ciclônica. A câmara de nebulização "seleciona" as gotículas de solução a serem introduzidas no plasma de forma que somente as gotas com diâmetro inferior a aproximadamente 10 μm alcançam o plasma. Estas pequenas gotas representam aproximadamente 1 a 2% da solução (fração da solução introduzida no nebulizador que realmente alcança o plasma, também chamada de eficiência de nebulização) que é conduzida para o nebulizador, ou seja, aproximadamente 20 $\mu\text{L min}^{-1}$ quando a solução é introduzida à vazão de 1 L min^{-1} . Embora universalmente reconhecido como um sistema de introdução de amostra pouco eficiente, o nebulizador pneumático mantém sua popularidade devido à conveniência, estabilidade, pequeno efeito de memória e facilidade de uso. A princípio, o sistema de nebulização deve satisfazer dois requisitos fundamentais: produzir um aerossol estável e trabalhar com uma vazão de gás compatível com a do ICP. Em ICP-MS, quando a nebulização pneumática é empregada, o argônio gera e transporta o aerossol para o plasma.^{3,6}

Além dos nebulizadores pneumáticos tradicionais, o aerossol pode também ser produzido através de uma série de outros sistemas, entre os quais podem ser citados os nebulizadores microconcêntricos (MCN)^{7,8}, os nebulizadores de injeção direta (DIN)⁹, os nebulizadores ultrassônicos (USN)^{10,11} e outros¹². Entre estes, os nebulizadores ultrassônicos são os de uso mais freqüente. Ao contrário dos nebulizadores pneumáticos, estes possuem uma elevada eficiência de nebulização, a qual pode chegar a 90%. Entretanto, o seu uso não é tão difundido, principalmente devido ao elevado custo e ao efeito de memória mais pronunciado, tornando a análise mais demorada do que aquela que emprega nebulizadores pneumáticos convencionais.³ Assim, o seu uso é justificado principalmente quando maior sensibilidade é necessária.

Diversas características da amostra, tais como, dificuldade de dissolução, quantidade disponível e sua composição (matriz), requerem outras formas de introdução da mesma no plasma. Assim, vaporizadores eletrotérmicos (ETV), sistemas com raios laser ("laser ablation") e geradores de vapor do analito (HG - geração de hidretos) são alternativas muito empregadas para a introdução da amostra no plasma em ICP-MS.

2.1.3. Interface

A interface situa-se entre a tocha e o espectrômetro de massa e consiste basicamente de dois cones metálicos. O primeiro, chamado de cone de amostragem ("sampler"), possui um orifício central com diâmetro em torno de 1 a 1,3 mm. A ponta deste cone fica imersa na zona analítica do plasma e tem a finalidade de amostrar uma quantidade representativa de íons do mesmo. O segundo cone, chamado de "skimmer" (mais pontiagudo do que o cone de amostragem), possui o orifício central com diâmetro um pouco menor (menor do que 1 mm). Ambos os cones, geralmente, são feitos de Ni ou Pt/Rh e, para protegê-los da elevada temperatura do plasma, o bloco que serve de suporte para os mesmos é refrigerado com água.^{3,4}

Como, em ICP-MS, o plasma é mantido à pressão atmosférica (aproximadamente 760 torr), os íons são extraídos do mesmo por redução de pressão, efetuada por bombas de vácuo (mecânicas e turbomoleculares). Com

isto há uma redução de 760 torr na região do plasma para 1 torr após o cone de amostragem e para 10^{-4} torr após o "skimmer".⁴

Os íons após passarem pelo "skimmer" expandem-se e, portanto, devem ser realinhados ou focados em direção à entrada do separador de massas (quadrupolo). Isto é feito através de uma lente iônica, a qual consiste de um cilindro metálico oco submetido a uma diferença de potencial (potencial de corrente contínua na faixa de aproximadamente 3 a 10 V, para instrumentos que empregam sistema com uma lente iônica). A eficiência de transmissão de cada espécie iônica é dependente do potencial aplicado à lente, sendo que os íons mais leves são conduzidos melhor a potenciais mais baixos e os mais pesados a potenciais mais elevados. Em alguns instrumentos a focagem é feita por um conjunto de lentes iônicas (mantidas a diferentes potenciais) e em outros, por uma única lente. Dependendo do instrumento empregado, a lente iônica (ou conjunto de lentes iônicas) pode ser operada, ou calibrada, de forma a transmitir preferencialmente uma única espécie iônica (ou m/z - razão massa/carga) ou várias espécies iônicas seqüencialmente. No primeiro caso, a lente é calibrada num potencial de forma que a máxima transmissão de uma determinada espécie iônica seja obtida. Neste caso, a calibração é feita com a mesma espécie iônica a ser medida. Esta forma de calibração é recomendada quando se deseja medir somente a espécie iônica para a qual a lente foi calibrada, ou seja, de medidas monoelementares. No segundo caso, a calibração da lente é feita com mais do que uma espécie iônica (geralmente três ou mais m/z), obtendo-se assim uma "linha de varredura" do potencial aplicado a lente em função do espectro de massa. Neste caso, o potencial é automaticamente alterado para o potencial de melhor transmissão do elemento (ou espécie iônica) conforme é feita a varredura do espectro de massa. Esta calibração pode ser feita para todo o espectro de massa ou para regiões específicas do mesmo. Com este método de calibração, o potencial da lente iônica é auto-ajustado de maneira que seja transmitida melhor a espécie iônica que está sendo medida no momento, desfavorecendo as espécies que não estão sendo medidas no momento da medida do analito. Isto faz com que problemas de interferência sejam minimizados, tais como os decorrentes do efeito espaço-carga (ver item 2.3.2). Ao contrário da primeira forma de calibração da lente iônica, esta é recomendada sempre que mais do que um elemento é medido, ou seja, quando são feitas determinações multielementares. É importante, quando

possível, que a calibração da lente iônica seja feita na presença da matriz a ser analisada. Isto poderá ajudar a minimizar melhor as interferências decorrentes de concomitantes da matriz. Na Fig. 3 está representado esquematicamente o princípio da calibração e operação da lente iônica.¹³

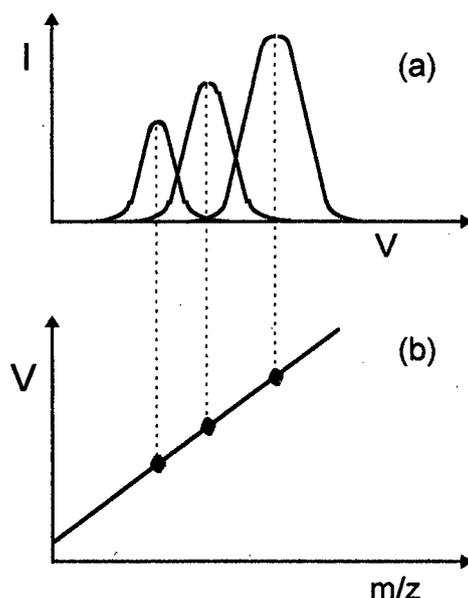


Figura 3. Esquema do processo de calibração da lente iônica. a) Intensidade do sinal para três íons com diferentes razões m/z , em função do potencial aplicado à lente iônica; b) variação do potencial aplicado à lente iônica em função de m/z . *Adaptada da ref. 13.*

Também, devido ao plasma emitir intensa radiação ultravioleta, a maioria dos instrumentos de ICP-MS são providos de um anteparo para fótons ("foton stop") colocado na região da óptica iônica. Este tem a finalidade de evitar que os fótons incidam sobre o detector gerando um sinal espúrio ("background"). Este anteparo consiste de um pequeno disco metálico (aproximadamente 3 mm de diâmetro) colocado após o "skimmer". Nos instrumentos em que o detector está posicionado fora do eixo central do plasma não há a necessidade do uso deste anteparo.

A região da amostragem dos íons do plasma e a geometria e posição apropriada dos cones de amostragem ("sampler" e "skimmer") são de fundamental importância na minimização de diversas interferências em ICP-MS.¹⁴ Assim, por exemplo, quando o plasma incide sobre a superfície fria do cone de amostragem, cria-se uma camada de plasma de temperatura intermediária entre aquela do plasma e a do cone de amostragem, onde reações químicas indesejáveis ocorrem

(tais como, a formação de óxidos), resultando em interferências. O diâmetro do orifício do "skimmer" e a posição adequada do mesmo em relação ao cone de amostragem desfavorece que estes íons interferentes sejam conduzidos em direção ao espectrômetro de massa.^{3,14}

2.1.4. Analisador de massa

Após a extração dos íons do plasma, estes movem-se para o detector através do aumento sucessivo do potencial elétrico aplicado à lente iônica, ao analisador de massa e ao detector. Assim, a aplicação de determinado potencial à lente iônica alinha os íons numa mesma direção e os conduz até o analisador de massa do instrumento. Também, como as partículas neutras e íons negativos não sofrem influência do potencial que é aplicado à lente iônica ou por serem repelidos da mesma, são sugados para fora do sistema pelo alto vácuo produzido pelas bombas mecânicas e turbomolecular.

O analisador de massa mais utilizado em ICP-MS é ainda o quadrupolo, o qual foi desenvolvido na década de 50. O pequeno tamanho do quadrupolo, a resolução próxima a 1 u, mesmo quando a população de íons possui ampla distribuição de energia cinética, a simplicidade mecânica do espectrômetro, a possibilidade de varredura rápida do espectro de massa, o seu ajuste eletrônico da resolução quadrupolo e o baixo custo relativo em relação aos espectrômetros de massa de alta resolução, estão entre as principais razões do amplo emprego do mesmo como analisador de massa em ICP-MS.¹⁵

O quadrupolo é constituído por quatro barras metálicas (eletrodos), ou de cerâmica recoberta com ouro, e montadas como se estivessem nos vértices de um quadrado. Idealmente, estas barras deveriam ter formato hiperbólico, porém na prática são usadas barras cilíndricas. Pares opostos das barras são conectados entre si, onde potenciais de corrente contínua (dc) e de corrente alternada (ac, na faixa da radiofrequência - RF) de amplitude U e V são aplicados a cada par. Para seu funcionamento, duas barras opostas são submetidas a um potencial de corrente contínua positivo e as outras duas a um potencial de corrente contínua negativo, combinado com a aplicação de um potencial de corrente alternada. O potencial ac aplicado a cada par de barras tem a mesma amplitude, mas é defasado em 180°.^{3,15,16} Na Fig. 4 é mostrado o esquema de um quadrupolo.

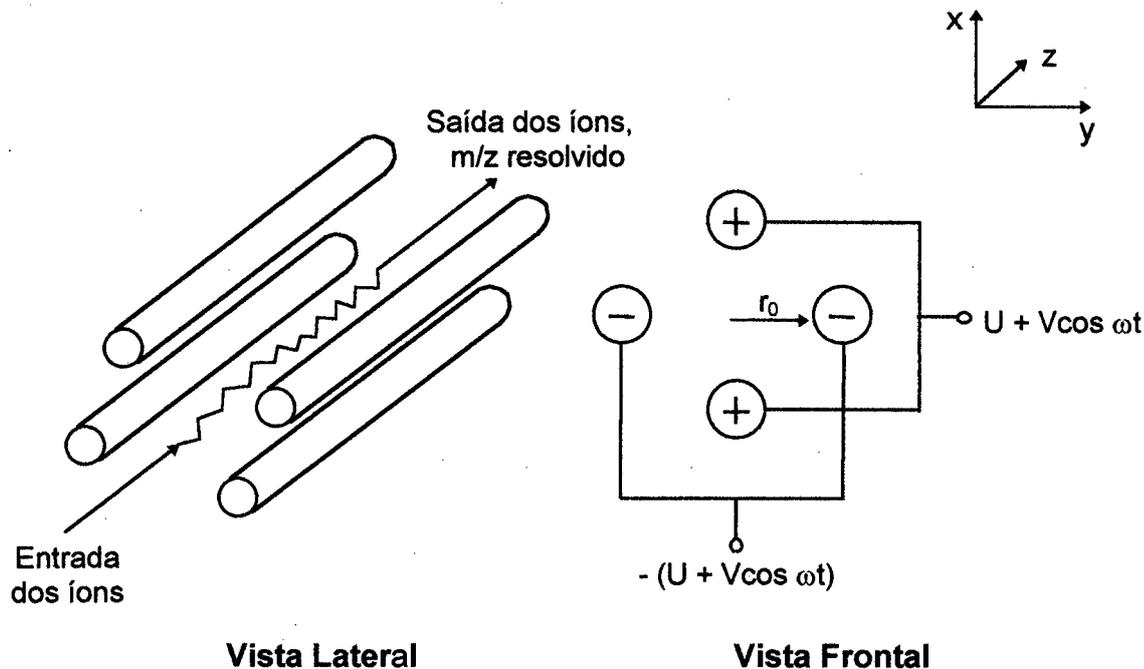


Figura 4. Esquema de um quadrupolo. *Adaptada de Jarvis et al.³, Reuben et al.¹⁵ e Miller et al.¹⁶.*

O processo de separação dos íons no quadrupolo é mais facilmente entendido considerando-se qualitativamente o efeito de cada par de eletrodos separadamente sobre uma partícula carregada (íon) e que as partículas a serem separadas são introduzidas ao longo do eixo de entrada do quadrupolo, com uma velocidade que é determinada pela sua energia cinética e massa. Considerando-se somente o potencial de corrente alternada aplicado aos eletrodos, tem-se uma situação em que o potencial é positivo (ciclo positivo) em relação ao centro das barras e outra em que o potencial é negativo (ciclo negativo). Assim, considerando-se inicialmente o efeito do potencial ac sobre um feixe de íons positivos no plano x-z, estes serão defletidos para longe dos eletrodos (isto é, para o centro das barras) quando o potencial é positivo e atraídos pelos mesmos quando o potencial é negativo, ou seja, quando o potencial é negativo os íons com carga positiva serão desfocados do eixo central dos eletrodos. Este efeito pode ser visualizado no esquema da Fig. 5.¹⁶

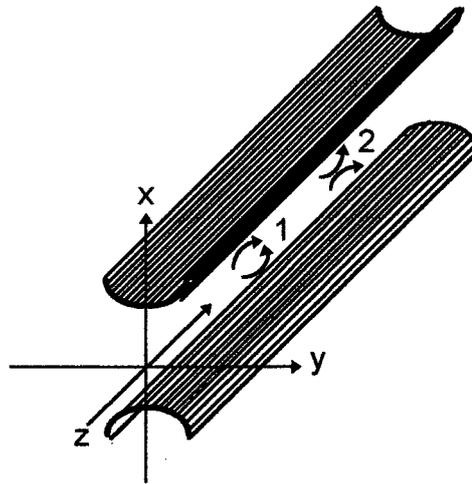


Figura 5. Esquema do processo de separação dos íons no plano x-z do quadrupolo. Em 1, os íons são focados em direção ao eixo central dos eletrodos quando o potencial nos eletrodos é positivo em relação ao eixo central; em 2, os íons são desfocados quando o potencial nos eletrodos é negativo em relação ao eixo central. *Adaptada de Miller et al.*¹⁶.

Se um íon em particular irá se chocar com o eletrodo, e conseqüentemente, não seguirá o caminho até o detector, é função do tempo que este gastará até alcançar o eletrodo carregado negativamente (meio ciclo negativo). A dinâmica específica deste processo depende de diversos fatores, incluindo a magnitude do potencial negativo aplicado aos eletrodos, o tempo em que os eletrodos são mantidos no potencial negativo (isto é, a frequência do potencial ac) e a posição, velocidade e razão massa/carga do íon. Além do potencial de corrente alternada aplicado aos eletrodos, deve-se levar em conta o efeito produzido sobre o feixe de íons pela aplicação de um potencial de corrente contínua. Considerando-se inicialmente que este potencial é positivo e é aplicado aos eletrodos do plano x-z, pode ser feita uma avaliação qualitativa do efeito da combinação destes dois potenciais sobre a trajetória dos íons no feixe em função de suas massas. Assim, se um íon possui razão m/z elevada e/ou a frequência da corrente alternada é alta, este íon tende a sentir somente o efeito do potencial médio aplicado aos eletrodos. Ou seja, o íon pesado é influenciado quase que exclusivamente pelo potencial positivo de corrente contínua. O curto período de tempo em que o potencial é negativo (ciclo negativo do potencial de corrente alternada) tem um efeito negligenciável sobre a trajetória deste íon. Isto significa que este íon é focado em direção ao centro dos eletrodos. Ao contrário, se o íon é suficientemente leve, seu caminho pode ser afetado pela rápida alternância do potencial de corrente

alternada. Ou seja, durante o ciclo negativo do potencial de corrente alternada, o íon pode experimentar uma aceleração suficiente, de modo que o mesmo pode vir a se chocar com os eletrodos. Desta forma, o íon será neutralizado e sugado para fora do sistema através do vácuo. Em resumo, os íons serão ou não desviados do feixe dependendo da intensidade da atração exercida pelos eletrodos, em função do ciclo negativo do potencial de corrente alternada. Se a frequência da corrente alternada for fixada num determinado valor, haverá um valor crítico de m/z abaixo do qual todos os íons serão desfocados do feixe. Por outro lado, os íons com razão m/z maior do que este valor crítico, serão transmitidos através dos eletrodos, chegando até o detector. Isto é, os íons serão filtrados de acordo com a suas razões massa/carga, sendo que no plano x-z considerado, o sistema opera com se fosse um filtro de massa elevada (Fig. 6a).

Nos eletrodos situados no eixo y é aplicado um potencial de corrente alternada da mesma magnitude mas com o sinal da onda defasado em 180° em relação ao potencial aplicado nos eletrodos no eixo x. Além disso, o potencial de corrente contínua aplicado nestes eletrodos é negativo. Novamente, os íons mais pesados praticamente só sentirão a influência do potencial médio resultante dos dois potenciais (dc e ac), ou seja, do potencial dc. Porém, ao contrário do caso anterior, o potencial dc médio agora é negativo. Desta forma, fazendo-se a mesma consideração como anteriormente, os íons pesados tendem a ser desfocados do feixe iônico devido à atração dos mesmos pelo potencial dc médio negativo dos eletrodos. Por outro lado, se o íon é suficientemente leve ele poderá "sentir" o potencial positivo resultante do ciclo positivo do potencial ac, quando a magnitude do mesmo torna-se suficientemente grande em relação a magnitude do potencial de corrente contínua. Assim, se a frequência e magnitude do potencial ac são adequadamente escolhidos, os íons leves serão focados para longe dos eletrodos (isto é, para o centro das barras) e transmitidos através dos mesmos. Desta forma, neste plano, o sistema opera como se fosse um filtro de massa baixa (Fig. 6b).

Para que um íon possa percorrer o caminho desde a fonte de íons (plasma) até o detector, este deve permanecer estável tanto no plano x-z como no plano y-z. Assim, conforme foi discutido, para que um íon consiga percorrer o caminho através da estrutura dos eletrodos, ele deve ser suficientemente leve para não ser desfocado (eliminado) pelo filtro de massa baixa (operando no plano y-z),

entretanto, não pode ser tão leve a ponto de ser eliminado pelo filtro de massa alta (operando no plano x-z). Esta condição de estabilidade mutua do íon no quadrupolo descreve o passo da banda do filtro de massa, representada na Fig. 6c. Esta é obtida pela sobreposição dos quatro eletrodos (Fig. 4) e escolha adequada da razão dos potenciais ac e dc aplicados aos mesmos.¹⁶

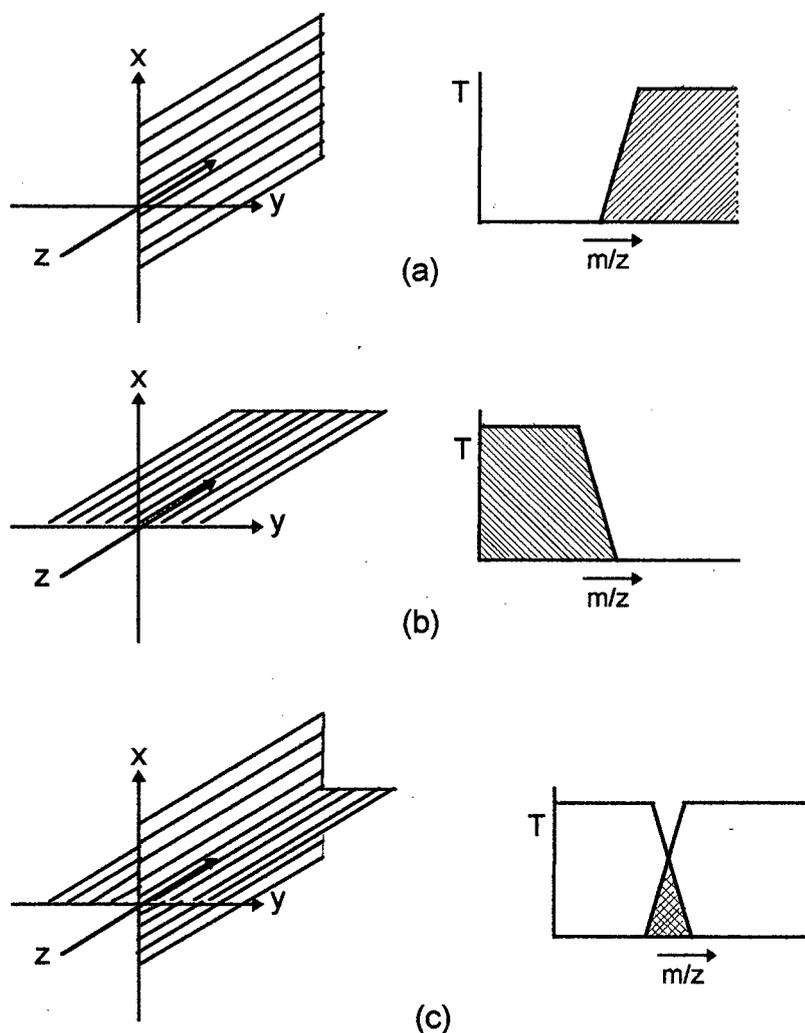


Figura 6. Esquema do quadrupolo atuando como um filtro de massa a) alta, no plano x-z; b) baixa, no plano y-z. c) A sobreposição de ambos resulta num filtro de massa com passo de banda de massa bem definido. *Adaptada de Miller et al.*¹⁶.

Um íon ao passar pelo quadrupolo segue um determinado movimento, o qual pode ser descrito pela equação de Mathieu^{3,15,16}

$$d^2u/d\xi^2 + (a - 2q \cos 2\xi) u = 0$$

onde os parâmetros a e q são definidos por

$$a = 4 U/(m/z)r_0^2\omega^2$$

$$q = 2V/(m/z) r_0^2\omega^2$$

sendo

$$\xi = \frac{1}{2} \omega t \text{ (t é tempo);}$$

u = deslocamento na direção x ou y ;

r_0 = raio da distância entre as barras ou raio descrito pelo quadrupolo;

U = potencial dc;

V = amplitude do potencial ac (ou RF);

ω = velocidade angular [igual a $2\pi f$, onde f é a frequência de ac (ou RF)].

Esta equação diferencial pode ter soluções denominadas ligadas ou não-ligadas. A solução denominada ligada corresponde ao caso onde o deslocamento de um íon na direção x ou y , dentro do quadrupolo, permanece finita. Neste caso, o íon possui uma trajetória dita estável através do quadrupolo, sendo transmitido até o detector. As soluções ditas não-ligadas correspondem a deslocamentos do íon onde o mesmo não permanece finitamente na direção x ou y . Neste caso, o íon possui uma trajetória dita não-estável através do quadrupolo, sendo que o mesmo irá chocar-se nas barras do quadrupolo, não alcançando o detector. A principal consequência destas considerações é que a estabilidade do movimento do íon depende somente das condições de operação dos parâmetros a e q . Se o parâmetro a é plotado em função de q , será obtido um diagrama que representará a região do espaço onde o íon terá trajetória estável ou não. Este diagrama é denominado de diagrama de estabilidade e está, parcialmente, mostrado na Fig. 7.

Assim, variando-se a (ou U) em função de q (ou V), obtém-se uma linha de varredura ao longo do diagrama de estabilidade, sendo que somente os íons situados acima desta linha e dentro da região sombreada (estável) atingirão o detector.^{3,15,16} Além de definir a passagem ou não de um íon pelo quadrupolo, a combinação adequada dos valores de a e q , ou seja, a inclinação da linha de varredura, vai determinar a resolução do quadrupolo para cada razão m/z (ou

separação de dois íons vizinhos). Com o aumento da declividade da linha de varredura a resolução ($\Delta m/m$) aumentará, pois os picos vão ficando cada vez mais estreitos. Entretanto, o aumento da resolução vai implicar na redução da sensibilidade, pois uma menor quantidade de íons de mesma razão m/z são transmitidos através do quadrupolo. Assim, como uma condição de compromisso, geralmente a resolução do quadrupolo é fixada de forma a obter-se uma separação de 0,7 u, considerada a 10 % da altura do pico obtido para cada m/z .¹⁷

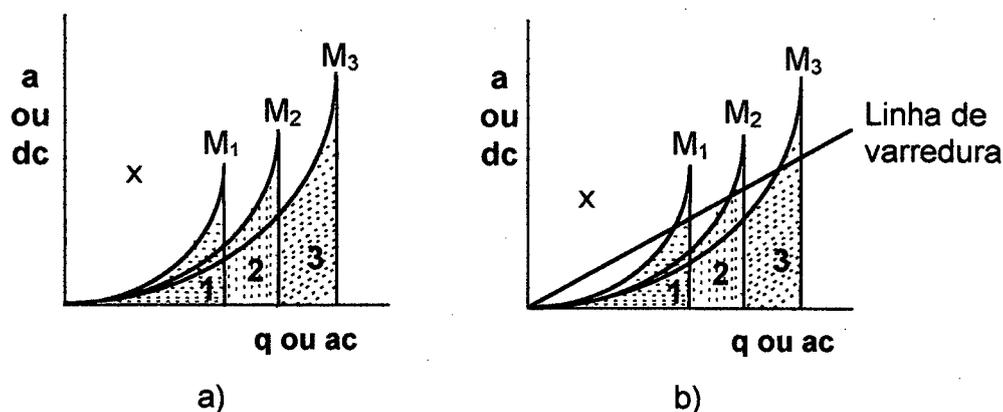


Figura 7. Esquema do diagrama de estabilidade da transmissão dos íons através do quadrupolo. a) x é a região onde nenhum dos íons passa pelo quadrupolo, em 1 passam os íons M_1 , M_2 e M_3 , em 2 passam os íons M_2 e M_3 e em 3 passa somente o íon M_3 ; b) a combinação dos dois potenciais [dc (ou a) e ac (q)] resulta na linha de varredura, mostrando que os íons são transmitidos sequencialmente através do quadrupolo (fração de íons que está acima da linha de varredura). Adaptada de Jarvis et al.³ e Miller et al.¹⁶.

2.1.5. Detectores

Os detectores mais empregados em ICP-MS são os de dinodos discretos, "Chaneltron" e "Faraday Cup". O detector à base de dinodos discretos possui vários dinodos (10-30) mantidos a um potencial cada vez menos negativo, ou seja, ao primeiro dinodo é aplicado um elevado potencial negativo (aproximadamente -2000 V) de forma a atrair os íons positivos que deixaram o quadrupolo, enquanto que no último dinodo é aplicado um potencial positivo de aproximadamente 1000 V. Cada íon que incide no primeiro dinodo "arranca" dois ou três elétrons secundários. Estes elétrons incidem no dinodo seguinte e arrancam mais elétrons (a quantidade de elétrons secundários arrancados de cada dinodo depende da

diferença de potencial entre cada par de dinodos; assim, para uma diferença de 150 V entre dois dinodos, em média 3,6 elétrons são arrancados para cada elétron incidente. Neste caso há um ganho 3,6 para cada dinodo), resultando em elevado ganho total de corrente (10^4 a 10^8). Uma característica importante destes detectores é a ampla faixa dinâmica de trabalho (até, aproximadamente, $2 \cdot 10^9$ contagens s^{-1}), a qual é obtida em função do seu modo de operação. Isto é, estes detectores operam em dois estágios: analógico e pulso. No modo analógico é medido o sinal de corrente contínua, a qual é o produto da intensidade do feixe de íons incidentes pelo ganho do detector. Este se restringe a medida de correntes iônicas elevadas (na faixa de 20 pA a 2 mA, o que corresponde a aproximadamente 10^5 a 10^9 contagens s^{-1}), sendo que o sinal é monitorado no dinodo intermediário do detector (no décimo primeiro dinodo, para detectores com 22 dinodos). Desta forma, concentrações relativamente elevadas do analito (na faixa de $mg L^{-1}$) podem ser medidas. No modo pulso, os íons incidentes são contados individualmente através de pulsos de voltagem na saída do detector, ou seja, cada pulso de voltagem corresponde a um íon detectado. Isto permite a obtenção de sinais provenientes de somente algumas dezenas de íons por segundo que alcançam o detector. Neste caso, o ganho do detector é mais elevado, podendo-se detectar baixas concentrações do analito (na faixa de $ng L^{-1}$). No modo pulso podem ser feitas leituras a partir de algumas contagens s^{-1} (a princípio acima do ruído do próprio instrumento - o que corresponde a aproximadamente 30 contagens/s) até aproximadamente 10^6 contagens s^{-1} . Desta forma, este tipo de detector pode ser operado no modo analógico quando se quer medir elevadas concentrações do analito e no modo pulso para baixas concentrações. Através do ajuste adequado do ganho de cada modo de medida do detector, a faixa de resposta inferior do modo pulso pode ser sobreposta à faixa de resposta superior do modo analógico, resultando numa ampla faixa dinâmica de trabalho. Na prática, isto significa que o detector pode ser operado separadamente no modo analógico ou no modo pulso e simultaneamente nos dois modos. No último caso, em função da intensidade do sinal, o próprio "software" automaticamente define o modo de leitura que será usado. Uma característica importante destes detectores é a sua proteção contra correntes iônicas excessivas. Assim, o modo pulso é protegido contra correntes iônicas que resultam em taxas de contagens superiores a $5 \cdot 10^6 s^{-1}$, enquanto que o detector

completo é protegido contra taxas de contagens superiores a $2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$. Também, nas situações em que a quantidade de determinado íon que chega ao detector é muito elevada, a voltagem ótima para a sua transmissão através da lente iônica é automaticamente alterada de forma a prejudicar a passagem do mesmo, diminuindo a intensidade do sinal.^{13,17} Entretanto, apesar de haver este sistema proteção contra a excessiva taxa de contagens, assim mesmo a vida útil dos detectores é relativamente pequena, a qual é proporcional a quantidade de íons incidentes.^{3,17}

Nos detectores do tipo "Chaneltron" não são empregados diodos discretos, mas um tubo de vidro (diâmetro interno próximo de 1 cm com 70 mm de comprimento) na forma de um cone curvo, sendo seu interior recoberto com um material semicondutor. A resistência elétrica desta superfície recoberta varia continuamente, a partir da entrada do cone. Assim, quando uma diferença de potencial é aplicada ao longo do tubo, um gradiente de potencial é estabelecido, fazendo com que os elétrons que são sucessivamente arrancados movimentem-se na direção da extremidade mais positiva do cone, o que também é garantido pela superfície curva do detector. Como no caso anterior, este detector também proporciona elevados ganhos de sinal e sua vida útil também é limitada.³

O detector do tipo "Faraday Cup" consiste de um dispositivo metálico sob a forma de copo que é conectado a um amplificador. Os íons que chegam no "copo" são descarregados e a corrente resultante é medida através da diferença de potencial estabelecida entre os terminais do resistor do amplificador. Este tipo de detector apresenta elevado ruído, mas é robusto, menos suscetível a alterações de vácuo e sua vida útil é maior.³

2.2. Parâmetros de operação do plasma

A vazão do gás nebulizador, a potência da fonte de radiofrequência e a posição de amostragem dos íons no plasma afetam diretamente a intensidade do sinal do analito, bem como, a formação de íons óxidos e de carga dupla. Estes parâmetros, considerados primários na otimização rotineira do instrumento de ICP-MS, afetam significativamente a produção de íons monovalentes, divalentes e óxidos, além da eficiência de amostragem dos íons em geral.³

O tempo de residência das espécies químicas da amostra no plasma é muito importante, pois está relacionado com a taxa de transferência de calor entre o plasma e estas espécies. A vazão do gás nebulizador afeta diretamente o tempo de permanência da amostra no plasma. Assim sendo, tempos de residência longos, proporcionados por baixas vazões do gás nebulizador, favorecem a formação de íons divalentes. Além disso, quando a vazão do gás nebulizador é baixa a sensibilidade diminui, pois menos amostra é introduzida no plasma num dado intervalo de tempo, principalmente devido à redução da eficiência de nebulização. Por outro lado, tempos de residência curtos, proporcionados por altas vazões do gás nebulizador, não são suficientes para a decomposição dos óxidos refratários. Além disso, quando a vazão é alta, muito solvente é introduzido no plasma, ocorrendo maior resfriamento do mesmo (principalmente do canal central) e, conseqüentemente, diminuindo ainda mais a energia disponível para promover os processos de ionização. Nas condições normais da nebulização pneumática é requerido uma potência de 30 a 50 W da energia total disponível do plasma para converter o aerossol aquoso em átomos e íons livres. Isto poderá corresponder a até 100 W da energia disponível no canal central do plasma.⁶ Assim, considerando-se uma determinada região do plasma, a população de determinado íon é diretamente afetada pela vazão do gás nebulizador. Além disso, a alteração da vazão do gás nebulizador proporciona um deslocamento longitudinal da zona analítica do plasma. Uma vez que a posição de amostragem dos íons no plasma é mantida fixa, este deslocamento resulta numa maior ou menor quantidade de íons monovalentes, óxidos e divalentes amostrados.

A potência da radiofrequência fornecida para gerar e sustentar o plasma também está diretamente relacionada com a produção de íons. Potências baixas fornecem energia insuficiente para promover uma boa taxa de ionização e proporcionam a formação de íons óxidos e hidróxidos, enquanto que potências muito elevadas podem ocasionar excessiva produção de íons de carga dupla. Assim sendo, a potência da radiofrequência e a vazão do gás nebulizador são parâmetros que devem sempre ser ajustados de forma a obter-se a máxima produção de íons monovalentes e mínima de íons de carga dupla e íons poliatômicos.

Como a distribuição dos íons no plasma é função, principalmente, da vazão do gás nebulizador e da potência de radiofrequência empregada, é de se esperar

que a produção de determinada espécie ocorra em regiões mais ou menos distintas. Assim, devido à distribuição espacial da temperatura no canal central do plasma, é observado que, enquanto os íons óxidos e de carga dupla são formados em maior quantidade próximo à bobina de indução e extremidade do plasma, respectivamente, os íons monovalentes de interesse são formados em maior quantidade entre estas duas regiões. Em vista deste comportamento, a posição de amostragem dos íons afeta diretamente a quantidade de íons monovalentes amostrados do plasma, além de reduzir a quantidade amostrada de íons óxido e de carga dupla, os quais são potenciais interferentes em ICP-MS. O esquema da Fig. 8 mostra a provável distribuição das espécies iônicas no plasma e a posição de amostragem das mesmas.

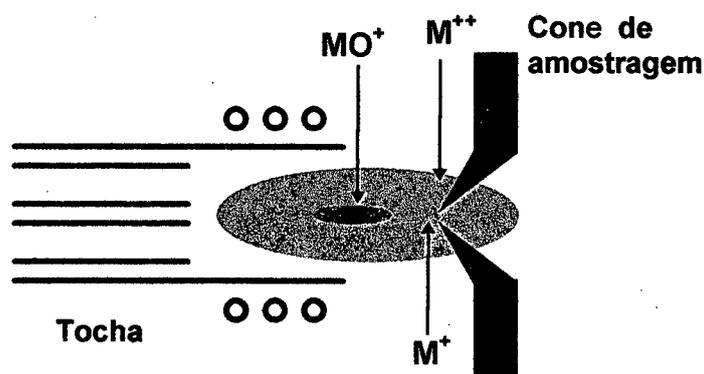


Figura 8. Provável distribuição dos íons no plasma com a respectiva região de amostragem dos íons M^+ . Adaptada da referência 13.

2.3. Interferências em ICP-MS

No início da década de 80, quando foram comercializados os primeiros instrumentos de ICP-MS, houve uma grande expectativa desta ser uma técnica supostamente livre de interferências. Entretanto, já nos primeiros trabalhos publicados, um número considerável de interferências foram identificadas.^{1,3,18} Desde então, diversos trabalhos citam extensivamente o problema das interferências em ICP-MS, mostrando que estas também são uma realidade, de modo similar ao que ocorre em outras técnicas analíticas.

As interferências em ICP-MS são basicamente enquadradas em espectrais e não-espectrais ou efeito de matriz.

2.3.1. Interferências espectrais

De acordo com a espécie iônica presente, as interferências espectrais podem ser subdivididas em quatro grupos: a) isobáricas, b) poliatômicas, c) íons de óxidos refratários e d) íons de carga dupla. A distinção feita entre íons óxidos refratários e interferências poliatômicas deve ser entendida como sendo a dos íons óxidos refratários resultantes da não-dissociação da espécie no plasma, devido à elevada energia de dissociação destas espécies, enquanto que os íons poliatômicos são resultantes, principalmente, de reações que ocorrem no plasma (geralmente, próximo do orifício do cone de amostragem) e na região de expansão do plasma. Estes íons poliatômicos podem ser formados a partir dos constituintes da amostra, gases da atmosfera e do plasma. Portanto, em ICP-MS, é considerada interferência espectral poliatômica toda a sobreposição de íons poliatômicos que possuem a mesma massa nominal que a do analito.³

As interferências espectrais isobáricas ocorrem quando isótopos de diferentes elementos possuem a mesma massa nominal daquela do analito e que o quadrupolo não consegue separar.¹⁹⁻²³ Somente espectrômetros de alta resolução, como os de setor eletromagnético de duplo foco, podem separar estes íons interferentes do analito. Entretanto, como a composição isotópica natural dos elementos é conhecida, estas interferências são previsíveis e podem ser contornadas escolhendo-se outro isótopo do elemento pesquisado (o que não é possível quando o elemento é monoisotópico), ou através do emprego de equações matemáticas. Estas equações são deduzidas a partir das abundâncias isotópicas naturais dos elementos envolvidos. Entretanto, a aplicação destas equações somente é viável quando a razão entre a intensidade do sinal do interferente e a do analito não for muito grande. Na prática, dependendo da matriz da amostra, este tipo de correção poderá levar a erros consideráveis na medida, pois outras espécies presentes na amostra podem interferir sobre o íon considerado na equação de correção. Desta forma, dependendo do caso, será descontado um valor maior ou menor do que o real. Portanto, nesta situação, além da necessidade de se considerar a abundância isotópica natural do interferente, a contribuição do outro íon interferente deve ser considerada. Este processo torna-se particularmente crítico quando se trata de uma amostra desconhecida.

Num ICP de Ar, além do próprio Ar, elementos tais como H, O, N, Cl, P, S, provenientes dos solventes e ácidos usados no preparo da amostra, e outros abundantemente presentes no ambiente (Na, K, Mg, etc.), combinam-se para formar apreciáveis quantidades de íons poliatômicos.^{3,4,24-26} Na Tabela 1 estão citados alguns dos íons poliatômicos freqüentemente encontrados. Os mecanismos de formação das espécies poliatômicas podem ser devidos a reações íon-molécula, recombinação e formação de adutos atômicos. Estes fenômenos podem ocorrer no plasma propriamente dito, na camada de fronteira que se forma próximo a superfície do cone de amostragem e na região de expansão do plasma.^{3,4,6,27} Estas interferências são comuns quando é empregado um separador de massa de baixa resolução, como o quadrupolo.

Geralmente, as espécies poliatômicas que são formadas a partir do gás do plasma, gases atmosféricos, reagentes e solventes (água, ácidos, entre outros) usados na preparação da amostra possuem a massa nominal de isótopos com razão m/z abaixo de 80. Assim sendo, o sinal destas espécies poliatômicas é somado ao sinal de muitos isótopos que são freqüentemente determinados nesta faixa de massa, o que pode resultar em erros significativos, principalmente quando baixas concentrações são medidas.

Tabela 1. Alguns íons poliatômicos interferentes em ICP-MS. *Adaptada de Tan et al.¹⁸ e Vanhoe et al.²⁶.*

Analito	Interferente
⁴⁶ Ti	²³ Na ²³ Na
⁴⁷ Ti	²³ Na ²³ NaH, ³¹ P ¹⁶ O
⁵¹ V	³⁵ Cl ¹⁶ O, ³⁷ Cl ¹⁴ N
⁵² Cr	⁴⁰ Ar ¹² C, ³⁵ Cl ¹⁶ OH
⁵³ Cr	⁴⁰ Ar ¹³ C, ³⁷ Cl ¹⁶ O
⁵⁵ Mn	³⁷ Cl ¹⁸ O
⁵⁷ Fe	⁴⁰ Ca ¹⁶ OH, ⁴⁰ Ar ¹⁶ OH
⁵⁹ Co	⁴³ Ca ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ¹⁸ OH
⁶² Ni	²³ Na ²³ Na ¹⁶ O
⁶³ Cu	⁴⁰ Ar ²³ Na, ³¹ P ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶⁵ Cu	³¹ P ¹⁶ O ¹⁸ O, ³² S ¹⁶ O ¹⁶ OH, ³³ S ¹⁶ O ¹⁶ O
⁶⁷ Zn	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹⁶ O, ³² S ¹⁶ O ¹⁸ OH
⁷⁰ Ge	³⁵ Cl ³⁵ Cl
⁷⁵ As	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl, ³⁶ Ar ³⁸ ArH, ⁴⁰ Ca ³⁵ Cl
⁷⁷ Se	⁴⁰ Ar ³⁷ Cl, ³⁶ Ar ⁴⁰ ArH, ³⁸ Ar ³⁸ ArH
⁸² Se	³⁴ S ¹⁶ O ¹⁶ O ¹⁶ O, ⁴⁰ Ar ⁴⁰ ArH ₂
⁹⁶ Mo	³⁹ K ⁴¹ K ¹⁶ O

Como no caso das interferências isobáricas, outros isótopos do elemento que são livres de interferências podem ser usados. No entanto, isto nem sempre é possível, porque em muitos casos a abundância de determinados isótopos é muito baixa como, por exemplo, o segundo isótopo mais abundante do vanádio e do tântalo cujas abundâncias são de apenas 0,3 e 0,012%, respectivamente. Além disso, determinados elementos possuem apenas um isótopo, como é o caso do Mn, Co, As, Bi, etc. Também, numa matriz complexa e desconhecida muitas espécies moleculares, além das previstas, podem ser formadas em diferentes regiões do plasma e no processo de extração dos íons. Em alguns casos, os próprios dispositivos empregados para a introdução da amostra podem também fornecer elementos ou condições para a formação de espécies poliatômicas que interferem sobre alguns isótopos.

Para a correção ou eliminação de um grande número de interferências espectrais causadas por espécies poliatômicas, além do uso de espectrômetros

de alta resolução, vários procedimentos podem ser empregados. Quando um espectrômetro de baixa resolução é empregado, as interferências causadas por espécies poliatômicas formadas a partir de H, N, O e/ou Ar advindos do solvente e gás do plasma, podem ser corrigidas através de ajustes com o branco (normalmente solução de HNO_3), desde que a razão analito/espécie interferente seja suficientemente alta. Do contrário, pode-se incorrer em significativos erros nos resultados se este procedimento for usado. Por outro lado, para os íons poliatômicos formados a partir dos componentes da amostra, na correção, deve ser levado em conta que a extensão da formação das espécies poliatômicas é dependente da composição da matriz da amostra e que a intensidade do sinal de muitas espécies poliatômicas é pouco estável.²⁶ Devido à dificuldade de se conhecer a composição exata de uma amostra real e a disponibilidade de reagentes suficientemente puros, é muito difícil reproduzi-la sinteticamente, para fazer a correção de matriz. Os resultados obtidos por processos de correção com um branco são melhores somente quando o fator de correção do sinal for menor do que 10% do sinal do analito, e se a concentração do analito na amostra for muito baixa, este procedimento torna-se ainda mais limitado.^{26,28} Além disso, a intensidade do sinal de íons poliatômicos são muito instáveis, o que levará a erros se um branco da amostra for empregado para a correção da interferência espectral.²⁸ Para os casos onde o sinal da espécie poliatômica é mais estável e a matriz da amostra for bem conhecida, a interferência pode ser corrigida matematicamente. Com estes procedimentos, entretanto, o limite de detecção será sempre prejudicado, uma vez que a intensidade do sinal do analito terá que ser descontada da intensidade do sinal do interferente.

Como a extensão da formação das espécies poliatômicas que possuem a massa nominal do analito (isótopo) de interesse é muito dependente da composição da amostra, é imprescindível que se conheça bem a amostra antes de empregar artifícios de correção para estas interferências espectrais. Diversos estudos foram feitos visando a correção de interferências espectrais causadas por íons poliatômicos, através de equações matemáticas. Entre estes estudos constam o emprego de equações matemáticas elementares, a técnica de calibração multivariada que usa regressão dos componentes principais, a regressão linear múltipla e a análise multicomponente.^{21-23,29} Entretanto, é pouco

comum o emprego destes processos de correção, pois são restritos aos casos onde a composição da amostra é bem conhecida.

Uma vez que a posição da formação de íons no plasma é dependente, principalmente, da vazão do gás de nebulização e da potência da radiofrequência, o ajuste adequado destes dois parâmetros pode ser usado para minimizar algumas das interferências poliatômicas. Isto pode ser conseguido através da desconexão dos máximos das respostas para os íons elementares e íons poliatômicos. Neste caso, a maneira mais fácil é manter a potência da radiofrequência fixa e alterar a vazão do gás nebulizador. Em muitos casos, as interferências poliatômicas estão diretamente ligadas à formação de íons contendo O e H. Estes elementos encontram-se no plasma em elevada abundância, provenientes da dissociação das moléculas de água da solução da amostra. Assim, reduzindo-se o carregamento do plasma com água, diminuirá a quantidade destes interferentes. Isto pode ser feito através do uso de câmaras de nebulização refrigeradas, membranas de dessolvatação ou sistemas alternativos de introdução de amostra no plasma (vaporizadores eletrotérmicos, nebulizadores ultra-sônicos, sistemas com laser, etc.).³⁰⁻³⁵

A adição de pequenas quantidades de gases como o Xe, He, H₂, N₂ ao argônio (geralmente, em torno de 5% em relação ao gás de nebulização) pode ajudar na redução de certas interferências poliatômicas. A redução destes íons é normalmente atribuída à alteração das características do plasma e a reações competitivas entre a formação do íon poliatômico interferente e novas espécies.³⁶⁻³⁸

Embora a interferência causada por íons poliatômicos seja a mais severa, em algumas matrizes os íons de óxidos refratários devem ser considerados. Estes íons geralmente são provenientes da dissociação incompleta de componentes da matriz da amostra, ou por processos de recombinação no próprio plasma. A formação destes íons é de certa forma previsível, pois depende da força da ligação do respectivo óxido. Os óxidos com ligações fortes formam-se em maior quantidade, entre os quais o de Ce são um bom exemplo.³ Em geral, o instrumento pode ser ajustado (vazão do gás nebulizador e potência da radiofrequência) para que a quantidade destes íons não exceda a 3% em relação ao seu próprio íon monovalente, tornando a interferência pouco severa.

Entretanto, estas espécies poliatômicas tornam-se problemáticas em função da complexidade da matriz da amostra analisada.

Embora a presença de íons monovalentes seja predominante no plasma, os elementos que possuem o segundo potencial de ionização baixo podem formar íons de carga dupla. Isto ocorre para elementos cujo segundo potencial de ionização é inferior ao do argônio (no caso de plasma de Ar). Tipicamente, estes elementos são metais alcalinos, alguns metais de transição e terras raras, sendo que a produção de íons de carga dupla é, geralmente, inferior a 2% em relação ao seu próprio íon monovalente. A formação destes íons também é dependente da vazão do gás nebulizador e da potência da radiofrequência usada.³

2.3.2. Interferências não-espectrais

A supressão da intensidade do sinal do analito devido a presença de outro elemento facilmente ionizável, por efeito espaço-carga, deposição de material sobre os orifícios de amostragem (devido a introdução de soluções com elevado conteúdo de sólidos dissolvidos), alteração nas condições de nebulização e flutuações do plasma (principalmente devido a alterações na composição e/ou concentração do solvente), entre outros, são consideradas interferências não-espectrais.^{3,4}

Elementos com baixo potencial de ionização, e presentes em concentração considerável na solução da amostra, podem causar supressão do sinal do analito de interesse. Sódio e potássio são elementos que podem causar este efeito sobre vários isótopos, podendo levar a sérios erros de medida.^{39,40} Normalmente esta interferência é denominada de supressão de sinal por ionização. Observa-se também que, geralmente, os sinais analíticos são suprimidos devido à presença de elementos concomitantes em concentrações mais elevadas. Neste caso, a supressão de sinal é atribuída como sendo proveniente do próprio equipamento, ou seja, da expansão supersônica do feixe iônico após o cone de amostragem ou de efeitos de repulsão dos íons na região da óptica iônica. Entretanto, além da supressão da intensidade do sinal por ionização, uma das causas mais severas de supressão do sinal é decorrente do efeito espaço-carga.^{41,42} Em ICP-MS, o efeito espaço-carga ocorre porque o feixe de íons após passar pelo "skimmer" não é mais neutro. Isto ocorre em decorrência da elevada redução de pressão no

primeiro estágio de alto vácuo (com a redução da pressão, a mobilidade dos elétrons aumenta em relação a dos íons, levando a uma separação de carga no plasma e ao desenvolvimento de uma camada de elétrons na superfície do cone de amostragem, refletindo num feixe iônico positivamente carregado após o "skimmer") e porque o sistema da óptica iônica (lente iônica) atrai os íons de carga positiva e repele os elétrons e os íons negativos (assim, o feixe passa a ter um caráter positivo).⁴³ Conseqüentemente, começa a ocorrer repulsão eletrostática entre os íons contidos no feixe, porque a corrente elétrica que um determinado espaço pode suportar é limitada. Dentro da região da lente iônica este valor corresponde a aproximadamente 0,4 μA , o que equivale a um feixe de íons que resulta em aproximadamente $2 \cdot 10^9$ íons s^{-1} , ou seja, acima deste valor o feixe iônico começa a se espalhar, prejudicando a transmissão dos íons pelo sistema óptico.^{3,16} Devido a menor inércia dos íons de massa menor, estes são mais facilmente desfocados do que os íons pesados. Como o sinal medido é proporcional à quantidade de íons que chega no detector, a intensidade é menor para os íons de massa menor, pois grande parte deles é desfocada antes de chegar no detector. Entretanto, a desfocalização também ocorre para os íons de massa elevada na presença de altas quantidades de íons mais leves no feixe iônico. O efeito espaço-carga pode ser minimizado através do ajuste adequado do potencial aplicada a lente iônica, ou seja, o potencial aplicado à lente iônica é ajustado para o valor que favorece a passagem do íon que está sendo medido, desfocando os íons interferentes neste momento.⁴⁴

Quando é empregada a nebulização pneumática, as interferências provocadas pelos sólidos totais dissolvidos, às vezes, impossibilitam a análise de determinada amostra, sendo mais crítico tanto quanto menor a concentração do analito a ser determinado. De maneira geral, é recomendado que não sejam analisadas soluções com um conteúdo de sólidos totais dissolvidos superior a 0,2% na solução da amostra. Isto acontece devido a deposição de material sobre o cone de amostragem e "skimmer", alterando as condições do processo de extração dos íons do plasma, mesmo durante curtos períodos de análise. Além disso, dependendo da natureza da matriz da amostra, poderá ocorrer a formação de depósitos de material sobre o sistema óptico do instrumento, resultando na alteração no potencial aplicado à lente iônica e, conseqüentemente, prejudicando a focagem dos íons para o quadrupolo. Esta alteração do funcionamento da lente

é porque a mesma comporta-se de forma semelhante a um capacitor, ou seja, haverá uma camada de material isolante (depósito de material sobre a superfície da lente iônica) entre dois potenciais (o potencial aplicado à lente iônica e o potencial resultante do próprio feixe iônico). Assim sendo, nestes casos, outros métodos de introdução da amostra no plasma, ou mesmo a separação da matriz, devem ser empregados.

Interferências espectrais e não-espectrais, também ocorrem quando são introduzidos solventes orgânicos no plasma, conforme será visto no item 2.4.

2.4. Introdução de solventes orgânicos no plasma em ICP-MS

A introdução de solventes orgânicos no plasma, ou mesmo soluções aquosas contendo compostos com carbono via nebulização pneumática é problemática sob diversos aspectos. Diversos íons poliatômicos formam-se a partir do carbono, por exemplo, $^{12}\text{C}^{12}\text{C}$, $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ e $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, interferem sobre os isótopos ^{24}Mg , ^{44}Ca e ^{52}Cr , respectivamente. Além disso, os solventes orgânicos, devido ao grande consumo de energia para a dissociação de suas moléculas, desestabilizam o plasma e ainda propiciam a formação de depósitos de carbono sobre a interface e componentes da óptica iônica do instrumento. Isto dificulta a determinação direta da concentração de elementos em meio orgânico ou misturas aquo-orgânicas. Da mesma forma, é dificultado o emprego de procedimentos de separação e pré-concentração que empregam extração líquido-líquido e cromatografia de fase reversa, onde a solução final a ser analisada é geralmente um solvente orgânico.

O aumento da potência da radiofrequência, a adição de oxigênio ao gás do plasma e a refrigeração da câmara de nebulização estão entre os procedimentos mais empregados para reduzir os efeitos causados pelos solventes orgânicos na técnica de ICP-MS que emprega a nebulização pneumática. Assim, para a determinação direta da concentração de diversos elementos presentes em óleo combustível diluído com solvente orgânico, foi empregada potência de radiofrequência de 1500 W^{45} e 1800 W^{46} e adicionado O_2 ao gás do plasma para oxidar o carbono a compostos voláteis (CO , CO_2 , etc.). Câmaras de nebulização refrigeradas⁴⁵⁻⁴⁸ e mini-câmara de nebulização refrigerada associada à sistema de dessolvatação térmica e injetor de sucção para remover o excesso de solvente¹²

foram usados para reduzir o carregamento do plasma com solventes orgânicos. Estudos envolvendo o uso de nebulizadores ultra-sônicos munidos com sistemas de aquecimento e condensadores para dessolvatação, mantidos a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁴⁹ e $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁵⁰, mostraram que uma grande fração de solventes orgânicos voláteis pode ser removida antes da introdução dos mesmos no plasma. Entretanto, na maioria dos casos, estes recursos foram utilizados para a introdução de solventes orgânicos no plasma em ICP-AES, o que nem sempre é possível em ICP-MS. Em ICP-MS, um nebulizador ultra-sônico possuindo membrana porosa de PTFE (para remoção de solvente) foi usado para introduzir no plasma extratos de complexos DDTC-APDC em clorofórmio e soluções óleo-clorofórmio.¹¹ Embora este sistema tenha removido grande parte do clorofórmio, foi necessária a adição de oxigênio ao gás do plasma para minimizar interferências poliatômicas e prevenir a deposição de carbono sobre os tubos da tocha e cones de amostragem. A adição de pequena quantidade de oxigênio ao gás do plasma também foi empregada na nebulização pneumática convencional, minimizando assim a formação de resíduos de carbono.^{51,52} Entretanto, a quantidade de oxigênio introduzida no plasma deve satisfazer a relação estequiométrica com o carbono, pois o excesso do primeiro favorece a formação de íons óxidos.⁵² Por outro lado, foi demonstrado que a adição de determinada quantidade de carbono no plasma contribui para o aumento da intensidade do sinal de elementos com alto potencial de ionização (na faixa de 9 a 11 eV) e reduz a formação de alguns íons poliatômicos. Assim sendo, aumento da intensidade do sinal foi observado, principalmente, para As, Se e Hg, devido à presença de glicerol, glicose e metano.⁵³ O mesmo comportamento foi observado para As, Se e I devido à presença de metanol.⁵⁴⁻⁵⁵ Também, algumas espécies poliatômicas são reduzidas na presença de propanol, sendo isto atribuído por alguns autores como resultado simultâneo do aumento da temperatura de ionização do plasma e diminuição da temperatura cinética do plasma, bem como, a reações competitivas na formação de certas espécies poliatômicas.^{38,51,56} Por outro lado, foi constatado que a redução da intensidade do sinal de determinadas espécies poliatômicas está relacionada somente com a região de formação destes íons no plasma. Assim, com o ajuste adequado da região de amostragem dos íons no plasma, a razão sinal do analito/sinal do íon poliatômico foi melhorada.⁵⁷ Além disso, comparadas a soluções aquosas, soluções contendo determinadas quantidades de etanol fizeram com a intensidade

máxima do sinal analítico também fosse deslocada para vazões mais baixas do gás nebulizador.^{58,59}

Processos envolvendo a transferência de elétrons de elementos com elevado potencial de ionização (As, Se, Hg e I) para o carbono (C⁺) e íons poliatômicos contendo carbono foram propostos para explicar o maior aumento do sinal destes íons em relação aos íons de mais baixo potencial de ionização.^{55,57}

2.5. Separação da matriz/pré-concentração do analito em ICP-MS

Em muitos casos, os baixos limites de detecção da técnica de ICP-MS nem sempre estão relacionados à obtenção de bons limites de quantificação (LOQ) nas amostras, da mesma forma que ocorre para outras técnicas. Este inconveniente da técnica está principalmente relacionado com a sua baixa tolerância frente ao teor de sólidos totais dissolvidos e aos efeitos de matriz, causados pela presença de quantidades consideráveis de outros elementos na amostra (geralmente os metais alcalinos e alcalino-terrosos e ânions como o cloreto, sulfato, fosfato e carbonato). Um dos recursos utilizados para contornar estes problemas é separar o analito da matriz. Geralmente, a separação da matriz é acompanhada da pré-concentração do analito, o que melhora o LOQ. Neste ponto é importante salientar que, em ICP-MS, a concepção quanto à seletividade da separação deve ser vista de uma forma um pouco diferente em relação às técnicas monoelementares. Assim, na técnica de GFAAS (espectrometria de absorção atômica com forno de grafite), muitas vezes é mais importante que o procedimento de separação seja bastante seletivo, com a retenção de um elemento ou de um grupo restrito de elementos. Enquanto que em ICP-MS, devido a sua característica multielementar, o emprego de determinado processo de separação torna-se interessante somente quando um grupo de elementos pode ser simultaneamente separado da matriz da amostra.³

Os procedimentos clássicos de separação/pré-concentração podem ser sub-divididos em três grupos: 1) extração líquido-líquido, 2) cromatografia de troca iônica e 3) coprecipitação/adsorção. Muitos dos procedimentos de extração líquido-líquido, cromatografia de troca iônica e outros foram originalmente desenvolvidos para uso em espectrometria de absorção atômica (AAS), os quais em alguns casos, são muito seletivos ou inadequados para serem usados em ICP-

MS. A coprecipitação, devido às suas características próprias, é quase que exclusivamente empregada na química analítica clássica. Assim, para ICP-MS, muitos dos procedimentos existentes para separação/pré-concentração tiveram que ser modificados para se adequarem à técnica, ou procedimentos novos foram desenvolvidos.³ Para ICP-MS, a maioria dos procedimentos de separação/pré-concentração de metais traço emprega agentes complexantes imobilizados sobre um determinado suporte sólido (às vezes denominados de resinas de troca iônica ou resinas quelantes). A extração líquido-líquido, com raras exceções, parece ter pouca aplicação em ICP-MS, principalmente devido aos problemas decorrentes da introdução de solventes orgânicos no plasma (ver item 2.4) e a sua maior dificuldade de se adaptar a sistemas de injeção em fluxo. Assim, etapas subsequentes geralmente são necessárias para eliminar o solvente orgânico antes da determinação propriamente dita.

Apesar de não serem considerados procedimentos convencionais de separação da matriz, a vaporização eletrotérmica, a geração de hidretos e a geração de vapor frio podem minimizar muitas interferências espectrais e não-espectrais, quando acopladas à técnica de ICP-MS. Neste caso, a maior parte da matriz pode ser eliminada antes da introdução do analito no plasma, além da eliminação do próprio solvente, a partir do qual um grande número de íons poliatômicos são formados.^{34,35,60}

A seguir será feita uma breve revisão dos principais trabalhos de separação/pré-concentração com sistemas em fluxo (FI) empregando processos de extração líquido-sólido-líquido (ou sistemas FI com colunas, principalmente os que empregam resinas quelantes e materiais sorventes).

2.5.1. Sistema FI utilizado para separação/pré-concentração em coluna

O emprego de sistemas FI em separação/pré-concentração, tanto em ICP-MS como em outras técnicas espectrométricas, deve-se a características tais como: 1) rapidez da análise, 2) versatilidade para acoplamento com diversos detectores, 3) baixo consumo de reagentes e amostra, 4) minimização de contaminações durante o processo, entre outros.

Quando um sistema FI é empregado em processos de separação/pré-concentração, para avaliar o seu desempenho, além dos critérios clássicos

normalmente usados na avaliação de um método analítico (LOD, precisão e exatidão), outros podem ser usados. Entre estes, os principais são:

- Fator de Enriquecimento (EF): é o critério mais frequentemente usado. Entretanto, o seu significado não é muito preciso, pois várias formas são usadas para determiná-lo. Normalmente este é deduzido comparando-se a intensidade do sinal antes e após a pré-concentração do analito,^{61,62} ou empregando-se uma curva analítica para medir a concentração do analito obtido após a pré-concentração^{63,64} ou ainda através da comparação do coeficiente angular das curvas analíticas, antes e após a pré-concentração.⁶⁵ Apesar do primeiro método ser mais simples, ele tem o inconveniente de comparar o sinal analítico medido antes da pré-concentração, o qual é quase sempre pouco intenso, podendo levar a uma avaliação duvidosa. Os dois últimos procedimentos são considerados mais confiáveis.⁶⁶ Na determinação do fator de enriquecimento diferentes fatores podem influenciar na medida do sinal analítico, o que pode causar um aumento ou uma diminuição na intensidade do sinal. Assim, por exemplo, quando a amostra é nebulizada, a natureza do solvente pode afetar consideravelmente a intensidade do sinal analítico.⁶⁶
- Eficiência de Concentração (CE): embora o EF seja um critério indispensável para a avaliação de um processo de pré-concentração, ele não fornece informações sobre a eficiência do sistema. Altos fatores de enriquecimento nem sempre implicam em alta eficiência de pré-concentração, pois estes podem ser obtidos às custas de um tempo prolongado de pré-concentração e consumo de grandes quantidades de amostra ou mesmo de reagentes. Neste sentido, é importante que seja usado o parâmetro eficiência de concentração. Esta é definido como sendo o produto do fator de enriquecimento (EF) pela frequência de amostragem, expressa em EF min^{-1} .^{67,68}
- Índice de Consumo (CI): o CI refere-se ao volume de amostra consumido durante a pré-concentração. Este parâmetro é importante quando o volume da

amostra disponível é limitado, ou quando grandes volumes de amostra devem ser coletados e transportados a grandes distâncias. O índice de consumo é definido como sendo o volume da amostra consumido por unidade EF:⁶⁶

$$CI = V/EF$$

onde V é o volume de amostra consumido para obter o valor de EF.

- Eficiência de Retenção (% E): em sistemas FI, o analito nem sempre é totalmente retido na coluna. Isto, geralmente, se deve ao pequeno tempo de contato entre a amostra e o substrato da coluna, ou devido à baixa capacidade de retenção do material da coluna. A primeira condição não deve implicar em perdas sérias no fator de enriquecimento, uma vez que isto pode ser compensado com o aumento do volume de amostra processada ou o tempo de pré-concentração. Isto também não afeta a precisão das medidas, pois numa análise adequadamente conduzida a quantidade de analito retido na coluna é reproduzível tanto para as soluções de referência como para as soluções das amostras. Por outro lado, se a coluna possui baixa capacidade de adsorção ou de troca, ou seja, pouca afinidade do material da coluna pelo analito, os resultados podem ser facilmente afetados pela matriz da amostra ou espécies interferentes. Este parâmetro é definido em função da porcentagem do analito retido na coluna e é expresso pela equação.^{69,70}

$$\% E = [(C_s - C_w)/C_s]. 100$$

onde C_s é a concentração do analito na amostra e C_w é a concentração do analito no efluente.

Diferentemente dos procedimentos em batelada, para um bom desempenho dos sistemas FI, o material usado na coluna deve satisfazer determinados requisitos, tais como:⁷¹

- pequeno grau de expansão e contração quando trocados de uma forma para outra (geralmente, da forma ácida para a básica e vice-versa), ou com a troca de solvente e de outras condições (concentração, temperatura);
- boa resistência mecânica, de modo a resistir a altas vazões das soluções;

- propriedades cinéticas que permitam que o analito seja facilmente retido e prontamente eluído.

Assim, apesar de serem sintetizados muitos materiais poliméricos contendo grupos complexantes imobilizados,⁷²⁻⁷⁷ as resinas poliméricas contendo o grupo imidoacetato (Chelex-100 Metpac CC-1 e Muramac A-1) e a 8-hidroxiquinolina (8-HQ) imobilizada sobre sílica gel ou vidro com porosidade controlada (CPG), estão entre os materiais mais empregados em sistemas de pré-concentração em linha acoplados a ICP-MS.⁷⁸⁻⁸⁵ A Chelex-100 complexa um grande número de metais de interesse, porém apresenta elevado grau de expansão (as vezes aumenta em até 100% do seu volume inicial) e contração quando passa da forma ácida para a forma salina (e vice-versa), pois absorve grande quantidade de água neste processo. Esta propriedade da resina é prejudicial para o seu uso em sistemas em fluxo, pois, dependendo do empacotamento da coluna, pode aumentar muito a pressão no sistema. Em substituição à Chelex-100, foi proposta a Metapac CC-1 e a Muramac A-1, que possuem o mesmo grupo funcional mas são menos suscetíveis aos efeitos de expansão e contração pois o substrato (polivinil-divinilbenzeno) sobre o qual o grupo funcional está imobilizado possui maior número de ligações cruzadas (maior grau de ligações cruzadas - "crosslink").⁸²⁻⁸⁵ Estas resinas tiveram muitas aplicações desde que surgiu a primeira proposta do seu emprego em sistemas em fluxo em 1983.⁸⁶ Na Tabela 2 estão resumidas algumas das aplicações destas resinas para separação/pré-concentração em ICP-MS.

A 8-hidroxiquinolina imobilizada sobre sílica gel ou vidro de porosidade controlada (I-8-HOQ) é, provavelmente, o material mais empregado em sistemas de separação/pré-concentração em fluxo acoplado à técnica de ICP-MS. Esta satisfaz a maioria das propriedades de um material ideal para usar em sistemas em fluxo, além do que, o eluente empregado (normalmente uma de mistura HCl/HNO₃) favorece a sua introdução direta no nebulizador pneumático do ICP-MS (Tabela 2).⁷⁸⁻⁸¹

Tabela 2. Separação/pré-concentração com resinas quelantes em ICP-MS.

Elemento	Resina*	Amostra	Ref.
Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	MetPac CC-1 I-8-HOQ	água do mar	79
Pb	Chelex-100	água do mar	84
Cu, Mo, Ni, U, Zn	Metpac CC-1	água do mar	85
Mn, Co, Cu, Zn, Pb	MetPac CC-1	água do mar	82
V, Mn, Cu, Zn, Cd, Pb	IDA	biológicas	87
Zn	Chelex-100	biológicas	88
Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb	IDA	águas/efluente urbano	89
Mn, Co, Ni, Cu, Pb, U	I-8-HOQ	água de rio/mar	78
Terras Raras	I-8-HOQ	água do mar	80
Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb	I-8-HOQ	água do mar/estuarina	81
Mn, Co, Ni, Cu, Cd, Pb	SO ₃ HOQ-celulose	água de rio/mar	76
Metais de Transição e outros	8-HOQ-PS/DVB**	água do mar	77
Ti, V	SO ₃ HOQ-celulose	água de rio/mar	75
Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, U, Zn	Chelite C	água do mar	83

* MetPac CC-1, Chelex-100, Chelite C, IDA: resinas quelantes com grupo imidoacetato.

** PS/DVB: Poliestireno-Divinilbenzeno.

Atualmente, também é comum o uso de colunas preenchidas com materiais adsorventes apolares ou de baixa polaridade para a separação/pré-concentração, em sistemas em linha. Estes materiais tem como característica a capacidade de adsorção de complexos metálicos de baixa polaridade, os quais podem ser facilmente eluídos com metanol ou etanol. Com poucas exceções,⁹⁰⁻⁹³ o material sorvente mais empregado é a sílica gel com grupos C₁₈ ligados.^{64,94-107} Entre os diversos complexantes usados nestes trabalhos, o dietilditiocarbamato (DDTC) é o mais empregado. O DDTC forma complexos estáveis com a maioria dos metais¹⁰⁸ de interesse (principalmente os metais de transição e semi-metais), enquanto que não forma complexos com os principais elementos potencialmente interferentes (principalmente Na, K, Mg, Ca e ânions como cloreto, sulfato e fosfato, geralmente presentes em concentrações elevadas em muitos tipos de amostra) na determinação destes metais por técnicas espectrométricas. Entretanto, devido à necessidade do uso de solvente orgânico para a eluição dos complexos e a

presença de impurezas em muitos destes reagentes, estes materiais ainda não foram empregados em procedimentos de separação/pré-concentração em ICP-MS.

2.6. Emprego do DDTP para separação/pré-concentração

Muitos compostos orgânicos formam complexos com metais de transição, os quais podem ser extraídos de soluções aquosas. Entre estes compostos citam-se os ditiocarbamatos e xantogenatos, os quais são amplamente empregados na química analítica. Nos ditiocarbamatos, as propriedades complexantes são devidas aos dois átomos de enxofre elétron-doadores. Estes determinam a natureza do metal que pode complexar e a força da ligação do respectivo complexo.¹⁰⁹ De maneira geral, os complexantes podem ser divididos em dois grupos: 1) aqueles que são polarizáveis, denominados de moles (como, por exemplo, os que possuem S e P como átomos doadores) e 2) os não-polarizáveis, denominados de duros (como, por exemplo, os que contém N, O e F como átomos doadores). Por outro lado, conforme a afinidade dos metais com estas bases complexantes, estes também são classificados em dois grupos: 1) os que formam ligações mais estáveis com as bases moles, são denominados de moles (como, por exemplo, Hg, Tl, Ag, Au e outros com características semelhantes) e 2) os que formam ligações mais estáveis com as bases duras, são denominados de duros (como exemplo, o Ca, Mg, Al, Ga e outros com características semelhantes).^{110,111}

Os derivados do ácido O,O-dialquilesterditiolfosfórico (DTP) contém um grupo complexante análogo aos do ácido xantogênico e ditiocarbâmico. A Fig. 9 mostra a estrutura do NH₄-DDTP, onde R e R' podem ser substituintes orgânicos diversos (metil-, etil-, propil-, butil-, entre outros). Devido à semelhança entre estes grupos complexantes, o seu comportamento frente à complexação com metais deve ser similar. Também, os grupos alquila substituintes podem influenciar na complexação, bem como, na extração do complexo do meio aquoso.¹²²⁻¹²⁴ Os primeiros estudos sistemáticos referentes à complexação com DDTP começou no início da década de 60, onde foi demonstrado que o mesmo forma complexos estáveis com uma série de semi-metais e metais de transição, os quais dependem da natureza do ácido (HCl ou H₂SO₄) e da sua concentração. Os respectivos complexos foram extraídos adequadamente do meio aquoso com CCl₄ e medidos

por espectrofotometria UV-Vis.^{112,113} Apesar da boa estabilidade dos dialquilditiofosfatos e de seus complexos frente a soluções fortemente ácidas (tanto com o HCl ou H₂SO₄),¹¹⁴ poucos trabalhos de aplicação em química analítica foram feitos empregando extração líquido-líquido (Tabela 3).¹¹⁵

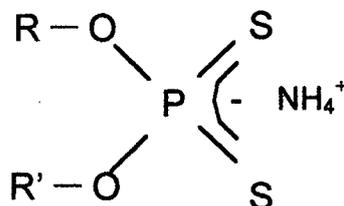


Figura 9. Estrutura do O,O-dietilditiofosfato de amônio (DDTP). R e R' são grupos etila, mas podem ser outros grupos alquila.

Entretanto, o DDTP e alguns de seus homólogos (R e R' com maior número de carbono) foram usados na determinação de diversos elementos, em procedimentos de separação/pré-concentração através da sorção de seus complexos em carvão ativo,¹¹⁶⁻¹¹⁹ sílica C₁₈^{121-124,126-129} e nas paredes de capilares de PTFE.^{125,126} Na Tabela 3 constam os principais trabalhos feitos com estes complexantes.

Tabela 3. Trabalhos de separação/pré-concentração empregando dialquilditiofosfatos.

Elemento	Processo	Reagente	Amostra	Técnica	Ref.
Cu, Ag, Au, Cd, Hg, In, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Mo, Re, Pd	Extração líquido-líquido	DDTP	-	Uv-Vis	108, 112, 113
As ³⁺ , As ⁵⁺	Extração líquido-líquido	DBDP	águas naturais	GFAAS	115
Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	sorção carvão ativo	DDTP	Al, Ga	FAAS	116
Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	sorção carvão ativo	DDTP	Fe, Cr, Mn	FAAS	117

Continuação da Tabela 3

Mo	sorção carvão ativo	DDTP	geológicas e biológicas	FAAS GFAAS	118
Ag	sorção carvão ativo	DDTP	água do mar e rio, solo	GFAAS	119
Cd, Cu, Pb	sorção C ₁₈	DDTP	cinza de carvão, sedimentos e solo	FAAS	120
Cd, Cu, Pb	sorção C ₁₈	DDTP	biológicas	GFAAS	121
Ni, Co, Mn	sorção C ₁₈	DTP [#]	água do mar e estuarina	GFAAS	122
Zn	sorção C ₁₈	DTP [#]	biológicas, solo, água do mar, rio e estuarina	FAAS	123
Cd, Cu, Pb	sorção C ₁₈	DTP [#]	solo e sedimento	FAAS	124
Pb	sorção capilar PTFE*	DDTP	biológicas, água do mar, rio, solo e sedimento	GFAAS	125
Bi	sorção capilar PTFE*	DDTP	biológicas e sedimento	GFAAS	127
As	sorção C ₁₈	DDTP	água	GFAAS	126
Cu, Se, Cd, Pb, Bi	sorção C ₁₈	DDTP	água do mar	ETV- ICP-MS	128
Cu, As, Se, Cd, In, Hg, Tl, Pb, Bi	sorção C ₁₈	DDTP	biológicas e água	ICP-MS	129

[#] Dialquiditiofosfatos diversos.

* Adsorção dos complexos na parede de um capilar de PTFE entrelaçado.

3. PROPOSTA DE TRABALHO

O trabalho teve como objetivo principal investigar a viabilidade do emprego do dietilditiofosfato de amônio (DDTP) para a separação da matriz da amostra e pré-concentração de diversos elementos através do processo de sorção dos respectivos complexos M-DDTP em coluna. Para isto foi desenvolvido um sistema de análise por injeção em fluxo (FI), o qual foi acoplado ao nebulizador pneumático do ICP-MS. Entre os principais parâmetros que foram estudados estão: material adsorvente para coluna (sílica C₁₈, polietileno em pó e fulereno), condições reacionais (natureza e concentração do ácido, concentração do DDTP e dos analitos) para sorção dos complexos e arranjo do sistema FI. Também foram estudados os efeitos decorrentes da introdução do eluato orgânico (metanol, etanol ou propanol) no plasma em ICP-MS. Para isto foi empregado um outro sistema FI que permite introduzir volumes relativamente pequenos de solução amostra no plasma. Neste caso, foram avaliados parâmetros como vazão da solução carregadora da amostra, volume de amostra, diluição da amostra em linha, vazão do gás nebulizador, potência da radiofrequência e a adição de oxigênio ao gás do plasma. Após estabelecidas as condições ideais do método, para a sua validação, foi feita a aplicação do mesmo à determinação dos elementos estudados em diversas amostras certificadas. Estas amostras, sempre que possível, foram escolhidas em função da complexidade da matriz (principalmente, baixa concentração dos analitos na presença de elevada concentração dos interferentes) e da concentração do analito a ser determinado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumentação

Foi empregado o instrumento de ICP-MS ELAN 6000 da Perkin Elmer-SCIEX, munido de nebulizador pneumático tipo “cross-flow” com câmara de nebulização de duplo passo (tipo Scott) e tocha com tubo injetor de alumina com 1,3 mm de diâmetro interno. A otimização do instrumento, para uso com solução aquosa, foi feita através do ajuste da vazão do gás nebulizador, alinhamento do espectrômetro com o plasma (ajuste x-y) e calibração da lente iônica. Estes ajustes foram feitos diariamente utilizando-se uma solução de Mg, Rh, Ba, Ce e Pb a 10 µg/L, conforme recomendações do fabricante (máxima produção de íons M^+ e mínima de MO^+ e M^{++}). As condições básicas de operação do instrumento, quando solução analítica aquosa é introduzida no ICP continuamente (nebulização pneumática convencional - PN) e quando é empregado o sistema de injeção em fluxo (FI), são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Condições instrumentais e parâmetros de aquisição de dados.

potência RF	1000 W
vazão de Ar (50 psi): principal	15 L min ⁻¹
intermediário	1,2 L min ⁻¹
nebulizador	0,95 L min ⁻¹
“sampler” e “skimmer”	Pt/Rh
processamento do sinal: - PN	intensidade máxima (cps)
- FI	área do pico (contagens)
resolução	0,7 u
m/z medidos/ciclo: - FI	1 a 5
leituras/replicatas: - PN	3
- FI	50 a 400
“dwell time”: - PN	25 ms
- FI	25-100 ms
varreduras/leitura: - PN	5
- FI	1
lente iônica	“Auto Lens”
modo de medida	“peak hopping”

PN: nebulização pneumática convencional; FI: sistema de injeção em fluxo.

4.2. Sistema de injeção em fluxo

Tendo-se em vista que a eluição dos complexos de DDTP é feita com solvente orgânico, inicialmente foi feito um estudo para caracterizar o desempenho do instrumento quando são introduzidos metanol, etanol e propanol no plasma. Para isto, foi empregado um sistema FI que permite introduzir no plasma pequenos volumes destes solventes diluídos em linha com água. Desta forma, além dos parâmetros de otimização do instrumento mencionados acima (item 4.1), também foi otimizada a vazão da solução introduzida no nebulizador (carregador da amostra), a potência da radiofrequência e o volume de solvente orgânico introduzido no plasma, bem como, o efeito da adição de O₂ ao gás do plasma. Na Fig. 10 está mostrado o sistema FI, com o respectivo programa de acionamento das válvulas, utilizado para este estudo. O sistema FI é gerenciado por um microcomputador pessoal (486 DX) com o programa escrito em *visual basic*.⁹³ O “drive de potência”, contendo o circuito integrado ULN-2004, empregado para o acionamento das válvulas solenóides, foi construído no próprio laboratório.¹³⁰ A sincronização entre a etapa da introdução da amostra no plasma e o início da leitura do espectrômetro é feita a partir do sinal enviado pelo microcomputador que gerencia o sistema FI para o espectrômetro, através da entrada auxiliar I/O (*Input/Output*).

Cada ciclo de introdução de amostra feita com este sistema envolve as seguintes etapas:

- 1) Amostragem (a): é feita através do acionamento da válvula V₄. Nesta etapa a alça de amostragem L é preenchida com a amostra, enquanto que o excesso é descartado em W, na válvula V₃. Nesta etapa também é acionada a válvula V₁, cuja finalidade é manter a vazão da solução introduzida no nebulizador igual a da etapa seguinte. No final da etapa a válvula V₁ e V₄ são desligadas.
- 2) Introdução da amostra no plasma (a'): é feita através do acionamento simultâneo das válvulas V₂ e V₃. Após a aquisição do sinal transiente, pelo ICP-MS, estas duas válvulas são desligadas e um novo ciclo pode ser iniciado.

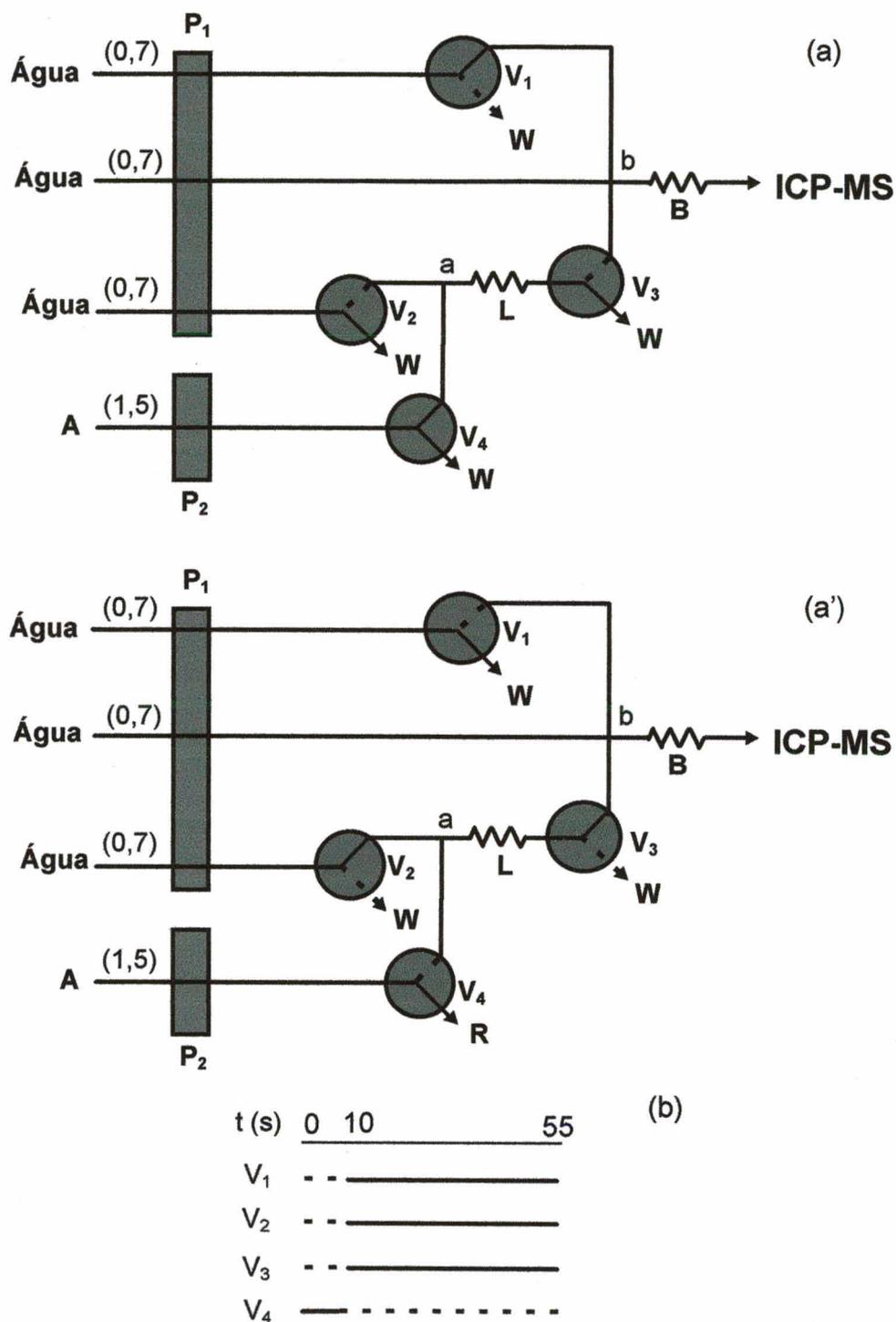


Figura 10. Diagrama do sistema FI [(a) e (a')] com os respectivos tempos de acionamento das válvulas solenóides (b). A: amostra (solução aquosa ou solvente orgânico); L: alça de amostragem; B: bobina de homogeneização (30 cm) W: descarte; a e b: pontos de confluência; V₁, ..., V₄: válvulas solenóides; P₁ e P₂: bombas peristáltica do ICP e auxiliar, respectivamente. Os números entre parênteses representam as respectivas vazões em mL min⁻¹. Em (b), as linhas cheias e tracejadas representam os intervalos de tempo (segundos) em que as válvulas estão ligadas e desligadas, respectivamente.

O sistema FI empregado no processo de separação/pré-concentração com os respectivos tempos de acionamento das válvulas solenóides estão mostrados na Fig. 11(a-f) e Fig. 11(h). Na Fig. 11(g) está mostrado o diagrama do sistema FI empregado para o estudo do efeito da acidez na complexação e sorção dos complexos na coluna, sendo que a mesma seqüência de operação da Fig. 11 (a-f) é empregada neste sistema. O sistema FI é constituído basicamente de 6 válvulas de três vias (Cole Parmer - PTFE "solenoid valves" - Cat. no. 01367-72) e duas bombas peristálticas de quatro canais com velocidade variável (Gilson: P₁ e Ismatec: P₂), munidas com tubos de Tygon e PVC (este somente é usado para a propulsão do eluente). Todas as conexões do sistema foram feitas com tubos de PTFE com 0,8 mm de diâmetro interno. Uma coluna comercial (Perkin Elmer, Part nr. B0504047) preenchida com material sorvente (sílica-C₁₈) foi utilizada para separação/pré-concentração (PC). Esta coluna possui o formato cônico e é preenchida com aproximadamente 30 mg do material sorvente, cujo tamanho das partículas está na faixa de 40 a 63 µm. Uma outra coluna (CC), preenchida com o mesmo material sorvente, foi usada para a purificação do DDTP em linha. Esta foi construída a partir de um tubo de polietileno de aproximadamente 5 mm de diâmetro interno e 15 mm de comprimento, cujas extremidades foram fechadas com espuma de poliuretano para reter a sílica-C₁₈. Esta coluna foi lavada com metanol após aproximadamente 4 h de uso contínuo, para a remoção dos complexos de DDTP (provenientes dos metais presentes como impureza no próprio DDTP) sorvidos. O tempo de uso desta coluna é dependente da quantidade (ou concentração) da solução do ligante purificada, podendo ser monitorado através do aumento do sinal do branco dos analitos (principalmente do As). Também, esta coluna, além de reter os complexos metálicos provenientes da contaminação do próprio reagente, retém o próprio DDTP e ainda tem a função de "filtrar" a solução de DDTP, uma vez que o mesmo possui uma grande quantidade de material insolúvel em suspensão. Este material é indesejável, pois além de competir com os complexos de DDTP pelos sítios de retenção da coluna PC, leva ao rápido entupimento físico da mesma.

Colunas PC semelhantes foram feitas para testar a viabilidade do uso polietileno em pó e de fulereno como materiais para a sorção dos complexos de DDTP.

Também, este sistema FI é gerenciado da mesma forma que sistema da Fig. 10. Neste caso, o início da leitura do sinal analítico é sincronizada com o início da etapa da eluição dos complexos.

Na Tabela 5 estão resumidos os detalhes da seqüência de operação do sistema FI. Um ciclo completo de separação/pré-concentração compreende as seguintes etapas:

- 1) Pré-condicionamento do sistema [Fig. 11(a)]: é feito com a solução de DDTP através do acionamento da válvula V_1 . Assim, a solução do ligante lava a coluna de separação/pré-concentração e a própria linha do percurso analítico (x), para remover o eluente que ficou do ciclo de separação/pré-concentração anterior ou para preencher o sistema com solução do ligante, quando é feito o primeiro ciclo de separação/pré-concentração.
- 2) Pré-concentração [Fig. 11(b)]: além da válvula V_1 (acionada na etapa anterior) a válvula V_2 é acionada, fazendo com que a amostra seja misturada com o DDTP no ponto de confluência "a" e conduzida para a coluna PC. O efluente da coluna é descartado após a válvula V_6 em W. No final desta etapa a válvula V_2 é desligada, enquanto que a V_1 permanece ligada.
- 3) Lavagem do sistema [Fig. 11(c)]: para a remoção da matriz da amostra, a coluna PC e a linha do sistema (x e z) são lavadas com a própria solução de DDTP empregada na pré-concentração. Isto é feito através da válvula V_1 .
- 4) Remoção da solução do DDTP da linha x e z [Fig. 11(d)]: a remoção da solução do DDTP da linha na parte anterior (x) da coluna PC é feita com metanol através do acionamento simultâneo das válvulas V_5 e V_4 ; da parte posterior à coluna (z), a remoção é feita com água através do acionamento da válvula V_3 . No final desta etapa as válvulas V_3 e V_4 são desligadas, enquanto que a V_5 permanece ligada.
- 5) Eluição [Fig. 11(e) e Fig. 11(e')]: é feita com metanol através da válvula V_5 a qual permanece ligada desde a etapa anterior o tempo suficiente para efetuar a eluição dos complexos retidos na coluna PC. Num período de tempo pré-determinado a válvula V_6 é acionada, fazendo com que praticamente só a fração metanólica contendo os analitos seja conduzida para o ICP. Neste caso a água serve como carregador da fração metanólica. Isto é feito desligando-se a válvula V_5 e acionando-se a válvula V_3 . As válvulas V_3 e V_6 permanecem ligadas até o final do ciclo de leitura do espectrômetro.

-
- 6) Lavagem do sistema [Fig. 11(f)]: no final do ciclo, todo o sistema (coluna PC e linhas x e y) é lavado com metanol através do acionamento da válvula V₅. O efluente novamente é descartado em V₆ (W). O tempo de lavagem da coluna é dependente do elemento a ser determinado e da concentração do mesmo.

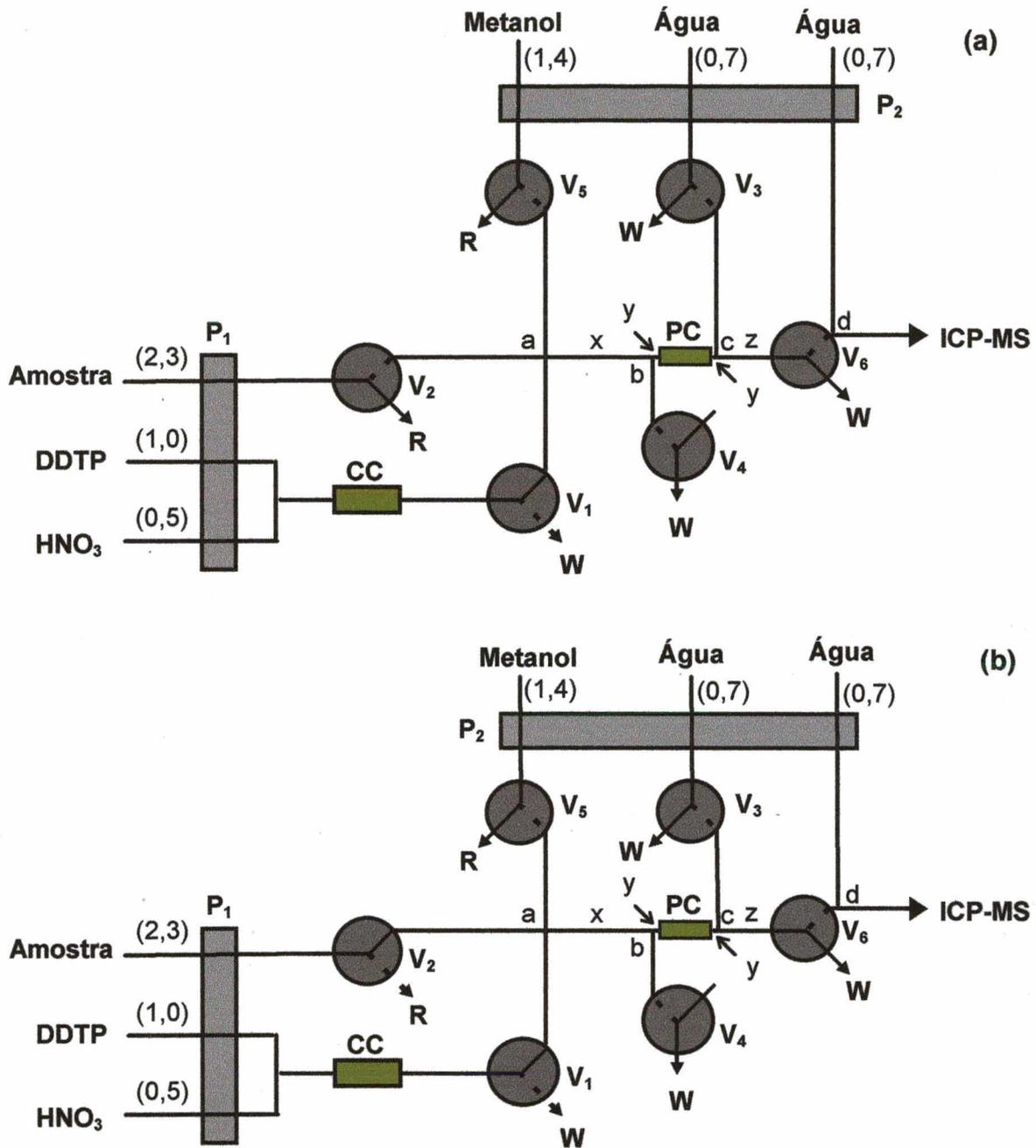


Figura 11. Diagrama do sistema FI usado no procedimento de pré-concentração e separação (a-f) com os respectivos tempos de acionamento das válvulas solenóides (h). O diagrama (g) modificado foi empregado somente para o estudo do efeito da acidez na complexação e sorção dos complexos, sendo utilizada a mesma seqüência de operação de (a) até (f). P₁ e P₂: bombas peristálticas; PC: coluna de pré-concentração/separação; CC: coluna de purificação do DDTP; V₁,...V₆: válvulas solenóides; R: reciclo de solução; W: descarte; x: 50 cm; y: 3 cm; z: 25 cm; a, b, c, d: pontos de confluência. Os números entre parênteses representam a vazão das respectivas soluções. As linhas cheias e tracejadas nas válvulas solenóides representam situações por onde fluem ou não as soluções, respectivamente.

Fig. 11. Continuação.

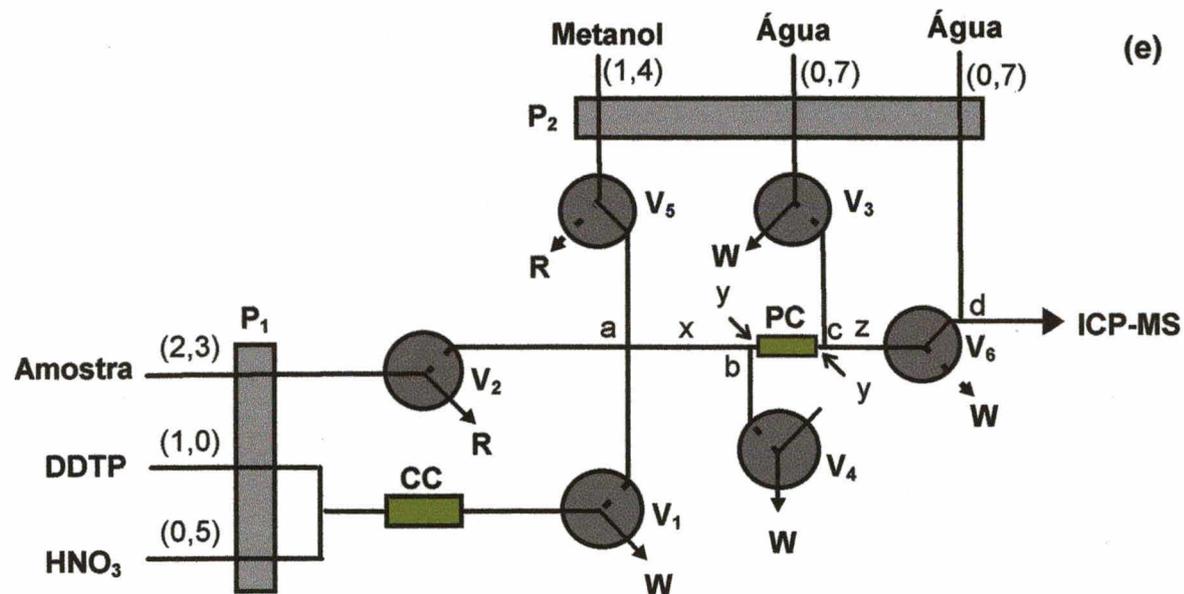
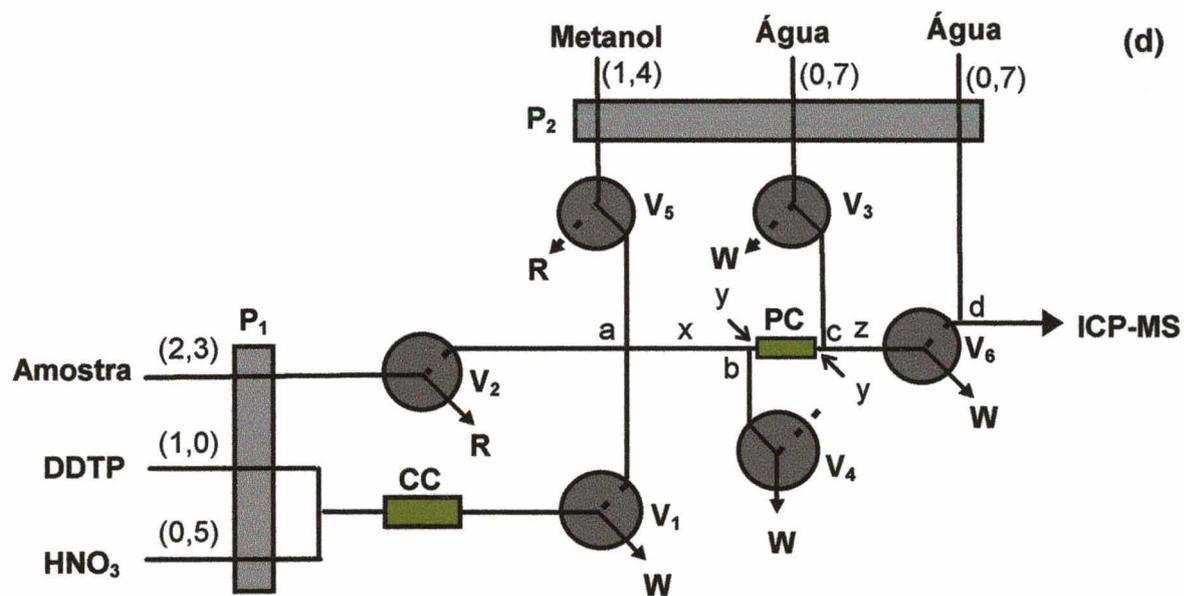
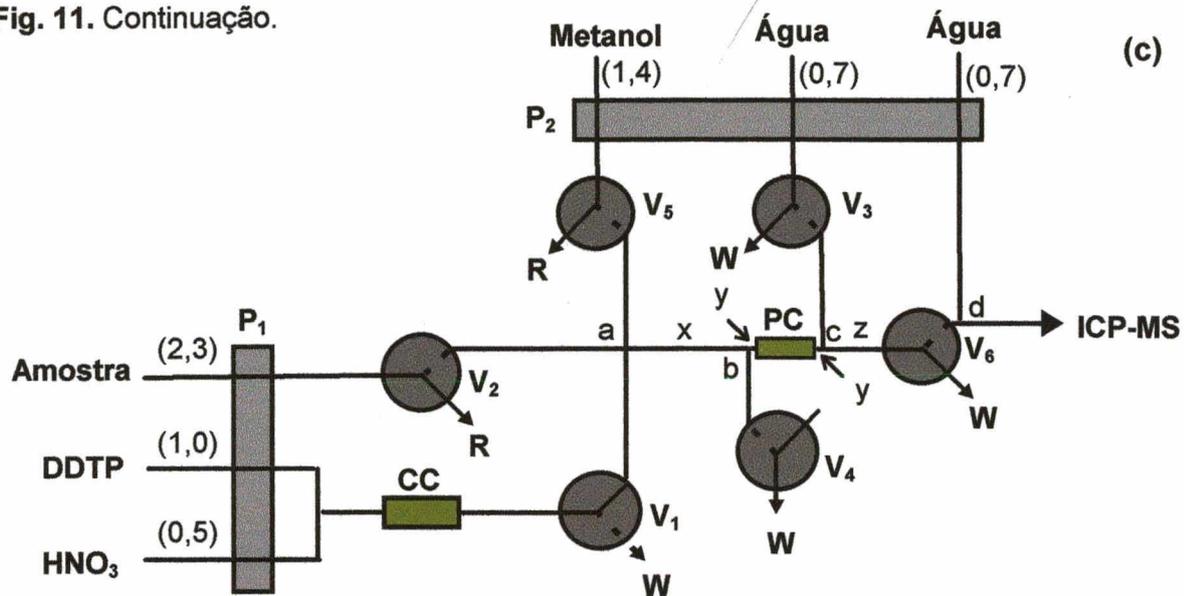


Fig. 11. Continuação.

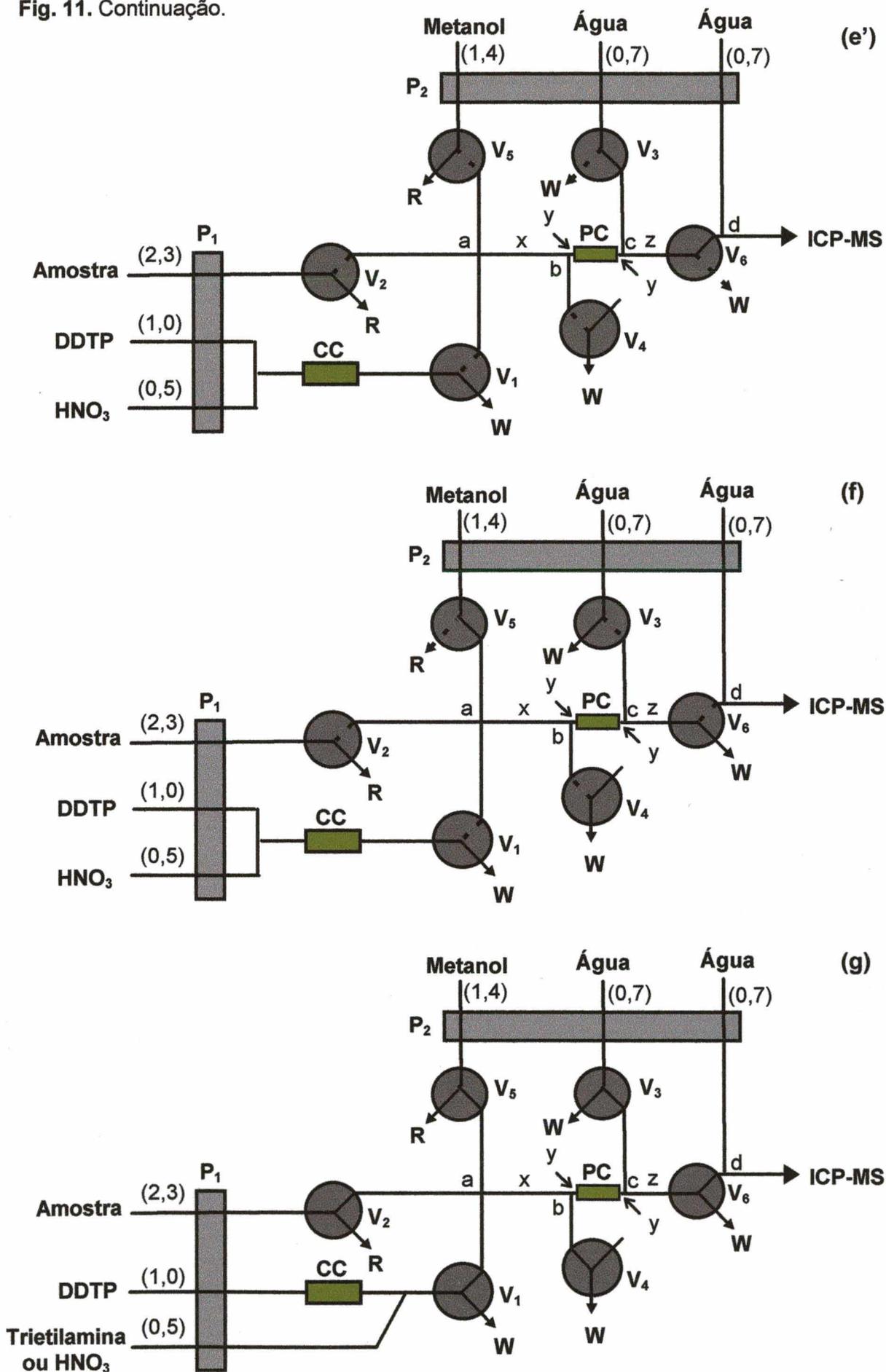


Fig. 11. Continuação.

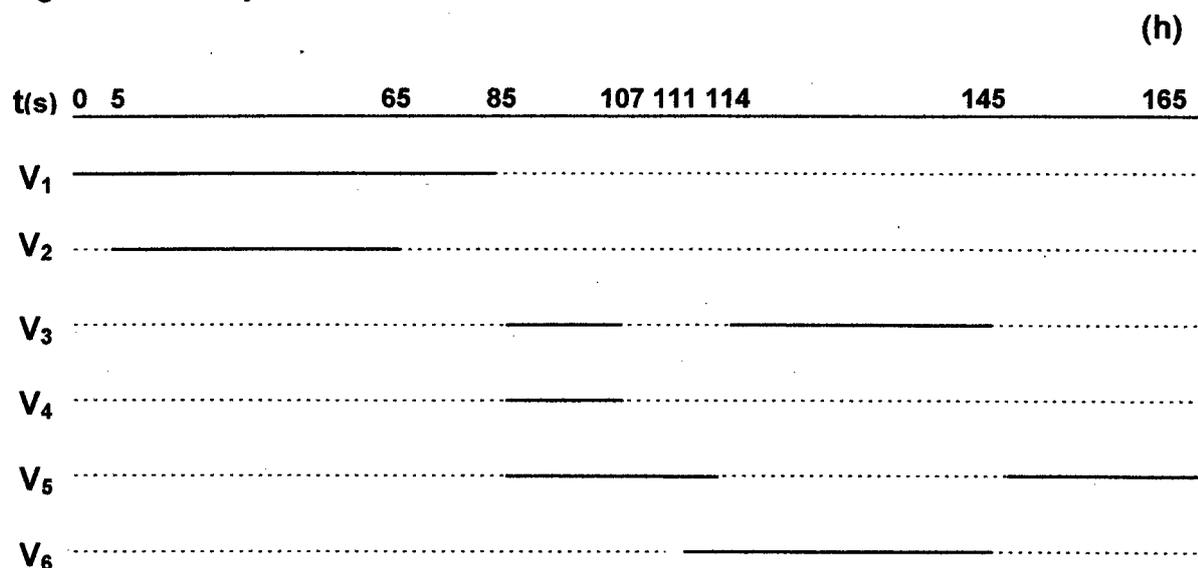


Tabela 5. Sequência de operação do sistema FI com os respectivos tempos de acionamento de cada válvula solenóide, função de cada etapa e vazão das soluções.

Etapa	Tempo (s)	Válvula Ligada	Solução	Vazão (mL/min)	Função
1	0-5	V ₁	DDTP	1,0	Pré-condicionamento da coluna
2	5-65	V ₁	DDTP	1,0	Pré-concentração
		V ₂	Amostra	2,3	
3	65-85	V ₁	DDTP	1,0	Lavagem da coluna
4	85-107	V ₃	Água	0,7	Remoção do DDTP da linha
		V ₄ , V ₅	Metanol	1,4	
5	107-114	V ₅	Metanol	1,4	Eluição
	111-145	V ₆			
	115-145	V ₃	Água	0,7	
6	146-165	V ₅	Metanol	1,4	Lavagem da coluna

4.3. Materiais e reagentes

Foram utilizados os reagentes HCl (Merck), (CH₃CH₂O)₂PS₂NH₄ (Aldrich), CH₃OH, CH₃CH₂OH, CH₃CH₂CH₂OH e HNO₃ (Carlo Erba) e (CH₃CH₂)₃N (QEEL), todos de grau analítico e H₂O₂ "Suprapur" (Merck). O CH₃OH, CH₃CH₂OH, HNO₃ e

HCl foram “bidestilados” em destilador de quartzo (sistema “*subboiling*”), antes do uso. Solução de DDTP a 1,0% m/v foi preparada em água. Posteriormente esta solução foi adequadamente diluída e purificada em linha, após ser misturada com HNO₃ a 4% v/v e passagem através de uma coluna contendo sílica-C₁₈ (CC da Fig. 10). O argônio empregado, com pureza mínima de 99,996%, foi adquirido da White Martins.

Soluções estoque a 10 mg L⁻¹ dos analitos (Co, V, Ni, Mn, Ti, Cr, Zn, Ga, Mo, Ir, Pt, Sb, Rh, Cu, As, Se, Ag, Cd, In, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi e U) foram preparadas a partir de sais dos elementos (ou substâncias elementares) de elevada pureza da SPEX e mantidas em HNO₃ 1% v/v ou HCl 2% v/v (Au, Pt, U), com exceção do As(III) e Se(IV). Estas foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico da Merck (As₂O₃ e Na₂SeO₄) e mantidas em HCl 1% v/v. A partir destas soluções estoque foram preparadas soluções monoelementares ou multielementares intermediárias, conforme necessário, através de sucessivas diluições em meio HNO₃ 1% v/v ou HCl 1% v/v. Finalmente, soluções analíticas monoelementares ou multielementares, na faixa de 5 a 500 ng L⁻¹, foram preparadas em diferentes concentrações de HNO₃ ou HCl. As soluções multielementares foram preparadas de acordo com o comportamento de cada elemento no processo de separação/pré-concentração, ou conforme a característica própria de cada elemento, conforme será visto adiante (item 5.3.2). As soluções intermediárias foram preparadas semanalmente, as soluções analíticas foram preparadas imediatamente antes do uso e as soluções diluídas de DDTP foram preparadas diariamente. Para os estudos feitos com o sistema FI da Fig. 10 foram utilizadas soluções multielementares a 10 µg L⁻¹ preparadas em metanol, etanol ou propanol (todos de grau analítico - Merck). Também, alguns testes iniciais foram feitos com soluções multielementares adquiridas da Merck ou SPEX, onde foi observado que as mesmas não são adequadas para serem utilizadas no processo de separação/pré-concentração de diversos elementos, possivelmente devido a forma (estado de oxidação) em que o elemento está na solução. No caso das soluções contendo Sb e os metais do grupo da platina, as soluções foram sempre preparadas em meio HCl 2% v/v.

Para o estudo de interferentes na nebulização pneumática convencional foram preparadas soluções monoelementares contendo Na, Cl, P e S na faixa de 10 a 20000 mg/L, em HNO₃ 2% v/v. Estas foram preparadas a partir de HCl (*Suprapur* -

Merck), NaOH (p. a. - Merck), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (sais de alta pureza da SPEX).

Toda a água utilizada no preparo das soluções e reagentes foi destilada em destilador de quartzo e purificada através do sistema Milli-Q da Millipore (resistividade de 18 $\text{M}\Omega$ cm). A vidraria e outros recipientes utilizados foram deixados em contato com ácido nítrico a 5% v/v e às vezes concentrado (*Suprapur* ou bidestilado) durante uma semana e posteriormente enxaguados exaustivamente com água desionizada.

Para a purificação do HNO_3 , HCl, metanol e etanol foi usado o destilador de quartzo a baixa temperatura (*sub-boiling*) Hans Kürner e a digestão das amostras foi feita em forno de microondas Milestone (MLS 1200 MEGA), empregando tubos de quartzo.

4.4. Materiais de referência e preparo das amostras

Para a comprovação da metodologia desenvolvida foram utilizados os seguintes materiais de referência:

- Riverine Water - água de rio (SLRS-3, do National Research Council of Canada - NRCC).
- Sea Water - água de mar (NASS-4, do NRCC).
- Water - água enriquecida com diversos elementos (SRM 1643d, do National Institute of Standards and Technology - NIST).
- Urine Normal Level - urina (SRM 2670, do NIST).
- Bovine Muscle - músculo bovino (SRM 8414, do NIST).
- Bovine Liver - fígado bovino (SRM 1577a, do National Bureau of Standards - NBS, atualmente NIST).
- Non-fat Milk Powder - leite em pó desnatado (SRM 1549, do NIST).

As amostras de água (1643d, SLRS-3 e NASS-4) foram somente diluídas ou acidificadas com ácido nítrico ou clorídrico, de forma que a concentração final do ácido fosse igual àquela otimizada para o método desenvolvido (item 5.3.2) e, sempre que possível, que a concentração do elemento estivesse dentro da faixa de concentração da curva analítica. Assim, as seguintes diluições foram feitas para as seguintes amostras:

- Água - 1643d: 1+99 para a determinação de Ag, As, Pb e Bi;
1+9 para a determinação de Te;
1+49 para a determinação de Cu, Cd, Se e TI.
- Água de rio - SLRS-3: 1+9 para a determinação de Cu, Cd, Se e TI.
- Água de mar - NASS-4: 1+1 para a determinação de Au;
1+19 para a determinação de U.

Ensaio de recuperação para Au foi feito na água do mar (NAAS-4), o qual foi adicionado à solução final da amostra de forma a obter-se uma concentração adicionada de 40 ng L^{-1} .

Para a determinação de Au, Ag e U na amostra de urina, a amostra após reconstituída com água (conforme recomendação do fornecedor) foi digerida em forno de microondas. Para isto, 5 mL da amostra reconstituída foram transferidos para tubos de quartzo e adicionado 1 mL de HNO_3 concentrado. Posteriormente, as amostras foram submetidas ao seguinte programa do forno de microondas: 250 W por 5 min, 0 W por 2 min, 400 W por 5 min e 500 W por 1 min.¹³¹ A solução final foi diluída a 25 mL com água desionizada. Para a determinação dos demais elementos a amostra foi somente diluída 1 + 9 com água desionizada e acidificada com HNO_3 concentrado, de forma que a concentração final de ácido fosse a mesma daquela usada na obtenção da curva analítica do elemento a ser determinado (item 5.3.2). Para As, Bi e U foram feitos ensaios de recuperação, os quais foram adicionados à solução da amostra de forma a obter-se uma concentração final adicionada de 100 ng L^{-1} (para As e Bi) e 10 ng L^{-1} (para U).

As demais amostras foram todas digeridas em forno de microondas, também empregando-se tubos de quartzo e usando o seguinte programa: 100 W por 5 min, 0 W por 3 min, 250 W por 3 min, 0 W por 5 min, 400 W por 3 min, 0 W por 3 min, 450 W por 3 min.¹³¹ Em alguns casos o programa do forno foi executado duas vezes. As quantidades de amostra e reagentes utilizados foram:

- Músculo e Fígado bovino - 8414 e 1577a: 250 mg + 1 mL HNO_3 conc. + 1 mL H_2O_2 30%. A solução foi diluída a 25 mL com água desionizada.
- Leite em pó - 1549: 250 mg + 2 mL HNO_3 conc. + 1 mL H_2O_2 30%. A solução obtida foi diluída a 50 mL com água desionizada.

Ensaio de recuperação foram feitos para Bi e In na amostra de fígado bovino (1577a), os quais foram adicionados de forma a obter-se uma concentração final adicionada de 100 ng L^{-1} de cada analito.

4.5. Otimização do método

Inicialmente foram feitos testes preliminares para otimizar as condições de operação do ICP-MS quando é empregado o sistema FI da Fig. 10. Parâmetros como vazão do gás de nebulização, potência da radiofrequência, vazão da solução carregadora da amostra introduzida no nebulizador pneumático e volume de amostra, foram estudados. Todos estes parâmetros foram estudados de forma univariada, empregando-se soluções analíticas contendo $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em HNO_3 1% v/v, metanol, etanol ou propanol. Também, foram avaliados os efeitos resultantes da diluição da solução analítica em linha, através da introdução da amostra no ICP sem e com a confluência "b" do sistema FI. Um branco de cada solvente foi lido nas mesmas condições das soluções analíticas e para avaliar os possíveis efeitos causados pelo solvente orgânico sobre o instrumento, no final de cada série de experimentos envolvendo um determinado solvente orgânico, foram medidos os sinais dos mesmos elementos em HNO_3 1% v/v. O efeito resultante da adição de O_2 ao gás do plasma foi estudado somente para o etanol.

Este estudo foi feito para avaliar os efeitos resultantes da introdução destes solventes no ICP, tendo-se em vista que principalmente o metanol e o etanol são usados para a eluição dos complexos de DDTP da coluna de C_{18} .

Também, as condições de operação do sistema FI da Fig. 11 para a pré-concentração e a concentração dos reagentes foram otimizados de forma univariada. Para Co, V, Mo, Mn, Zn, Cr, Ga, Ti, Cu, Se, As, Ag, Cd, In, Te, Au, Hg, Tl, Pb e Bi foi utilizado como ponto de partida HNO_3 a 2,0 e 3,0% v/v e DDTP a 0,25% m/v. Para Au, Sb, Sn, Ir, Pt e Rh foram testados tanto com solução de HNO_3 (de 0 a 10% v/v) como de HCl (0 a 10% v/v) e DDTP a 0,25% m/v. As concentrações dos elementos foram de 50 ng L^{-1} (Ag, Te, Au e U) e de 250 a 500 ng L^{-1} para os demais elementos. No estudo referente a influência da acidez da solução na pré-concentração, o pH ou a concentração do ácido foi medida ou calculada em relação à solução efluente (saída) da coluna. O ajuste da acidez para pH superior a 5 foi feito com trietilamina

[(CH₃CH₂)₃N]. Estes testes foram feitos com o sistema FI mostrado na Fig. 11(g) com solução aquosa de DDTP, sem acidificação em linha para a sua purificação.

Devido às possíveis alterações decorrentes do emprego deste sistema, principalmente com relação à vazão da solução carregadora do eluato para o nebulizador pneumático, foi também feita a otimização das condições instrumentais do ICP-MS.

Para o estudo das interferências causadas pelo Na, Cl, P e S na nebulização pneumática convencional, foram monitorados os mesmos isótopos (m/z) dos elementos determinados pelo método proposto para a separação/pré-concentração empregando o DDTP. A avaliação das interferências foi feita adicionando-se quantidades conhecidas de cada interferente às soluções contendo 5,0 µg L⁻¹ de cada analito. Todos estes testes foram feitos para cada interferente individualmente.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Emprego de sistema FI para introdução de solvente orgânico no plasma

O sistema FI da Fig. 10 foi inicialmente otimizado de maneira a obter-se máxima intensidade de sinal para íons M^+ e mínima para a razão de Ba^{++}/Ba^+ e CeO^+/Ce^+ , empregando-se solução analítica em meio aquoso (HNO_3 1% v/v), metanol, etanol e propanol. Como todos os parâmetros foram ajustados de forma univariada, inicialmente manteve-se fixa a potência da radiofrequência (1100 W para solução aquosa e 1200 W para os solventes orgânicos), a vazão da solução introduzida no nebulizador ($1,2 \text{ mL min}^{-1}$, a mesma que é usada na aspiração contínua) e o volume da solução analítica ($100 \mu\text{L}$), variando-se somente a vazão do gás de nebulização entre $0,7$ e $1,0 \text{ L min}^{-1}$. A Fig. 12 mostra este efeito sobre o sinal do Rh^+ (os demais íons M^+ possuem comportamento semelhante) e das razões de CeO^+/Ce^+ e Ba^{++}/Ba^+ . Como era esperado, a intensidade do sinal do Rh^+ passa por um máximo com o aumento da vazão do gás de nebulização, enquanto que a razão CeO^+/Ce^+ sempre aumenta e a razão Ba^{++}/Ba^+ diminui. Para os álcoois, foi necessário descontar a contribuição do sinal do branco em m/z 69, pois foi observado um comportamento anômalo para a razão Ba^{++}/Ba^+ , o qual é atribuído à formação de íons poliatômicos com m/z 69. A evidência da presença de íons poliatômicos de carbono com m/z 69 também pode ser verificada através da instabilidade do sinal, a qual aumenta com a quantidade de carbono introduzida no plasma (metanol - $29,6 \text{ mg}/100\mu\text{L}$, etanol - $40,1 \text{ mg}/100\mu\text{L}$ e propanol - $74,9 \text{ mg}/100\mu\text{L}$), bem como, de medidas feitas para a razão Pr^{++}/Pr^+ (m/z 70 para o Pr^{++}), para o qual observou-se um comportamento semelhante ao Ba^{++}/Ba^+ , quando é descontada a contribuição do sinal do branco em m/z 69. Não mostrado na Fig. 12, a razão de Ba^{++}/Ba^+ é sempre maior do que 5% e aumenta com o aumento da vazão do gás nebulizador, quando não é descontada a intensidade do sinal do branco em m/z 69. Íons poliatômicos tais como $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^+$ e $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^{16}\text{OH}^+$, são os possíveis interferentes.

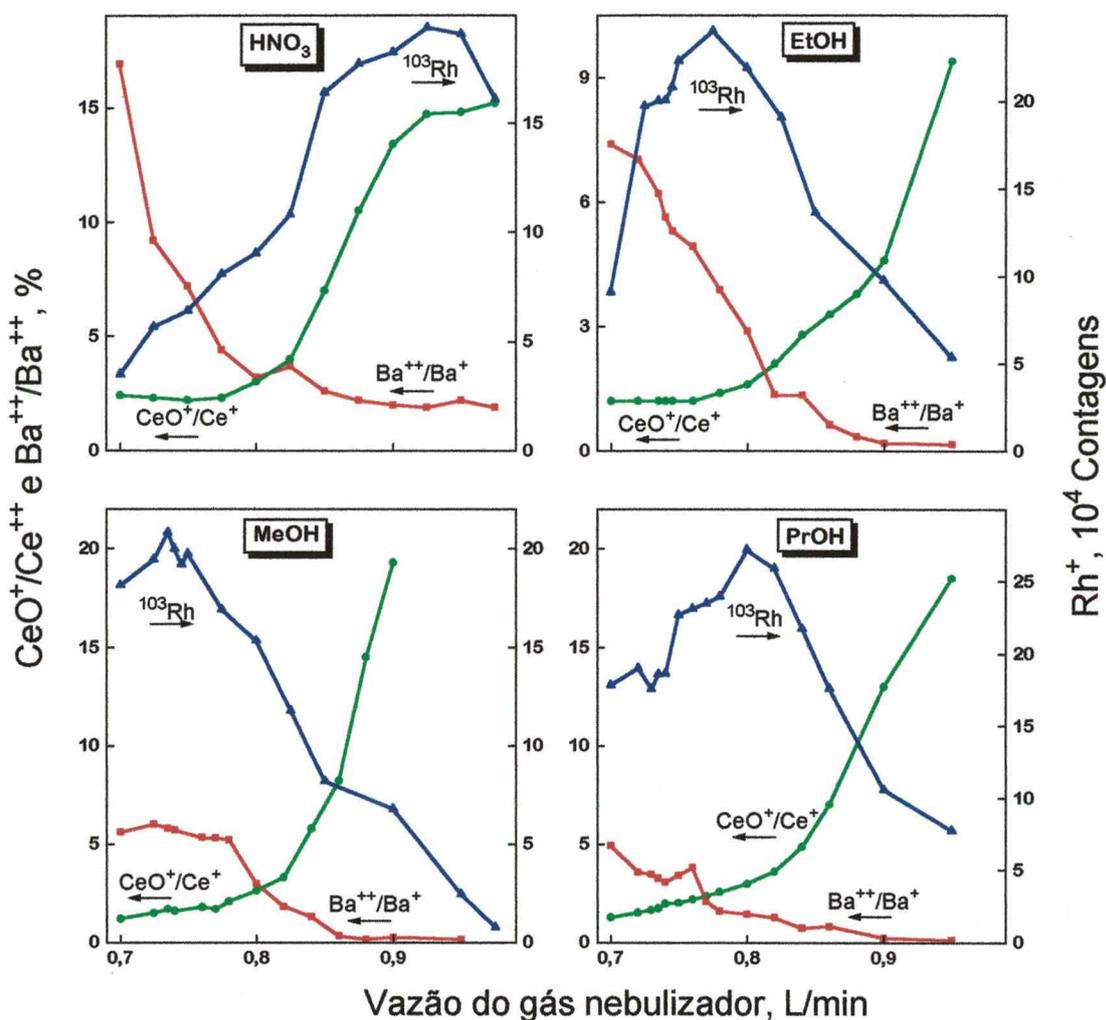


Figura 12. Intensidade do sinal do Rh^+ e de Ba^{++}/Ba^+ e CeO^+/Ce^+ em função da vazão do gás de nebulização e do solvente. Introdução de 100 μL de amostra com vazão de 1,4 $mL\ min^{-1}$ da solução carregadora da amostra. Potência da RF a 1100 W para solução em HNO_3 1% v/v e 1200 W para os álcoois. Para os álcoois foi descontado o branco em m/z 69 (Ba^{++}).

Comparando-se com a introdução contínua da solução no nebulizador pneumático e considerando-se um limite máximo de 3% para a razão CeO^+/Ce^+ e Ba^{++}/Ba^+ , a vazão do gás nebulizador teve que ser reduzida de 0,95 $L\ min^{-1}$ para aproximadamente 0,80 $L\ min^{-1}$ para a solução aquosa, e para vazões ainda mais baixas para os álcoois. Isto possivelmente ocorre devido a uma pequena diferença entre as vazões da solução que é introduzida continuamente no nebulizador e àquela empregando o sistema FI, bem como, a alterações no processo de nebulização e transporte do aerossol para o plasma, decorrentes das características físicas e químicas (viscosidade, densidade e tensão superficial) dos álcoois.

Quanto à influência da vazão da solução introduzida no nebulizador, há uma tendência de redução do sinal dos íons M^+ e um pequeno aumento na razão CeO^+/Ce^+ , em função do aumento da vazão da solução (acima de $1,6 \text{ mL min}^{-1}$), devido ao maior carregamento do plasma com solvente (água) para vazões mais elevadas. O carregamento do plasma com água ocasiona um resfriamento do plasma.⁶ Além disso, há uma condição de compromisso entre o perfil do sinal transiente, a produção de íons M^+ e as razões CeO^+/Ce^+ e Ba^{++}/Ba^+ com a vazão da solução introduzida no nebulizador, sendo que a melhor condição encontrada situa-se entre $1,3$ a $1,6 \text{ mL min}^{-1}$. Também, como era esperado, o sinal retorna mais rapidamente à linha de base com o aumento da vazão da solução carregadora da amostra, havendo uma condição de compromisso entre o perfil do sinal transiente, a intensidade do sinal, as razões CeO^+/Ce^+ e Ba^{++}/Ba^+ e a vazão da solução carregadora da amostra.

Para os álcoois, além de ocorrer um deslocamento da intensidade máxima do sinal do Rh (e outros íons M^+) para vazões do gás nebulizador mais baixas, a faixa de vazão do mesmo onde há a máxima produção de íons M^+ coincide com aquela cujo valor é mínimo para a razão dos íons CeO^+/Ce^+ (inferior a 3%), conforme pode ser observado na Fig. 12. O aumento da potência de radiofrequência parece não ser a principal razão deste efeito, uma vez que a razão CeO^+/Ce^+ é menor do que 3% para qualquer potência acima de 1000 W, conforme mostrado na Fig. 13. Provavelmente este efeito é devido à alteração das características do plasma na presença do carbono, como o aumento da sua temperatura cinética, e devido a reações competitivas entre certas espécies poliatômicas (como por exemplo, a formação de CO^+ em vez de CeO^+).^{51,54} Também, na presença do álcool, menor quantidade de água é introduzida no plasma, conseqüentemente diminuindo a quantidade de oxigênio no plasma. Na Fig. 13 também pode ser verificado que a razão Ba^{++}/Ba^+ é elevada e bastante instável para todas as potências, aumentando em função da quantidade de carbono introduzida no plasma (do metanol para o propanol, conforme mencionado acima), o que também confirma a hipótese da formação de íons poliatômicos de C com m/z 69.

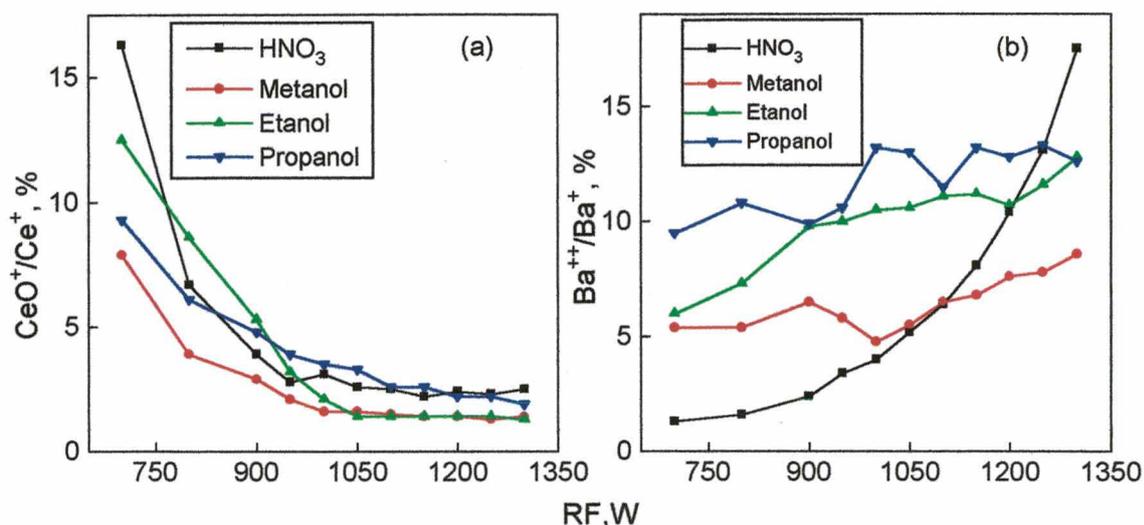


Figura 13. Razão CeO^+/Ce^+ (a) e $\text{Ba}^{++}/\text{Ba}^+$ (b) em função da potência da RF e dos diferentes meios. Não foram descontados os brancos dos solventes em m/z 69 (Ba^{++}). Dados obtidos com a introdução de $100 \mu\text{L}$ de amostra a uma vazão de $1,4 \text{ mL min}^{-1}$. Vazão do gás nebulizador a $0,80$; $0,73$; $0,75$ e $0,78 \text{ L min}^{-1}$ para HNO_3 1% v/v, metanol, etanol e propanol, respectivamente.

Como foi observada uma redução de aproximadamente 20% na intensidade do sinal para a solução aquosa quando é usado o sistema FI com a confluência no ponto "b" (vide Fig. 10), o mesmo procedimento foi testado para o meio alcoólico. Entretanto, observou-se que para a introdução de álcool no plasma é obrigatório o emprego do sistema com a confluência, pois ao contrário, prontamente ocorre a formação de resíduo de carbono sobre os orifícios de amostragem do instrumento. O depósito de carbono já é bem visível após uma ou duas injeções de solvente orgânico no plasma, para volumes tão pequenos quanto $50 \mu\text{L}$ de álcool. O mesmo não acontece com o emprego do sistema FI com a confluência, para volumes de até $500 \mu\text{L}$. Assim, nas condições escolhidas, volumes de até aproximadamente $200 \mu\text{L}$ de álcool podem ser empregados sem que seja atingido o estado estacionário do sinal (em altura do pico) e, principalmente, sem deposição de resíduos de carbono na interface do instrumento devido ao sobrecarregamento do plasma com álcool. Na Fig. 14 estão mostrados os sinais transientes de alguns elementos em função do volume de solução analítica etanólica introduzida no plasma. E, na Fig. 15 estão mostrados os sinais transientes para alguns elementos, na qual se pode observar que os sinais em meio alcoólico são mais estreitos, provavelmente devido a alterações no processo de nebulização destas soluções e transporte do aerossol para o plasma.

Desta forma, empregando-se o sistema FI com a confluência para diluir a solução amostra na razão de 1+1 e introduzindo-se 100 μL de álcool no plasma, o desempenho do instrumento é relativamente pouco afetado se comparado com a introdução da solução aquosa em HNO_3 1% v/v.

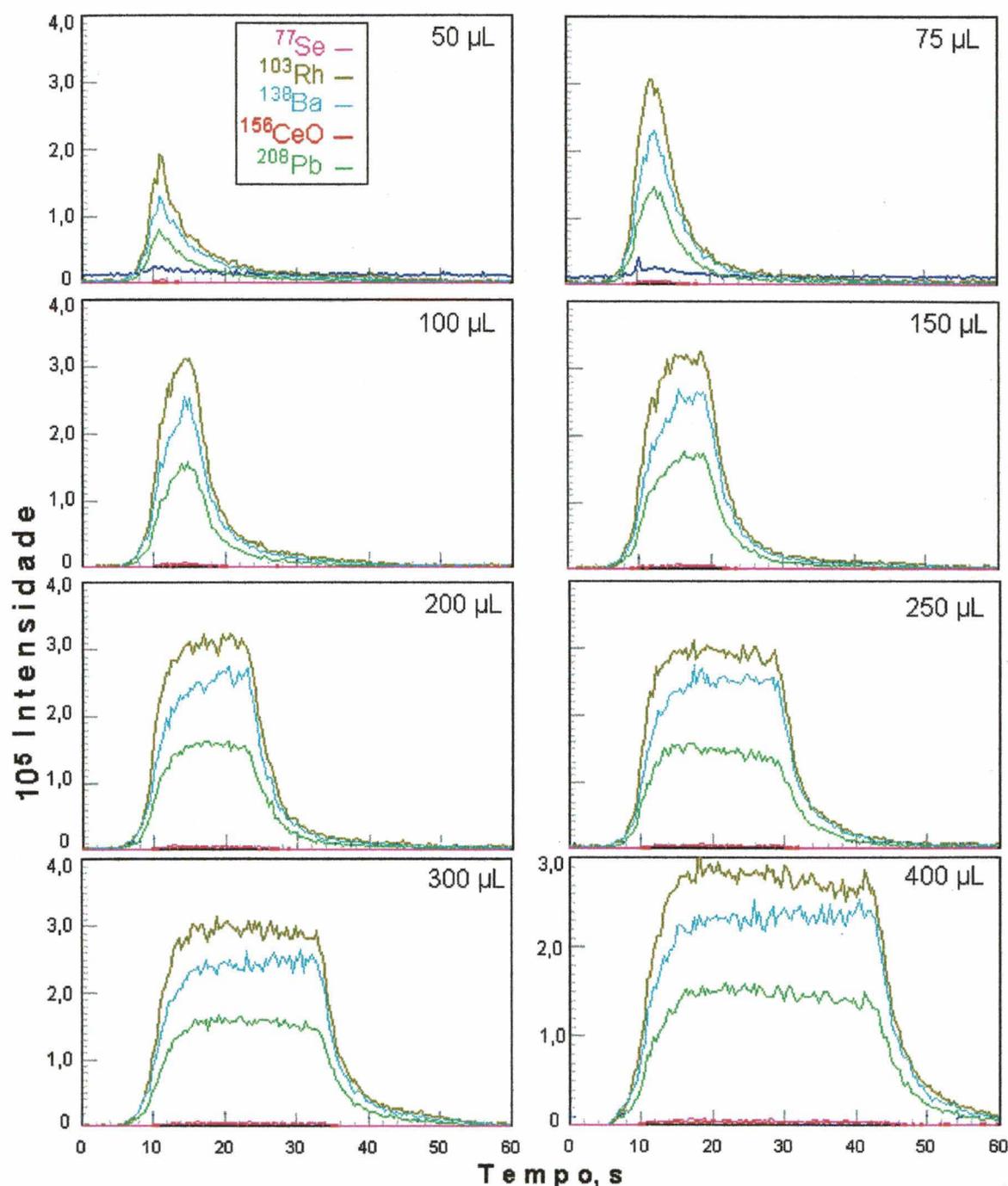


Figura 14. Influência do volume de amostra introduzido no plasma sobre o sinal transiente. Solução analítica a 10 ng mL^{-1} em etanol, vazão de $1,4 \text{ mL min}^{-1}$ da solução carregadora da amostra e potência da RF a 1200 W . Vazão do gás nebulizador a $0,75 \text{ L min}^{-1}$.

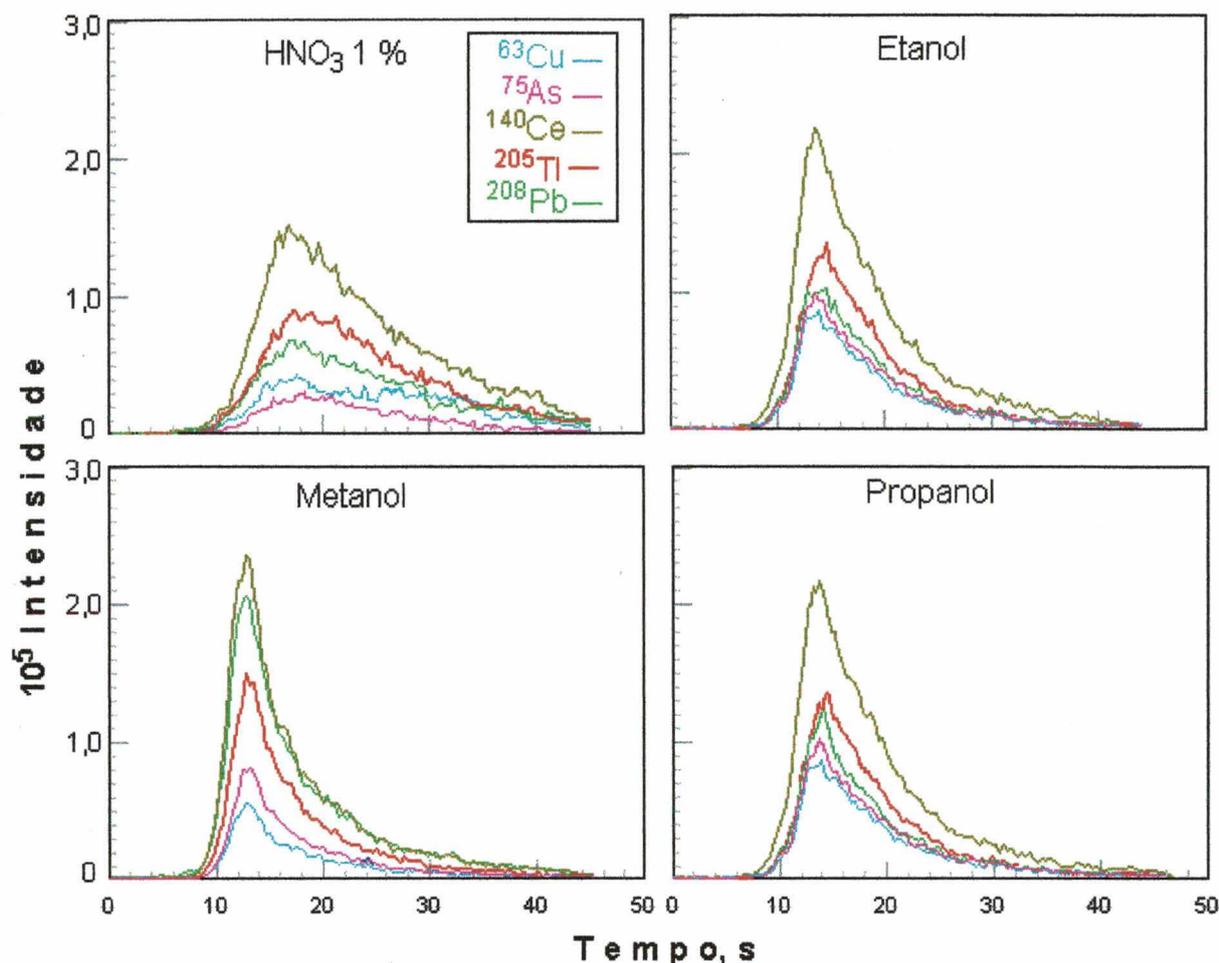


Figura 15. Sinais transientes obtidos com a introdução de 100 μL de solução analítica a 10 ng mL^{-1} dos analitos. Potência da RF a 1000 W para solução HNO_3 1% v/v e 1200 W para os álcoois. Vazão de 1,4 mL min^{-1} da solução carregadora da amostra. Vazão do gás nebulizador de 0,80 L min^{-1} , 0,73 L min^{-1} , 0,75 L min^{-1} e 0,78 L min^{-1} para solução aquosa (HNO_3 1% v/v), metanol, etanol e propanol, respectivamente.

As condições otimizadas do sistema FI e do ICP-MS, para os diferentes meios, estão resumidas na Tabela 6. Pode ser observado que a taxa de amostragem para os álcoois é menor do que para a solução aquosa. Esta condição foi escolhida em virtude de se ter observado que a repetibilidade das medidas melhora quando o sistema é lavado com água por um período de 60 segundos (podendo ser reduzido para tempos menores, quando volumes menores dos álcoois são usados) entre uma medida e outra. Possivelmente, desta forma, é menor o carregamento do plasma com solvente orgânico, minimizando assim a sua flutuação.

Tabela 6. Parâmetros instrumentais empregados para o ICP-MS e sistema FI da Fig. 10.

Parâmetro	HNO ₃ 1% v/v	MeOH	EtOH	PrOH
RF, W	1100	1200	1200	1200
gás nebulizador, L min ⁻¹	0,80	0,73	0,75	0,78
carregador da amostra, mL min ⁻¹	1,4	1,4	1,4	1,4
volume de amostra, µL	100	100	100	100
determinações, h ⁻¹	65	22	22	20

Um aumento da intensidade do sinal de todos os elementos estudados foi observado, sendo maior para os elementos com potencial de ionização mais alto (no caso, As, Se e Hg), conforme pode ser verificado na Fig. 16. O mesmo comportamento para estes elementos já tinha sido verificado anteriormente⁵³⁻⁵⁵, o qual foi atribuído como sendo decorrente da transferência de elétrons destes elementos para o íon carbono ou mesmo íons poliatômicos de carbono^{54,55}. Por outro lado, o aumento da intensidade do sinal, em relação ao meio aquoso, não seria tão significativo se não fosse considerado o critério de manter a razão CeO⁺/Ce⁺ inferior a 3%, conforme pode ser observado na Fig. 12. Também, o aumento da intensidade do sinal está diretamente relacionado com a presença de carbono, mas não com a quantidade de carbono presente na solução. Assim, aumentos similares são observados entre soluções alcoólicas diluídas ou não.

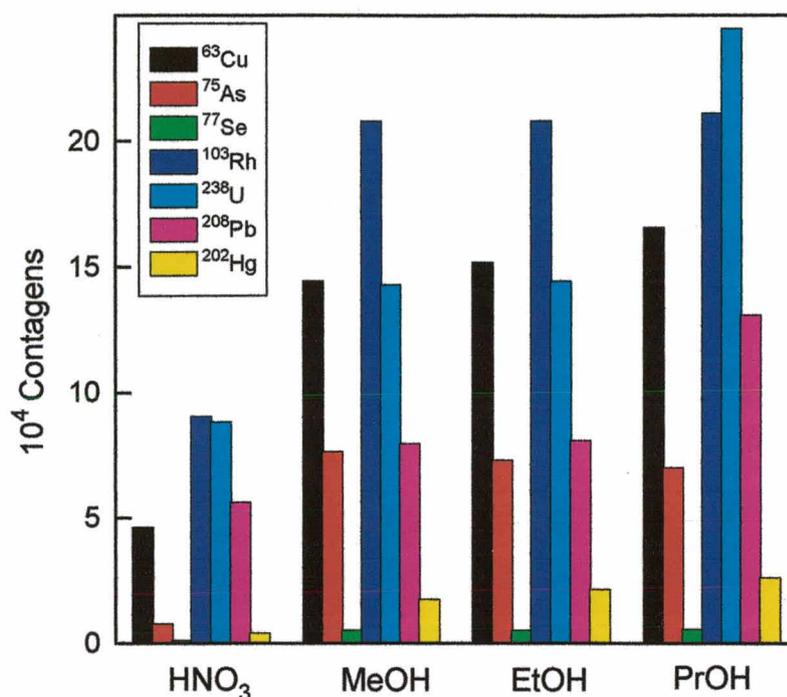


Figura 16. Variação da intensidade do sinal do analito em função da natureza do solvente. Introdução de 100 μL de solução analítica a 10 ng mL^{-1} ; vazão de 1,4 mL min^{-1} da solução carregadora da amostra; potência da RF de 1100 W e 1200 W para solução aquosa (HNO_3 1% v/v) e álcoois, respectivamente; vazão do gás nebulizador de 0,80 L min^{-1} , 0,73 L min^{-1} , 0,75 L min^{-1} e 0,78 L min^{-1} para solução aquosa (HNO_3 1% v/v), metanol, etanol e propanol, respectivamente.

Mesmo que a câmara de nebulização e tocha sejam lavadas continuamente com água, o efeito do carbono pode ainda ser observado após 20 a 30 determinações (aproximadamente 20 a 30 minutos) depois da última introdução de álcool. Este efeito é mais pronunciado para alguns elementos, conforme pode ser observado na Fig. 17(a) e, que neste caso, é dependente da quantidade residual de carbono presente no sistema. Assim, conforme mostrado na Fig. 17(b), a intensidade do sinal dos elementos em meio aquoso, após a última introdução de álcool e subtraído da intensidade dos seus sinais antes da introdução de álcool, decresce em função do decréscimo do sinal $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, isto é, em função do decréscimo de carbono residual no sistema. Isto confirma que o aumento da intensidade do sinal é principalmente devido à presença do carbono e não somente devido às alterações na nebulização e transporte do aerossol para o plasma por causa das diferentes propriedades físicas e químicas dos álcoois. De qualquer forma, após o uso destes solventes orgânicos, o carbono residual deve ser removido do instrumento antes de

serem feitas novas medidas com solução aquosa. Isto pode ser feito através da introdução de água no plasma durante um período de mais ou menos 30 minutos. Não foi feita nenhuma investigação em relação ao local onde fica o carbono residual, mas acredita-se que o mesmo é proveniente da própria câmara de nebulização, tubo injetor e interface do instrumento.

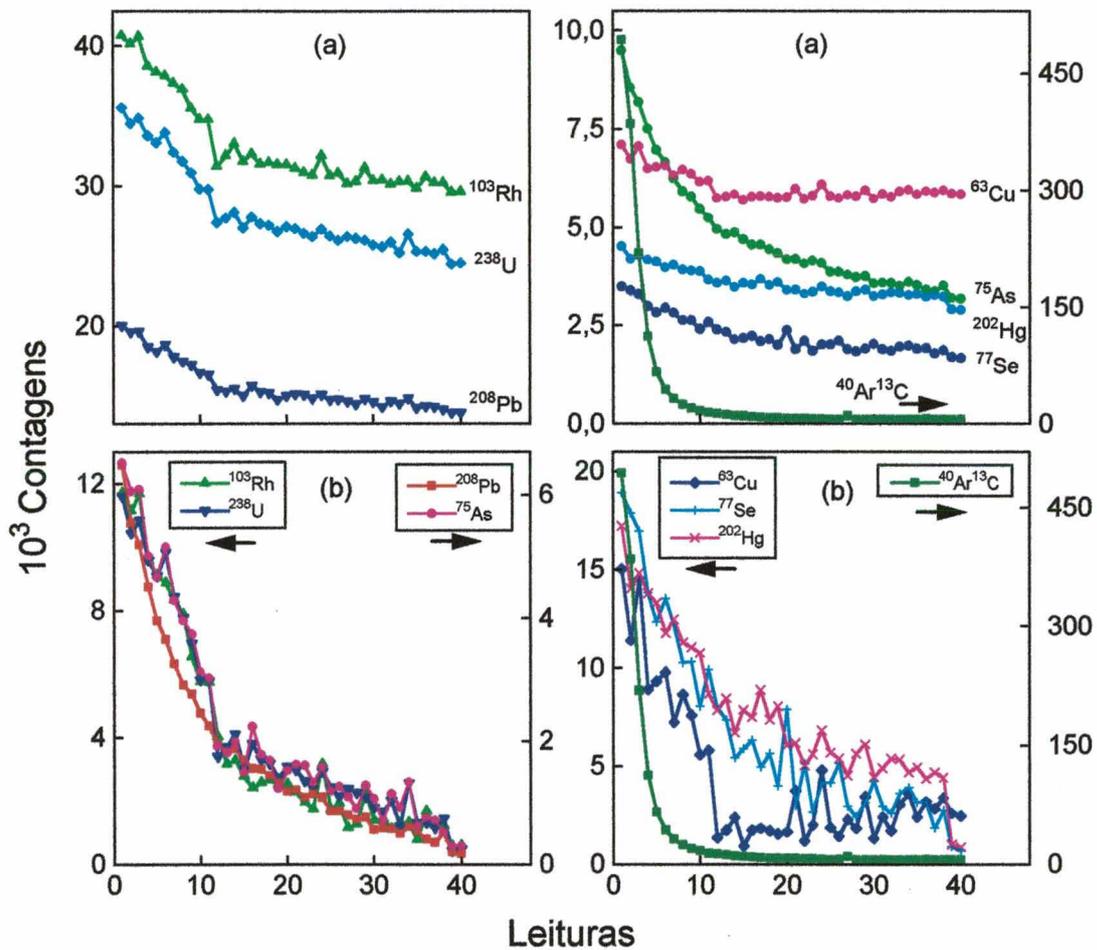


Figura 17. (a) intensidade dos sinais para $10 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos (meio aquoso) em função do número de leituras, após a introdução de etanol no plasma. (b) O mesmo que em (a), mas subtraído da intensidade do sinal dos analitos antes de introduzir etanol no plasma. Potência da RF a 1100 W; vazão de $0,80 \text{ L min}^{-1}$ do gás nebulizador; introdução de $100 \mu\text{L}$ de solução analítica a vazão de $1,4 \text{ mL min}^{-1}$.

O mesmo efeito (aumento da intensidade do sinal e efeito de memória devido ao carbono residual) também foi observado quando é adicionado O_2 ao gás nebulizador na proporção de 3% v/v. Mesmo com a adição de 5% v/v O_2 ao gás nebulizador a quantidade de carbono presente no sistema é elevada, pois a

intensidade do sinal do íon $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$ ainda é considerável, conforme pode ser observado na Fig. 18. A presença de O_2 , além de contribuir na formação de interferentes devido ao elevado aumento da quantidade óxidos, aparentemente acelera o desgaste do cone de amostragem e "skimmer". Assim sendo, a adição de oxigênio não elimina os efeitos resultantes da introdução destes álcoois no plasma, principalmente, a deposição de carbono sobre a interface e sistema óptico do instrumento. Portanto, introduzindo-se quantidades relativamente pequenas (em torno de $100\ \mu\text{L}$) destes álcoois no plasma através do sistema FI da Fig. 10 com diluição em linha (através da confluência "b"), os efeitos com relação à deposição de carbono no instrumento são semelhantes tanto com ou sem adição de oxigênio.

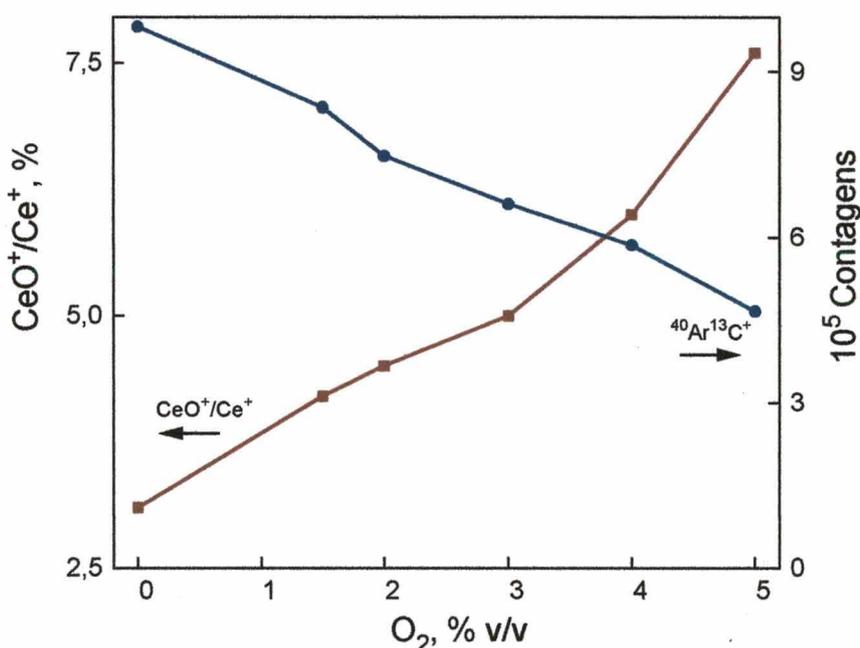


Figura 18. Razão da intensidade dos sinais CeO^+/Ce^+ e intensidade do sinal $^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}^+$, em função da quantidade de oxigênio adicionada ao gás nebulizador. Introdução de $100\ \mu\text{L}$ de solução analítica a $10\ \mu\text{gCe L}^{-1}$ em etanol; vazão da solução carregadora da amostra a $1,4\ \text{mL min}^{-1}$. Potência da RF a $1200\ \text{W}$ e vazão do gás nebulizador a $0,75\ \text{L min}^{-1}$.

Diversos fatores devem ser considerados quando são introduzidos estes álcoois no plasma em ICP-MS (o que pode ser diferente para outros solventes orgânicos, ou mesmo substâncias orgânicas dissolvidas em água), entre os quais podem ser citados:

- normalmente a potência RF deve ser aumentada para se ter um plasma mais energético, porém o uso de potência acima de 1320 W pode prejudicar a interface do instrumento;⁵⁴
- solventes orgânicos, devido à considerável energia gasta na dissociação das moléculas, desestabilizam o plasma e conseqüentemente aumentam a flutuação do sinal medido, piorando o limite de detecção;
- devido ao ambiente não-oxidante do plasma, há a formação de carbono; este C pode facilmente entupir os cones da interface e sujar a lente iônica e outras partes do instrumento, alterando as condições de funcionamento do mesmo;
- a presença de C resulta na formação de íons poliatômicos interferentes, principalmente sobre alguns isótopos com m/z abaixo de 80;
- a presença de C (solventes orgânicos ou substâncias orgânicas em meio aquoso), de maneira geral, aumenta a intensidade do sinal de diversos elementos, principalmente daqueles com potencial de ionização entre 9 e 11 eV (As, Se, Hg, I);^{53-55,57}

Quanto ao sistema FI empregado, é importante enfatizar que:

- com a introdução de volumes superiores a 200 µL, além de ocorrer sobrecarregamento do plasma com solvente orgânico, o sinal transiente atinge o estado estacionário em altura do pico;
- para melhor repetibilidade das medidas (quando o meio é alcoólico) é necessário que as injeções sejam feitas em intervalos de tempo definidos e, preferencialmente, não inferiores a 60 s; e,
- quando é usado álcool, é imprescindível que seja feita a sua diluição (confluência "b" na Fig. 10) antes da sua introdução no plasma. Caso contrário não é possível se trabalhar com estes solventes.

5.2. Estudo de interferentes na nebulização pneumática convencional

A ocorrência de interferências espectrais e não-espectrais em ICP-MS já é conhecida, entretanto a extensão da formação destas interferências depende de cada instrumento, principalmente do desenho da interface, bem como, dos parâmetros instrumentais utilizados (vazão do gás de nebulização, potência da radiofrequência, alinhamento adequado do plasma com o espectrômetro de massa).^{14,18,40,132} Além disso, a presença de solvente orgânico, contaminantes, a

limpeza da lente iônica, tocha e cones de amostragem e a integridade dos cones de amostragem podem influenciar significativamente na formação de íons poliatômicos ou na redução da sensibilidade dos analitos.

Assim, inicialmente foi feito um estudo em relação a extensão das interferências causadas pelo Na, Cl, S e P sobre alguns dos elementos que complexam com DDTP, quando a nebulização pneumática é empregada. Estes elementos geralmente estão presentes em concentrações elevadas nas amostras que serão analisadas (biológicas e ambientais). As interferências resultantes do N e C não foram avaliadas, pois o N sempre está presente no plasma (proveniente do próprio ar e do ácido nítrico usado no preparo e conservação da maioria das amostras) e o C, além da elevada presença no ar, estará presente no eluente (metanol ou etanol) que será utilizado na eluição dos complexos de DDTP.

Os efeitos dos interferentes estudados sobre uma solução contendo $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos são mostrados na Fig. 19. Pode-se observar que, de maneira geral, o Na causa supressão do sinal sobre todos os isótopos que não sofrem interferência espectral por íons poliatômicos formados a partir deste elemento. Assim, devido a formação do íon $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$, somente há aumento de sinal para o ^{63}Cu . Por outro lado, o S, P e Cl interferem sobre os isótopos do Cu, As e Se, devido a formação de íons poliatômicos, tais como, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{31}\text{P}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$, $^{36}\text{Ar}^{38}\text{ArH}$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$, $^{40}\text{Ar}^{36}\text{ArH}$, $^{38}\text{Ar}^{38}\text{ArH}$.^{18,26}

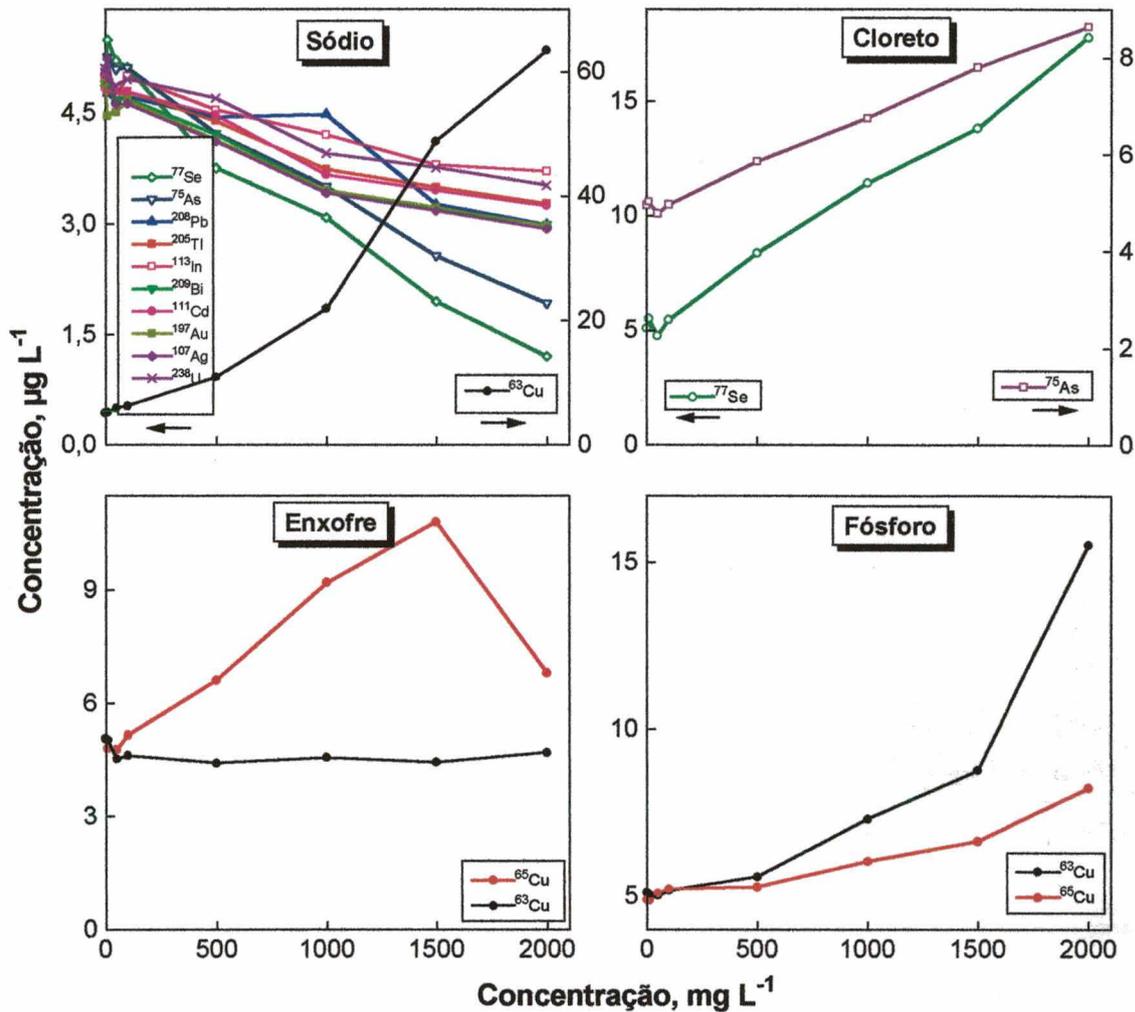


Figura 19. Interferências causadas pelo Na, S, P e Cl sobre uma solução analítica contendo $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos introduzida diretamente no plasma através da nebulização pneumática.

Diversas propostas tem sido apresentadas para a correção ou minimização destas interferências, tais como, o uso de recursos matemáticos, diluição da amostra, ajuste de matriz, calibração pelo método da adição de analito e uso de métodos alternativos de introdução da amostra no plasma. Entretanto, o emprego destes métodos depende de muitos fatores, principalmente da natureza da matriz da amostra e da concentração do analito. Assim, em amostras reais é quase impossível conhecer todos os possíveis interferentes para que se possa usar equações matemáticas; a diluição da amostra depende principalmente da concentração do analito na amostra; o ajuste da matriz também depende do conhecimento prévio da amostra e é difícil de se obter uma matriz sintética, principalmente, devido à impureza dos reagentes necessários para fazê-la; a calibração pelo método da adição de analito, além de ser morosa, não evita problemas decorrentes da

introdução de soluções no plasma com elevado teor de sólidos totais dissolvidos e não corrige as interferências espectrais. Entre estes, o uso de sistemas alternativos de introdução de amostra (como os vaporizadores eletrotérmicos e sistemas a laser) ainda é o mais adequado para minimizar diversos tipos de interferentes, mas também depende de cada um deles e da sua concentração na amostra. Entretanto, em muitos casos, a separação da matriz, apesar de ser relativamente demorada, é a maneira mais eficiente de minimizar a maioria das interferências em ICP-MS.

5.3. Emprego do sistema FI para separação/pré-concentração

5.3.1. Configuração e parâmetros do sistema FI

O sistema FI proposto para a separação/pré-concentração (Fig. 11) foi projetado de forma a diluir a amostra (eluato) em linha, introduzir no plasma a mínima quantidade de eluente e mínima solução residual de DDTP utilizada na etapa da lavagem da coluna (etapa 3 da Tabela 5). Desta forma, a confluência após a válvula V_6 dilui o eluato na proporção de 1+1 e lava constantemente o sistema entre cada eluição dos complexos, enquanto que o emprego das válvulas V_3 e V_4 permite que somente a fração de DDTP residual da etapa da lavagem (etapa 3 da Tabela 5) contida na coluna e linha y permaneça no sistema antes da eluição dos complexos. A presença de DDTP residual poderia ser eliminada se a coluna fosse lavada com água antes da etapa da eluição, entretanto isto não é possível por motivos que serão vistos adiante. Os efeitos resultantes da introdução de solventes orgânicos (eluato) no plasma já foram discutidos anteriormente, no item 5.1.

Todo o estudo preliminar relativo à adequação dos parâmetros do sistema FI, como a escolha do tempo empregado em cada etapa do ciclo de separação/pré-concentração (Tabela 5), solução e tempo de lavagem da matriz da amostra residual na linha e coluna após a etapa de separação/pré-concentração, volume de eluente necessário para a eluição dos complexos e lavagem final do sistema com álcool, foram feitos empregando-se soluções analíticas contendo de 50 a 250 ng L⁻¹, dependendo da sensibilidade de cada analito, em HNO₃ 3% v/v ou HCl 2 % v/v (para Au) e DDTP a 0,25 % m/v. De forma semelhante ao reportado em outros trabalhos,^{120,124,127} verificou-se que é essencial a presença do DDTP na solução usada para a lavagem da coluna após a etapa de pré-concentração (etapa 3 da Tabela 5) para evitar a eluição dos complexos sorvidos na sílica C₁₈. Foram feitos

testes de lavagem da coluna, empregando-se água ou HNO_3 3% v/v, observando-se que com ambos, a maioria dos complexos são parcialmente eluídos. Quando o sistema é lavado com solução de HNO_3 , eluição ocorre em maior extensão para Cu, As, Cd, In, Tl e U, enquanto que os complexos de Ag, Te e Au praticamente não são eluídos. Também, é importante ressaltar que a solução de DDTP usada na lavagem da coluna não pode ser muito diluída, uma vez que, sob esta condição, alguns dos complexos são ainda parcialmente eluídos (principalmente o As, In e Tl). Desta forma, é possível remover a matriz residual na coluna, sem eluir os complexos, com a mesma solução de DDTP utilizada para a pré-concentração do analito. Na Fig. 20 está mostrada a influência da lavagem na eluição dos complexos, quando a coluna é lavada durante 25 segundos (tempo médio necessário para remover a solução residual da amostra remanescente da etapa da pré-concentração) com água, solução de HNO_3 2% v/v, DDTP 0,1% m/v e DDTP 0,3% m/v.

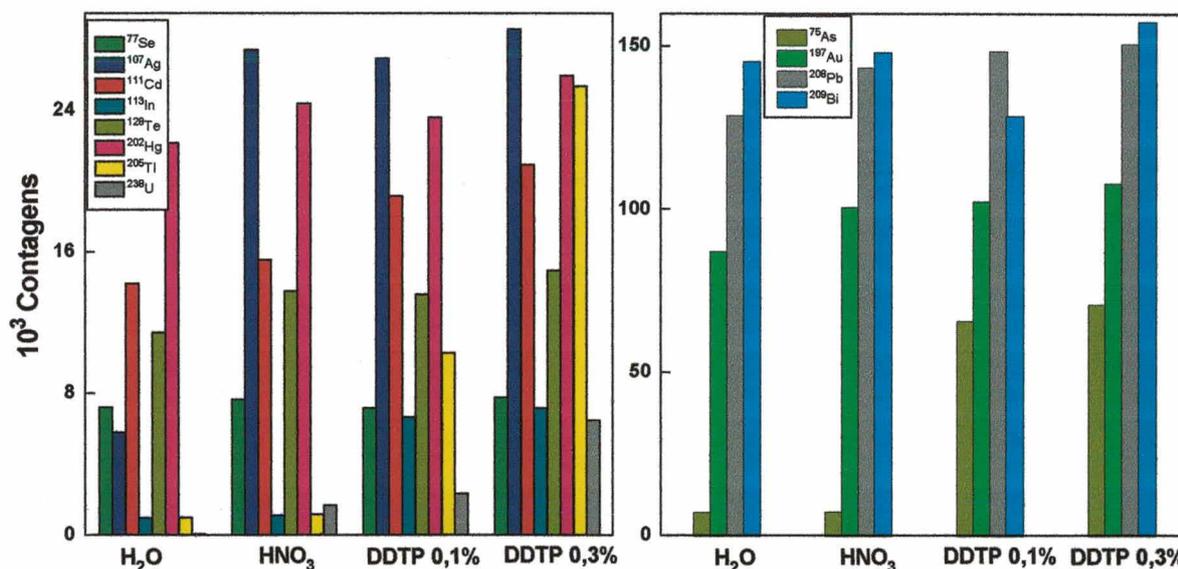


Figura 20. Intensidade dos sinais dos analitos em função da lavagem da coluna com diferentes soluções. Tempo da etapa de lavagem da coluna de 25 s.

Por outro lado, considerável quantidade da solução de DDTP que fica no sistema nesta etapa pode ser introduzida no plasma na etapa da eluição. Isto resulta na formação de interferências, principalmente por íons poliatômicos contendo S e P,¹⁸ além de alterar o perfil do sinal transiente. Portanto, é necessário que a solução residual de DDTP no sistema seja removida, o máximo possível, antes que seja feita a eluição dos analitos. Com esta finalidade, foram introduzidas as válvulas V₃ e V₄, as quais possibilitam a remoção de toda a solução contida na linha x e z antes e

após a coluna PC (Fig. 11). Ou seja, somente uma pequena fração contendo solução de DDTP fica entre o ponto de confluência da válvula V_3 e V_4 , juntamente com a coluna PC. Assim, a solução de DDTP que fica na linha x é lavada com o próprio eluente e descartada em W na válvula V_4 , enquanto que a da linha z é lavada com água através de V_3 e descartada em W na válvula V_6 . Também é importante que o comprimento do segmento y seja o menor possível para que a mínima quantidade de DDTP fique no sistema, nesta etapa. Desta forma, a eluição também é facilitada, uma vez que a dispersão do eluente antes de chegar na coluna é minimizada. A dispersão deve ser evitada, porque quanto menos diluído for o eluente menor é o volume necessário para efetuar a eluição dos complexos, conseqüentemente evitando o carregamento do plasma com metanol (usado como eluente), o que é indesejável. Além disso, a seleção adequada do tempo de acionamento da válvula V_6 na etapa 5 (Tabela 5) permite que, praticamente, só o volume de eluato que contém os analitos seja introduzido no plasma, descartando a maior parte do DDTP. Como a seleção do volume de eluente é temporizada, o tempo de acionamento da válvula V_5 foi selecionado de tal forma que o volume do mesmo seja somente suficiente para eluir a maior quantidade de analito com o menor volume possível. Assim, o tempo escolhido foi de 5 s (equivalente a 117 μL) para a eluição de Ag, Te, Au e U e de 7 s (equivalente a 163 μL) para os demais elementos. Esta diferença de tempo pode ser devida à condição de bombeamento do eluente e não da maior ou menor facilidade de eluição dos complexos, uma vez que estes experimentos foram realizados em dias diferentes. Portanto, é importante fazer uma otimização do tempo de eluição após determinado período de uso (em torno de 20 horas de trabalho) do tubo empregado para a propulsão do eluente. Além do que, conforme pode ser observado na Fig. 21, o uso de um tempo de eluição maior (mais 1 ou 2 s) não aumenta significativamente a intensidade do sinal, mas a diminui para alguns elementos. O tempo escolhido (5 a 7 s) possibilita a eluição de mais de 90% da maioria dos complexos retidos na coluna. Além disso, um volume muito maior de eluente seria necessário para que a fração residual, relativamente pequena, dos analitos fosse completamente eluída. Isto foi observado através do volume de eluente necessário na etapa de lavagem da coluna (etapa 6 da Tabela 5) para minimizar o efeito de memória. Assim, a quantidade de eluente empregada para a eluição dos complexos e sua posterior diluição em linha possibilita a introdução do eluato orgânico no plasma, sem a adição de oxigênio ao gás do plasma. Entretanto, mesmo que não se

verifique a formação de quantidades visíveis de carbono nas partes integrantes do espectrômetro, alteração gradual do potencial da lente iônica foi observada durante certo período de uso (em torno de uma semana de uso contínuo), sendo necessária uma calibração periódica da mesma. Portanto, é importante que a menor quantidade possível de eluente seja introduzida no plasma. Também, conforme mencionado no item 5.1, quanto menor a quantidade de álcool introduzido no plasma, menor será a sua flutuação, levando a melhores limites de detecção e, o que é mais importante, minimizando a deposição de carbono na interface e lente iônica. A quantidade de eluato que é introduzida no plasma, com o emprego do sistema FI proposto, causa pouca flutuação do mesmo, de modo que a influência sobre os sinais transientes é imperceptível, conforme será visto adiante. Os solventes testados como eluentes foram o metanol e o etanol, não sendo verificada nenhuma diferença entre os dois, quanto à eficiência na eluição dos complexos. Entretanto, optou-se por usar o metanol, devido à menor quantidade de C introduzida no plasma.

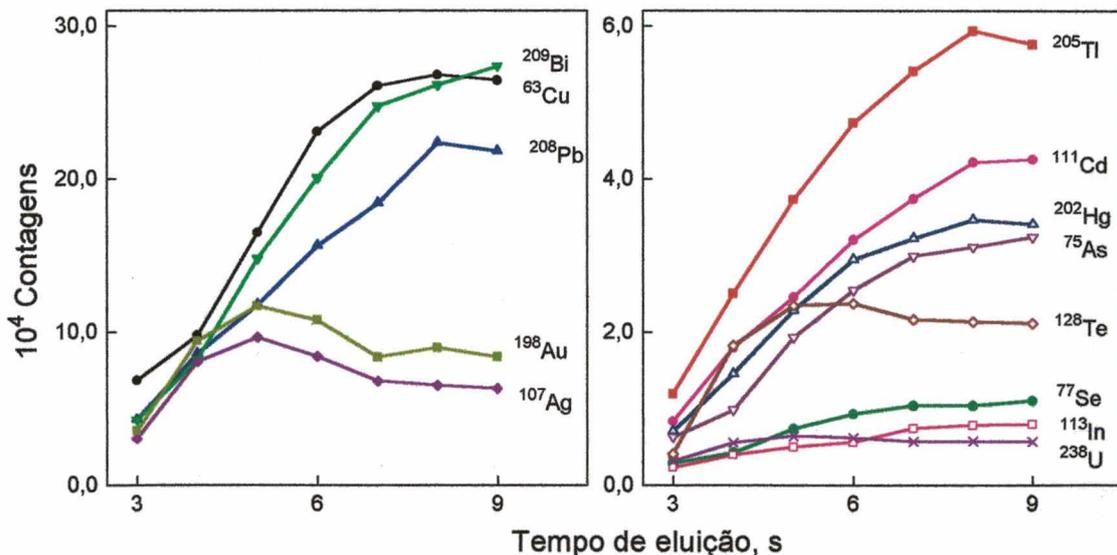


Figura 21. Eluição dos complexos com metanol em função do tempo (250 ng L^{-1} de Cu, As, Se, Cd, In, Hg, Tl, Pb e Bi em HNO_3 2,0% v/v e DDTP 0,3% m/v e 50 ng L^{-1} dos demais analitos: Te em HNO_3 1% v/v e DDTP 0,05% m/v; U em HNO_3 0,05% v/v e DDTP 0,5% m/v; Ag em HNO_3 2% v/v e DDTP 0,05 % m/v; Au em HCl 2% v/v e 0,05% m/v DDTP).

Devido à eluição não completa dos complexos, pequeno efeito de memória foi observado entre cada ciclo de separação/pré-concentração, sendo que a extensão do mesmo é dependente de cada elemento e da concentração envolvida. Bismuto e Au são os que apresentam maior efeito de memória, sendo que este comportamento

também já foi mencionado em trabalhos anteriores para elementos trivalentes, empregando colunas de sílica C₁₈.¹³³ Este efeito é resultante da interação destes elementos com grupos Si-OH livres da sílica C₁₈. Assim, antes do início de um novo ciclo de separação/pré-concentração é necessário que o sistema seja lavado com metanol (etapa 6 da Tabela 5).

5.3.2. Efeitos da concentração do DDTP e do HNO₃ e HCl na pré-concentração

Os efeitos das concentrações do ligante e dos ácidos nítrico e clorídrico foram avaliados, mantendo-se as vazões das soluções fixas em 1,0 mL min⁻¹ para a solução do ligante, 0,5 para a de HNO₃ 4% v/v, usado para a purificação do ligante, e 2,3 mL min⁻¹ para a amostra. Como pode ser observado na Fig. 22, concentrações inferiores a 0,2 % m/v de DDTP são suficientes para a pré-concentração da maioria dos elementos, entretanto para As, In, Tl e U há um aumento significativo de sinal com o aumento da concentração de DDTP. Conforme já mencionado no item 5.3.1 e mostrado na Fig. 19, concentrações mais baixas do ligante devem ser usadas para minimizar a quantidade de S e P introduzidas no plasma. Em função disto, agrupou-se os elementos com comportamentos semelhantes em relação à concentração do DDTP, de forma a se usar a menor quantidade possível do mesmo para cada caso. Somente para U foi usada solução de DDTP a 0,5% m/v, enquanto que para os outros elementos as concentrações sempre foram inferiores a 0,3% m/v. Além da influência da concentração do ligante, a concentração do ácido também influencia na reação de complexação e sorção dos complexos na coluna. Considerando-se a característica multielementar da técnica, optou-se por usar condições de compromisso entre a concentração de DDTP e a concentração de ácido na amostra, para definir os grupos de elementos, conforme será visto adiante.

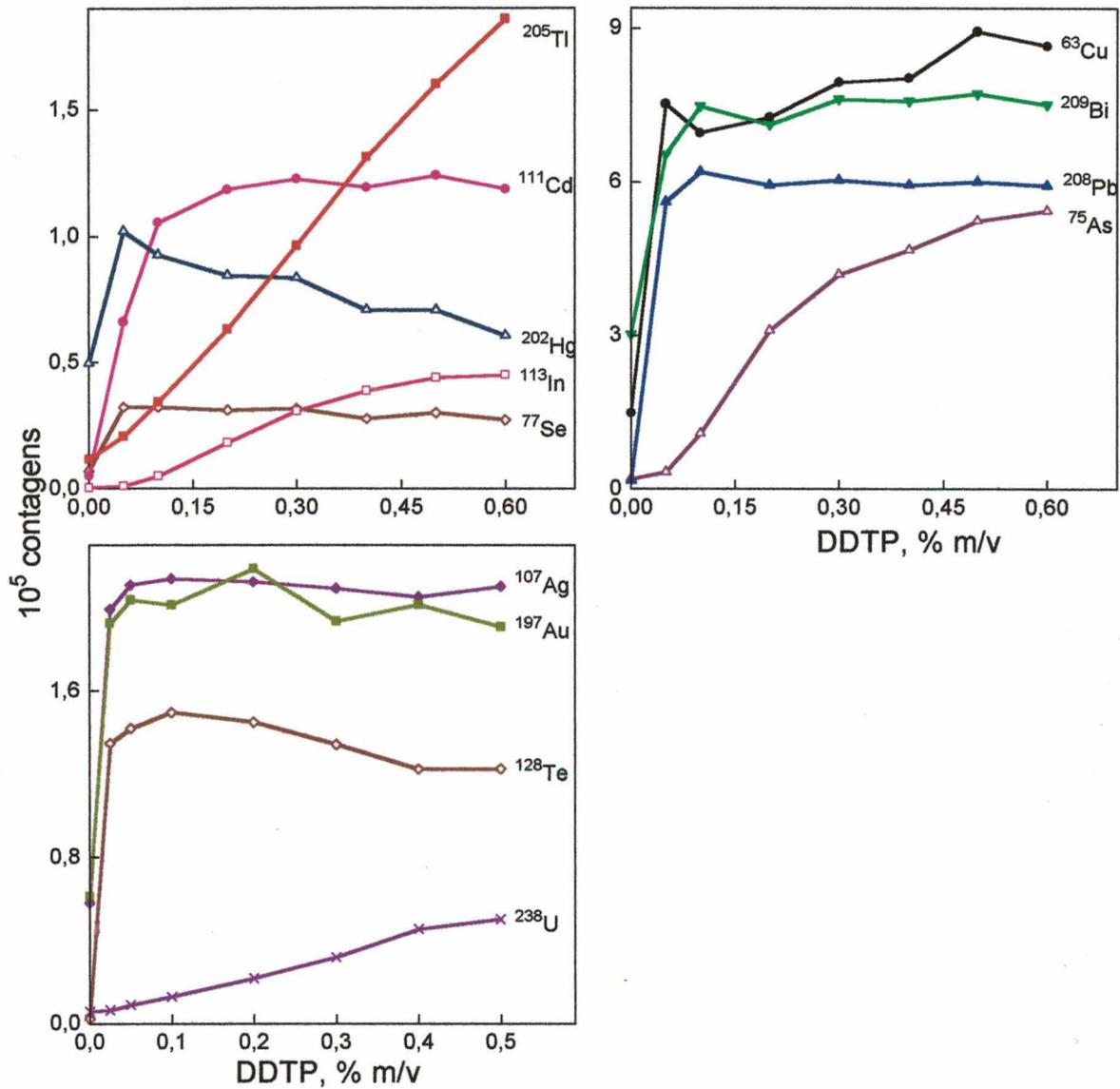


Figura 22. Influência da concentração de DDTP na pré-concentração 500 ng L^{-1} de Cu, As, Se, Cd, In, Hg, Tl, Pb e Bi em HNO_3 3,0% v/v e 50 ng L^{-1} de Te em HNO_3 1% v/v, U em HNO_3 0,05% v/v, Ag em HNO_3 2% v/v e Au em HCl 2% v/v.

A complexação e sorção dos complexos de DDTP de todos estes elementos estudados são dependentes, em maior ou menor extensão, da acidez da solução. Na Fig. 23 está mostrada a influência da acidez neste processo, sendo que a mesma foi ajustada, em linha, com trietilamina (para pH básico) ou HNO_3 (pH ácido). Para a maioria dos elementos a reação de complexação e sua sorção sobre a sílica C_{18} é favorecida em pH inferior a aproximadamente 5. Na Fig. 23 pode-se observar que o Pb, Bi, Au, Hg, Cd e Te possuem comportamentos semelhantes, sendo que a intensidade do sinal dos mesmos aumenta até em torno 2% v/v de HNO_3 , estabilizando posteriormente, enquanto que a complexação e sorção do As é

favorecida somente em soluções com acidez elevada. Por outro lado, U, TI, In e Se possuem determinada faixa de acidez na qual a reação é favorecida, sendo que, os mais influenciados são U e TI, bem como, os mais desfavorecidos em concentrações de HNO_3 superiores a aproximadamente 1% v/v. Entre todos estes elementos estudados, Cu é o único cuja reação é somente favorecida em soluções com pH superior a 2, enquanto que a Ag é pouco influenciada (somente é observada uma pequena redução do sinal na faixa de pH entre 2 a 5). Todos os testes referentes ao estudo da acidez foram feitos com o sistema FI da Fig. 11(g), onde o DDTP não foi acidificado com a solução de HNO_3 4% v/v, usado para a sua purificação. A solução de trietilamina ou HNO_3 , para o ajuste da acidez, foi adicionada logo após a coluna de purificação CC [Fig. 11(g)] a uma vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$, enquanto que o pH da solução analítica foi ajustado em torno de 4. O pH ou a concentração de HNO_3 da Fig. 23 representam os valores medidos (papel indicador com escala de pH entre 0 a 12 - Merck) ou calculados (no caso da concentração do HNO_3) no efluente da coluna de separação/pré-concentração. Assim, para o sistema FI utilizado no restante do trabalho (com a adição de HNO_3 4% v/v para a purificação do ligante), devido à diluição das soluções em linha, o último ponto da curva da Fig. 23 (HNO_3 4,9% v/v) corresponde a uma solução analítica a 7,5% v/v de HNO_3 .

Em alguns dos trabalhos sobre o uso do DDTP no processo de sorção dos seus complexos sobre sílica C_{18} ou superfície de capilares de PTFE,^{120,121,125,127} foi reportado que para diversos elementos (Pb, Cd, Cu, Bi, entre outros) a reação é favorecida em condições não muito ácidas (geralmente em soluções com pH entre 1 e 5), o que não está de acordo com os resultados mostrados na Fig. 23.

Devido ao comportamento dos elementos estudados frente às concentrações de DDTP e HNO_3 , e redução da sensibilidade quando sinais transientes de um maior número de isótopos são medidos simultaneamente, estes foram divididos em grupos. Como uma condição de compromisso, utilizou-se HNO_3 3% v/v e DDTP 0,2% m/v para Cu, As, Se, Hg e Bi; HNO_3 1% v/v e DDTP 0,3% m/v para Cd, In, TI e Pb. Por outro lado, Au, Ag, Te e U possuem comportamentos relativamente diferentes tanto em relação à concentração de DDTP como à de ácido. Assim sendo, estes elementos foram determinados separadamente: para Te, Ag e Au utilizou-se DDTP 0,025% m/v e para U, DDTP 0,5% m/v. A concentração de HNO_3 utilizada, foi 0,05% v/v para U e Ag e 2% v/v para Te. Para Au, a concentração de HCl escolhida foi 2% v/v, mas pode também ser usado HNO_3 com concentração superior a

aproximadamente 1% v/v. Como estes elementos foram medidos isoladamente, as concentrações de DDTP, HNO₃ e HCl foram escolhidas em função da maior intensidade do sinal obtido e da menor quantidade dos reagentes necessárias. Com exceção do Cu, In, Tl e U, concentrações elevadas de ácido podem ser empregadas para a maioria dos elementos sem perda considerável da intensidade do sinal.

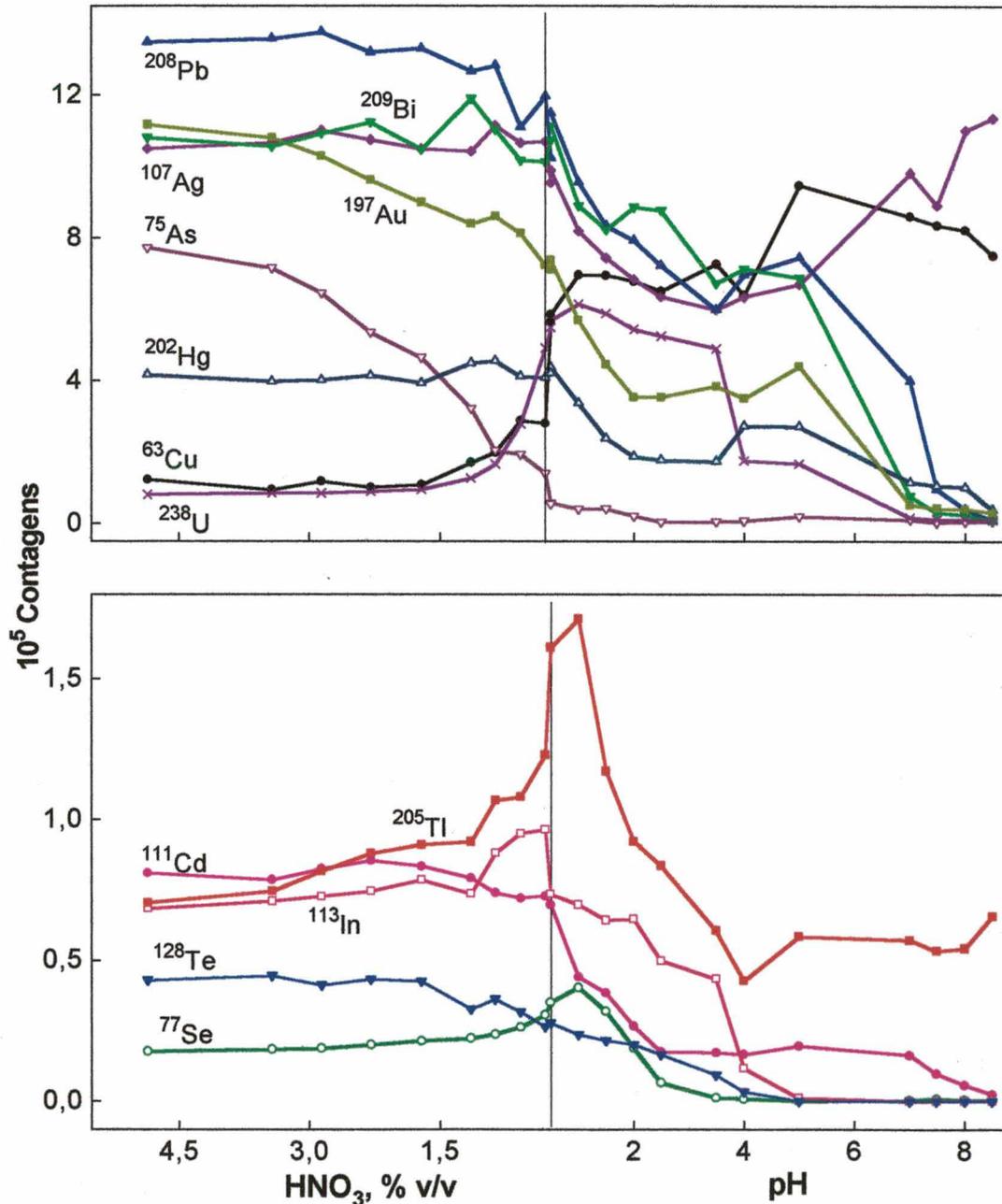


Figura 23. Influência da acidez (HNO₃ ou (CH₃CH₂)₃N) na pré-concentração; 200 ng L⁻¹ de Te e Ag, DDTP 0,05% m/v; 400 ng L⁻¹ de U, DDTP a 0,4% m/v; 50 ng L⁻¹ de Au, DDTP 0,02% m/v; para os demais elementos: 500 ng L⁻¹, DDTP a 0,4% m/v. Sinais obtidos com o sistema FI da Fig. 11(g), sem a adição em linha de HNO₃ 4% v/v para a purificação do DDTP. À esquerda da linha central (vertical) o pH é 0 (zero).

O fato do DDTP complexar com a maioria dos elementos investigados em condições de acidez elevada é de grande importância, principalmente na determinação destes elementos em amostras que devem sofrer um processo de decomposição ácida. Geralmente, a solução final da maioria das amostras digeridas possui uma concentração de ácido superior a 4 - 5% v/v. Além do que, não menos importante, é a influência relativamente pequena da concentração do ácido, principalmente em concentrações mais elevadas. Assim, não há a necessidade de ser feito um ajuste da acidez da solução amostra, evitando que possíveis contaminações sejam introduzidas no procedimento. Desta forma, as amostras certificadas de água e urina (quando não digeridas) foram somente diluídas, de forma que as condições ideais de acidez puderam ser utilizadas. Entretanto, para a maioria das amostras digeridas foi necessário o uso de concentrações de ácido mais altas. Assim, para as amostras de músculo e fígado bovino foi necessária uma concentração final de HNO_3 de 4% v/v; para as amostras de leite em pó e urina digeridas, as determinações de Ag e Au foram feitas usando-se HNO_3 2% v/v e 4% v/v, respectivamente.

Estudo semelhante ao do HNO_3 foi feito com HCl, exceto para a Ag. Para Te e Au não há uma alteração considerável da intensidade do sinal em relação ao HNO_3 . Para Tl ocorre um aumento de mais ou menos 50%, enquanto que para os demais elementos, observou-se uma redução considerável da intensidade do sinal (em torno de 20 a 30%, comparado com os obtidos em meio de HNO_3). Somente o In não pré-concentra em meio de ácido clorídrico. Portanto, somente optou-se em usar HCl para a determinação de Au nas amostras que foram somente diluídas, porém quando as amostras foram digeridas a determinação sempre foi feita em meio de HNO_3 . A diminuição da intensidade do sinal para alguns elementos em HCl possivelmente é devida à formação de cloro-complexos (por exemplo, Cd e As). Na Fig. 24 está mostrada a influência do HCl na pré-concentração dos mesmos elementos que complexam com o DDTP em HNO_3 , porém não deve ser feita a comparação da intensidade dos sinais entre a Fig. 23 e Fig. 24, pois foram obtidas em dias diferentes e em concentrações diferentes. A comparação anteriormente feita foi entre a intensidade dos sinais obtidos no mesmo dia. Como anteriormente, todos os testes foram feitos sem a acidificação do DDTP com HNO_3 4% v/v para a sua purificação [sistema FI da Fig.11(g)].

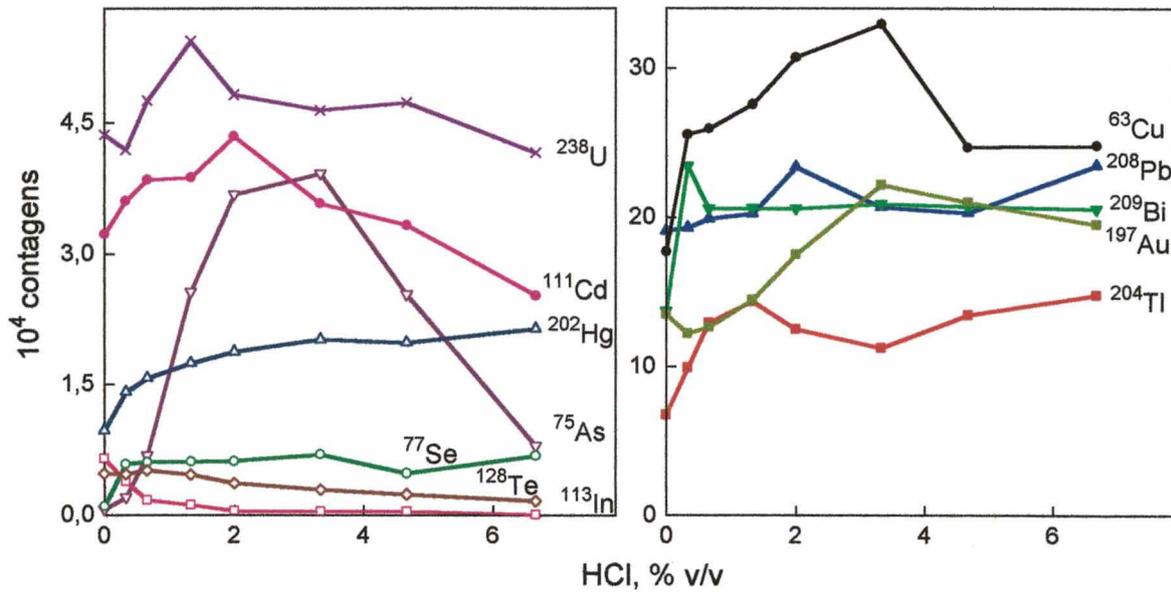


Figura 24. Influência da concentração do HCl na pré-concentração. Au 40 ng L⁻¹ e DDTP 0,02% m/v; U e Te 200 ng L⁻¹ e DDTP 0,2% m/v; 500 ng L⁻¹ e DDTP 0,3% m/v para os demais elementos. Sinais obtidos com o sistema FI da Fig. 11(g), sem a adição em linha de HNO₃ 4% v/v para a purificação do DDTP.

Além das vantagens acima mencionadas com relação ao uso do HNO₃ na complexação, é o ácido que causa menos interferências em ICP-MS.¹⁸

Devido a interferências isobáricas, os isótopos mais abundantes de alguns elementos não puderam ser monitorados. Assim, os isótopos ¹¹¹Cd e ¹¹³In foram monitorados, porque foi observada elevada intensidade de sinal para o branco dos isótopos de maior abundância destes elementos. Provavelmente, este sinal é devido à contaminação com Sn, o qual também complexa com o DDTP, interferindo sobre ¹¹⁴Cd e ¹¹⁵In (isótopos de maior abundância destes elementos). A procedência da contaminação do Sn não foi identificada. Por outro lado, os isótopos mais abundantes de Se e Te, não foram monitorados, pois sofrem interferência de Ar e Xe, respectivamente.

Pelo fato de não ser necessário o uso de solução tampão para garantir a estabilidade da solução do DDTP, o sistema FI torna-se mais simples e evita que interferências e contaminações sejam introduzidas no procedimento de separação/pré-concentração. Entretanto, para garantir a estabilidade do DDTP e minimizar a contaminação, fez-se a sua acidificação e purificação em linha, uma vez que foi observada lenta degradação do mesmo na presença de HNO₃, o que pôde ser observado através do odor de ácido sulfídrico liberado da solução. Porém, se o

DDTP não for acidificado, a sua purificação não é tão eficiente, principalmente para Cu, As e Pb, para os quais foram observados sinais elevados para o branco. O uso de uma solução de HNO₃ a 4% v/v (o que resulta numa concentração em torno de 1% v/v após a sua mistura com o ligante) para a purificação do DDTP foi escolhida em função da faixa de acidez onde ocorre uma boa condição de complexação do DDTP com a maioria dos elementos investigados.

Uma vez que o DDTP forma complexos preferencialmente com os elementos no estado de oxidação mais baixo [por exemplo, As(III), Se(IV) e Te (IV)],¹¹³ para prevenir a oxidação dos mesmos, a adição de HNO₃ à solução analítica foi feita somente no momento do seu processamento.

Nos testes feitos com soluções analíticas contendo 1000 ng L⁻¹ de Co, V, Ni, Mn, Ti, Cr, Zn, Ga e Mo em HNO₃ 2% v/v e com DDTP na faixa de 0,05% m/v a 0,5% m/v foi verificado que nenhum destes elementos pré-concentra nestas condições, confirmando as afirmações citadas em outros trabalhos,^{112,113,122,123} com exceção do Mo^{113,118}. Isto era esperado, pois todos estes elementos se comportam como ácidos duros frente ao DDTP.¹¹¹ O fato de não ocorrer complexação do DDTP com o Mo possivelmente é devido ao emprego de HNO₃ na reação (nos outros trabalhos foi utilizado HCl ou H₂SO₄), bem como, devido ao estado de oxidação do mesmo. Da mesma forma, foi verificado que não ocorre pré-concentração de Ir, Pt, Sb e Rh (soluções contendo 400 ng L⁻¹) tanto em meio HCl (2% v/v) como em HNO₃ (na faixa de 0 a 10% v/v) e com DDTP 0,2% m/v; entretanto, nas mesmas condições, observou-se um sinal razoável para Sn, porém há uma elevada contaminação deste elemento, inviabilizando a sua medida. Possivelmente, no caso da Pt e do Sb não houve complexação (ou pré-concentração), devido aos estado de oxidação destes elementos na solução utilizada.

5.3.3. Efeito da vazão da amostra na separação/pré-concentração

Tendo-se em vista que a concentração do DDTP (item 5.3.2) foi fixada numa determinada relação da vazão da solução de DDTP com a solução amostra, para manter esta relação fez-se somente um estudo da vazão total (DDTP/HNO₃ + amostra) da solução a ser bombeada pela coluna. Desta forma, o tempo da etapa de separação/pré-concentração (etapa 2 da Tabela 5) foi fixado em 60 s, variando-se somente a vazão da solução. A influência da vazão da solução da amostra usada na pré-concentração pode ser observada na Fig. 25, onde o sinal da maioria dos

elementos aumenta com o aumento da vazão, sendo que a máxima intensidade é atingida em torno de 4 a 5 mL min⁻¹. O aumento da intensidade do sinal é decorrente do aumento de volume de solução pré-concentrada, ou seja, da quantidade do elemento. Porém, este comportamento não é observado para o Cu, In, Tl e U, pois, possivelmente para estes elementos a redução da intensidade do sinal com o aumento da vazão é decorrente da cinética da reação de complexação. Assim, fatores contraditórios com a reação de complexação estão envolvidos, entre os quais devem ser considerados os relativos ao conceito ácido/base,^{111,122} reações de oxirredução entre o DDTP e alguns elementos¹¹³ e o próprio meio reacional. Desta forma, o Tl(III), In(III) e Cu(II) são os ácidos mais duros desta série de elementos, desfavorecendo a complexação com o DDTP, pois o mesmo é uma base mole. Provavelmente, concentrações mais elevadas do ligante favoreçam a reação, o que, de certa forma, está de acordo com a Fig. 22. Também, principalmente no caso do Tl, a sua complexação é acompanhada da redução de Tl(III) para Tl(I) pelo próprio DDTP,^{113,124} o que é desfavorecido em meio de HNO₃. Isto está bem evidenciado na Fig. 23 e, também, nos testes feitos com HCl (Fig. 24) onde ocorreu um aumento considerável da intensidade do sinal para este elemento, conforme mencionado anteriormente. Para o comportamento do U não se tem uma explicação, mas possivelmente a sua complexação é pouco favorecida com DDTP, pois provavelmente está na solução sob a forma de óxido (UO₂²⁺). Também, observou-se que ocorre eluição parcial crescente destes elementos (Cu, In e Tl) com o aumento do tempo de lavagem do sistema com DDTP (etapa 3 da Tabela 5). Como, com o aumento da vazão, o sistema é lavado com um volume maior de solução de DDTP, estes complexos certamente são eluídos em maior extensão na etapa da lavagem da coluna, bem como, durante a própria etapa de pré-concentração. Todo este conjunto de fatores também pode ser um indicativo de que estes complexos são relativamente fracos, o que estaria de acordo com o conceito ácido/base.

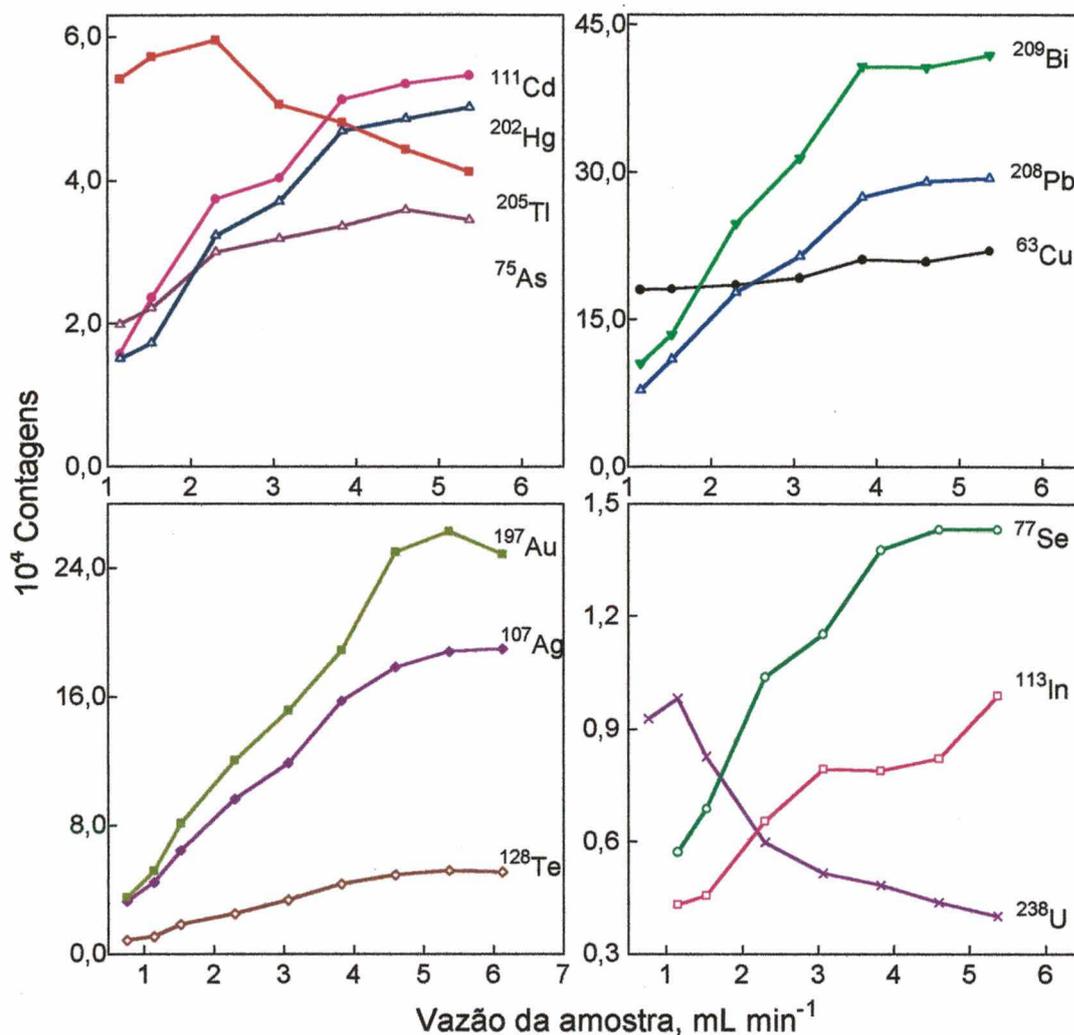


Figura 25. Influência da vazão da amostra na pré-concentração de $50 \text{ ng L}^{-1} \text{ Te}$ em HNO_3 1% v/v, DDTP 0,05% m/v; U em HNO_3 0,05% v/v, DDTP 0,5% m/v; Ag em HNO_3 2% v/v, DDTP 0,05% m/v; Au em HCl 2% v/v, 0,05% m/v DDTP; para os demais analitos: 250 ng L^{-1} em HNO_3 3,0% v/v, DDTP 0,3% m/v. Tempo de pré-concentração de 60 s.

5.4. Emprego do polietileno e do fulereno para sorção dos complexos de DDTP

Nos testes feitos com estes materiais, utilizou-se como ponto de partida as condições otimizadas para alguns elementos no processo de pré-concentração com a sílica C_{18} , ou seja, soluções analíticas em HNO_3 1% v/v e DDTP 0,2% v/v purificado com HNO_3 4% v/v para Cu, As, Se, Hg e Bi e soluções analíticas em HNO_3 1% v/v e DDTP 0,3% v/v purificado com HNO_3 4% v/v para Cd, Tl e Pb. Com relação ao polietileno, observou-se que ocorre a retenção de alguns complexos, entretanto a sua elevada contaminação com diversos elementos (principalmente Cu e Pb) e baixa repetibilidade nas medidas, provavelmente devida à dificuldade de

empacotamento homogêneo da coluna (ocorre a formação de “caminhos” na coluna com o decorrer do uso) dificultaram o seu uso. Com relação ao fulereno, verificou-se que com exceção do Bi, todos os complexos de DDTP não ficam retidos neste material. A diferença entre a eficiência de retenção dos complexos em sílica C₁₈ e fulereno pode ser observada pela declividade das curvas analíticas mostradas nas Tabelas 7 e 8. Possivelmente a polaridade do fulereno pode ser uma das causas da baixa eficiência de retenção dos complexos de DDTP. Portanto, devido a estes fatores, o polietileno e o fulereno não foram mais usados neste trabalho.

Tabela 7. Declividade (S) das curvas analíticas obtidas na pré-concentração com fulereno.

Isótopo	S (ng L ⁻¹) ⁻¹
⁶³ Cu	135
⁷⁵ As(III)	-
⁷⁷ Se(IV)	6
¹¹¹ Cd	13
²⁰⁵ Tl	6
¹¹³ In	-
²⁰² Hg	62
²⁰⁸ Pb	289
²⁰⁹ Bi	600

5.5. Resultados

Todas as curvas analíticas foram obtidas por calibração externa (soluções na faixa de concentração de 5 a 400 ng L⁻¹, dependendo do elemento) e o LOD foi calculado a partir de $3s/S$, sendo s o desvio padrão de 10 leituras consecutivas do branco e S a declividade da curva analítica [(ng L⁻¹)⁻¹]. O fator de enriquecimento (EF) foi calculado a partir da comparação dos sinais medidos para 80 µL de solução analítica em HNO₃ 2% v/v contendo de 5,0 a 7,0 µg L⁻¹ dos analitos, introduzida diretamente no plasma através de sistema FI em linha única, com solução analítica contendo 50 ng L⁻¹ (para Ag, Te, Au e U) e 200 ng L⁻¹ (para os demais analitos), estas introduzidas no plasma após separação/pré-concentração com o sistema FI desenvolvido. Todos estes parâmetros são mostrados na Tabela 8. Os baixos fatores de enriquecimento para Tl, In e U podem ser atribuídos à eluição parcial dos

respectivos complexos com DDTP na etapa da lavagem da coluna (antes da eluição com metanol), à própria cinética da reação (conforme foi mencionado no item 5.3.3) e à contaminação com Sn para o caso do In. Maiores fatores de enriquecimento, possivelmente, poderiam ser obtidos para Tl e U aumentando-se a concentração do DDTP, o que foi evitado por problemas já descritos no item 5.2 e 5.3.2. A formação do íon poliatômico $^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$ e a eluição parcial do complexo de Cu são também as possíveis causas do alto LOD do ^{63}Cu . Além disso, maiores fatores de enriquecimento poderiam ser obtidos, utilizando-se as condições de acidez ideais para cada elemento, o que não foi feito devido à medida de mais de um elemento de cada vez (foram usadas condições de compromisso para os grupos de elementos), bem como, da acidez resultante do processo da digestão da amostra.

Tabela 8. Características analíticas obtidas com o sistema FI-ICP-MS.

Isótopo	Parâmetros			
	LOD (ng L ⁻¹)	EF	r	S (ng L ⁻¹) ⁻¹
^{63}Cu	33	22	0,9980	367
$^{75}\text{As(III)}$	5,1	27	0,9990	315
$^{77}\text{Se(IV)}$	6,6	61	0,9993	29
^{107}Ag	0,82	33	0,9999	2773
^{111}Cd	6,7	19	0,9990	151
$^{128}\text{Te(IV)}$	2,2	180	0,9970	750
^{198}Au	0,64	144	0,9998	3176
^{205}Tl	0,79	5	0,9989	287
^{113}In	14,6	9	0,9999	63
^{202}Hg	4,8	16	0,9986	122
^{208}Pb	4,5	22	0,9998	578
^{209}Bi	0,43	20	0,9997	2680
^{238}U	0,05	2,6	0,9995	169

O sistema FI empregado proporciona boa repetibilidade nas medidas, obtendo-se RSD inferior a 6% para seis leituras consecutivas de soluções analíticas e para diversas replicatas de amostras (de 3 a 6 amostras preparadas separadamente - inclusive em dias diferentes, sendo que para cada amostra foram feitas cinco leituras consecutivas). Também, podem ser efetuados mais de 500 ciclos de pré-concentração sem que ocorram variações significativas nas intensidades dos

sinais, empregando-se a mesma coluna de separação/pré-concentração. As características deste sistema são mostradas na Tabela 9. Na Fig. 26 estão mostrados alguns dos sinais transientes dos elementos, obtidos a partir do processamento de soluções analíticas e amostras. Observa-se que os perfis dos sinais transientes são semelhantes para os elementos contidos nas soluções analíticas e amostra, indicando que há boa eficiência na separação da matriz, principalmente para as amostras com a matriz mais complexa, como a urina e água do mar. Entretanto, pode-se observar que o As não complexa quantitativamente nas amostras, possivelmente por estar na forma de As(V). Em alguns casos isto também pode estar relacionado com a presença de Cl na amostra, pois foi observado que o As não pré-concentra neste meio. Sinais transientes, semelhantes aos mostrados na Fig. 26, também são observados para as amostras de músculo bovino (NIST 8414), água de rio (SLRS-3), água enriquecida (NIST 1643d) e água de mar (NASS-4). Devido à elevada concentração de Cu nas amostras, os respectivos sinais foram omitidos na Fig. 26. A obtenção de resultados concordantes com os valores certificados também são o indicativo de uma separação eficiente da matriz com o sistema FI proposto.

Tabela 9. Características do sistema FI-ICP-MS.

vazão da amostra, mL min ⁻¹	2,3
tempo de pré-concentração, s	60
consumo de reagentes, mL:	
DDTP	2,75
metanol	1,12
HNO ₃ 4% (v/v)	1,38
freqüência de amostragem, h ⁻¹	22*

* 18 para Au.

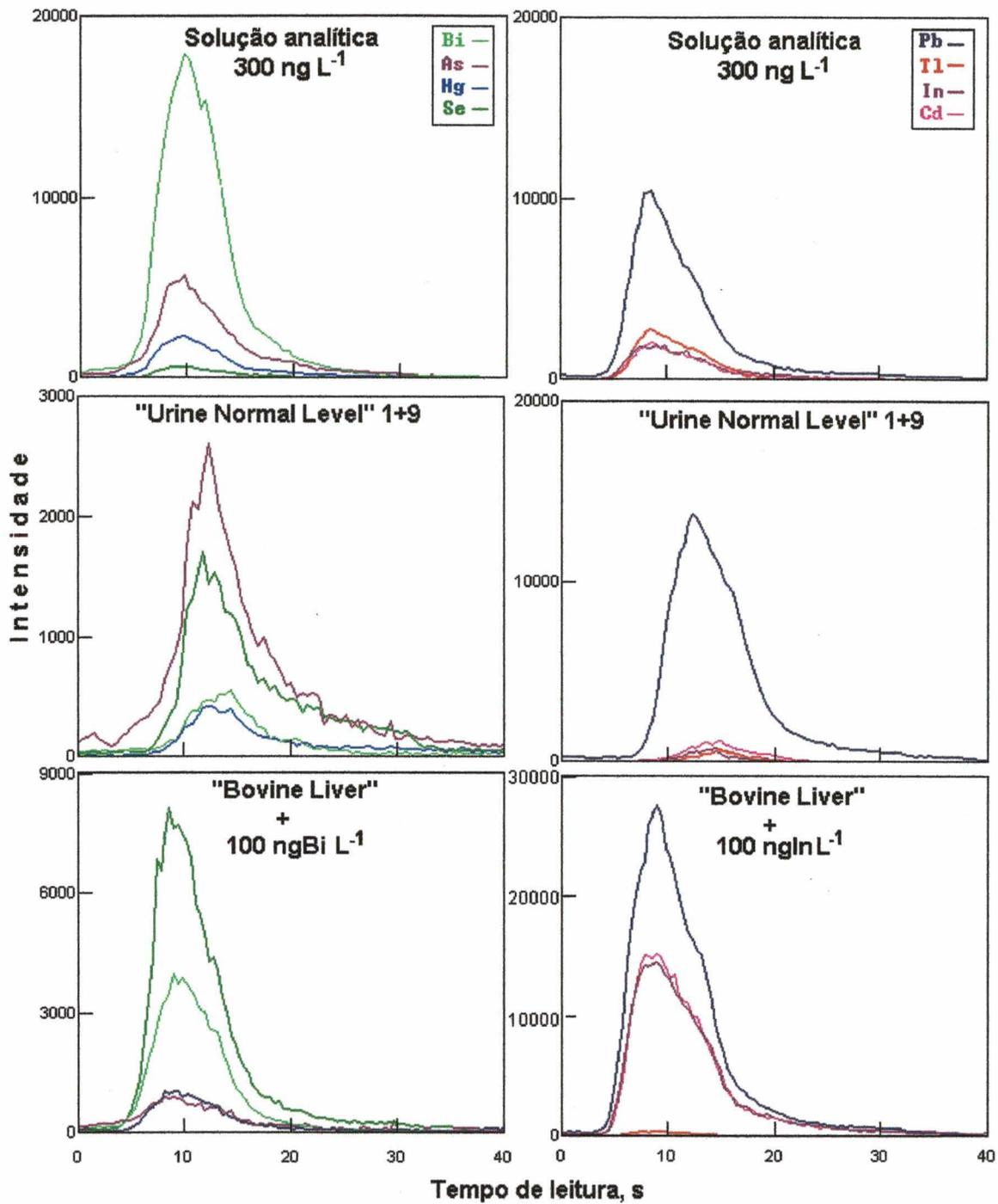
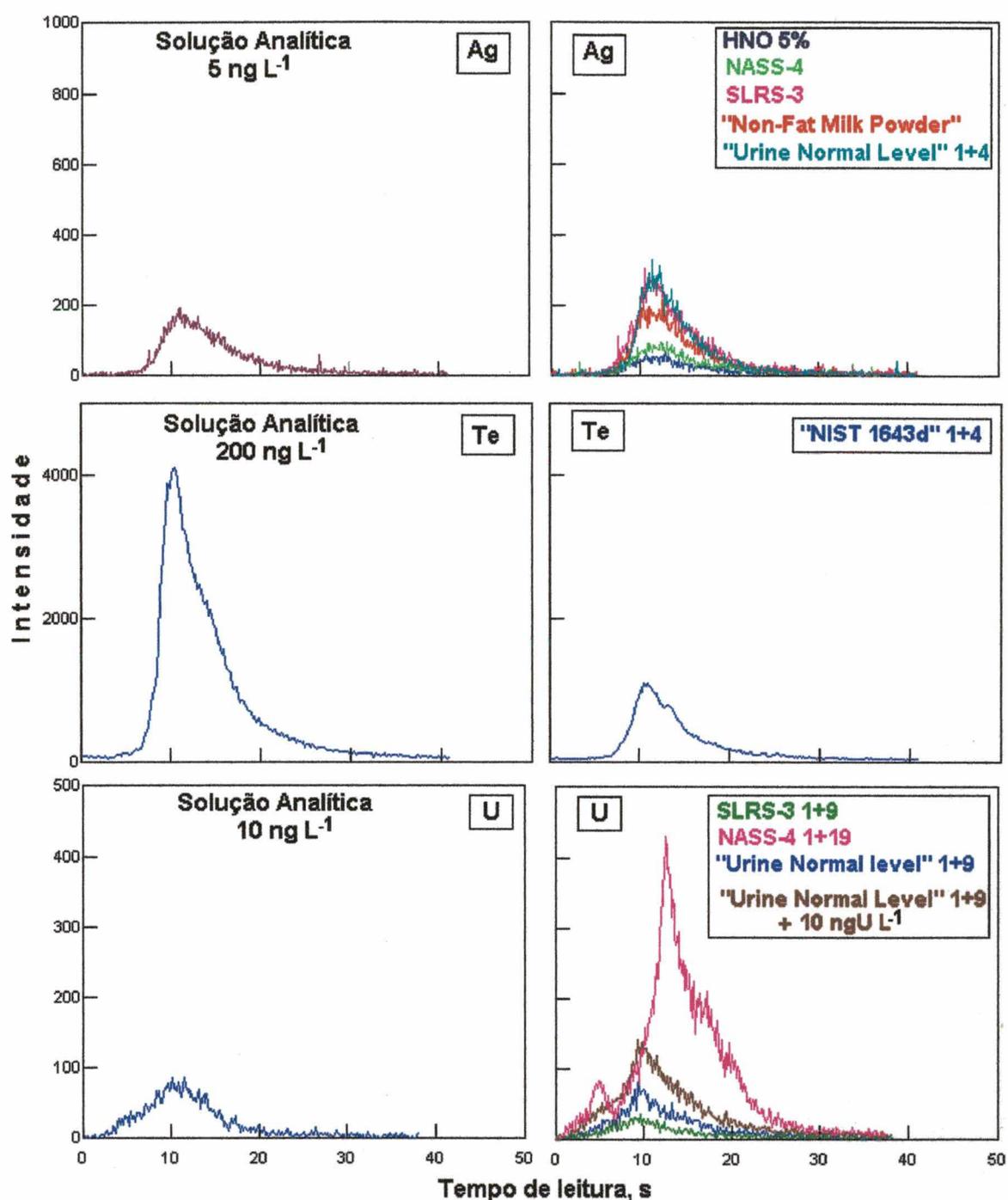


Figura 26. Sinais transientes obtidos na pré-concentração de soluções analíticas e amostras empregando o sistema FI mostrado na Fig. 11.

Figura 26. Continuação



As concentrações dos elementos determinadas nas amostras estão de acordo com os valores certificados (Tabela 10), exceto para o As na amostra de água enriquecida (1643d), água de rio (SLRS-3) e urina (2670). Possivelmente estão envolvidos processos de oxi-redução, uma vez que o DDTP complexa somente com As(III), enquanto que o As(V) é o mais estável neste meio. Devido a elevada concentração de cobre na amostra de fígado bovino, este não foi determinado nesta

amostra. Também, com exceção do U e do As, todos os testes de recuperação, feitos através da adição de quantidades conhecidas dos analitos às amostras, foram quantitativos. A recuperação quantitativa do analito pode ser um indicativo da confiabilidade do método empregado. A recuperação não quantitativa do U na amostra de urina (2670) possivelmente é devida à elevada acidez (HNO_3 4% v/v, por causa da digestão da amostra) usada no processo de separação/pré-concentração, o que reduz drasticamente a eficiência de pré-concentração, conforme pode ser observado na Fig. 23. Novamente, a recuperação não quantitativa do As na amostra de urina possivelmente é devida ao estado de oxidação do elemento ou por causa da presença de cloreto (item 5.3.2).

Mesmo sendo possível a determinação de alguns elementos (Cu, Cd, Se, As, Tl, Pb, Bi e Hg) na amostra de urina não digerida, é aconselhável que seja feita a digestão da mesma. Dois problemas foram constatados quando a amostra de urina e de água de rio não são digeridas. Primeiro, observou-se que há um aumento da pressão na coluna, devido à retenção da matéria orgânica presente na amostra. Para a amostra de urina, a retenção da matéria orgânica pode ser observada através da coloração amarelada da coluna após o ciclo de pré-concentração. Isto dificulta o processo de separação/pré-concentração, pois é necessária a lavagem da coluna com metanol por mais tempo, além do que, leva ao entupimento completo da coluna se um tempo maior de pré-concentração for usado. Segundo, a complexação pode ser prejudicada, pois os elementos podem estar ligados à matéria orgânica ou estarem num estado de oxidação em que não forma complexo com o DDTP. Isto foi observado na determinação de Au na amostra de urina, não sendo obtido o resultado informado no material certificado, quando a amostra não é digerida. Além dos problemas mencionados, a matéria orgânica também é introduzida no plasma, pois é eluída com o metanol, podendo ser potencial interferente.

Também, o resultado obtido na determinação de Te na amostra de água enriquecida (1643d) foi inferior ao valor informado, possivelmente, devido a processos de oxi-redução envolvidos, pois o DDTP complexa somente Te(IV). Entretanto, na determinação direta de Te através da nebulização pneumática convencional, a concentração medida foi $0,90 \pm 0,03 \mu\text{g L}^{-1}$, ou seja, também inferior ao valor informado.

Tabela 10. Resultados da análise dos materiais certificados (média e desvio padrão de 3 a 6 replicatas diferentes da amostra com 5 leituras consecutivas para cada replicata da amostra).

Analito		Amostra		
		Água 1643d ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Água de rio ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Urina (mg L^{-1})
Cu	Certificado	20,5 ± 3,8	1,35 ± 0,07	0,13 ± 0,02
	Medido	18,4 ± 0,96	1,47 ± 0,04	0,11 ± 0,01
Cd	Certificado	6,47 ± 0,37	0,013 ± 0,002	0,00040*
	Medido	6,93 ± 0,16	0,010 ± 0,002	0,00060 ± 0,00006
Se	Certificado	11,43 ± 0,17	-	0,030 ± 0,008
	Medido	12,66 ± 0,69	-	0,028 ± 0,001
As	Certificado	56,02 ± 0,73	0,72 ± 0,05	0,06*
	Medido	26,64 ± 0,85	0,15 ± 0,02	0,023 ± 0,004
	Adicionado	-	-	0,100*
	Recuperado	-	-	0,082 ± 0,002*
Tl	Certificado	7,28 ± 0,25	-	-
	Medido	7,02 ± 0,17	-	0,0001 ± 0,00004
Pb	Certificado	18,15 ± 0,64	0,068 ± 0,007	0,01*
	Medido	18,41 ± 0,37	0,046 ± 0,005	0,0066 ± 0,0003
Bi	Certificado	13*	-	-
	Medido	13,22 ± 1,47	-	< 0,0000043
	Adicionado	-	-	0,100*
	Recuperado	-	-	0,101 ± 0,008*
Hg	Certificado	-	-	0,002*
	Medido	-	-	0,0021 ± 0,0003

Tabela 10. Continuação.

Analito		Amostra	
		Fígado bovino ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Músculo bovino ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cu	Certificado	158 ± 7	2,84 ± 0,45
	Medido	-	2,19 ± 0,20
Cd	Certificado	0,44 ± 0,06	0,013 ± 0,011
	Medido	0,41 ± 0,03	0,012 ± 0,001
Se	Certificado	0,71 ± 0,07	0,076 ± 0,010
	Medido	0,71 ± 0,05	0,073 ± 0,014
As	Certificado	0,047 ± 0,006	0,009 ± 0,003
	Medido	ND*	ND*
Hg	Certificado	0,004 ± 0,002	0,005 ± 0,003
	Medido	0,005 ± 0,001	0,004 ± 0,001
Tl	Certificado	0,003*	-
	Medido	0,003 ± 0,0004	-
Pb	Certificado	0,135 ± 0,015	0,38 ± 0,24
	Medido	0,115 ± 0,001	0,35 ± 0,03
Bi	Certificado	-	-
	Medido	< 0,0043	-
	Adicionado	0,100*	-
	Recuperado	0,096 ± 0,002*	-
In	Certificado	-	-
	Medido	< 0,146	-
	Adicionado	0,100*	-
	Recuperado	0,11 ± 0,03*	-

Tabela 10. Continuação.

Analito		Amostra				
		Água 1643d $\mu\text{g L}^{-1}$	Água do mar ng L^{-1}	Água de rio ng L^{-1}	Urina mg L^{-1}	Leite em pó ng g^{-1}
Ag	Certificado	$1,270 \pm 0,057$	-	-	-	$< 0,3^*$
	Medido	$1,210 \pm 0,087$	$2,40 \pm 0,27$	$5,78 \pm 0,37$	$21,8 \pm 3,0$	$0,22 \pm 0,04$
Te	Certificado	1 ⁺	-	-	-	-
	Medido	$0,83 \pm 0,27$	-	-	-	-
Au	Certificado	-	-	-	8 [*]	-
	Medido	-	$63,68 \pm 2,47$	$2,23 \pm 0,21$	$7,86 \pm 1,07$	-
	Adicionado	-	40,0 [*]	-	-	-
	Recuperado	-	$38,8 \pm 1,8$	-	-	-
U	Certificado	-	$2,68 \pm 0,12^+$	45 [*]	-	-
	medido	-	$2,49 \pm 0,09^+$	$39,10 \pm 1,22$	$50,2 \pm 3,2$	-
	Adicionado	-	-	-	10 [*]	-
	Recuperado	-	-	-	$4,9 \pm 0,9$	-

* Valor informado.

+ $\mu\text{g L}^{-1}$.

◆ Quantidade do analito adicionado e recuperado (em ng L^{-1}) na solução amostra medida.

● ND: não detectado.

Amostras:

SLRS-3: Riverine Water - água de rio

1643d: Water - água enriquecida com diversos elementos

2670: Urine Normal Level - urina

8414: Bovine Muscle - músculo bovino

1577a: Bovine Liver - fígado bovino

1549: Non-fat Milk Powder - leite em pó desnatado

NASS-4: Sea Water - água do mar

CONCLUSÕES

Provavelmente, todos os trabalhos em ICP-MS que tratam de procedimentos de separação/pré-concentração empregam colunas com resinas de troca iônica ou quelantes. Por outro lado, a separação/pré-concentração em colunas com materiais de baixa polaridade e introdução direta do eluato no plasma de um ICP-MS, ainda não foi usada através da nebulização pneumática. Isto se deve principalmente aos problemas relacionados com a introdução de solventes orgânicos no plasma. Desta forma, através do estudo feito com o sistema FI proposto para a introdução de metanol, etanol ou propanol no plasma, pode-se afirmar que:

- o sistema FI proposto, pelo fato de diluir o solvente orgânico (álcool) com água, e assim introduzir quantidade suficiente de oxigênio para oxidar parcialmente a matéria orgânica, possibilita a introdução de volumes relativamente pequenos destes solventes no plasma, sem que ocorra formação apreciável de resíduos de carbono sobre a interface do instrumento de ICP-MS, ou alterações significativas no desempenho do seu funcionamento após várias injeções de solvente;
- a presença dos álcoois proporciona um aumento da intensidade do sinal para quase todos os elementos estudados, principalmente para os de maior potencial de ionização. Para a maioria dos elementos, este efeito está diretamente ligado às condições instrumentais empregadas (principalmente a vazão do gás nebulizador empregada para cada meio) e à maior eficiência de nebulização e/ou transporte do aerossol para o plasma. Porém, para As, Se e Hg o carbono é o principal responsável pelo aumento do sinal,^{54,57}
- empregando-se este sistema e ajustando-se adequadamente os parâmetros instrumentais, pode-se medir diretamente a concentração de vários elementos em meio alcoólico, com significativos ganhos de sinal para alguns isótopos e sem a necessidade de adição de O₂ ao gás do plasma;
- para melhorar a precisão das medidas é necessário um intervalo de tempo fixo, preferencialmente não inferior a 60 s, entre cada injeção de solvente orgânico no plasma, assim justificando a viabilidade do uso do sistema FI proposto para o

processo de separação/pré-concentração, sendo o tempo entre cada eluição em torno de 160 s.

O acoplamento FI-ICP-MS, associado à sorção de complexos de DDTP em coluna de sílica-C₁₈ e eluição com metanol, mostrou-se adequado para separação e pré-concentração de diversos elementos presentes em diferentes tipos de amostra. O volume relativamente pequeno de metanol usado como eluente, combinado com a sua diluição em linha antes de introduzi-lo no plasma e o tempo relativamente longo (em torno de 160 s) entre cada ciclo de separação/pré-concentração, faz com que a formação de resíduos de carbono na interface do instrumento e outras partes do mesmo não seja tão severa. Também, este período de tempo relativamente longo entre cada ciclo de separação/pré-concentração, associado à lavagem contínua da câmara de nebulização e outras partes do instrumento, favorece uma melhor repetibilidade das medidas. Não foram observadas alterações significativas no desempenho do funcionamento do instrumento de ICP-MS, durante vários dias de trabalho. Entretanto, observa-se uma pequena alteração no potencial da lente iônica, o qual foi monitorado freqüentemente e alterado quando necessário (em média, após 500 a 600 ciclos de leitura). Assim, pode-se afirmar que um dos maiores inconvenientes da introdução de solventes orgânicos no plasma com este sistema ainda é a deposição de certa quantidade de carbono sobre as partes integrantes da tocha, cones de amostragem e lente iônica, fazendo-se necessária a limpeza periódica destas partes. Também, extremo cuidado deve ser tomado para não introduzir o eluato no plasma sem que seja feita a diluição em linha com água, ou mesmo, a introdução de grandes volumes do mesmo.

O uso do DDTP em sistemas FI, com sorção de seus complexos em coluna de sílica C₁₈, além de proporcionar um aumento considerável de sensibilidade para a maioria dos elementos estudados, permite uma separação eficiente da matriz, principalmente no caso dos metais alcalinos, alcalino-terrosos e cloreto. Além do que, é de grande importância a possibilidade da complexação (de alguns metais) ocorrer em ampla faixa de concentração de ácido, principalmente para amostras digeridas com ácido. Entretanto, em ICP-MS, o uso do DDTP é problemático por possuir P e S em sua estrutura, os quais são potenciais interferentes para alguns isótopos.

O DDTP não forma complexos com um grupo relativamente grande de metais de transição, o que possivelmente possibilita o seu uso na determinação de baixas

concentrações dos elementos que formam complexos (Cu, As, Se, Ag, Cd, In, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi e U) em matrizes onde os metais de transição são majoritários (como ligas metálicas, minerais, efluentes industriais, entre outros).

Em relação ao uso do polietileno como material sorvente, este também pode ser usado para alguns dos elementos estudados, desde que o mesmo seja previamente purificado e que o empacotamento da coluna seja feito adequadamente. Por outro lado, foi constatado, que o fulereno não é um adsorvente adequado para a adsorção dos complexos de DDTP nas condições estudadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HOUK, R.S.; FASSEL, V.A.; FLESCH, G.D.; et al. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. *Anal. Chem.* **52**, 2283, 1980.
2. DATE, A.R.; GRAY, A.L. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter. *Analyst* **106**, 1255, 1981.
3. JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK R.S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. Blackie, New York, 380 p. 1992.
4. EVANS, E.H.; GIGLIO, J.J.; CASTILLANO, T.M.; et al. *Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass spectrometry*. RSC, Cambridge-UK, 107 p. 1995.
5. MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. VCH, New York, 2nd ed., 1017 p.1992.
6. OLESIK, J.W. Fundamental research in ICP-OES and ICP-MS. *Anal. Chem. News & Features* **1**, 469A, 1996.
7. LOFTHOUSE, S.D.; GREENWAY, G.M.; STEPHEN, S.C. Microconcentric nebuliser for the analysis of small sample volumes by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 1373,1997.
8. WOLLER, Á.; GARRAUD, H.; BOISSON, J.; et al. Simultaneous speciation of redox species of arsenic and selenium using an anion-exchange microbore column coupled with a micro-concentric nebulizer and a inductively coupled plasma mass spectrometer as detector. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 141,1998.
9. WIEDERIN, D.R.; SMITH, F.G.; HOUK, R.S. Direct injection nebulization for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **63**, 219, 1991.
10. MINNICH, M.G.; HOUK, R.S. Comparison of cryogenic and membrane desolvation for attenuation of oxide, hydride and hydroxide ions and ions containing chlorine in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 167,1998.
11. BRENNER, I.B., ZANDER, A., PLANTZ, M.; et al. Characterization of an ultrasonic nebulizer-membrane separation interface with inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of trace elements by solvent extraction. *J. Anal At. Spectrom.* **12**, 273,1997.

12. BROTHERTON, T.J.; PFANNERSTILL, P.E.; CREED, J.T.; et al. Evaluation of three low-volume interfaces for organic solvent introduction to the inductively coupled plasma - applications to flow injection. *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 341, 1989.
13. Elan 6000 - Inductively Coupled Plasma Mass spectrometer - Software Guide. Perkin Elmer Part Number 0993-8968, 1997.
14. JARVIS, K.E.; MASON, P.; PLANTZNER, T. et al. Critical assessment of the effects of skimmer cone geometry on spectroscopic and non-spectroscopic interference in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 689, 1998.
15. REUBEN, A.J.; SMITH, G.B.; MOSES, P.; et al. Ion trajectories in exactly determined quadrupole fields. *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Proc.* **154**, 43, 1996.
16. MILLER, P. E.; DENTON, M. B. The quadrupole mass filter: basic operating concepts. *J. Chem. Educ.* **63(7)**, 617, 1986.
17. VANDECASTEELE, C. B.; BLOCK, B. *Modern Methods for Trace Element Determination*, John Wiley & Sons, Chichester, UK., 330 p. 1993.
18. TAN, S. H.; HORLICK, G. Background spectral features in inductively coupled-plasma mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.* **40(4)**, 445, 1986.
19. LICHTÉ, F.E.; MEIER, A.L.; CROCK, J.G. Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **59**, 1150, 1987.
20. HOLLAND, G.; EATON, A.N. *Application of Plasma Sources Mass Spectrometry*. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 100 p. 1991.
21. KETTERER, M.E.; BIDDLE, D.A. Multivariate calibration in inductively coupled plasma mass spectrometry. 2. Effect of changes in abundances of interfering polyatomic ions. *Anal. Chem.* **64**, 1819, 1992.
22. ASHLEY, D. Polyatomic interferences due to the presence of inorganic carbon environmental samples in the determination of chromium at mass 52 by ICP-MS. *At. Spectrosc.* **13(5)**, 169, 1992.
23. STROH, A. Analysis of rare earth elements in natural waters by ICP-MS. *At. Spectrosc.* **13(3)**, 89, 1992.
24. BEGEROW, J.; DUNEMANN, L. Mass spectral interferences in the determination of trace levels of precious metals in human blood using quadrupole magnetic sector

- field and inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 303, 1996.
25. REED, N.M.; CAIRNS, R. O.; HUTTON, R. C. Characterization of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using a high resolution mass spectrometer. *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 881, 1994.
26. VANHOE, H.; GOOSENS, J.; MOENS, L.; et al. Spectral interferences encountered in the analysis of biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 177, 1994.
27. VAUGHAN, M.A.; HORLICK, G. Oxide, hydroxide, and doubly charged analyte species in inductively coupled plasma/mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.* **40(4)**, 434, 1986.
28. FRIEL, J.K.; SKINNER, C.S.; JACKSON, S.E.; et al. Analysis of biological reference materials, prepared by microwave dissolution, using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analyst* **115**, 269, 1990.
29. VAN VEEN, E.H.; BOSCH, S.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M.T.C. Spectral interpretation and interference correction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta* **49B**, 1347, 1994.
30. BERES, S.; THOMAS, R.; DENOYER, E.; et al. The benefits of electrothermal vaporization for minimizing interferences in ICP-MS. *At. Spectrosc.* **9(1)**, 20, 1994.
31. PETRUCCI, G.A.; VAN LOON, J.C. Studies of ultrasonic nebulizer parameters in search of a simple, reliable system. *Spectrochim. Acta* **45B**, 959, 1990.
32. OLSON, L.K.; VELA, N.P.; CARUSO, J.A. Hydride generation, electrothermal vaporization and liquid chromatography as sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta* **50B**, 355, 1995.
33. PAUL, M., Analysis of solid samples by laser sampling ICP-MS. *At. Spectrosc.* **9**, 21, 1994.
34. POWELL, M.J.; BOOMER, D.W.; MCVICARS, R.J. Introduction of gaseous hydrides into an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Anal. Chem.* **58**, 2864, 1986.
35. STORY, W.C., CARUSO, J.A., HEITKEMPER, D.T.; et al. Elimination of the chloride interference on the determination of arsenic using hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Chrom. Sci.* **30**, 427, 1992.

36. LAM, J.W.H.; MCLAREN, J.W.; METHVEN, B.A.J. Determination of chromium in biological tissues by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 551, 1995.
37. FORD, M.J.; EBDON, L.; HUTTON, R.C.; et al. Simplex optimization of the plasma parameters and ion optics of a na inductively coupled plasma mass spectrometer with pure argon and doped argon plasmas, using a multi-element figure of merit. *Anal. Chim. Acta* **285**, 23, 1994.
38. EVANS, E.H.; EBDON, L. Simple approach to reducing polyatomic ion interferences on arsenic and selenium in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 299, 1989.
39. CRAIN, J.S.; HOUK, R.S.; SMITH, F.G. Matrix interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry: some effects of skimmer orifice diameter and ion lens voltages. *Spectrochim. Acta* **43B**, 1355, 1998.
40. RODUSHKIN, I.; RUTH, T. Determination of trace metals in estuarine and seawater reference materials by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 1181, 1997.
41. GILLSON, G.R.; DOUGLAS, D.J.; FULFORD, J.E.; et al. Nonspectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **60(14)**, 1472, 1988.
42. CHEN, X.; HOUK, R.S. Spatially resolved measurements of ion density behind the skimmer of an inductively coupled plasma mass spectrometer. *Spectrochim. Acta* **51B**, 41, 1996.
43. TANNER, S.D.; COUSINS, L.M.; DOUGLAS, D.J. Reduction of space charge effects using a three-aperture gas dynamic vacuum interface for inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Appl. Spectrosc.* **48(11)**, 1367, 1994.
44. VAUGHAN, M.A.; HORLICK, G. Ion trajectories through the input optics of a na inductively coupled plasma-mass spectrometer. *Spectrochim. Acta* **45B**, 1301, 1990.
45. HAUSLER, D. Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Spectrochim. Acta* **42B**, 63, 1987.
46. HUTTON, R.C. Application of inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS) to the determination of trace metals in organics. *J. Anal. At. Spectrom.* **1**, 259, 1986.

47. MAGYAR, B.; LIENEMANN, P.; VONMONT, H. Some effects of aerosol and oxygen feeding on the analytical performance of an inductively coupled nitrogen-argon plasma. *Spectrochim. Acta* **41B**, 27, 1986.
48. HAUSLER, D.W.; TAYLOR, L.T. Nonaqueous on-line simultaneous determination of metals by size exclusion chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric detection. *Anal. Chem.* **53**, 1223, 1981.
49. BOTTO, R.I. Application of ultrasonic nebulization in the analysis of petroleum and petrochemicals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 1993, 51.
50. WIEDERIN, D.R.; HOUK, R.S.; WINGE, R.K.; et al. Introduction of organic solvents into inductively coupled plasmas by ultrasonic nebulization with cryogenic desolvation. *Anal. Chem.* **62**, 1150, 1990.
51. EVANS, E.H.; EBDON, L. Effect of organic solvents and molecular gases on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 425, 1990.
52. LOWE, D.S.; STAHL, R.G. Determination of trace elements in organic solvents by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Proc.* **29**, 1992, 277.
53. ALLAIN, P.; JAUNAUULT, L.; MAURAS, Y.; et al. Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **63(14)**, 1497, 1991.
54. LARSEN, E. H.; STÜRUP, S. Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometric detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation. *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 1099, 1994.
55. LARSEN, E.H.; LUDWIGSEN, M.B. Determination of iodine in food-related certified reference materials using wet ashing and detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 435, 1997.
56. OLIVAS, R.M.; QUÉTEL, C.R.; DONARD, O.F.X. Sensitive determination of selenium by inductively coupled plasma mass spectrometry with flow injection and hydride generation in the presence of organic solvents. *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 865, 1995.
57. GOOSSENS, J.; VANHAECKE, F.; MOENS, L.; et al. Elimination of interferences in the determination of arsenic and selenium in biological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **280**, 137, 1993.

58. LONGERICH, H.P. Effect of nitric acid, acetic acid and ethanol on inductively coupled plasma mass spectrometric ion signals as a function of nebulizer gas flow, with implications on matrix suppression and enhancements. *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 665, 1989.
59. GOOSSENS, J.; DE SMAELE, T.; MOENS, L.; et al. Accurate determination of lead in wines by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **347**, 119, 1993.
60. CARUSO, A.J.; CAREY, M.J. Electrothermal Vaporization for Sample Introduction in Plasma Source Mass Spectrometry. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **23(5)**, 397, 1992.
61. FANG, Z.; WELZ, B. High-efficiency low-sample-consumption online ion-exchange preconcentration system for flow injection flame atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 543, 1989.
62. LIU, Y.; INGLE Jr., J.D. Automated on-line ion-exchange trace enrichment system with flame atomic absorption detection. *Anal. Chem.* **61**, 520, 1989.
63. MALAMAS, F.; BENGTSSON, M.; JOHANSSON, G. Online trace metal enrichment and matrix isolation in atomic absorption spectrometry by a column containing immobilized 8-quinolinol in a flow injection system. *Anal. Chim. Acta* **160**, 1, 1984.
64. RUZICKA, J.; ARNDAL, A. Sorbent extraction in flow injection analysis and its application to enhancement of atomic spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **216**, 243, 1989.
65. RUZICKA, J.; CHRISTIAN, G.D. Flow injection analysis and chromatography: Twings or siblings. *Analyst* **115**, 475, 1990.
66. FANG, Z. Flow injection on-line column preconcentration in atomic spectrometry. *Spectrochim. Acta Rev.* **14B**, 235, 1991.
67. FANG, Z.; RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. An efficient flow injection system with online ion-exchange preconcentration for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **164**, 23, 1984.
68. FANG, Z.; XU, S.; ZHANG, S. Fundamental and practical considerations in the design of on-line column preconcentration for flow-injection atomic spectrometric systems. *Anal. Chim. Acta* **200**, 35, 1987.
69. HARTENSTEIN, S.D.; RUZICKA, J.; CHRISTIAN, G.D. Sensitivity enhancements for flow injection analysis - inductively coupled plasma atomic emission

- spectrometry using an on-line preconcentrating ion-exchange column. *Anal. Chem.* **57**, 21, 1985.
70. FANG, Z.; ZHU, Z.; ZHANG, S.; et al. On-line separation and preconcentration in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta* **214**, 41, 1988.
71. FANG, Z. *Flow Injection Separation and Preconcentration*. Weinheim, VCH, 259 p. 1993.
72. TORRE, M.; MARINA, M.L. The state of the art of ligand-loaded complexing resins. Characteristics and applications. *Crit. Rev. Anal. Chem.* **24(5-6)**, 327, 1994.
73. MYASOEDOVA, G.V.; ANTOKOLSKAYA, I.I.; SAVVIN, S.B. New chelating sorbents for noble metals. *Talanta* **32(12)**, 1105, 1985.
74. NICKON, R.A.; HILL, S.J.; WORSFOLD, P.J. Solid phase techniques for the preconcentration of trace metals from natural waters. *Anal. Proc. Incl. Anal. Comm.* **32**, 387, 1995.
75. YANG, K.L.; JIANG, S.J.; HWANG, T.J. Determination of titanium and vanadium in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line preconcentration. *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 139, 1996.
76. HUANG, K.S.; JIANG, S.J. Determination of trace levels of metal ions in water samples by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line preconcentration on SO₃-oxine CM-cellulose. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **347**, 238, 1993.
77. SEUBERT, A.; PETZOLD, G.; MCLAREN, J.W. Synthesis and application of an inert type of 8-hydroxyquinoline-based chelating ion exchanger for sea-water analysis using on-line inductively coupled plasma mass spectrometry detection. *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 371, 1995.
78. BEAUCHEMIN, D.; BERMAN, S.S. Determination of trace metals in reference water standards by inductively coupled plasma mass spectrometry with on-line preconcentration. *Anal. Chem.* **61**, 1857, 1989.
79. MCLAREN, J.W.; LAM, J.W.H.; BERMAN, S.S.; et al. On-line method for the analysis of sea-water for trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 279, 1993.
80. HALICZ, L.; GAVRIELI, I.; DORFMAN, E. On-line method for inductively coupled plasma mass spectrometric determination of rare earth elements in highly saline brines. *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 811, 1996.

81. NELMS, S.M.; GREENWAY, G.M.; HUTTON, R.C. Application of multi-element time-resolved analysis to a rapid on-line matrix separation system for inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 929, 1995.
82. BLOXHAM, M.J.; HILL, S.J.; WORSFOLD, J.P. Determination of trace metals in sea-water and the on-line removal of matrix interferences by flow injection with inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 935, 1994.
83. TAYLOR, D.B.; KINGSTON, H.M.; NOGAY, D.J.; et al. On-line solid-phase chelation for the determination of eight metals in environmental waters by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 187, 1996.
84. MIYAZAKI, A.; REIMER, R.A. Determination of lead isotope ratios and concentrations in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration using chelex-100. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 449, 1993.
85. EBDON, L.; FISHER, A.; HANDLEY, H.; et al. Determination of trace metals in concentrated brines using inductively coupled plasma mass spectrometry on-line preconcentration and matrix elimination with flow injection. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 979, 1993.
86. OLSEN, S.; PESSEDA, L.C.R.; RUZICKA, J.; et al. Combination of flow injection analysis with flame atomic absorption spectrometry. Determination of trace amounts of heavy metals in polluted seawater. *Analyst* **108**, 905, 1983.
87. EBDON, L.; FISHER, A.S.; WORSFOLD, P.J.; et al. On-line removal of interferences in the analysis of biological materials by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 691, 1993.
88. DURRANT, S.F.; KRUSHEVSKA, A. AMARASIRIWARDENA, D.; et al. Matrix separation by chelation to prepare biological materials for isotopic zinc analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 199, 1994.
89. HEITHMAR, E.M.; HINNERS, T.A.; ROWAN, J.T.; et al. Minimization of interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using on-line preconcentration. *Anal. Chem.* **62**, 875, 1990.

90. GALLEGO, M.; PETIT DE PENA, Y.; VALCÁRCEL, M. Fullerenes as sorbent materials for metal preconcentration. *Anal. Chem.* **66**, 4074, 1994.
91. PETIT DE PENA, Y.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. Preconcentration of copper traces on C₆₀-C₇₀ fullerenes by formation of ion pairs and chelates. *Anal. Chem.* **67**, 2524, 1995.
92. PETIT DE PENA, Y.; GALLEGO, M.; VALCÁRCEL, M. Fullerene: a sensitive and selective sorbent for the continuous preconcentration and atomic absorption determination of cadmium. *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 453, 1997.
93. MESSIAS DA SILVA, M. Separação e pré-concentração de cádmio, chumbo e níquel empregando sistemas FI e espectrometria de absorção atômica com filamento de tungstênio. Tese de doutorado, São Carlos, SP, 1997.
94. FANG, Z.; SPERLING, M.; WELZ, B. Flow injection on-line sorbent extraction preconcentration for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 639, 1990.
95. ATALLAH, R.H.; CHRISTIAN, G. Speciation of parts per billion of metal ions using silica and C₁₈-bonded silica columns and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Lett.* **24(8)**, 1483, 1991.
96. PORTA, V.; ABOLLINO, O.; MENTASTI, E.; et al. Determination of ultra-trace levels of metals in sea-water with on-line preconcentration and electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 119, 1991.
97. SPERLING, M.; YIN, X.; WELZ, B. Flow-injection on-line separation and preconcentration for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 1. Determination of ultratrace amounts of cadmium, copper, lead and nickel in water samples. *J. Anal. At. Spectrom.* **6**, 1991, 295.
98. SPERLING, M.; YIN, X.; WELZ, B. Differential determination of arsenic(III) and total arsenic using flow injection on-line separation and preconcentration for graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta* **46B**, 1789, 1991.
99. FANG, Z.; GUO, T.; WELZ, B. Determination of cadmium, lead and copper in water samples by flame atomic-absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction. *Talanta* **38(6)**, 613, 1991.
100. SPERLING, M.; YIN, X.; WELZ, B. Differential determination of chromium(VI) and total chromium in natural waters using flow injection on-line separation

- and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst* **117**, 629, 1992.
101. WELZ, B.; YIN, X.; SPERLING, M. Time-based and volume-based sampling for flow-injection on-line sorbent extraction graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **261**, 477, 1992.
102. WELZ, B.; SPERLING, M.; SUN, X. Analysis of high-purity reagents using automatic on-line column preconcentration-separation and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fresenius' J. Anal. Chem.* **346**, 550, 1993.
103. LIU, Z-S.; HUANG, S-D. Automatic on-line preconcentration system for graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace metals in sea water. *Anal. Chim. Acta* **281**, 185, 1993.
104. LIU, Z-S.; HUANG, S-D. Determination of lead in sea-water with a graphite furnace atomic absorption spectrometer and an improved automatic on-line preconcentration system. *Spectrochim. Acta* **50B**, 1995, 197.
105. SHABANI, M.B.; AKAGI, T.; MASUDA, A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C₁₈ cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **64(7)**, 737, 1992.
106. WATANABE, H.; GOTO, K.; TAGUCHI, S.; et al. Preconcentration of trace elements in seawater by complexation with 8-hydroxyquinoline and sorption on C₁₈ bonded silica gel. *Anal. Chem.* **53**, 738, 1981.
107. LUQUE DE CASTRO, M.D.; TENA, M.T. Hyphenated flow injection systems and high discrimination instruments. *Talanta* **42(2)**, 151, 1995.
108. KOCH, O.G.; DEDIC, G.A. *Handbuch der Spurenanalyse*. Springer Verlag, Germany, p. 283-297. 1964.
109. HULANICKI, A. Complexation reactions of dithiocarbamates. *Talanta* **14**, 1371, 1967.
110. ARHLAND, S.; CHATT, J.; DAVIES, N.R. The relative affinities of ligand atoms for acceptor molecules and ions. *Quart. Rev.* **12**, 265, 1958.
111. PEARSON, R.G. Hard and soft acids and bases. *J. Am. Chem. Soc.*, **85(22)**, 3533, 1963.

112. BODE, H.; ARNSWALD, W. Untersuchungen über substituierte dithiophosphate. I. Die diäthyl-dithiophosphorsäure und ihr natriumsalz. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **185**, 99, 1962.
113. BODE, H.; ARNSWALD, W. Untersuchungen über substituierte dithiophosphate. II. Bildung der metall-diäthyl-dithiophosphate und ihre extrahierbarkeit aus mineral-sauren lösungen. *Fresenius' Z. Anal. Chem.* **185**, 179, 1962.
114. HANDLEY, T.H.; DEAN, J.A. O,O-dialkyl phosphorodithioic acids as extractants for metals. *Anal. Chem.* **34**, 1312, 1962.
115. CHACKRABARTI, D.; DE JONGHE, W.; ADAMS, F. The determination of arsenic by electrothermal atomic absorption with a graphite furnace. Part 2. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) after extraction. *Anal. Chim. Acta* **120**, 121, 1980.
116. BERNDT, H.; MESSERSCHMIDT, J. Dithiophosphorsäure-O,O-diethyl-ester zur spurenanreicherung and aktivkohle. I. Analyse von reinstgallium, -aluminium - Bestimmung der elementspuren durch flammen-AAS (Injektionsmethode und Schlaufen-AAS). *Fresenius' Z. Anal. Chim.* **308**, 104, 1981.
117. BERNDT, H.; MESSERSCHMIDT, J.; REITER, E. Dithiophosphorsäure-O,O-diethyl-ester zur spurenanreicherung and aktivkohle. II. Analyse von reinsteisen, -chrom und -mangan. *Fresenius' Z. Anal. Chim.* **310**, 230, 1982.
118. MONTE, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Determination of molybdenum by flame and electrothermal atomization atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on activated carbon. *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 21, 1990.
119. ÁVILA, A.K.; CURTIUS, A.J. Determination of silver in waters and soil by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on carbon. *J. Anal. At. Spectrom.* **9**, 543, 1994.
120. MA, R.; MOL, W.V.; ADAMS, F. Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples. And evaluation of flow injection on-line sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **285**, 33, 1994.
121. MA, R.; MOL, W. V.; ADAMS, F. Selective flow injection sorbent extraction for determination of cadmium, copper and lead in biological and environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **293**, 251, 1994.

122. MA, R.; ADAMS, F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphate as chelating agent for nickel, cobalt and manganese determination by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **317**, 215, 1995.
123. MA, R.; MOL, W. V.; ADAMS, F. Flow injection sorbent extraction with dialkildithiophosphates as chelating agent for the determination of zinc by flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta.* **309**, 395, 1995.
124. MA, R.; ADAMS, F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta* **51B**, 1917, 1996.
125. YAN, X-P.; ADAMS, F. Flow injection on-line sorption separation and preconcentration with a knotted reactor for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in biological and environmental samples. *J. Anal. At. Spectrom.* **12**, 459, 1997.
126. POZEBON, D.; DRESSLER, V.L.; CURTIUS, A.J.; et al. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on a C-18 bonded silica column. *Talanta* **45**, 1167, 1998.
127. IVANOVA, E.; YAN, X-P.; ADMAS, F. Determination of bismuth in cod muscle, lake and river sediment by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **354**, 7, 1997.
128. POZEBON, D.; DRESSLER, V.L.; CURTIUS, A.J. Determination of copper, cadmium, lead, bismuth and selenium(IV) in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 363, 1998.
129. DRESSLER, V.L.; POZEBON, D.; CURTIUS, A.J., Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration. *Spectrochim. Acta* **53B**, 1527, 1998.
130. GANZAROLLI, E.M. Titulador potenciométrico automatizado baseado em sistema de fluxo monossegmentado. Dissertação de Mestrado, Florianópolis, SC. 1996.
131. Milestone MLS 1200 MEGA - Manual de preparação de amostras do forno de microondas.

-
132. NIU, H.; HOUK, R.S. Fundamental aspects of ion extraction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta* **51B**, 779, 1996.
133. THOMPSON, J.J.; HOUK, R.S. Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for multielement flow injection analysis and elemental speciation by reversed-phase liquid chromatography. *Anal. Chem.* **58**, 2541, 1986.

8. ANEXO

Artigos publicados:

Determination of Heavy Metals by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after On-line Separation and Preconcentration. *Spectrochim. Acta* **53B**, 1527, 1998.

Introduction of Alcohols in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry by a Flow Injection System. *Anal. Chim. Acta* **379**, 175, 1999.

Artigos publicados, não relacionados diretamente com a tese (co-autoria):

Determination of Arsenic(III) and Arsenic (V) by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry after Complexation and Sorption on a C-18 Bonded Silica Column. *Talanta* **45**, 1167, 1998.

Determination of Arsenic, Selenium and Lead by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Using Iridium-Coated Graphite Tubes. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 7, 1998.

Diluição Isotópica em Espectrometria de Massa com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado. *Anais da ABQ* **47(2)**, 145, 1998.

Determination of Cu, Cd, Pb, Bi and Se(IV) in Sea Water by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after On-Line Separation. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 363, 1998.

Determination of Trace Elements in Biological Materials by ETV-ICP-MS after Dissolution or Slurry Formation with Tetramethylammonium Hydroxide. *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 1101, 1998.

Study of Interferences from Na and Cl using ETV-ICP-MS. *At. Spectrosc.* **19(3)**, 80, 1998.

Determination of Mo, U and B in Waters by Electrothermal Vaporization-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Talanta* **47**, 849, 1998.

Artigo aceito para publicação, não relacionado diretamente com a tese (co-autoria):

Análise de Cabelo: uma revisão dos procedimentos para a determinação de elementos traço e aplicações. *Quim. Nova*.