

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	iv
LISTA DE TABELAS	vi
LISTA DE ABREVIACÕES	vii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	xi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. O ICP-MS	2
1.2. Interferências.....	5
Interferências espectrais.....	5
Íons de óxidos.....	6
Íons de dupla carga	6
Íons poliatômicos.....	7
Sobreposição isobárica.....	7
Interferências não espectrais	8
Efeitos de supressão e aumento do sinal.....	8
Efeitos físicos	9
1.3. Métodos de introdução da amostra.....	9
Nebulizador ultra-sônico.....	10
Vaporizador eletrotérmico.....	16
1.4. Separação de fase em meio surfactante - extração no ponto nuvem.....	19
Meio micelar não iônico	20
Extração no ponto nuvem de quelatos metálicos	22
Distribuição de reagentes e produtos entre as fases	24
Vantagens e problemas em extrações no ponto nuvem de quelatos metálicos....	24
1.5. Agente quelante: ácido <i>O,O</i> -dietil-ditiofosfórico	26
2. PROPOSTA DE TRABALHO	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
Controle e garantia da qualidade	35
Aparatos	36
Reagentes	36
Instrumentação	37
Espectrometria de absorção atômica em chama.....	38

Instrumentação	38
Reagentes	38
Soluções de calibração	39
Procedimento	39
Preparação das amostras	39
Determinação do ponto nuvem	40
Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado –	
Nebulização ultra-sônica.....	42
Instrumentação	42
Reagentes	43
Soluções de calibração	44
Preparação das amostras	44
Procedimento	44
Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado –	
Vaporização eletrotérmica	46
Instrumentação	46
Reagentes	47
Soluções de calibração	47
Preparação das amostras	48
Procedimento	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
Espectrometria de absorção atômica em chama	49
Otimização da complexação	49
Mecanismo de extração	52
Características analíticas do método	55
Análise dos materiais de referência certificados.....	56
Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado –	
Nebulização ultra-sônica.....	59
Efeito do solvente orgânico no sinal analítico.....	59
Seleção das condições do plasma	61
Otimização da complexação.....	64
Figuras de mérito	66
Resultados analíticos.....	67
Espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado –	

Vaporização eletrotérmica.....	69
Otimização do programa de temperatura do forno	69
Otimização das condições de complexação	73
Características analíticas da metodologia	77
Determinação dos metais nas amostras	78
5. CONCLUSÕES	81
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
7. ANEXO.....	97

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Áreas de aplicação do ICP-MS.....	1
Figura 2. Diagrama de um ICP-MS convencional	2
Figura 3. Esquema de uma tocha ICP.....	4
Figura 4. Representação dos processos que ocorrem no plasma.....	5
Figura 5. Esquema de um nebulizador ultra-sônico	11
Figura 6. Sistema de dessolvatação empregado neste estudo	14
Figura 7. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS.....	17
Figura 8. Representação esquemática da extração ponto nuvem.....	20
Figura 9. Estrutura do surfactante não iônico octilfenoxipolietoxietanol Triton X-114	22
Figura 10. Variação da temperatura do ponto nuvem de soluções aquosas do surfactante não iônico Triton X-114.....	20
Figura 11. Grupo característico dos ácidos <i>O,O</i> -dialquil-ditiofosfóricos.....	24
Figura 12. Elementos que complexam com o dietil-ditiofosfato	33
Figura 13. Fluxograma indicando a preparação da amostra na técnica de pré-concentração.....	41
Figura 14. Efeito do pH na pré-concentração de 40 ng/mL de Ag e 50 ng/mL de Au, DEtDTP: $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L, 0,1 % m/v Triton X-114.....	50
Figura 15. Efeito da variação da concentração de DDTP na extração de 40 ng/mL de Ag e 50 ng/mL de Au, HCl: 0,1 mol/L, 0,1 % m/v Triton X-114.....	51
Figura 16. Efeito do solvente adicionado à fase rica em surfactante, após a pré-concentração de 50 ng/mL de Au a pH 1,0.....	52
Figura 17. Determinação do produto $K_p \beta_n$ para os quelatos de Au e Ag.....	55
Figura 18. Efeito da concentração de metanol sobre os sinais dos analitos em 1 mL de diferentes soluções de metanol em 1% v/v de ácido nítrico, ao qual 25 mg de Triton X-114 foi adicionado.....	60
Figura 19. Concentrações equivalentes de fundo (BECs) relativas para os analitos nos valores m/z	61
Figura 20. Influência da vazão do gás aerossol no sinal de 1 ng/mL dos analitos na mistura de Triton X-114 (25 mg), metanol (600 μ L), água (400 μ L) em 1% v/v de HNO ₃ , quando 100 μ L da solução da matriz simulada foram introduzidos.....	62

Figura 21. Influência da potência de radiofrequência. no sinal de 1 ng/mL dos analitos na mistura de Triton X-114 (25 mg), metanol (600 µL), água (400 µL) em 1% v/v de HNO ₃ , quando 100 µL da solução da matriz simulada foram introduzidos.....	63
Figura 22. Influência da concentração de DDTP na pré-concentração de 1 ng/mL dos analitos em 0,32 mol/L HCl; Triton X-114 : 0,05 % m/v.....	65
Figura 23. Influência da concentração de HCl na pré-concentração de 1 ng/mL dos analitos em 1% m/v de DDTP; Triton X-114 : 0,05 % m/v.....	66
Figura 24. Curvas de temperatura de pirólise para os analitos pré-concentrados, usando 1% m/v de DDTP.....	70
Figura 25. Curvas de temperatura de pirólise para os analitos pré-concentrados, usando 0,5 % m/v de SnCl ₂	71
Figura 26. Curva de temperaturas de vaporização para os analitos pré-concentrados, usando DDTP=1% m/v.	72
Figura 27. Curva de temperaturas de vaporização para os analitos pré-concentrados, usando SnCl ₂ =0,5% m/v.	73
Figura 28. Otimização da concentração de ligante na pré-concentração de 2ng/mL dos metais preciosos. HCl=1 mol/L; Triton X-114=0,05% m/v.....	74
Figura 29. Otimização da concentração de SnCl ₂ na pré-concentração de 2ng/mL dos metais preciosos. HCl=1 mol/L; Triton X-114=0,05% m/v	75
Figura 30. Influência da concentração de HCl na pré-concentração de 2ng/mL dos metais preciosos. DDTP=1% m/v; Triton X-114=0,05% m/v	76
Figura 31. Influência da concentração de HCl na pré-concentração de 2ng/mL dos metais preciosos. SnCl ₂ =0,5% m/v; Triton X-114=0,05% m/v	77

LISTA DE TABELAS

Tabela 01. Níveis de alguns poliatômicos de soluções ácidas a 1%	8
Tabela 02. Estudos fundamentais usando dialquilditiofosfatos	31
Tabela 03. Aplicações em extrações e/ou pré-concentrações usando dialquilditiofosfatos	32
Tabela 04. Parâmetros instrumentais USN-ICP-MS	43
Tabela 05. Programa FIAS 400 usado para introduzir 100 µL da solução da amostra	43
Tabela 06. Parâmetros instrumentais ETV-ICP-MS	46
Tabela 07. Programa de temperatura-tempo do forno para as medidas em ETV.....	47
Tabela 08. Programa do forno de microondas usado na digestão de cabelo e urina	48
Tabela 09. Efeito do pH na temperatura do ponto nuvem em diferentes concentrações do surfactante	50
Tabela 10. Fator de enriquecimento	56
Tabela 11. Características analíticas do método (FAAS)	57
Tabela 12. Determinação de Au e Ag nas amostras certificadas de sedimento marinho, minério de platina e sulfeto maciço	58
Tabela 13. Características analíticas do método (ICP-MS)	67
Tabela 14. Determinação dos analitos em amostras de referência certificadas de águas. Concentrações em ng/mL, n = 3.....	68
Tabela 15. Características analíticas do método por ETV-ICP-MS usando DDTP como ligante	78
Tabela 16. Características analíticas do método por ETV-ICP-MS usando SnCl ₂	78
Tabela 17. Teste de recuperação e determinação dos valores informados para a amostras GBW 09191 e SEM 2670(n=3) usando DDTP.	79
Tabela 18. Teste de recuperação e determinação dos valores informados para a amostras GBW 09191 e SEM 2670(n=3) usando SnCl ₂	80

LISTA DE ABREVIACÕES

AC: corrente alternada

BEC: concentração equivalente de fundo (background equivalent concentration).

C_c: concentração crítica.

CCl₄: tetracloreto de carbono.

CCRMP: Canadian Certified Reference Material Project.

CG: cromatografia gasosa.

CL: cromatografia líquida.

CMC: concentração micelar crítica

DBuDTP: dibutil-ditiofosfato.

DC: corrente direta.

DDTP: dietil-ditiofosfato.

DPrDTP: dipropil-ditiofosfato.

DPeDTP: dipentil-ditiofosfato.

EF: fator de enriquecimento (enrichment factor).

ETV: vaporizador eletrotérmico (electrothermal vaporization).

FAAS: espectrometria de absorção atômica em chama (flame atomic absorption spectrometry).

FIA: análise por injeção em fluxo (flow injection analysis).

GFAAS: espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry).

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).

LD: limite de detecção.

MMD: membrana de dessolvatação microporosa (microporous membrane desolvator).

m/v: razão massa volume.

m/z: razão massa carga.

NPE: éter polioxietileno nonilfenil.

NRCC: National Research Council of Canada.

OPE: polioxietileno-4-terc-octilfenol.

PN: nebulizador pneumático (pneumatic nebulizer).

PTFE: poli-(tetrafluoretileno).

r^2 : coeficiente de correlação linear.

RF: radiofrequência.

RSD: desvio padrão relativo (relative standard deviation).

SABS: South African Bureau of Standards.

TAN: 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol.

T_C : temperatura crítica.

USN: nebulizador ultra-sônico (ultrasonic nebulizer).

v/v: volume/volume.

RESUMO

Neste trabalho, a metodologia ponto nuvem é investigada como sistema de extração ou pré-concentração de elementos traço. A metodologia consiste no fenômeno de fases exibido por soluções aquosas de surfactantes não iônicos, os quais nas condições apropriadas (mudança de temperatura, por exemplo) separam-se em duas fases, conhecido como ponto nuvem, que é uma estreita faixa de temperatura. Após a separação total, tem-se uma fase aquosa com concentração próxima a sua cmc e outra rica em surfactante, deste modo, qualquer espécie hidrofóbica presente na solução inicial é separada e pré-concentrada na fase rica em surfactante. O surfactante usado neste estudo foi o Triton X-114 por possuir ponto nuvem entre 23 e 25°C, e o agente complexante estudado foi o dietil-ditiofosfato de amônio por sua seletividade e relativa estabilidade em meio ácido.

A metodologia primeiro foi estudada usando um espectrômetro de absorção atômica em chama como detector, usando amostragem discreta, com otimização dos parâmetros instrumentais e de complexação. A metodologia foi validada pela determinação de Au e Ag em materiais geológicos certificados (minério de platina, sulfeto maciço e sedimento marinho). Os fatores de enriquecimento foram de 130 para o Au e 91 para a Ag.

Após a otimização dos principais parâmetros de complexação, foi estudada a introdução do extrato orgânico final da metodologia em ICP-MS usando como meio de introdução da amostra o nebulizador ultra-sônico (USN). O acoplamento do USN com um sistema FIA permitiu a introdução de pequenos volumes (100 µL) no plasma sem que qualquer depósito de carbono fosse observado nos cones ou re-otimização da lente fosse necessária. O sistema de dessolvatação do USN mostrou-se hábil para remover a maior parte dos vapores orgânicos, antes da introdução dos analitos no plasma. Com o sistema instrumental otimizado, foi realizada a determinação de Cu, Pb, As, Se, Cd, Au e Ag em amostras certificadas de água de mar, de rio e enriquecida. Bons fatores de enriquecimento foram obtidos (entre 17 para o Cu e 42 para o As) dentro das condições compromisso de complexação.

Finalmente, a metodologia foi aplicada a soluções ácidas de amostras biológicas (cabelo e urina), para a determinação de metais do grupo da platina (Pt, Pd, Rh, Ru) usando dietil-ditiofosfato (DDTP) e SnCl₂, usando-se a vaporização eletrotérmica para a introdução das amostras. Os parâmetros instrumentais e condições de complexação foram de novo otimizados. A complexação foi efetiva para todos os metais com exceção do Ir. Os fatores de

enriquecimento obtidos, usando DDTP, situaram-se entre 7 para o Rh e 60 para a Pt. Para SnCl_2 , os fatores de enriquecimento situaram-se entre 11 para o Ru e 65 para o Rh. Por não apresentarem valores certificados dos metais preciosos, foram adicionados *spikes* nas amostras de cabelo e urina e boa recuperação foi atingida exceto para Ru, usando DDTP como agente quelante. Para o SnCl_2 a recuperação dos *spikes* não foi efetiva para Rh, Pd e Ru.

ABSTRACT

The cloud point methodology, as extraction or preconcentration procedure for trace elements, was studied. The methodology is based on the fact that aqueous solutions of non ionic surfactants, in especial conditions (such as a change in temperature) separate in two phases. The narrow temperature range, for which the phase separation occurs is known as cloud point. After the separation, an aqueous phase with a surfactant concentration close to the critical micelar concentration and a surfactant-rich phase result. In this way, hydrophobic species present in the initial solution, are separated and preconcentrated in the surfactant-rich phase. The surfactant used was Triton X-114, having a convenient cloud point in the range from 23 to 25 oC, and the ammonium *O,O*-diethyl-dithiophosphate, selective and relatively stable in acid medium was used as complexing agent for the analytes.

The methodology was first studied in connection to the use of a flame atomic absorption spectrometer as detector, using discrete samples. The complexation and the instrumental parameters were optimized. The method was validated by the determination of Au and Ag in certified geological materials (platinum ore, massive sulphide and marine sediment). The enrichment factors were 130 for Au and 91 for Ag.

The cloud point extraction was also applied when an inductively coupled plasma mass spectrometer with an ultrasonic nebulizer, as a sample introduction device, was used as detector. By coupling a flow injection system, it was possible to introduce a small sample volume (100 μ L) into the nebulizer, avoiding carbon build-up on the cones and re-optimization of the lens voltage. This finding shows that the desolvation provided in the ultrasonic nebulizer was able to remove most of the organic vapors, before introducing the analyte into the plasma. After optimizing the complexation conditions and the instrumental parameters, Cu, Pb, As, Se, Cd, Au and Ag were determined in certified waters (sea waters, river water and enriched water). The enrichment factor were in the range from 17 for Cu to 42 for As.

Finally, the cloud point methodology was applied to acid solutions of biological sample (hair and urine), for the determination of the metals of the platinum group (Pt, Pd, Rh, Ru) using diethyl-dithiophosphate and SnCl₂, using the electrothermal vaporization to introduce the samples. The complexation conditions and the experimental parameters were again optimized. The complexation was effective for all metals, except Ir. The enrichment factors obtained, using DDTP, were between 7 for Rh and 60 for Pt. When SnCl₂ was used,

the enrichment factors were 11 for Ru and 65 for Rh. Since the hair and urine samples were not certified for the analytes, the recovery test was applied, showing good recoveries for the analytes, except for Ru, using DDTP as quelant agent. For the SnCl₂ system, the recovery was not efficient for Rh, Pd and Ru.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento do espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado, ICP-MS (do inglês - inductively coupled plasma mass spectrometry) foi induzido em parte pela sua aplicação nas ciências da terra. A análise de amostras geológicas considerada uma das mais difíceis aplicações espectroquímicas, requer medidas exatas e precisas, como por exemplo, na datação e caracterização de rochas e minérios. Devido ao seu potencial, ICP-MS é uma das principais técnicas analíticas para a análise na geoquímica, além da sua aplicação na área ambiental, clínica e alimentos (Figura 1); e isto se deve aos baixos limites de detecção possíveis, ampla faixa dinâmica linear, rápida determinação das razões isotópicas, pequeno volume de amostra, além, é óbvio, da sua capacidade multielementar¹.

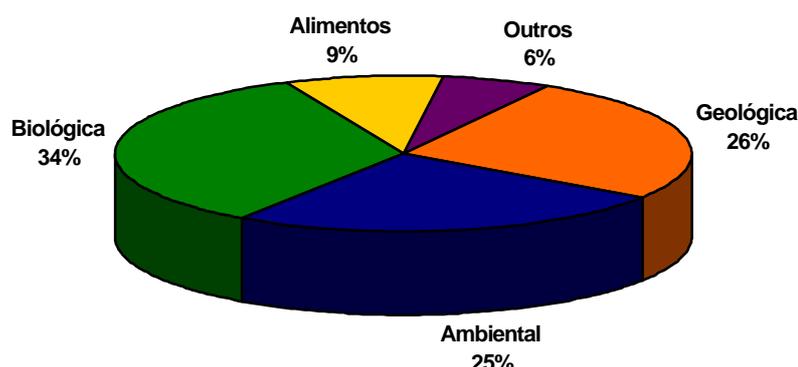


Figura 1. Áreas de aplicação do ICP-MS (1980-1995, Adaptado de (2)).

Os primeiros instrumentos foram comercializados em 1983 e através dos anos, esta técnica tem se tornado uma ferramenta competitiva principalmente devido às limitações da espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICP-AES), que inclui, relativamente altos limites de detecção, principalmente para os elementos de interesse geológico, além das interferências causadas pelas linhas espectrais de um elemento em outro³. A espectrometria de massa (MS) proporciona benefícios significativos para a espectroscopia ICP. Talvez o benefício que recebeu a maior parte da atenção é a capacidade de atingir baixos limites de detecção - cerca de 90% dos elementos podem ser determinados com LD's na faixa de 0,1 a 0,001 ng/mL em soluções aquosas¹⁻³.

1.1. O ICP-MS

A configuração do instrumento consiste em três componentes principais: (1) um ICP de argônio convencional que opera à temperaturas de 6000 a 10000 K, (2) um espectrômetro de quadrupolo convencional, e (3) uma interface, que são mostrados na Figura 2.

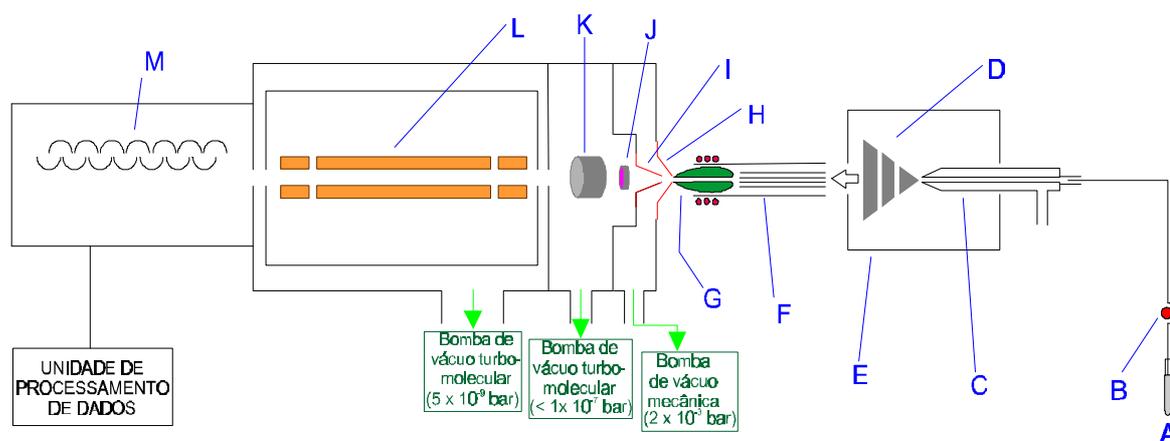


Figura 2. Diagrama de um ICP-MS convencional. A, amostra; B, bomba peristáltica; C, nebulizador pneumático; D, aerossol; E, câmara de nebulização; F, tocha do ICP; H, cone de amostragem; I, *skimmer*; J, parada de fótons; K, lentes iônicas; L, filtro de massa quadrupolar; M, multiplicador de elétrons. Adaptado de (4).

Nestas temperaturas (~ 8000 K), possíveis interferências de substâncias químicas são insignificantes (para soluções inorgânicas), e essencialmente todos os átomos são ionizados em uma larga extensão^{2,3}.

Para análises convencionais de soluções, a amostra é introduzida na região central do plasma à pressão atmosférica, onde a amostra é sequencialmente dissociada em átomos, e elementos com o primeiro potencial de ionização de < 10 a 12 eV são dissociados e ionizados. A tocha está horizontalmente posicionada a aproximadamente 1 cm do orifício de amostragem da interface^{2,3}.

Fonte de íons - tocha e plasma.

Plasma, segundo Montaser⁴, é um gás suficientemente ionizado para suas propriedades dependerem significativamente da ionização. Macroscopicamente, o gás permanece eletricamente neutro, e isto o torna um bom condutor de eletricidade. No ICP, ele é gerado através de uma descarga sem eletrodo no gás de argônio a uma pressão atmosférica, sendo sustentado pela energia acoplada, proveniente de um gerador de radiofrequência (RF). A Figura 3 representa um desenho esquemático do conjunto dos três tubos concêntricos, geralmente feitos de quartzo, usado na operação do ICP. O conjunto dos tubos, chamado tocha, é adaptado em uma bobina, resfriada por água, de um gerador de RF. Estes tubos são usualmente denominados de tubo externo ou refrigerante, tubo intermediário ou auxiliar e tubo interno ou carregador do aerossol. O gás é introduzido na tocha, o campo RF é acionado e o gás na região da bobina torna-se eletricamente condutor pela faísca proveniente da bobina de Tesla⁵. O plasma é isolado termicamente pelo gás externo que entra tangencialmente criando um fluxo vorticular, protegendo as paredes e atuando como gás de suporte principal do plasma, sendo sua vazão em torno de 10 a 15 l/min. O segundo fluxo, o qual é introduzido pelo tubo intermediário, é principalmente usado para assegurar que o plasma quente mantenha-se límpido na ponta do capilar do tubo injetor, prevenindo sua fusão; a vazão usada depende da geometria da tocha empregada, e pode variar de 0 a 1,5 l/min. O gás interno, ou comumente chamado de gás carregador, é usado para conduzir a amostra até o plasma.

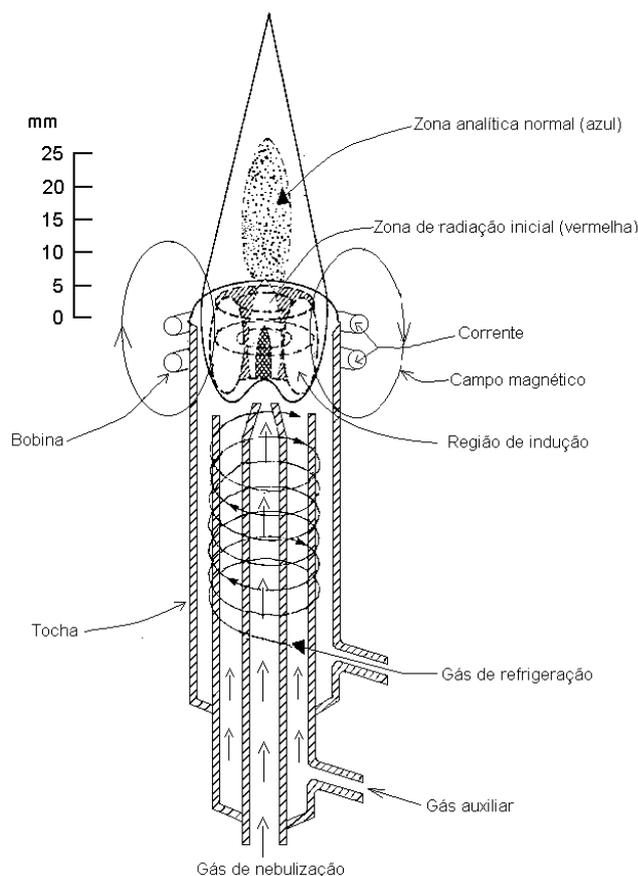


Figura 3. Esquema de uma tocha ICP. A figura mostra os três tubos concêntricos, situados em uma bobina de indução de um gerador de RF. Adaptado de (6).

A corrente de RF através da bobina induz um campo magnético, o qual, por sua vez produz uma região de indução no gás que conduz. O campo magnético produzido oscila em função do tempo na frequência do gerador, geralmente em torno de 27 MHz que corresponde a níveis de potência incidentes entre 1 e 2 kW, para que dentro da tocha, o campo permaneça ao longo do eixo. Os elétrons livres fornecidos pela faísca da bobina de Tesla, giram em torno das linhas do campo magnético em órbitas circulares e a energia elétrica fornecida à bobina é convertida em energia cinética de elétrons. Os elétrons são assim, acelerados e produzem íons à medida que colidem com o gás, ocorrendo fluxos turbulentos no gás; a resistência a estes fluxos produz o aquecimento por efeito Joule. Uma vez que as temperaturas de ionização são atingidas, o processo é auto-sustentável, e um ICP é formado quase que instantaneamente^{4,6}.

Durante seu trânsito, o analito passa por estágios sucessivos mostrados na Figura 4. A amostra líquida primeiro será nebulizada, e na forma de um aerossol sofrerá a dessolvatação no canal central do plasma; como partículas secas ela será volatilizada, seguido da atomização das moléculas de vapor. Os átomos formados serão, então, excitados e ionizados. O analito emerge da boca da tocha como uma mistura de íons e átomos, fragmentos moleculares residuais que podem ainda permanecer não dissociados, e mesmo como algumas partículas não volatilizadas, acompanhado por grande quantidade do gás carregador (argônio). Uma vez que o gás no canal central deixa a tocha, a temperatura começa a cair possibilitando a recombinação dos íons levando a formação de óxidos^{1,2}.

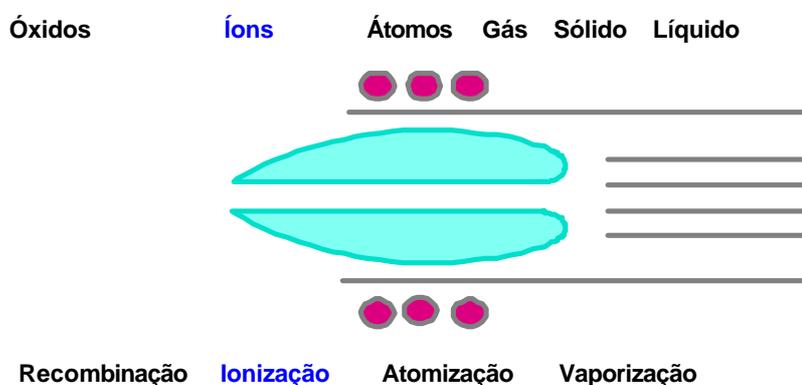


Figura 4. Representação dos processos que ocorrem no plasma.

1.2. Interferências

Embora ICP-MS seja uma poderosa técnica na determinação de elementos traço, um dos seus maiores problemas é sua suscetibilidade a interferências, que são divididas em dois grupos: espectrais ou não-espectrais. Uma revisão sobre os dois grupos foi realizada por Evans e Giglio⁵. Uma ampla compreensão das possíveis interferências em ICP-MS pode ser decisivo na obtenção e interpretação dos dados analíticos, além de facilitar no desenvolvimento de metodologias relacionadas a esta técnica..

Interferências espectrais

Íons de óxidos

Estas espécies podem ser provenientes ou da dissociação incompleta da amostra ou da recombinação dos íons no plasma⁶. O controle da resposta de óxidos em uma análise é determinado pela razão MO^+/M^+ , frequentemente expresso em porcentagem. Na realidade, esta razão é uma aproximação da razão correta $MO^+/(MO^+ + M^+)$, e na maioria dos casos não deve exceder 3%. A formação de óxidos também está relacionada com a quantidade de vapor de água transportada, uma vez que o analito poderá ser atomizado em um excesso de átomos de O. A quantidade de água introduzida no plasma também poderá afetar o equilíbrio do plasma. Aumentar a temperatura do plasma ou diminuir a vazão do gás carregador, podem ser soluções na otimização dos parâmetros instrumentais do equipamento em uma análise. Outras alternativas constituem a introdução de uma câmara de nebulização resfriada a pelo menos 4°C ou o uso de um nebulizador ultra-sônico que possui um sistema de dessolvatação, onde a amostra é primeiro aquecida (dessolvatação do solvente) e depois resfriada a temperaturas de até -10°C (condensação e conseqüente remoção do solvente). A eliminação ou remoção dos óxidos está relacionada com a força da ligação entre o metal e o oxigênio; para elementos mais refratários, como o Si por exemplo, a razão MO^+/M^+ será maior do que para o Co, que possui uma menor energia de ligação. Buscar soluções para a eliminação ou atenuação dos óxidos é fundamental, pois a razão m/z de um óxido pode se sobrepor a uma dada razão m/z de um analito, como por exemplo, os cinco isótopos naturais de Ti: ⁴⁶Ti, ⁴⁷Ti, ⁴⁸Ti, ⁴⁹Ti, ⁵⁰Ti, cujos óxidos correspondentes (¹⁶O) se sobrepõem às massas dos respectivos analitos: ⁶²Ni, ⁶³Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁵Cu e ⁶⁶Zn.

Íons de dupla carga

Como os íons são filtrados no analisador de massa com base na razão massa/carga, os íons de dupla carga aparecerão no espectro com metade da massa do íon desejado univalente, incorrendo em dois pontos: (1) pequena perda do sinal e, portanto, em sensibilidade para as espécies univalentes; (2) geração de um número de isótopos com metade da massa do íon de origem, ocasionando interferências em massas semelhantes. Os elementos mais suscetíveis à esta interferência são os alcalinos-terrosos, alguns metais de transição e os terras-raras, por possuírem baixo potencial de ionização. O controle é realizado através do monitoramento da

razão M^{2+}/M^+ , que também não deve exceder 3%. Mais uma vez, a vazão do gás carregador do aerossol e a potência de radiofrequência serão parâmetros determinantes no controle, ou aumentando a vazão do gás (resfriando o plasma), ou diminuindo a potência RF (a temperatura do plasma diminui).

Íons poliatômicos

As espécies mais abundantes no plasma são: Ar, próprio de ser o gás dominante da técnica, O, H e, dependendo do modo de preparação da amostra, N, S ou Cl. Estas espécies podem se combinar entre si ou com outros elementos provenientes da matriz do analito, provocando interferências poliatômicas particularmente abaixo da razão $m/z = 80$, sendo uma das principais causas dos relativamente pobres limites de detecção para esta faixa de massa. Uma das interferências mais sérias é a do poliatômico $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ sobre o ^{56}Fe , entretanto, com o uso do plasma frio, a ionização do Ar diminui, conseqüentemente a formação do poliatômico interferente também diminui². Geralmente, a remoção dos interferentes é mais efetiva do que os procedimentos de correção. Vários métodos para atenuação dos poliatômicos são propostos, tais como, correções matemáticas⁷, ajuste experimental das condições do plasma⁷, separação cromatográfica⁸, introdução de um gás alternativo^{4,9}, dessolvatação^{10,11} entre outros. A Tabela 1 lista alguns dos principais poliatômicos interferentes e os analitos afetados.

Sobreposição isobárica

Quando dois elementos possuírem isótopos de mesma massa, ocorrerá a sobreposição isobárica, entretanto, esta interferência raramente impedirá uma determinação, pois apenas o In não possui um isótopo completamente livre da sobreposição isobárica de um outro elemento. O maior problema neste caso, é se o isótopo escolhido for de abundância muito pequena e a concentração a ser determinada muito baixa. Entretanto, as razões de abundância são bem conhecidas e estáveis para a maioria dos elementos, sendo frequentemente possível corrigir a interferência medindo-se outro isótopo do interferente e subtraindo-se o pico interferente, do isótopo desejado⁵. Em geral, os instrumentos comerciais possuem inclusas as

correções matemáticas em seus programas de computador, restando ao operador escolher e aplicar a correção apropriada.

Tabela 1. Níveis de alguns poliatômicos provenientes de soluções ácidas a 1%, usando uma câmara de nebulização resfriada a 13 °C. Concentrações equivalentes ao analito em ng/mL.

Adaptada de (1).

Massa m/z	Íon provável	Ácido			Analito
		1% HNO ₃	1% HCl	1% H ₂ SO ₄	
51	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺	0,12	12,0	0,84	V
52	⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺	0,53	1,2	0,71	Cr
53	³⁷ Cl ¹⁶ O ⁺	0,79	43,8	1,75	Cr
54	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺	90,9	108	85,9	Fe, Cr
55	⁴⁰ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺	0,71	0,56	0,84	Mn
56	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺	18,0	15,8	15,1	Fe
57	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺	29,3	28,4	30,6	Fe
64	³² S ¹⁶ O ₂ ⁺	1,26	1,21	480	Zn
66	³⁴ S ¹⁶ O ₂ ⁺	0,74	0,52	41,6	Zn
67	³² S ¹⁶ O ¹⁸ O ¹ H ⁺	2,35	2,06	12,9	Zn
75	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺	0,19	2,1	0,46	As
80	⁴⁰ Ar ₂ ⁺	1221	1257	1319	Se

Interferências não espectrais

Efeitos de supressão e aumento do sinal

Os efeitos de matriz mais severos são aqueles causados por um excesso de elementos facilmente ionizáveis, presentes na matriz, que causam supressão do sinal de analito e, em alguns casos, aumento do sinal. Alguns elementos, tais como Na, Mg, K, Ca e Cs, aparentemente causam um aumento no sinal do analito, enquanto Li exerce pouco efeito e B, Al e U causam supressão do sinal do analito⁶. Como este efeito de matriz é dependente da quantidade absoluta do elemento causador da interferência, ele pode, em parte, ser reduzido pela diluição da amostra, além de sofrer também, influência das condições operacionais do plasma⁴.

Uma das explicações para a supressão no sinal por ionização é dada por Grégoire¹², o qual sugere que o excesso de um elemento na matriz com baixo potencial de ionização levaria a um grande excesso de elétrons e íons positivos, os quais provocariam um deslocamento do

equilíbrio no plasma, conduzindo à formação do átomo do analito, resultando na supressão da formação do íon do analito.

Efeito de espaço-carga também se enquadra neste tipo de interferência. Na presença de um excesso de íons provenientes da matriz relativamente pesados, os quais possuem uma energia translacional maior, os íons mais leves são repelidos do feixe de íons, e apenas uma pequena quantidade destes analitos mais leves chegarão ao detector¹³.

Efeitos físicos

Uma das interferências físicas observadas para ICP-MS é o efeito de memória, oriundo do lento decaimento do sinal para um nível de até 0,1% do sinal total quando a solução do analito é substituída pelo branco. Este efeito é devido principalmente ao excesso de analito proveniente das paredes da câmara de nebulização e da vidraria associada, tornando-se pior para os componentes mais voláteis da solução, tais como os compostos de Pb, Cd, Li ou I; compostos refratários são menos propensos a este efeito.

Outra interferência física é a deposição de sal ou carbono nos cones de amostragem e skimmer, causando obstrução dos orifícios, afetando substancialmente o processo de amostragem. Estas interferências são geradas pela introdução de amostras com alto teor de sólidos dissolvidos ou compostos orgânicos, os quais podem afetar também a eficiência de ionização¹⁴. O nível de tolerância para o teor de sólidos dissolvidos é de 0,2% para uma análise em ICP-MS.

1.3. Métodos de introdução da amostra

Além do nebulizador pneumático, que é o meio mais usual de introdução de amostras no ICP-MS, outros acessórios podem ser acoplados, como o nebulizador ultra-sônico (USN), o vaporizador eletrotérmico (ETV), ablação por raios *laser*, cromatógrafo gasoso ou líquido (CG ou CL), além da possibilidade de se usar um sistema com injeção em fluxo (FIA). Neste trabalho, utilizou-se um nebulizador ultra-sônico em conjunto com um sistema de injeção em fluxo comercial (FIAS 400) e, em seguida estudou-se a otimização do sistema de pré-

concentração proposto usando como acessório de introdução de amostra o vaporizador eletrotérmico.

Nebulizador ultra-sônico

A nebulização ultra-sônica durante certo tempo foi motivo de conflitos entre as publicações que usaram esta técnica - algumas exaltavam as virtudes da nebulização ultra-sônica¹⁵⁻¹⁷, enquanto que outras enumeravam um número de problemas reais ou presumíveis¹⁸⁻²⁰, o que era compreensivo, visto que este sistema de nebulização estava em franco aprimoramento.

A nebulização ultra-sônica foi usada no desenvolvimento tanto do ICP-OES²¹, quanto do ICP-MS²², e o sistema consiste basicamente de um transdutor piezoelétrico, que é um cristal (anisotrópico) em camadas, freqüentemente compostas de titanato de chumbo - zirconato de chumbo, com filmes metálicos condutores nos lados opostos do cristal, que é fixado na superfície interna da placa do transdutor (quartzo), como mostrado na Figura 5. A aplicação de voltagens de alta frequência aos filmes do transdutor causa ao cristal experimentar forças de torção, flexão e cisalhamento, conduzindo à vibrações mecânicas do cristal que está em consorte com a frequência das altas voltagens aplicadas. Estas oscilações (ondas) dispersam a amostra em um aerossol fino e uniforme, pois a onda é propagada perpendicularmente a partir da superfície do cristal em direção à interface líquido-ar, produzindo uma pressão que quebra a superfície em um aerossol, pela formação de ondas capilares²¹. O comprimento de onda da superfície é dado por²²:

$$\lambda = \left(\frac{8\pi \sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3}$$

onde λ é o comprimento de onda, σ é a tensão superficial, ρ é a densidade líquida, e f é a frequência ultra-sônica. O diâmetro médio da partícula formada é dado por:

$$D = 0,34\lambda$$

Uma boa compilação do trabalho teórico sobre o processo de formação do aerossol é apresentado por Stupar e Dawson²³.

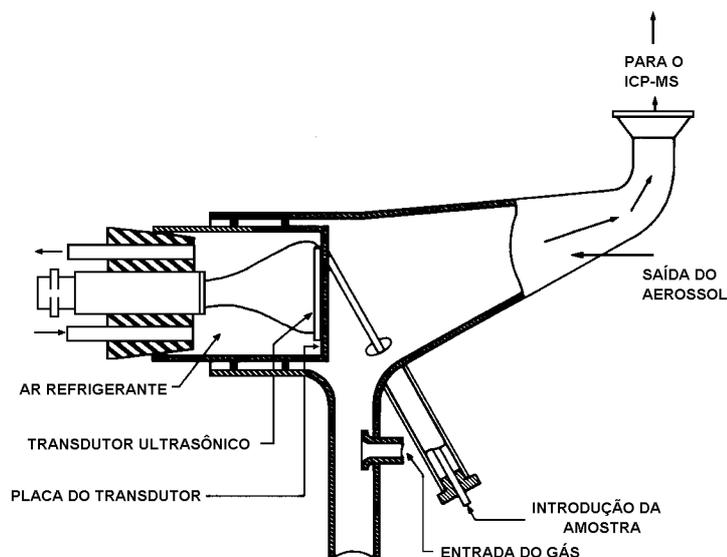


Figura 5. Esquema de um nebulizador ultra-sônico de fluxo contínuo. Adaptado de (21).

Nebulizadores ultra-sônicos possuem várias características atrativas: (1) a formação do aerossol é conduzida eletricamente e é, principalmente, independente da vazão do gás carregador do aerossol, assim, mais analito pode ser transportado ao ICP a uma vazão menor do que para os nebulizadores pneumáticos, resultando em um aumento em sensibilidade devido ao maior tempo de residência no plasma; (2) USN produzem aerossóis de maior densidade e com o tamanho das partículas mais uniforme ($< 5 \mu\text{m}$) do que os PN, resultando no transporte e injeção de uma fração muito maior do aerossol no plasma, uma vez que PNs permitem que apenas de 1 a 2% do aerossol primário seja injetado, enquanto que nos USNs esta fração pode ser tão alta quanto 85 %; (3) os dois fatores acima conduzem a uma significativa melhora nos limites de detecção (um fator de 5 a 50), permitindo a análise de amostras em baixíssimas concentrações; (4) o sistema de dessolvatação presente nos equipamentos comerciais modernos, permite a atenuação significativa de interferentes tipo óxidos, íons de dupla carga e poliatômicos^{7, 10-11,15,24-25}.

Devido aos benefícios proporcionados, tal como baixos limites de detecção, a nebulização ultra-sônica foi muito utilizada como sistema de introdução de amostra em ICP-AES¹⁵⁻¹⁷ no início de sua aplicação analítica. Atualmente existem dois tipos de nebulizadores ultra-sônicos; o primeiro é uma pequena cela de vidro cuja base é formada por uma membrana fina tipo Mylar, a qual é transparente para ondas ultra-sônicas. A cela está geralmente

acoplada ao transdutor por uma coluna de água. A câmara, na qual está a cela, é vertical com entrada e saída para a solução (dreno), gás carreador e o aerossol^{26,27}. O segundo tipo de USN possui um transdutor ligado a uma placa resistente a substâncias químicas e posicionado verticalmente em uma câmara de nebulização horizontal^{28,29}, o qual foi descrito anteriormente neste trabalho, e seu transdutor é resfriado a ar. Segundo Montaser e colaboradores² transdutores resfriados por ar possuem maior tempo de vida do que as versões resfriadas por água.

Embora possua vantagens em relação aos PN, os USN, dependendo da matriz^{21,30,31}, por exemplo, soluções de H₂SO₄ a 10% v/v, não oferecem nenhuma melhora nos limites de detecção e, se existem interferências elas podem aumentar na mesma magnitude do ganho em sensibilidade, com exceção, é claro, das interferências espectrais relacionadas ao solvente, que podem ser removidas, em parte, no sistema de dessolvatação, especialmente quando a dessolvatação criogênica é usada³²⁻³⁵. As interferências químicas dependentes do tamanho da partícula são provavelmente reduzidas, uma vez que a maioria das gotas produzidas por USN a 1 MHz com dessolvatação são muito menores do que aquelas produzidas por PN^{27,32,33}. Por exemplo, um estudo fotográfico de alta velocidade da interface MS revelou emissão provenientes de partículas intactas quando foram usados nebulizadores pneumáticos de fluxo cruzado e concêntrico, entretanto, nenhuma partícula foi observada quando se usou o USN com dessolvatação³³.

Quando comparado aos PNs, os USNs ainda perdem na precisão (2-3% USN vs. 1% PN), no volume necessário de amostra (2-3 L/min vs. 0,5-1 L/min), no maior tempo de limpeza (60-90 s vs. 30 s), e em um custo significativamente mais alto (US\$15,000 vs. US\$250 – US\$300). Um nebulizador de baixo custo, convertido a partir do umidificador ultra-sônico disponível comercialmente, foi descrito para espectrometria ICP-AES^{36,37}. Infelizmente, USNs baseados em umidificadores requerem um volume de pelo menos 9 mL da amostra para operação contínua, o que é muito maior do que o necessário para o USN comercial. Entretanto, apesar do alto custo do USN disponível comercialmente, este acessório se tornou muito popular no anos 90 e suas aplicações em ICP-AES multiplicaram-se à medida que os usuários escolheram usufruir das vantagens dos baixos limites de detecção e relativa dessolvatação do solvente oferecida por estes instrumentos².

Pouca atenção tem sido dada à amostragem discreta no USN. Recentemente, Hiettje³⁸ e colaboradores avaliaram o formato de três câmaras de nebulização de USN para a introdução de amostras como discretas no ICP, principalmente quando se usa a cromatografia acoplada ao espectrômetro. Neste caso, qualquer componente do sistema de introdução de amostra (nebulizador, unidade de dessolvatação, tubo de transporte para o plasma) pode alargar o sinal analítico observado, causando perda em sensibilidade e sacrificando o tempo de resolução cromatográfica. As três câmaras de nebulização foram (1) tipo Fassel convencional, (2) câmara de nebulização CETAC disponível comercialmente, e (3) uma nova câmara de nebulização desenhada e construída *in-house*. O tempo de lavagem interno foi limitado principalmente pelo próprio processo de nebulização e parcialmente pela dispersão do aerossol da amostra dependente do comprimento da unidade de dessolvatação e do comprimento do tubo que conduz o aerossol seco para o plasma. O tempo de lavagem da câmara foi determinado como o fator que limita a resposta do instrumento, assim como o sistema de dessolvatação causou ligeiro alargamento no perfil do sinal transiente. Embora o sistema *in-house* tenha oferecido tempos de lavagens mais rápidos (1,6 e 5,2 mais rápido do que as câmaras de nebulização da CETAC e Fassel respectivamente), o conjunto oferecido comercialmente pela CETAC apresenta desempenho satisfatório e muito próximo do que foi considerado ótimo pelo estudo de Hiettje e colaboradores.

A Figura 6 mostra o esquema de um sistema convencional de dessolvatação, já mencionado anteriormente; o aerossol é primeiro aquecido para vaporizar o solvente. A maior parte do solvente é então removida no condensador que é mantido a uma temperatura próxima do ponto de fusão do solvente, ou seja, de 0 a 2°C para a água, podendo atingir até -20 °C, graças ao efeito Peltier, que permite o resfriamento termoelétrico do condensador.

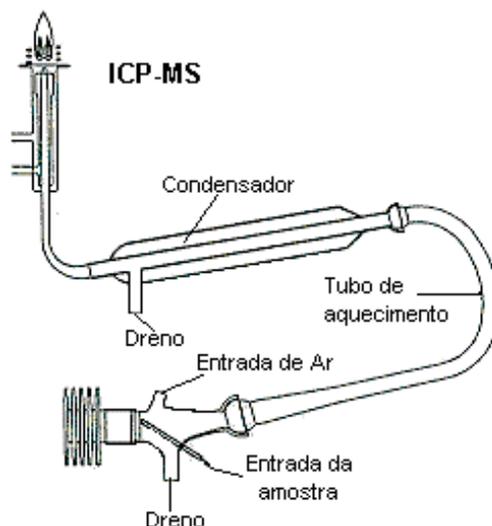


Figura 6. Sistema de dessolvatação empregado neste estudo. Para amostras aquosas, o tubo é aquecido tipicamente a 140°C, e o condensador resfria-se entre 0 a 2 °C.

A introdução de solventes orgânicos no plasma sempre foi um ponto crítico na instrumentação analítica, pois o vapor orgânico tende a desestabilizar e, em alguns casos, a extinguir o plasma^{39,40} devido à flutuação ocasionada. Em ICP-MS, particularmente, os átomos de carbono não oxidados se recombinaem para formar grafita, a qual condensa na superfície relativamente fria dos cones metálicos da interface e na superfície da lente iônica do espectrômetro de massa, podendo obstruir os orifícios dos cones e alterar a calibração do potencial da lente iônica, além dos possíveis poliatômicos resultantes da combinação do carbono com, por exemplo, argônio, interferindo diretamente na análise de ⁵²Cr. Por outro lado, a presença de solvente orgânico nas amostras pode favorecer a formação de gotas menores e mais uniformes, as quais por sua vez, aumentam a eficiência de transporte do analito e o seu sinal. Porém excesso de vapor do solvente no plasma leva a uma absorção da energia e a mudanças nas propriedades físicas do plasma, resultando em uma redução do sinal do analito^{41,42}. Vários métodos foram usados para limitar a quantidade de vapor do solvente orgânico no plasma: o uso de uma câmara de nebulização resfriada⁴³, onde o excesso do solvente orgânico é condensado, aumento na potência de radiofrequência para facilitar a dissociação das moléculas dos vapores orgânicos^{44,45}, uma membrana permeável⁴⁶ em conjunto com um nebulizador *termspray* quando este é a interface para LC-MS na análise de amostras orgânicas e o uso de vazões controladas⁴⁷⁻⁴⁹. A vazão limite na aspiração da amostra é definida como a vazão na qual o solvente orgânico pode ser introduzido por uma hora sem depósito de carbono no amostrador, sendo a carga de vapor orgânico um dos principais fatores

que influenciam a estabilidade do plasma. A adição de oxigênio⁹ no gás do plasma para prevenir o depósito de carbono nos cones através de sua oxidação formando produtos voláteis tais como CO₂ e CO, requer muito cuidado, pois o cone de amostragem pode ser prontamente danificado por corrosão do orifício.

A habilidade de dessolvatação dos equipamentos comerciais de USN, levou à investigação da análise direta de solventes orgânicos (hidrocarbonetos voláteis) por ICP-AES⁵⁰ usando o nebulizador em conjunto com a adição de oxigênio. Posteriormente, Botto e Zhu⁵¹⁻⁵² utilizaram uma membrana de politetrafluoretileno (PTFE) tubular microporosa em ICP-AES para remover o vapor dos solventes voláteis provenientes do sistema de dessolvatação do USN. Este sistema removeu aproximadamente 99% do vapor do solvente orgânico antes do aerossol ser introduzido no plasma. Os solventes orgânicos passam através das paredes da membrana e um contra-fluxo de argônio remove o vapor de solvente proveniente do exterior da membrana. Analitos livres do solvente permanecem dentro da membrana e são transportados para o plasma. Alguns dos benefícios e limitações deste sistema foram discutidos por Brenner e colaboradores^{53,54} para a determinação de elementos traço por ICP-MS e ICP-AES usando previamente a extração por solvente.

Outro sistema utilizado em conjunto com o USN é a dessolvatação criogênica^{34,35}. Entretanto, nenhum sistema deste tipo está disponível comercialmente. Neste sistema, o aerossol produzido pelo USN, primeiro passa através da unidade de dessolvatação convencional (aquecedor a 140-150 °C e condensador a -10 °C e 0 °C) para remover a maior parte do vapor. O aerossol parcialmente seco é então direcionado para múltiplos estágios do sistema de dessolvatação criogênica, onde ele é repetidamente resfriado e aquecido a -80 °C e 140 °C, respectivamente. Finalmente, o aerossol seco proveniente das alças de aquecimento/resfriamento é transferido para o plasma via um tubo de Tygon. A remoção dos vapores dos solventes ocorre mais eficientemente, porém com deterioração nas sensibilidades dos analitos.

A análise direta de soluções orgânicas é requerida nas seguintes circunstâncias: quando a extração por solvente é empregada⁵⁴, na determinação de elementos traço em produtos derivados do petróleo⁴⁴ (cabe aqui ressaltar, uma linha de estudos de introdução de derivados de petróleo em ICP-AES^{55,56} e ICP-MS⁵⁷⁻⁵⁹ usando um sistema de microemulsões), e em cromatografia líquida com detecção por ICP-MS⁶⁰.

Vaporizador eletrotérmico

Embora a nebulização pneumática seja mais difundida e usada como método de introdução de amostras líquidas em ICP-MS devido ao seu baixo custo, simplicidade instrumental e boa estabilidade, a vaporização eletrotérmica (ETV) é uma das técnicas alternativas mais promissoras de introdução de amostras⁶¹. O acoplamento de um ETV com ICP aumenta a eficiência de transporte da amostra (em aproximadamente 80%)⁶², permite a análise de pequenos volumes de amostras (20 μ L ou menos) e, como consequência, oferece maior sensibilidade e menores limites de detecção quando comparado com a nebulização pneumática. Também permite a volatilização seletiva do analito (separação) da sua matriz, usando um programa de temperatura-tempo apropriado, antes do analito ser transportado para o plasma⁶³ reduzindo, significativamente, a presença de hidretos, óxidos e hidróxidos no plasma. Outra vantagem da remoção da matriz é a redução de interferências não espectroscópicas de amostras com alto conteúdo de sais dissolvidos. Estes efeitos são grandemente reduzidos pois, através do uso de modificadores de matriz, aliado às etapas de secagem e pirólise da amostra, o sal pode ser removido da amostra antes da volatilização do analito de interesse. O solvente também é vaporizado e removido antes do analito⁶⁴.

As desvantagens desta técnica segundo Sturgeon e Lam⁶⁵ incluem o sinal transiente gerado pelo sistema, limitando o número de isótopos em ICP-MS a serem determinados (entre 4 e 5 por leitura), pobre precisão (desvio padrão relativo em torno de 10%), efeito de memória, necessidade de carreadores e, frequentemente, é necessário o método de adição do analito nas quantificações.

Em um típico vaporizador eletrotérmico, a amostra é geralmente depositada em um condutor, tal como filamento de tungstênio, um cilindro de carbono, ou um forno de grafite, os quais são aquecidos eletricamente para vaporizar a amostra². Mesmo sendo os mais usados, fornos de grafite evaporam parcialmente, devido à oxidação por impurezas no argônio ou pela formação de compostos voláteis com a matriz da amostra. Isto pode produzir interferências e encurtar a vida útil do forno⁶. O esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS é apresentado na Figura 7.

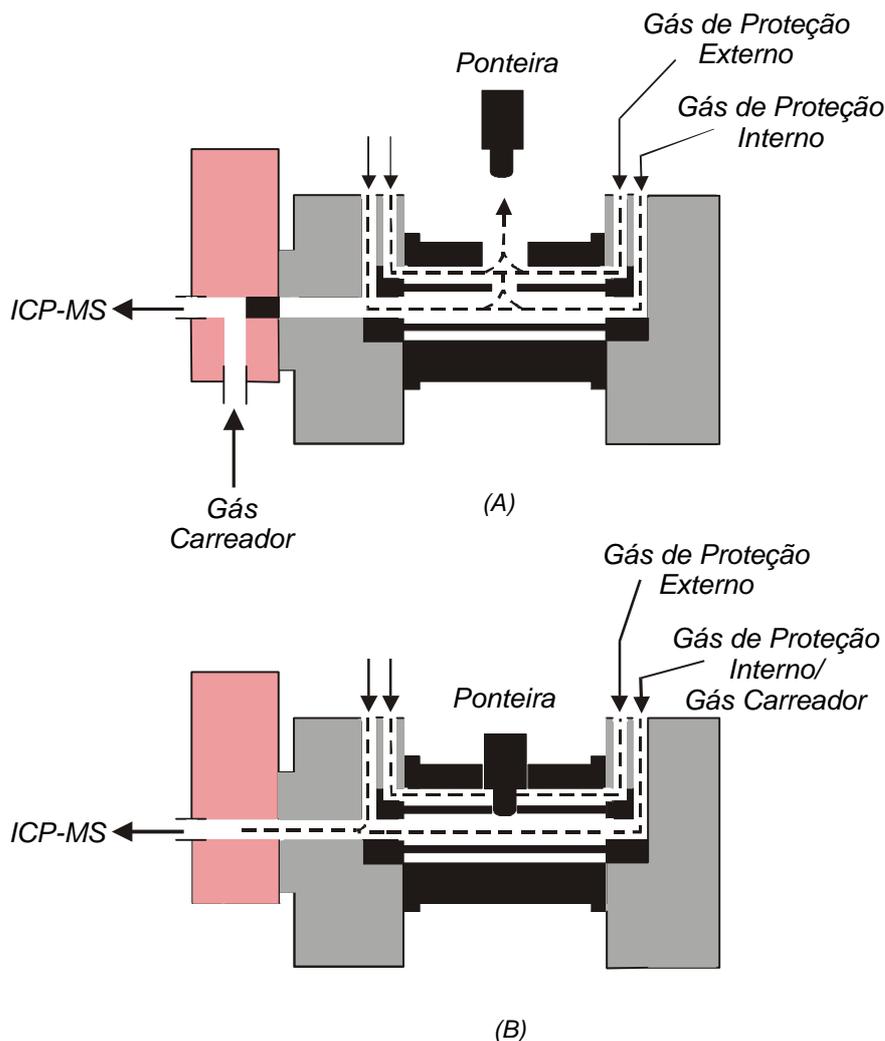


Figura 7. Esquema do vaporizador eletrotérmico para acoplamento com ICP-MS, em (A) pré-tratamento da amostra e (B) vaporização. Adaptado de (66).

O processo de amostragem por ETV consiste de seis passos: introdução da amostra, secagem, pirólise, vaporização, condensação e transporte. As amostras podem ser introduzidas como soluções ou como suspensões. O tubo de grafite é, então, aquecido lentamente para eliminar o solvente. Fluxos de gás opostos entram pelas extremidades do tubo de grafite, purgando a célula da amostra e forçando os vapores produzidos para fora do tubo pelo orifício de amostragem [Figura 7(a)]. À medida que a temperatura aumenta, os componentes voláteis são eliminados durante a etapa de pirólise. No momento da vaporização, os fluxos de gás são alterados [Figura 7(b)]. O gás do canal central do ICP entra por uma extremidade do tubo, atravessa o tubo, e sai através da outra extremidade. O orifício de dosagem da amostra é automaticamente fechado por uma ponteira de grafite. Após ter sido estabelecido este fluxo unidirecional, a temperatura do tubo de grafite eleva-se, rapidamente,

vaporizando os componentes residuais da amostra. Os analitos vaporizados ou recondensam no fluxo de gás que se movimenta rapidamente ou permanecem na fase vapor. Os particulados e vapores são, então, transportados para o ICP no fluxo do gás carreador, onde são ionizados pelo plasma.

Embora a ETV seja mais eficiente do que a nebulização pneumática, a perda de analito no transporte para o plasma ainda é uma desvantagem desta técnica. As perdas do analito podem ocorrer em algumas zonas dentro do sistema ETV assim como no ICP. Estas zonas incluem as regiões mais frias do tubo de grafite, a ponteira de grafite que sela o orifício de dosagem da amostra e os cones de contato, a válvula comutadora de gás do ETV, o tubo de transferência, a boca da tocha e o conjunto do tubo injetor⁶⁷. Kantor⁶⁸ propôs que a amostra é transportada para o plasma como pequenas partículas formadas pela autonucleação do vapor da amostra. De fato, carreadores físicos são frequentemente adicionados à amostra para providenciar sítios de condensação e nucleação adicionais para o analito^{69,70}. Claramente, as espécies do analito que viajam em uma forma agregada ou molecular, são menos propensas a se depositarem na câmara de vaporização ou no tubo de transporte. Modificadores químicos também são usados, melhorando a sensibilidade, principalmente para elementos voláteis. A modificação química refere-se à alteração deliberada das propriedades térmicas do analito, componentes da matriz ou da superfície de vaporização pela adição de uma outra substância em excesso em relação ao analito. Dentro do contexto de ETV-ICP-MS, modificação química também se refere à alteração das propriedades de transporte do vapor do analito, isto é, frequentemente o modificador químico também funciona como carreador físico. Assim modificadores químicos podem ter ambos efeitos físicos e químicos, melhorando as condições para determinação de um analito em uma matriz específica.

1.4. Separação de fase em meio surfactante - extração no ponto nuvem

Micelas são agregados dinâmicos de moléculas anfifílicas. Surfactantes, também conhecidos como detergentes, são substâncias tensoativas, formadas por moléculas anfifílicas. Uma molécula anfifílica possui em sua estrutura duas regiões bem definidas, uma de caráter hidrofóbico, e outra de caráter hidrofílico. A porção apolar destas moléculas é comumente referida como cauda (hidrofóbica), enquanto que a estrutura polar é conhecida como cabeça (hidrofílica).

Os surfactantes, de acordo com o grupo polar, podem ser classificados como aniônicos, catiônicos, não iônicos ou zwitteriônicos.

Sistemas micelares formados em soluções aquosas de surfactantes têm sido empregados com sucesso em quase todas as faces da química analítica, variando desde aplicações em espectroscopia, química eletroanalítica à ciência da separação, com o objetivo de melhorar métodos existentes e desenvolver novos procedimentos analíticos^{70,71}.

Uma das aplicações mais práticas e importantes das micelas está na ciência da separação⁷². Como a pré-concentração e remoção de alguns poluentes orgânicos, tais como pesticidas, policlorados, fenóis, etc.⁷³⁻⁷⁶, extração e quantificação de vitaminas⁷⁷, sendo também aplicado no tratamento de fases ambientais contaminadas, especialmente solos e água; mais especificamente na lavagem de solos contaminados^{78,79}. A base da técnica de extração por separação de fase ou ponto nuvem é oriunda do bem conhecido fenômeno de fase exibido por algumas soluções micelares de surfactantes. Isto é, nas alterações apropriadas das condições (mudança de temperatura ou pressão, adição de um sal ou de um outro aditivo, etc.), é observada a separação de uma solução aquosa micelar de surfactante em uma fase concentrada que contém a maior parte do surfactante (chamada rica em surfactante, micelar, ou fase coacervata) e uma fase aquosa diluída que contém baixa concentração de surfactante. Assim, qualquer(s) componente(s) originalmente presente que se liga ao agregado micelar em solução, pode ser extraído da solução original e concentrado no volume pequeno da fase rica em surfactante⁷⁶.

A Figura 8 ilustra os passos usuais envolvidos na aplicação de um processo de extração por separação de fase em meio micelar (ou ponto nuvem). Primeiro, o surfactante (ou uma solução de surfactante concentrada) é adicionada à solução aquosa que contém o(s) componente(s) a ser(em) extraído(s) e/ou pré-concentrado(s). A quantidade de surfactante adicionado deve ser tal que assegure a formação de agregados micelares na solução (ou seja, a concentração final do surfactante deve exceder a concentração micelar crítica, cmc^* do surfactante). A seguir, as condições são alteradas (diminuição ou aumento de temperatura, adição de um sal ou outro surfactante) para assegurar que a solução micelar se separe em uma fase rica em surfactante (micelar ou coacervata) e em uma fase aquosa diluída. A centrifugação pode ser empregada, se necessário, a fim de acelerar a separação das duas fases.

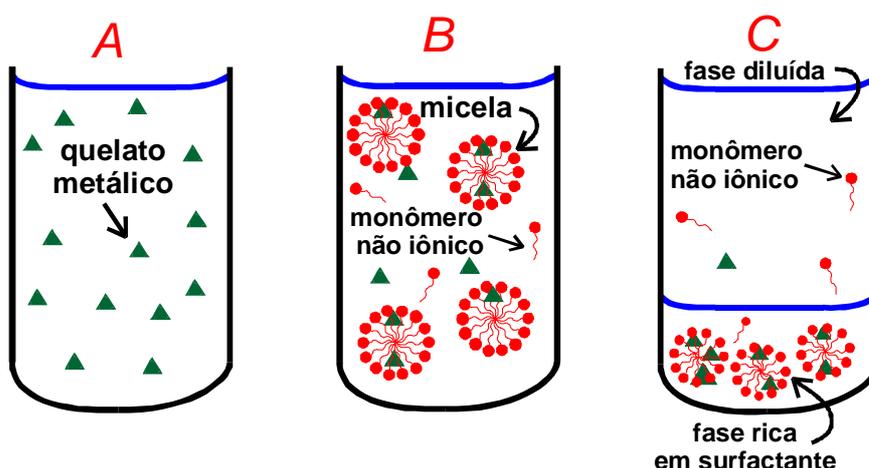


Figura 8. Representação esquemática da extração ponto nuvem: (A) A solução inicial que contém as espécies hidrofóbicas (Δ) a serem extraídas e/ou pré-concentradas; (B) a situação depois da adição do surfactante ($[\text{surfactante}] > CMC$); (C) o sistema final com separação das fases formado depois das alterações apropriadas e centrifugação. Adaptado de (80).

Meio micelar não iônico

A Figura 9 mostra a estrutura do surfactante não iônico utilizado neste trabalho. Uma característica de soluções aquosas de surfactantes não iônicos é que, quando a temperatura é aumentada a solução torna-se turbida em uma estreita faixa de temperatura, referida como ponto nuvem. Acima do ponto nuvem, o sistema separa-se em duas fases isotrópicas. Uma das

* Concentração micelar crítica (cmc) é um valor característico acima do qual moléculas anfifílicas em solução se associam para formar agregados relativamente bem definidos conhecidos como micelas.

fases consiste de uma solução diluída do surfactante não iônico quase livre de micelas a uma concentração igual sua cmc, e uma fase rica em surfactante que aparece apenas quando a solução está acima do seu ponto nuvem.

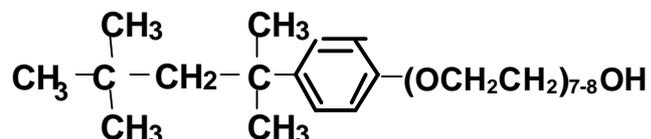


Figura 9. Estrutura do surfactante não iônico octilfenoxipolietoxietanol Triton X-114.

A temperatura na qual a separação de fase ocorre é uma função da concentração do surfactante, de modo que se pode definir no gráfico temperatura vs. concentração do surfactante uma curva de coexistência que separa a região de uma só fase (L) da região que contém as duas fases (2L). Desta maneira, curvas de coexistências exibem um mínimo, referido como o ponto crítico. A temperatura e concentração de surfactante nas quais o mínimo ocorre são chamadas de temperatura crítica (T_c) e concentração crítica (C_c), respectivamente. A Figura 10 fornece o diagrama de fase para soluções de Triton X -114, o qual é um dos sistemas de micelas formadas por surfactante não iônico mais empregados em procedimentos de extração no ponto nuvem.

O diagrama de fase do Triton X-114 em solução aquosa não exibe qualquer fase anisotrópica e possui uma região relativamente larga na qual uma fase isotrópica simples (L) existe. Na região acima da curva de coexistência na Figura 8, é geralmente estabelecido na literatura que nenhuma micela está presente devido ao fato que moléculas de surfactantes estão segregadas da fase aquosa. Entretanto, outros trabalhos fornecem evidências da existência de micelas ou outra fase de surfactante estruturada (lamelar, hexagonal, etc.) acima do ponto nuvem^{81,82}. A temperaturas mais altas do que T_c , a fase a baixa concentração torna-se mais e mais diluída, enquanto que a fase rica em surfactante a altas concentrações pode tornar-se não micelar.

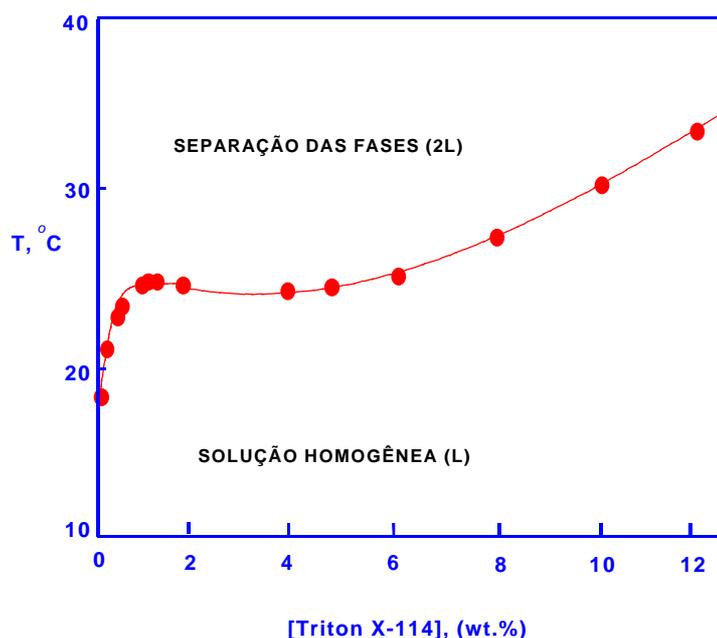


Figura 10. Variação da temperatura do ponto nuvem (graus Celcius) de soluções aquosas do surfactante não iônico Triton X-114. Adaptado de (83).

As origens do tal fenômeno crítico e comportamento da separação de fases de soluções anfifílicas não iônicas é ainda objeto de muito debate na literatura. Um modelo muito usado para explicar o fenômeno de separação de fase nos sistemas formados por surfactantes não iônicos e água, foi amplamente estudado por Kjellander e colaboradores⁸⁴⁻⁸⁶, os quais interpretaram em termos de um balanço entre forças atrativas e repulsivas entre os dois tipos de moléculas, cujos potenciais intermoleculares possuem pequenas regiões nas quais são fortemente atrativos, em baixas temperaturas; e grandes regiões nas quais são repulsivos. Isto significa, que a baixas temperaturas cada molécula de surfactante está circundada por uma rede de moléculas de água (formando pontes de hidrogênio com os grupos polares); quando a temperatura é aumentada a entropia destrói a rede de moléculas de água, predominando então, as fracas forças de atração de Van der Waals entre as moléculas de surfactante que levam à separação de fase.

Extração no ponto nuvem de quelatos metálicos

Separações de fase baseados no fenômeno ponto nuvem foram, inicialmente, exploradas para extrair íons metálicos como complexos pouco solúveis em água. A

concentração do analito complexado acontece na fase rica em surfactante, com a eficiência do processo sendo dependente de parâmetros, tais como: hidrofobicidade do complexo e ligante, a concentração de equilíbrio química aparente dos reagentes no meio organizado, e da cinética de formação do complexo e transferência de fase.

Esta extração não convencional foi descrita primeiro por Watanake e colaboradores⁸⁷ que relataram a determinação da concentração de níquel (II) usando 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (TAN) como ligante quelante e Triton X-100 [OPE₉₋₁₀, polioxietileno(9,5)-4-terc-octilfenol] como sistema extrator anfífilo, entretanto este surfactante tem um ponto nuvem relativamente alto, em torno de 70 °C. Em um estudo seguinte, o Triton X-100 foi substituído por PONPE 7,5 (éter polioxietileno nonilfenil, NPE_{7,5}) na extração de zinco⁸⁸, por possuir ponto nuvem mais baixo (~ 5 °C em uma solução aquosa). Este surfactante foi usado em outros estudos⁸⁹⁻⁹² para extrair e pré-concentrar cátions metálicos (Cd, Cu, Fe) com diferentes ligantes. Outros pesquisadores continuaram a pesquisar esta metodologia usando PONPE 7,5 ou Triton X-114, o qual possui um ponto nuvem em uma faixa de temperatura muito conveniente (entre 23 e 25 °C), na determinação de metais (urânio⁸³ e érbio⁹³) por espectrofotometria, paládio por fosforimetria⁹⁴, cobre⁹⁵, cádmio⁹⁶, níquel e zinco⁹⁷, ouro e prata⁹⁸ por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS), todos usando um agente complexante. Akita⁹⁹ e colaboradores verificaram, porém, que a extração do ouro é efetiva sem qualquer agente complexante, usando como surfactante não iônico PONPE 7,5 (polioxietileno-nonil-fenil-éter), com determinação do metal na fase aquosa por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e a concentração na fase rica em surfactante foi calculada com base no balanço de massa.

A maior parte dos trabalhos experimentais relatados foram realizados pela adição de um pequeno volume (tipicamente poucos mililitros) de uma solução de surfactante não iônico concentrado à uma amostra aquosa tamponada (50 a 100 mL) contendo o íon metálico a ser extraído, e agentes mascarantes, quando necessário. O ligante (agente quelante) pode ser dissolvido na solução aquosa ou na solução surfactante adicionada, dependendo da sua solubilidade em água. A solução é então aquecida até uma temperatura desejada, acima do ponto nuvem, em um banho termostatizado. Como as densidades de ambas as fases não são muito diferentes, sua separação espontânea é lenta e portanto, a centrifugação (entre 3000 e 10000 rpm) é recomendada a fim de acelerar a separação das duas fases.

Apenas poucos surfactantes não iônicos ou suas misturas, possuem ponto nuvem abaixo da temperatura ambiente. Embora o uso de soluções diluídas de Triton X-100 (ponto nuvem a 70 °C) seja utilizado, algumas dificuldades surgem quando estas soluções quentes são centrifugadas, pois a temperatura cai e o sistema torna-se monofásico. Isto é, ocorre um escape do surfactante e do quelato metálico para o meio aquoso, resultando em perda da eficiência de extração (e recuperação). Além disso, uma decomposição parcial da molécula anfifílica pode ocorrer sob estas condições.

O volume da camada de extração (e, assim, o fator de concentração) depende da natureza do surfactante ou mistura usada, e da quantidade total do anfifílico adicionado. Na maior parte dos experimentos de extração, a concentração do surfactante é mantida na faixa de 0,2 a 2,0% massa/volume, com um volume correspondente da camada de extração final estando entre 2 e 10% do volume da solução inicial.

Distribuição de reagentes e produtos entre as fases

Acima do ponto nuvem, a fase rica em surfactante atua como um solvente orgânico com os analitos sendo divididos entre esta fase e a solução aquosa que contém apenas pequenas quantidades do surfactante dissolvido. Uma característica notada com as extrações ponto nuvem, foi que os coeficientes de distribuição dos quelatos metálicos variavam com o tipo de metal a ser extraído, ao passo que tais coeficientes de distribuição foram essencialmente independentes da natureza do íon metálico se uma extração líquido-líquido convencional é realizada usando octanol como solvente orgânico^{90,92}.

Devido à natureza hidratada da fase rica em surfactante, os coeficientes de distribuição de solutos neutros (incluindo as moléculas do ligante) são, geralmente, levemente menores do que aqueles medidos em solventes orgânicos não miscíveis⁹¹.

Vantagens e problemas em extrações ponto nuvem de quelatos metálicos

As vantagens destes procedimentos baseados em surfactantes para extração de íons metálicos incluem:

1. Excelente pré-concentração dos analitos metálicos (fator de 10 a 100) com boa eficiência de extração⁸⁸.
2. O método requer pequenas quantidades do surfactante não iônico e, deste modo, quantidades menores das soluções das amostras (tipicamente menos de 100 mL) a fim de obter o mesmo fator de concentração alcançado em extrações líquido-líquido ordinárias, as quais freqüentemente requerem a manipulação de volumes muito maiores (0,50 a 1,00 L) da solução aquosa.
3. Benefícios de custos e segurança (isto é, o uso de pequenas quantidades do surfactante não iônico, elimina a necessidade de, geralmente, manipular grandes volumes de solventes orgânicos necessários para extrações líquido-líquido tradicionais; assim, volatilidade, inflamabilidade, e custos são em grande parte reduzidos).
4. Fácil descarte do solvente não iônico (pode ser facilmente queimado em chama na presença de acetona ou etanol residuais).
5. Procedimento de extração simples e conveniente.

A principal desvantagem destas extrações ponto nuvem surge dos baixos coeficientes de distribuição de muitas espécies de quelatos metálicos, os quais podem ser aumentados apenas usando um ligante altamente hidrofóbico.

1.5. Agente quelante: ácido 0,0-dietil-ditiofosfórico

Compostos organofosfóricos tem sido extensivamente usados e estudados como extratores para espécies metálicas¹⁰⁰⁻¹⁰³. Entre estes compostos, os ácidos 0,0-dialquil-ditiofosfórico (DDTP) encontram uma larga aplicação em vários métodos de análises (Fig. 11). Em comparação com outros agentes quelantes que contêm enxofre, tais como xantatos (ditiocarbonatos) e ditiocarbamatos, os dialquil-ditiofosfatos [(RO)₂P(S)S⁻] são estáveis em soluções ácidas, devido a sua alta estabilidade contra a hidrólise¹⁰⁴.

A estabilidade dos ácidos dialquil-ditiofosfóricos, um parâmetro determinante para qualquer escala de uso, deve ser considerada com respeito a dois fenômenos principais: sua oxidação e sua hidrólise. Para a oxidação, é interessante notar que o potencial de redução do ácido di-n-butil-ditiofosfórico é + 0,47 V/NHE. Tal valor explica porque oxidantes fortes (HNO₃, H₂O₂, Br₂, Tl(III), Cr(VI), Fe(III), etc. reagem com os ácidos dialquil-ditiofosfóricos com formação de dissulfetos, (RO)₂P(=S)-SS(S=)P(OR)₂. Com relação à hidrólise, Bode e Arnsward¹⁰⁵ no estudo sobre decomposição do ácido dietil-ditiofosfórico em soluções que continham ácido sulfúrico ou clorídrico em várias concentrações, relataram que o tempo de meia-vida deste à temperatura ambiente em 1M HCl, é 250 h, e em 10M HCl apenas 4,8 h; sendo que a decomposição é uma reação de primeira ordem, sugerindo que os ácidos dialquil-ditiofosfóricos não são muitos estáveis contra a hidrólise. Na realidade, a estabilidade destes compostos está, de perto, relacionada com o caráter hidrofóbico de seus grupos alquila. Cote e Bauer¹⁰⁴ estudaram a hidrólise dos ácidos 0,0-dialquil-ditiofosfóricos e verificaram que os ácidos dialquil-ditiofosfóricos de cadeia longa são significativamente mais estáveis contra hidrólise do que os de cadeia curta. A temperatura exerce um forte efeito sobre a velocidade de hidrólise e, ao contrário de suas formas ácidas, dialquil-ditiofosfatos (como um sal ou engajados em complexos metálicos) são estáveis; o caráter hidrofóbico dos grupos alquilas aumenta a estabilidade. Cote e Bauer¹⁰⁴ relataram também que, a substituição de grupos alquilas por grupos arila aumenta drasticamente sua temperatura de hidrólise.

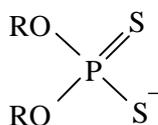
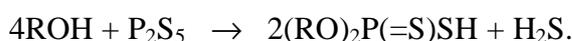


Figura 11. Grupo característico dos ácidos 0,0-dialquil-ditiofosfóricos.

A habilidade do DDTP em complexar com espécies metálicas pode ser explicada pelo conceito de acidez e basicidade proposto por Pearson¹⁰⁶ ácidos que preferem ligar-se às bases apolares classificam-se como *duros*; ácidos que preferem bases polares, como *moles*. As bases apolares são por este modo ditas *duras* e as bases polares, *moles* ou seja, ácidos duros preferem associar-se com bases duras e ácidos moles com bases moles. Por este conceito, grupos funcionais que contêm oxigênio são duros e grupos que contêm enxofre ou fósforo são moles. Grupos funcionais com base no átomo de nitrogênio possuem caráter intermediário. Desse modo, agentes quelantes que contêm apenas átomos de enxofre doadores de elétrons (base de Lewis moles), são considerados serem mais seletivos para ácidos moles ou intermediários do que aqueles com átomos de oxigênio e/ou nitrogênio. Assim, dialquil-ditiofosfatos são bases moles, as quais reagem preferencialmente com ácidos moles (Ag, Au, Pt, Pd, Cd e etc.) ou intermediários (Ni, Pb, Co e etc.).

Os ácidos dialquil-ditiofosfóricos são facilmente sintetizados por reações de álcoois com pentassulfeto de fósforo (rendimento acima de 90%)^{107,108}:



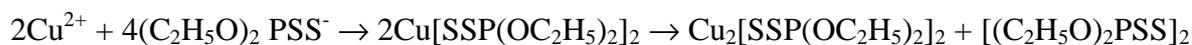
Estes compostos são ácidos mais fortes ($\text{pK}_a \sim 1$)¹⁰⁴ do que os ácidos dialquil-fosfóricos. Os derivados de cadeia curta, tal como o ácido dietil-ditiofosfórico, são os mais solúveis na fase aquosa e recebem muitas aplicações na área de extração por solventes; outro derivado solúvel é o difenil-ditiofosfórico¹⁰⁷. Por outro lado, os coeficientes de distribuição dos derivados de cadeia longa são elevados. Por exemplo, o coeficiente de distribuição do ácido bis(2-etil-hexil)ditiofosfórico entre a água e o solvente orgânico tal como CCl_4 , heptano ou benzeno é cerca de $(10^{5,4})$ ¹⁰⁷.

Mecanismos de extração foram propostos para alguns elementos com dietil-ditiofosfato e outros radicais (metil, propil e butil) e estão resumidos na Tabela 2. Adams¹⁰⁹ e colaboradores observaram a depressão do sinal de Ni na presença (crescente) de Cu e Pb, a 1% de DPeDTP. Tal fenômeno foi atribuído a formação de quelatos polinucleares que não foram retidos no sorvente; a polimerização de íons metálicos com alta afinidade pelos reagentes poderia ocorrer, e torna-se mais séria a concentrações mais altas do reagente. A polimerização, principalmente dimerização, das espécies extraídas ocorre em alguns sistemas

de extração de quelatos metálicos que consistem de íons metálicos univalentes tais como Ag(I), Au(I) ou Tl(I)¹¹⁰.

Em extração por solvente, a polimerização de quelatos dos dialquilfosfatos de Cu¹¹¹, Hg¹¹², Tl¹¹⁰, Ag¹¹³ e Au¹¹⁴ foram relatados.

Bode e Arnswald¹¹¹ propuseram a seguinte equação representando a polimerização do cobre:



onde o quelato $\text{Cu}[\text{SSP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$ é parcialmente reduzido e dimerizado em $\text{Cu}_2[\text{SSP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]_2$.

Outros elementos, tais como Zn^{113,115}, Ni^{110,116} e Co¹¹⁶ foram extraídos como monômeros do quelato neutro com os reagentes MR_2 ($\text{R} \leq \text{Bu}$). É também relatada a complexação de UO_2^{2+} com diferentes derivados com a constante de partição aumentando na seguinte ordem¹¹⁷:



A explicação para diferentes mecanismos de extração entre os elementos está também no conceito de Pearson¹⁰⁶: os íons Ag^+ , Au^+ , Cu^+ (espécies reduzidas produzidas pelos reagentes), Hg^{2+} e Tl^+ são todos ácidos de Lewis moles os quais têm mais alta afinidade por reagentes DDTP (bases moles que contêm átomo de enxofre doador de elétrons) do que cátions intermediários tais como Zn, Ni e Co.

Uma importante característica dos ácidos 0,0-dialquil-ditiofosfórico é a disponibilidade de uma grande variedade de seus derivados. Em vista desta característica, Toropava e colaboradores¹¹⁸ escolheram estes compostos como um modelo de sistema ideal para investigação da influência dos substituintes em moléculas ligantes sobre a estabilidade e distribuição dos quelatos metálicos correspondentes. Eles determinaram as constantes de estabilidade (constantes de equilíbrio) entre duas fases dos complexos metálicos MA_n [$\text{M}^{n+} = \text{Ni(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Cd(II)}, \text{Pb(II)}, \text{Tl(I)}, \text{In(III)}$] com uma série de ácidos DDTP em sistema

solvente orgânico - água. Heptano, benzeno, tolueno, tetracloreto de carbono e clorofórmio foram usados como solventes.

Toropava¹¹⁸ para determinar a constante de estabilidade partiu do equilíbrio que existe em um sistema de extração de duas fases água - solvente orgânico:

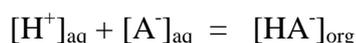


onde A^- = ânion do ácido DDTP, $(RO)_2P(S)S^-$.

A constante de equilíbrio (ou constante de estabilidade entre duas fases) é igual ao produto da constante de estabilidade do complexo MA_n na fase aquosa, β_n e a constante de distribuição P :

$$P_n = \frac{[MA_n]_{org}}{[M^{n+}]_{aq} [A^-]_{aq}^n}$$

Quando a extração procede em soluções ácidas, a distribuição do ácido DDTP deve também ser levada em consideração:



A constante de equilíbrio deste processo (constante de extração do ácido DDTP) é igual a K_d/K_a , onde K_d é a constante de distribuição do HA entre as fases aquosa e orgânica e K_a é a constante de dissociação do HA na fase aquosa.

Com os valores encontrados para K_d/K_a e $P\beta_n$, Toropova e colaboradores¹¹⁸ verificaram que as constantes de estabilidade entre as duas fases dependem do comprimento e das ramificações dos grupos alquila. Os valores P_n aumentaram com o aumento no número de átomos de carbono dos substituintes. Como o efeito de indução de grupos alquilas é constante, eles supuseram que a mudança no substituinte alquila não deveria afetar seriamente a energia de ligação do metal - ligante. Eles concluíram então que, qualquer mudança nas constantes de estabilidade seria principalmente devido a efeitos estéricos. A influência de grupos alquilas no valor de P está ligada em considerável grau com os efeitos de solventes: a influência dos substituintes na solvatação do ligante e do complexo. É bem conhecido que um

aumento do tamanho do ânion conduz a um aumento na energia livre de solvatação. O efeito sobre a solvatação de quelatos neutros dependerá largamente, como uma regra, dos efeitos entrópicos: aumentando o tamanho dos grupos alquila e, conseqüentemente, o tamanho das moléculas complexadas, resultará na destruição da estrutura aquosa e assim em um ganho da energia livre. Neste caso, ambos os fatores promoverão o aumento das constantes de estabilidade com o aumento no tamanho do grupo alquila.

Algumas investigações sistemáticas foram realizadas sobre a capacidade de extração com um reagente DDTP para diferentes elementos^{108,111,119,120}, diferentes reagentes DDTP para um elemento^{119,121} ou mesmo diferentes reagentes DDTP para diferentes elementos^{122,109}.

Dietil-ditiofosfato também foi usado por Berndt com detecção por espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS - do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) para separação de Bi, Cd, Cu, In, Pb e Tl, que são impurezas de Fe, Mn, Cr, Al e Ga de alta pureza^{123,124}. Curtius e colaboradores^{125,126}, usaram metodologia semelhante para a determinação de Mo em materiais biológicos e geológicos¹²⁵ e para Ag, em águas de rios, mar e em solo¹²⁶.

Visto que DDTP complexa apenas As(III) e não As (V), um método para a determinação em linha destas espécies em águas por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS - do inglês Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry), também foi proposto¹²⁷, além de um estudo para Bi¹²⁸ e Pb¹²⁹. Separações em linha multielementares após complexação com este ligante para determinações de ultra-traços em águas e amostras biológicas por ICP-MS^{130,131} também foram propostas.

Boa eficiência de extração é atingida para aqueles elementos que formam sulfetos de baixíssima solubilidade em água, e metais alcalinos e alcalinos terrosos não são extraídos^{111,119}. O número de elementos extraíveis aumenta com o comprimento da cadeia de grupos alquila de cadeia reta¹¹⁹. Portanto, usando reagentes DDTP com diferentes grupos de substituintes alquilas, uma extração seletiva pode ser atingida para um número de metais de interesse.

A Tabela 2 mostra um resumo dos principais estudos fundamentais realizados visando uma melhor compreensão dos dialqui- e diaril-ditiofosfatos, principalmente do prisma da

química inorgânica. A Tabela 3 demonstra os estudos das aplicações em extração e/ou pré-concentração usando os dialquilditiofosfatos como agente complexante. A Figura 12 ilustra os elementos que complexam com DDTP e o respectivo meio ácido.

Tabela 2. Estudos fundamentais usando dialquil- e diaril-ditiofosfatos.

Íon metálico	Radical	Comentários	Ref.
Cu, Ag, Au, Cd, Hg, In, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Mo, Re, Pd	R = Etil	Extração líquido-líquido usando CCl ₄ como solvente, HCl e H ₂ SO ₄ como ácido	105, 111
Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Te, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Au, Hg, Tl, Pb, Bi.	R= Butil	Extração por solvente em CCl ₄ variando de 0,03 M a 9 M de HCl e H ₂ SO ₄	119
	R = Et, i-Pr, Bu, i-Bu	Estudo da solubilidade e acidez	132
Zn	R= Butil, i-Butil	Propriedades complexantes	115
Cu, Sb, Bi, In, As, Sn, Tl, Ni, Zn, Co.	R= 2-Etil-Hexil	Estudo do mecanismo de extração	107
Pt, Cu	R= Etil	Propriedades eletroquímicas	133
U	R= Etil ,Propil, Butil.	Extração por solvente em n-butanol e estudo do mecanismo de extração	117
Ni	R= Butil, i-Butil, Dodecil, 2-Et-Hexil	Extração líquido-líquido	116
	R= Butil, Me-Hexil	Estudo da constante de eficiência de extração	134
	R= Bu, Me-Hexil	Avaliação dos parâmetros de solubilidade	135
Li, Na, K, Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te.	R= diversos	Revisão dos derivados de dialquilditiofosfatos	136
	R= Butil, Dodecil, 4-Nonil-fenil	Estudo da hidrólise	137
Ni	R= C ₆ H ₅ , o-CH ₃ C ₆ H ₄ , m-CH ₃ C ₆ H ₄ , p-CH ₃ C ₆ H ₄ , m-ClC ₆ H ₄ , p-ClC ₆ H ₄ .	Estudo da fragmentação (espectrometria de massa) dos complexos	138
Ni, Zn, In, Cd, Tl Pb	R= Me, Et, Pr, i-Pr, Bu, i-Bu, s-Bu, t-Bu, n-C ₂ H ₁₁ , i-C ₅ H ₁₁ , (C ₂ H ₅) ₂ CH, n-C ₆ H ₁₃ .	Estudo dos efeitos estéricos e hidrofóbicos dos substituintes na extração	118
Cd, Ni, Hg, CH ₃ -Hg, Pb	R= Et, i-Propil	Estudo das implicações toxicológicas da exposição combinada de metais e agentes complexantes	139
Tl	R= Me, Et, Pr, Bu	Estudo da dimerização	110
As, Sb, Bi	R= diversos	Revisão (síntese, propriedades, reações).	140

Tabela 3. Aplicações em extrações e/ou pré-concentrações usando dialquilditiofosfatos.

Elemento	Radical	Comentários	Ref.
As ³⁺ , As ⁵⁺	R = Butil	Extração líquido-líquido; águas; GFAAS	141
Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	R = Etil	Sorção em carvão; matriz de Al and Ga; FAAS	123
Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl	R = Etil	Sorção em carvão; matriz de Fe, Cr e Mn; FAAS	124
Mo	R = Etil	Sorção em carvão; amostras geológicas e biológicas; FAAS e GFAAS	125
Ag	R = Etil	Sorção em carvão; água de mar e rio, solos; GFAAS	126
Cd, Cu Pb	R = Etil	Extração usando sorvente em linha (C ₁₈); amostras ambientais; FAAS	120
Cd, Cu, Pb	R = Etil	Extração FIA; sorvente C ₁₈ ; amostras ambientais e biológicas; GFAAS	108
Ni, Co, Mn	R= Et, Pr, 2-Pr, Bu, i-Bu, 2-Bu, Pe, He	Extração FIA; sorvente C ₁₈ ; amostras de água do mar e de estuário; GFAAS	122
Zn	R= Et, Pr, 2-Pr, Bu, i-Bu, 2-Bu, Pe, He	Extração FIA; sorvente C ₁₈ ; amostras biológicas, de solo, água do mar, de rio e estuário; FAAS	121
Cd, Cu, Pb	R= Et, Pr, 2-Pr, Bu, i-Bu, 2-Bu, Pe, He	Extração FIA; sorvente C ₁₈ ; amostras de solo e sedimento; FAAS	109
Pb	R = Etil	Extração usando sorção em capilar de PTFE; amostras ambientais e biológicas; GFAAS	129
Bi	R = Etil	Extração usando sorção em capilar de PTFE; amostras de sedimentos e biológicas; GFAAS	142
As	R = Etil	Sorção em coluna C ₁₈ ; amostra de água; GFAAS	127
Cu, Se, Cd, Pb, Bi	R = Etil	Separação em linha (sorção em C ₁₈); água do mar; ETV-ICP-MS	130
Cu, As, Se, Cd, In, Hg, Tl, Pb, Bi	R = Etil	Separação em linha (sorção em C ₁₈); amostras de água e biológicas; ICP-MS	131
Mo, Bi	R = Etil	Sorção em carvão; amostras de aço; GFAAS	128
Au, Ag	R = Etil	Extração no ponto nuvem; amostras geológicas; FAAS	98
As, Sb	R = Etil	Sorção em carvão; amostras de aço; GFAAS	143
Bi	R = Etil	Separação em linha usando coluna de carvão; amostras de aço e liga de alumínio; GFAAS.	144

										<p><i>Meio Ácido</i></p> <p> ◆ HNO_3 ● H_2SO_4 ■ HCl ▲ $HClO_4$ </p>											
H																	He				
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne				
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar				
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr				
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe				
Ca	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn				
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn												

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 12. Elementos que complexam com o dietil-ditiofosfato.

2. PROPOSTA DE TRABALHO

Tendo em vista as vantagens oferecidas pela metodologia ponto nuvem, sua aplicabilidade na determinação de elementos traço por ICP-MS será estudada usando como surfactante não iônico Triton X-114. Por tratar-se de um solvente orgânico, um nebulizador ultra-sônico acoplado a um sistema de injeção em fluxo será avaliado, com o objetivo de atenuar os interferentes poliatômicos provenientes do extrato orgânico final; em seguida a metodologia será aplicada em ETV-ICP-MS por este possuir a característica peculiar de eliminar o solvente nos seus diferentes estágios de temperatura (pirólise). O agente complexante, dietil-ditiofosfato de amônio, foi escolhido devido à sua seletividade e estabilidade em meio ácido. As amostras certificadas a serem analisadas neste estudo, de modo a comprovar a eficiência da metodologia proposta, serão de conhecida complexidade, como amostras geológicas e água do mar. Em ETV-ICP-MS, o estudo visará a complexação dos metais preciosos em amostras biológicas (cabelo e urina) comparando DDTP e SnCl_2 como agentes quelantes ou labilizantes. A metodologia primeiro será desenvolvida usando como instrumento de medida o espectrômetro de absorção atômica em chama, em seguida, após a obtenção dos principais parâmetros de complexação, a metodologia será aplicada usando-se como instrumento de medida o espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido em duas técnicas diferentes: espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Deste modo, esta seção está dividida em duas partes, com exceção do procedimento de controle e garantia de qualidade.

Controle e garantia de qualidade

A chave do sucesso de uma análise está no controle do branco analítico, principalmente quando se trata da medida de concentrações traço ou ultra-traço. Embora muitos químicos questionem a necessidade de uma sala limpa (Classe 100), a matéria particulada presente no ar do laboratório induz a um aumento no branco, logo, a manutenção de um laboratório limpo exercerá influência na qualidade final de uma análise¹⁴⁵.

Uma sala limpa é internacionalmente definida como uma sala na qual instrumento, filtragem e distribuição do ar, materiais de construção e procedimentos operacionais correspondem as exigências de controle na concentração de partículas aerotransportadas a fim de atingir os níveis de limpezas definidas pela última edição da US Federal Standard 209 (padrão ISO)¹⁴⁶.

Um laboratório Classe 100 é aquele onde existem menos do que 100 partículas maiores do que 0,5 μm por pé cúbico. Laboratórios deste tipo requerem filtros especiais para a entrada do ar. São filtros que tem uma eficiência de 99,97% para partículas de 0,3 μm . O fluxo de ar primeiro passa pelos pré-filtros, em seguida passa por filtros de alta eficiência, sendo então soprado do teto. O laboratório é mantido em uma pressão positiva¹⁴⁷.

Em nosso laboratório, para assegurar um controle mínimo da poeira que entra, através das portas e dos calçados e cabelos, limpezas periódicas são realizadas, sendo o chão da sala de ICP-MS limpa com álcool, aspiração de pó em todos os ambientes e, de preferência, todas as bancadas são revestidas de plástico cirúrgico branco para melhor controle de depósito de

poeira. O fluxo constante de pessoas é evitado, principalmente na sala de ICP-MS, com manutenção das portas, de preferência, sempre fechadas. Aliadas a estes procedimentos, análises periódicas da poeira depositada em cima dos equipamentos são realizadas, visando os metais de interesse do grupo.

Além das condutas mencionadas acima, o uso de quantidades mínimas de substâncias químicas de boa qualidade devem ser usadas na preparação do branco para minimizar a contaminação.

Aparatos

Antes de qualquer procedimento de abertura de amostra (se for o caso) e pré-concentração, todos os balões, béqueres e tubos de centrífuga são limpos por um processo sequencial de limpeza. O primeiro passo é manter toda a vidraria em detergente neutro (Extran, Merck) por 12 horas com limpeza em banho ultra-sônico por 30 minutos. O detergente é removido com água morna e a vidraria é lavada então com água destilada e depois com água destilada-deionizada; em seguida é mantida em 25% v/v de uma mistura 3 + 1 de HCl e HNO₃, respectivamente, por no mínimo 5 dias.

Para os aparatos de PTFE, na determinação de metais preciosos, água régia é usada para uma remoção mais eficiente dos metais, para os outros tipos de metais a limpeza é efetuada fervendo todos os recipientes em HNO₃ a 50% v/v por no mínimo 4 horas. Finalmente, toda a vidraria é lavada exaustivamente com água destilada-deionizada, seca em uma capela de fluxo laminar e guardada em embalagens plástica até o uso.

Reagentes

Os ácidos usados são ou Suprapur, ou de grau analítico os quais são destilados ou bi-destilados, quando necessário, em um destilador de quartzo a uma temperatura abaixo do seu ponto de ebulição. O metanol usado na metodologia é de grau espectroscópico e é purificado também no destilador.

A água é obtida de um sistema de água ultra-pura Milli-Q, com resistividade 18 MΩ cm. No laboratório, atualmente, a água deionizada não é estocada para evitar qualquer tipo de adsorção indesejável do ar, ou seja, a água só é produzida na quantidade necessária do requerente, por recomendação do próprio fabricante. Cada integrante do laboratório tem seu próprio recipiente de ácido para evitar o uso comum, ou seja, a manipulação constante de um mesmo ácido por muitas pessoas.

A seguir, será descrita a instrumentação, reagentes, preparação das amostras, metodologia aplicada para cada técnica.

Instrumentação

Diariamente são realizadas análises chamadas *Daily Performance* no ICP-MS. Estas análises são na realidade checagens diárias do desempenho do equipamento. O monitoramento é feito através das contagens mínimas estabelecidas pelo fabricante para ^{24}Mg , ^{103}Rh e ^{208}Pb , além do controle do nível de óxidos e íons de dupla carga. Caso o instrumento não esteja de acordo com o mínimo exigido, novas otimizações são feitas. Estes mínimos são:

^{24}Mg : 20.000 contagens

^{103}Rh : 150.000 contagens

^{208}Pb : 100.000 contagens

CeO/Ce: < 0,03

Ba⁺⁺/Ba: < 0,03

As otimizações realizadas rotineiramente são: vazão do gás aerossol e voltagem da lente iônica, uma vez que a potência de radiofrequência é padronizada para soluções aquosas como 1000 W, podendo, entretanto, ser otimizada conforme o estudo de interesse.

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA

Instrumentação

O espectrômetro de absorção atômica usado neste trabalho foi um AAnalyst 100 da Perkin Elmer equipado com um corretor de fundo de arco de deutério e lâmpadas de cátodo de ouro e prata foram usadas com fonte de radiação. Para o ouro utilizou-se o comprimento de onda 242,2 nm operando-se a lâmpada a 15 mA, e para a Ag, 328,1 nm com a lâmpada a 8 mA. Todas as medidas foram registradas como altura de pico. Parâmetros instrumentais tais como vazão de aspiração, razão ar/combustível e altura do queimador, foram ajustados para obter o máximo de absorvância utilizando uma solução 0,1 mol/L HNO₃ em metanol, contendo Au e Ag. Para a nebulização discreta 100 µL da solução final da amostra foram introduzidos em um funil de PTFE conectado ao nebulizador do instrumento por uma micropipeta. Para acelerar o processo de separação de fase, usou-se uma centrífuga Sorvall RT 6000 Du Pont.

Reagentes

Os reagentes empregados neste estudo foram os seguintes: Triton X-114 (Sigma); metanol (grau analítico, Merck), HCl (grau analítico, Merck); HNO₃ (grau analítico, Carlo Erba); HF (grau analítico, Merck); ácido ascórbico (Reagen); NH₄-DDTP (Aldrich). O ácido clorídrico foi purificado uma vez no destilador de quartzo. Soluções de DDTP foram preparadas a cada análise.

Soluções de calibração.

A calibração do espectrômetro e as curvas analíticas para determinação de Au e Ag, foram realizadas empregando-se soluções estoque para absorção atômica (Aldrich) de Au e Ag de 1010 $\mu\text{g/mL}$.

Procedimento

Um resumo do método é mostrado no fluxograma na Fig. 13. Como o surfactante Triton X-114 possui a temperatura do ponto nuvem entre 22 e 25 °C é necessário resfriar a solução para que não ocorra nenhuma perda na cinética da reação. A quantidade de Triton X-114 variou de 0,0125 a 0,1 % p/v e a concentração de DDTP variou de 0 a $5,0 \times 10^{-3}$ mol/L. Após a centrifugação, com o resfriamento em um banho de gelo, a fase rica em surfactante torna-se um gel viscoso, e a fase sobrenadante pode ser descartada pela inversão dos tubos. A quantidade da solução 0,1 mol/L HNO_3 em metanol adicionada à fase rica em surfactante variou de 50 μL a 1500 μL .

Preparação das amostras

Três materiais geológicos de referência certificados foram analisados: sulfeto maciço (WMS-1) proveniente de CCRMP (Canadian Certified Reference Material Project), um sedimento marinho (MESS-2) proveniente de NRCC (National Research Council of Canada) e um minério de platina (SARM-7) proveniente de SABS (South African Bureau of Standards). As amostras foram primeiro secas a 80 °C durante uma noite. Para as amostras WMS-1 e MESS-2 pesaram-se aproximadamente 2,5 g e foram adicionado 10 mL de HF. Para a amostra SARM-7 pesou-se 1,0 g e adicionaram-se 5 mL de HF, e deixou-se em repouso, também por uma noite; em seguida evaporou-se o ácido e adicionou-se água-régia recentemente preparada, sendo 5 mL para cada grama de amostra. Para o sedimento, adicionaram-se 10 mL de uma mistura de 1 H_2O_2 + 1 HNO_3 , devido ao teor de matéria orgânica existente. Após evaporação da mistura dos ácidos em chapa a temperatura moderada (110°C), adicionaram-se 30 mL de uma solução 0,1 mol/L HCl, centrifugou-se e os resíduos

foram descartados. As soluções sobrenadantes foram avolumadas em 100 mL com a acidez ajustada para 0,1 mol/L. Dado ao alto teor de ferro nas amostras, foi necessária a adição de ácido ascórbico, para reduzir Fe(III), que reage com o agente complexante, a Fe(II), o qual não complexa com DDTP. A pré-concentração de Au e Ag foi, então conduzida de acordo com a metodologia apresentada na Figura 13. A dissolução das amostras foi baseada no procedimento usado no *Geological Survey of Canada*. Um estudo detalhado usando uma dissolução similar de mistura de ácidos foi publicado por Totland e colaboradores¹⁴⁸.

Determinação do ponto nuvem

As medidas foram feitas visualmente em um copo de vidro acoplado a um banho térmico.

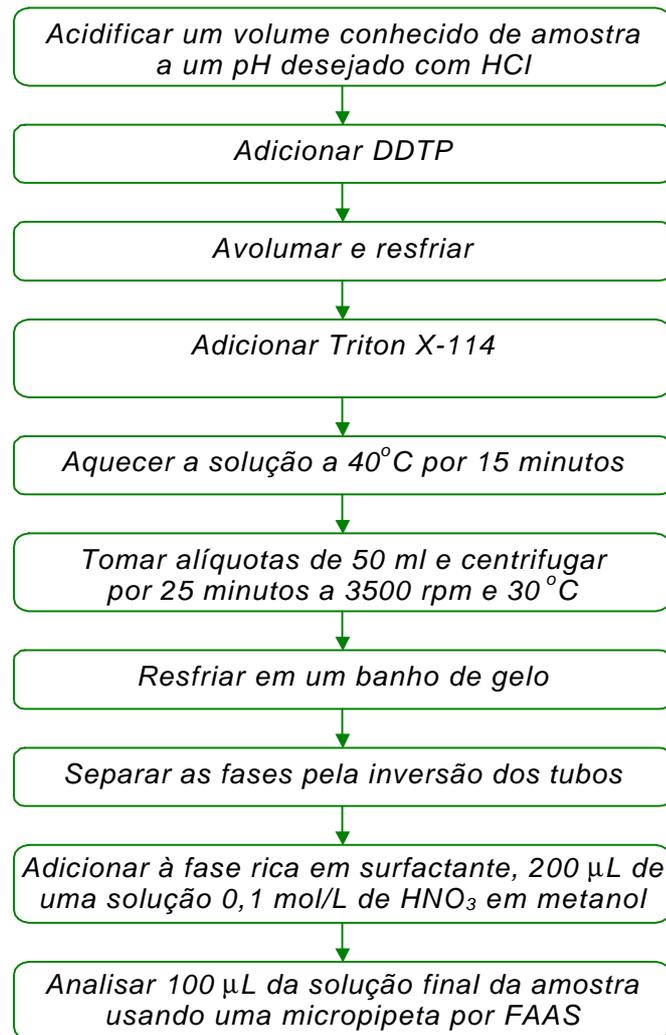


Figura 13. Fluxograma indicando a preparação da amostra na técnica de pré-concentração.

ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO: NEBULIZAÇÃO ULTRA-SÔNICA

Instrumentação

Em todos os experimentos foi usado um espectrômetro de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) ELAN 6000 (Perkin Elmer SCIEX, Thornhill, ON, Canadá) acoplado a um nebulizador ultra-sônico (USN) modelo 5000AT⁺ da CETAC (Omaha, NE, USA). As condições de nebulização e operação do plasma para a introdução do extrato orgânico final foram otimizadas usando um sistema de análise por injeção em fluxo FIAS-400 (Perkin Elmer), para a introdução de 100 µL da solução. O gás de argônio usado foi fornecido pela White Martins, Brasil, com pureza mínima de 99,996%. As condições de operação do plasma e do nebulizador ultra-sônico, assim como os parâmetros de aquisição dos dados usados neste estudo estão listados na Tabela 4. Como se usou um fluxo reduzido de gás carregador, o injetor padrão de diâmetro interno de 2 mm, foi substituído por um de 1,5 mm i.d., a fim de manter um tempo de residência da amostra no plasma comparável àquele para soluções aquosas^{1,149}.

O programa usado para a injeção da solução final no instrumento de medida está apresentado na Tabela 5. A troca dos tubos foi feita manualmente. Os tubos usados foram de Tygon com 0,76 mm i.d. (Cole Parmer, N^o E-95600-24) e usou-se como carregador uma solução de ácido nítrico a 1% v/v. Para acelerar o processo de separação de fase, usou-se uma centrífuga Sorvall RT 6000B (Du Pont, Wilmington, DE, USA).

Tabela 4. Parâmetros instrumentais USN-ICP-MS.

Condições do plasma	
Potência de radiofrequência	1100 Watts
Vazão do gás: principal	15 L min ⁻¹
intermediário	1,2 L min ⁻¹
aerossol	0,6 L min ⁻¹
Cones da interface - amostrador e <i>skimmer</i>	
	Pt
Condições do espectrômetro de massa	
Resolução	0,7 (a 10% da altura do pico)
Medida do sinal	<i>Peak Hopping</i>
<i>Dwell Time</i>	50 - 90 ms
Varreduras/Leitura	1
Leituras/Replicatas	150-250
Lente iônica modo <i>autolens</i>	<i>On</i>
Condições do nebulizador ultra-sônico	
Temperatura de dessolvatação	130°C
Temperatura do condensador (Peltier)	- 10°C

Tabela 5. Programa FIAS 400 usado para introduzir 100 µL da solução da amostra.

Etapa	Tempo (s)	Bomba 1 (rpm)	Bomba 2 (rpm)	Posição da válvula	Operação
Pre-amost.	3	60	30		Aspirar
1	5	60	30		Aspirar
2	10	120	0	Injetar	Leitura
3	60	120	0		Limpeza
<i>Post-run</i>	-	30	30		Fluxo contínuo

Reagentes

Usou-se o surfactante não iônico Triton X-114 (Sigma, St. Louis, MO, USA, No. 9036-1-5). O HCl (Merck, Darmstadt, Germany, No. 7210) utilizado foi de grau analítico sendo purificado duas vezes em um destilador de quartzo a uma temperatura abaixo do seu ponto de ebulição. O HNO₃ foi Suprapure (Merck) e o metanol (Carlo Erba, Milão, Itália) foi de grau espectroscópico sendo também purificado no destilador de quartzo. A solução do sal de amônio do ácido O,O-dietil-ditiofosfórico (Aldrich, Milwaukee, WI, USA, No. 17779-2, 95 % de pureza) em 3% HCl, foi preparada a cada otimização e/ou análise e purificada (duas vezes) em uma coluna (15 x 5 mm) de C₁₈ imobilizado sobre sílica, com tamanho das

partículas entre 40 e 63 μm . Metanol foi usado entre cada purificação para remover os complexos retidos. A água foi obtida de um sistema de água ultra-pura Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), com resistividade 18 M Ω cm.

Soluções de calibração

As soluções intermediárias de trabalho foram preparadas a cada pré-concentração a partir de soluções estoque de 1000 $\mu\text{g/mL}$ da Spex (Edison, NJ): As(III) em 1 % v/v HCl, Cd e Pb em 5% HNO₃. As soluções de 1000 $\mu\text{g/mL}$ de Se(IV) (1% v/v HCl) e Cu (1% v/v HNO₃) foram provenientes da Merck e as de Ag (1% v/v HNO₃) e Au (8% v/v HCl) da Fluka (Buchs, Switzerland).

Preparação das amostras

A aplicabilidade do método para amostras reais foi testada pela análise das amostras provenientes do National Council of Canada (NRCC) NASS-4 (open ocean seawater reference material for trace metals, CASS-3 (nearshore seawater reference material for trace metals), SLRS-3 (riverine water reference material for trace metals) e 1643d (enriched water from National Institute of Standards and Technology). Com exceção da amostra 1643d, as amostras de referências foram diluídas 4 + 1, antes de serem submetidas ao procedimento de extração. A amostra 1643d foi diluída 1 + 9 (cobre, prata), 1 + 49 (arsênio, cádmio) e 1 + 99 (selênio, chumbo). O pH de todas as amostras foi ajustado com HCl de acordo com o pH otimizado (0,5).

Procedimento

Para uma dada alíquota da amostra são adicionados ácido clorídrico (para o ajuste de pH conforme a acidez da curva de calibração) e DDTP para se obter as concentrações finais de ambos otimizadas. Em seguida, adiciona-se Triton X-114 em uma concentração otimizada em nosso trabalho anterior⁹⁸ - 0,05 % m/v. A mistura é avolumada para 50 mL, permanecendo

em um refrigerador por toda noite e, após o resfriamento, ela é aquecida em um banho termostaticado a 40°C, por 15 minutos. Dada a separação de fases, a mistura é centrifugada a 30°C, por 25 minutos a 3500 rpm. A fase rica em surfactante, por diferença de densidade permanece no fundo do tubo de centrífuga, o qual é levado para um banho de gelo, onde com a diminuição da temperatura, torna-se viscosa como um gel e a sua separação da fase aquosa pode ocorrer simplesmente invertendo os tubos. Qualquer solução aquosa residual é removida com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Para diminuir a viscosidade da fase rica em surfactante, 1 mL de uma mistura de metanol e água a 1% v/v de HNO₃ é adicionado.

ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO: VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

Instrumentação

Utilizou-se o mesmo espectrômetro (ELAN 6000) equipado com um vaporizador eletrotérmico HGA-600MS da Perkin Elmer e um amostrador automático AS 60. As amostras foram vaporizadas a partir da parede dos tubos de grafite recobertos piroliticamente (PE B009-1509). O interfaceamento do vaporizador eletrotérmico com o ICP-MS foi feito através de um tubo de poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) de 100 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,6 cm. Os parâmetros instrumentais operacionais do instrumento utilizados para as análises estão relacionados na Tabela 6, e o programa de temperatura-tempo do forno utilizado no vaporizador eletrotérmico está apresentado na Tabela 7. O volume dispensado no forno através do amostrador automático foi de 10 µL. Os seguintes isótopos (abundância mostrada entre parênteses) foram escolhidos para as análises, tendo por base a ausência de interferência isobárica: ^{101}Ru (17,0%), ^{103}Rh (100%), ^{105}Pd (22,3%), ^{195}Pt (33,8%) e ^{197}Au (100%).

Tabela 6. Parâmetros instrumentais ETV-ICP-MS.

Condições do plasma	
Potência de radiofrequência	1000 Watts
Vazão do gás: principal	15 L min ⁻¹
intermediário	1,2 L min ⁻¹
aerossol	1 – 1,04 L min ⁻¹
Cones da interface - amostrador e <i>skimmer</i>	
	Pt
Condições do espectrômetro de massa	
Resolução	0,7 (a 10% da altura do pico)
Medida do sinal	<i>Peak Hopping</i>
<i>Dwell Time</i>	25 ms
Varreduras/Leitura	1
Leituras/Replicatas	60
Lente iônica modo <i>autolens</i>	<i>On</i>

Tabela 7. Programa de temperatura-tempo do forno para as medidas em ETV.

Etapa	Temperatura, °C	Tempo da rampa, s	Tempo de permanência, s	Vazão interna, mL/min	Leitura
Secagem	70	5	20	300	
Secagem	120	5	20	300	
Pirólise	(*)	5	20	300	
Resfriamento	20	1	5	100	
Vaporização	2500	0	10	0	X
Limpeza	2650	1	5	300	
Resfriamento	20	5	5	300	

(*)Na pré-concentração com DDTP: 1000°C, com SnCl₂: 1100°C.

Reagentes

Usou-se o surfactante não iônico Triton X-114 (Sigma, St. Louis, MO, USA, No. 9036-1-5). O HCl (Merck, Darmstadt, Germany, No. 7210) utilizado foi de grau analítico sendo purificado duas vezes em um destilador de quartzo a uma temperatura abaixo do seu ponto de ebulição. O HNO₃ foi Suprapure (Merck) e o metanol (Carlo Erba, Milão, Itália) foi de grau espectroscópico sendo também purificado no destilador de quartzo. A solução do sal de amônio do ácido O,O-dietil-ditiofosfórico (Aldrich, Milwaukee, WI, USA, No. 17779-2, 95 % de pureza) foi preparada a cada otimização e/ou análise e purificada (quando necessário) em uma coluna (15 x 5 mm) de C₁₈ imobilizado sobre sílica, com tamanho das partículas entre 40 e 63 µm. O sal de cloreto de estanho (II) (SnCl₂ · 2H₂O) usado foi dissolvido em ácido clorídrico concentrado e levado a concentração desejada com água deionizada, sendo preparado em cada análise. A água foi obtida de um sistema de água ultra-pura Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA), com resistividade 18 MΩ cm.

Soluções de calibração

As soluções intermediárias de trabalho foram preparadas a cada pré-concentração a partir de soluções estoque de 1000 µg/mL dos sais de Au(Cl)₃, Pd(Cl)₂, Rh(Cl)₃, Ru(Cl)₃ e Pt(Cl)₂ em 8% v/v HCl da Fluka (Buchs, Switzerland). Na pré-concentração, as concentrações de trabalho escolhidas foram de 10, 25, 50, 100 e 250 ng/L.

Preparação das amostras

A amostra de cabelo certificada utilizada (GBW 09101) foi proveniente do Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica, China, e a de urina certificada (SRM 2670) proveniente National Institute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, USA. Pesaram-se aproximadamente 250 mg da amostra de cabelo em tubos de quartzo para microondas, e adicionaram-se 2,5 mL HNO₃ + 0,5 mL de H₂O₂. A amostra de urina foi digerida em 1 mL de HNO₃. O programa do forno de microondas modelo MLS-1200 MEGA (Milestone, Sorisole, B.G., Italy) utilizado para digerir as amostras está apresentado na Tabela 8. Após a digestão, as amostras foram avolumadas com água para um balão de 25 mL e uma alíquota de 5 mL foi utilizada na metodologia. O pH de todas as amostras foi ajustado com HCl para o pH otimizado.

Tabela 8. Programa do forno de microondas usado na digestão das amostras de cabelo certificado (GBW 09101) e urina certificada (SRM 2670).

Etapa	Potência (Watts)		Tempo (min)	
	Cabelo	Urina	Cabelo	Urina
1	250	250	2	5
2	0	0	2	2
3	250	400	6	5
4	400	500	5	1
5	600	-	5	-

Procedimento

O procedimento é o mesmo descrito anteriormente, sendo que para diminuir a viscosidade da fase rica em surfactante, adicionou-se 0,5 mL de uma mistura de metanol e água a 1% v/v de HCl, visto que os metais preciosos são mais estáveis neste meio ácido¹⁵⁰.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM CHAMA

Otimização da complexação

A extração ponto nuvem para a Ag foi realizada usando-se diferentes concentrações, na faixa de 0,01 a 1,0 mol/L, de ácido clorídrico e ácido nítrico. Os sinais mais altos foram obtidos com ácido clorídrico, mostrando que a complexação é mais eficiente neste meio. O estudo não foi repetido para o ouro, visto que é bem conhecido¹⁵¹, que a complexação do ouro é mais eficiente em ácido clorídrico.

A complexação dos íons Ag^+ e Au^{3+} ocorre preferencialmente em meio ácido, como consequência, o sucesso da extração depende da faixa de pH escolhido. A otimização do pH é apresentada na Figura 14, e para ambas as espécies, o pH 1,0 foi selecionado. É importante ressaltar que, experimentalmente, observou-se um aumento na temperatura do ponto nuvem à medida que se diminuiu o pH da solução (Tabela 9), que pode ser atribuído a um aumento nas forças de atração entre as moléculas de água e os grupos polares do surfactante, devido à intensificação nas ligações de hidrogênio com o aumento da concentração de próton no meio, ou seja, a interação entre as próprias moléculas do anfifílico protonado tornam-se mais repulsivas conduzindo a um aumento no ponto nuvem. É relatado na literatura^{104,105}, que o tempo de meia-vida do DDTP diminui com o aumento da acidez do meio, ou seja, a velocidade de decomposição do ligante é acelerada pela acidez e temperatura, não sendo porém, crítica a pH 0, como é mostrado por Monte e Curtius¹²⁵. Entretanto, conforme pode ser visto na Tabela 9, com o aumento na temperatura do ponto nuvem em 1,0 mol/L e, principalmente em 2,0 mol/L de HCl, foi observada uma diminuição na fase rica em surfactante, resultante, provavelmente, de perdas durante a centrifugação, pois a temperatura do sistema tende a cair, ocorrendo escape do surfactante e dos quelatos metálicos para o meio aquoso.

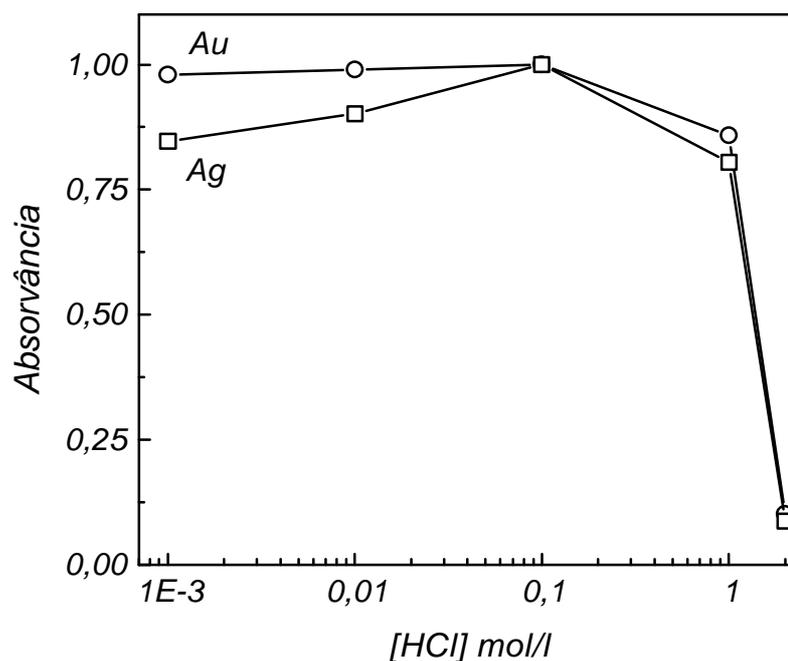


Figura 14. Efeito do pH na pré-concentração de 40 ng/mL de Ag e 50 ng/mL de Au; sinal analítico normalizado, [DDTP] ; $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L, 0,1 % m/v Triton X-114.

Tabela 9. Efeito do pH na temperatura do ponto nuvem em diferentes concentrações do surfactante.

HCl mol/L	Triton X-114 % p/v	
	0,05	0,10
0,01	10,8 °C	16,4 °C
0,10	14,2 °C	20,2 °C
1,00	18,3 °C	27,6 °C
2,00	31,5 °C	40,8 °C

A Figura 15 mostra a mudança na extração dos dois íons metálicos com o aumento da concentração de ligante. As duas espécies são quantitativamente extraídas em concentrações mais altas do DDTP atingindo uma saturação em torno de 5×10^{-4} mol/L, o que foi considerado como 100 % de extração, uma vez que nenhum sinal para Au e Ag na fase aquosa, depois da separação, foi detectado. Para garantir 100 % de extração, a concentração de ligante escolhida foi de $2,5 \times 10^{-3}$ mol/L.

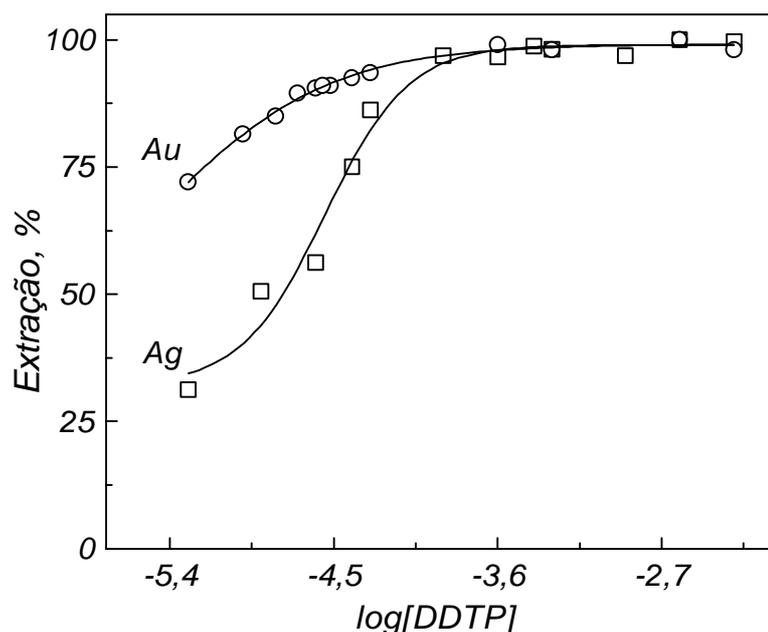


Figura 15. Efeito da variação da concentração de DDTP na extração de 40 ng/mL de Ag e 50 ng/mL de Au. Extração foi conduzida a 0,1 % Triton X-114 e 0,1 mol/L de HCl.

Uma das características dos surfactantes é a sua alta viscosidade, o que dificulta sua introdução em FAAS, onde a eficiência da nebulização influi diretamente na sensibilidade. A introdução de solventes orgânicos na chama não constitui um problema dado ao efeito do solvente orgânico, que geralmente produz um aumento no sinal analítico. Solventes orgânicos, em geral, possuem baixa tensão superficial, ocasionando uma maior dispersão e diminuição no tamanho das partículas durante a nebulização.

Na Figura 16 procurou-se comparar a adição de água com a de metanol à fase rica em surfactante (metanol foi escolhido por sua solubilidade tanto no surfactante como na água), ambos em 0,1 mol/L de HNO₃, o que confere uma estabilidade em especial ao metanol, provavelmente devido à formação de pontes de hidrogênio. Para a água, observa-se uma grande perda do sinal analítico, em torno de 80 % no volume ótimo (200 µL). Em contra partida, a adição de metanol à fase rica em surfactante ocasiona uma diminuição na viscosidade e na tensão superficial, facilitando a aspiração e a nebulização da amostra, aumentando o sinal. Ainda na mesma figura, têm-se a otimização do volume de metanol a ser adicionado, observando-se que para volumes menores de 200 µL tem-se a predominância da alta viscosidade e tensão superficial, mesmo para o metanol. Experimentalmente, foi notado a formação de um joelho nos sinais transientes dos dois primeiros pontos, mais acentuado a 50 µL do que a 100 µL, proveniente da alta viscosidade. Acima de 200 µL predomina

gradualmente apenas a diluição, com viscosidade e tensão superficial minimizados, uma vez que o volume da fase rica em surfactante é fixo (para 50 mL a 0,1 % de Triton X-114 ~ 150 μL). Comportamento semelhante de diluição também foi relatado por Moreno Cordero⁹⁶ e colaboradores. As análises foram realizadas para o Au e Ag, cujos resultados foram similares. Assim, para uma análise realizada a 0,1 % p/v de Triton X-114, um volume de 200 μL de metanol foi usado; quando se utilizou o surfactante a 0,05 % m/v, adicionaram-se 100 μL de metanol.

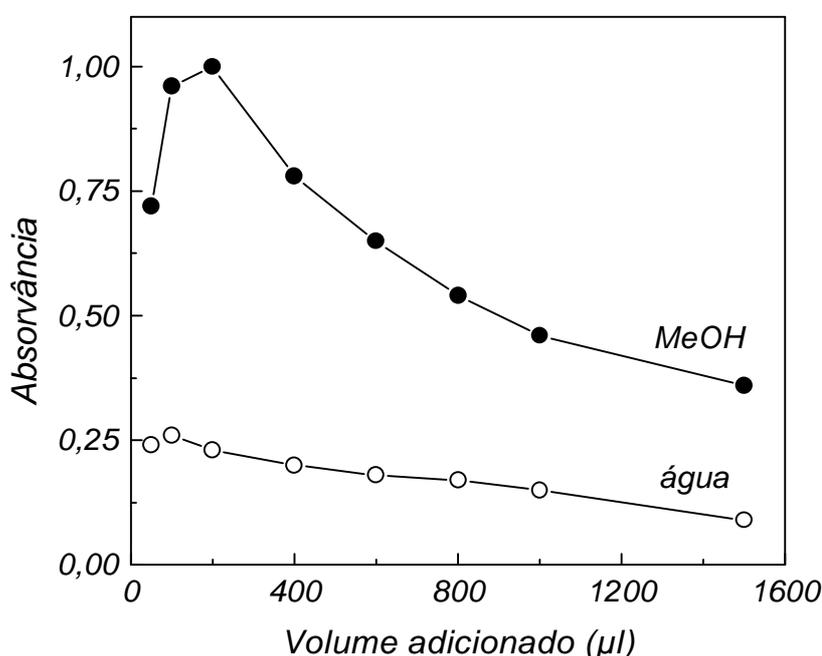


Figura 16. Efeito do solvente (ambos em 0,1 mol/L HNO_3) adicionado à fase rica em surfactante, após a pré-concentração de 50 ng/mL de Au a pH 1,0, [DDTP]: $2,5 \times 10^{-3}$ M, Triton X-114: 0,1 % p/v. Absorvância normalizada.

Mecanismo de extração

Em uma extração líquido-líquido, o sistema pode ser expresso como:



onde $\text{M}^{n+}(\text{aq})$ e $\text{L}^-(\text{aq})$ são os íons do analito e do ligante na fase aquosa, $\text{ML}_n(\text{aq})$ é o complexo na solução aquosa e $\text{ML}_n(\text{s})$ é o complexo na fase surfactante. A constante de

distribuição, K_p , a constante de formação total, β_n , para as espécies extraídas, e a constante de dissociação ácida de HL, K_a , na fase aquosa, são dados por:

$$K_p = \frac{[ML_n]_S}{[ML_n]_{aq}} \quad (1)$$

$$n = \frac{[ML_n]_{aq}}{[M^{n+}][L^-]^n} \quad (2)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][L^-]}{[HL]} \quad (3)$$

combinando (1), (2) e (3) e rearranjando, resulta:

$$\frac{[ML_n]_S}{[M^{n+}]_{aq}} = K_p n K_a^n [HL]^n [H_3O^+]^{-n} \quad (4)$$

Uma vez que a razão de distribuição, D , é dada por (5):

$$D = \frac{(C_M)_S}{(C_M)_{aq}} = \frac{[ML_n]_S}{[M^{n+}]_{aq} + [ML_n]_{aq}} \quad (5)$$

assumindo $[M^{n+}]_{aq} \gg [ML_n]_{aq}$, e combinando (4) e (5) resulta em:

$$D = K_p \beta_n K_a^n [HL]^n [H_3O^+]^{-n} \quad (6)$$

Como o pH foi mantido constante, o produto das constantes condicionais, $K_p \beta_n'$, é definido por:

$$K_p \beta_n' = K_p \beta_n K_a^n [H_3O^+]^{-n} \quad (7)$$

a razão de distribuição, D , torna-se:

$$D = K_P \beta_n' [HL]^n \quad (8)$$

ou:

$$\log D = \log K_P \beta_n' + n \log [HL] \quad (9)$$

A equação (9) expressa D como função da concentração do ligante na fase aquosa. A carga do íon analito é dada por:

$$n = \left(\frac{\log D}{\log [HL]} \right)_{\text{pH}} \quad (10)$$

Plotando a Eq. (9) os dois analitos, linhas retas foram obtidas como mostrado na Figura 17. Os valores para $K_P \beta_n'$ foram obtidos através da Eq. (9), para $\log D = 0$. Nas condições usadas neste trabalho, a concentração de ligante livre deve ser considerada igual à concentração de ligante total.

A razão de distribuição, D, foi obtida a partir de valores normalizados de absorvância:

$$D = \frac{[A_C - A_0]}{[A_\infty - A_C]} \quad (11)$$

onde A_0 corresponde a concentração zero de ligante, ou seja, o quanto é extraído sem o ligante; A_C é a [quelato metálico] extraído em uma dada concentração C do ligante; A_∞ é a extração máxima. A diferença no numerador está relacionada à concentração de metal extraído pelo ligante na fase orgânica, e no denominador a concentração ainda a extrair, presente na fase aquosa.

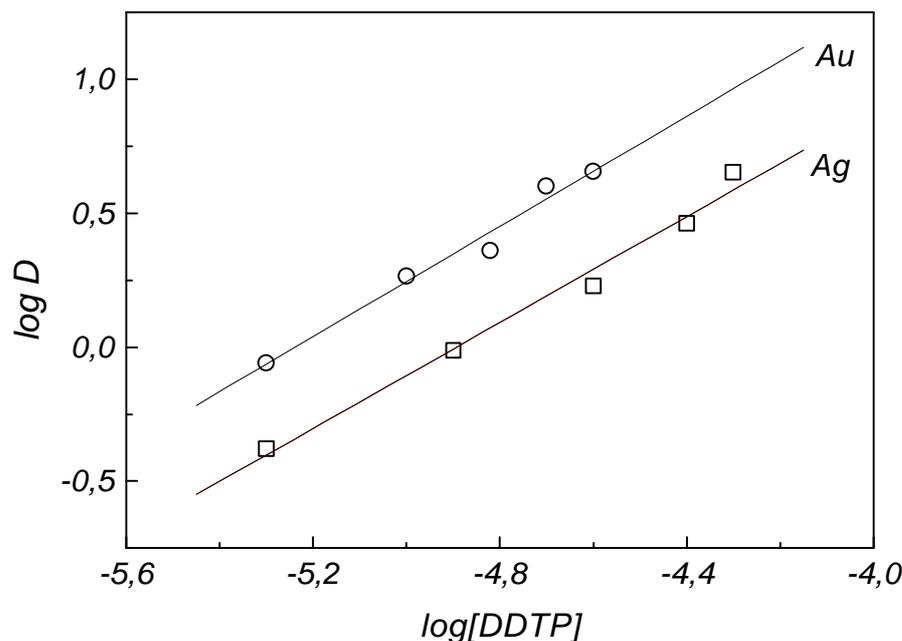


Figura 17. Determinação do produto $K_P'\beta_n'$ para os quelatos de Au e Ag com base na equação (9). Todos os dados foram extraídos do gráfico da Figura 15.

Em ambas as retas, a inclinação n foi igual a 1 indicando a formação de um complexo 1:1. O ouro é reduzido pelo próprio reagente DDTP, e em concentrações mais altas do metal, tanto prata como ouro, são passíveis de polimerização, devido a alta afinidade destes metais (ácidos moles) pelo ligante. O valor do $\log K_P'\beta_n'$ em módulo para a Ag foi de 4,89 e para o ouro 5,24. A extração para o ouro é levemente superior a da prata, no sistema estudado e uma explicação possível seria uma maior eficiência de complexação do ouro com o DDTP, que é confirmado na Tabela 10 quando os fatores são comparados: 130 para o Au e 91 para a Ag nas condições otimizadas.

Características Analíticas do Método

A Tabela 10 fornece os valores de enriquecimento obtidos na pré-concentração para ambas as espécies metálicas. O fator de enriquecimento (EF), foi obtido pela relação entre a concentração da amostra pré-concentrada (C_M) para aquela sem pré-concentração (C_0). O valor de C_M foi obtido contra em curva de calibração na faixa esperada de enriquecimento, efetuando o ajuste da matriz (fase rica em surfactante + metanol), utilizando uma solução contendo 15,25 % v/v de Triton X-114 e 84,75 % v/v de metanol a 0,1 mol/L HNO_3 (v/v). A

densidade de Triton X-114 (1,37 g/mL) foi obtida através de um picnômetro. Os fatores de enriquecimento para Ag e Au apresentados são dependentes da concentração de surfactante adicionado à solução inicial e do volume de metanol adicionado à fase rica em surfactante, depois da separação. Para ambos analitos, os melhores fatores de enriquecimento, 91 para a Ag e 130 para o Au, foram obtidos com 0,05% m/v Triton X-114 e 100 μ L de metanol.

Tabela 10. Fator de enriquecimento*.

Analito	Concentração inicial (ng/mL)	Triton X-114 % m/v	Diluição da fase rica em surfactante (μ L)	Fator de enriquecimento
Ag	40	0,1000	200	51
		0,0500	100	91
		0,0250	50	54
		0,0125	25	9
Au	50	0,1000	200	57
		0,0500	100	130
		0,0250	50	119

* Injeção de 100 μ L em duplicata de cada alíquota da amostra.

Para o Au não se efetuou a pré-concentração a 0,0125 % m/v Triton X-114, pois temia-se que, como se estava muito próximo da cmc do surfactante, o sistema sofresse perturbações, resultando em um baixo fator de enriquecimento, como ocorreu com a Ag. A diferença entre os fatores de enriquecimento pode ser atribuída à constante de distribuição para cada espécie metálica. O máximo ocorreu para ambos metais em 0,05 % de Triton X-114, pois abaixo disto, o sistema estaria sujeito não só a perturbações, mas a uma perda expressiva na concentração final do surfactante, pois a própria visualização da fase rica em surfactante torna-se mais difícil.

Na Tabela 11 são fornecidos o limite de detecção do método (LD), desvio padrão relativo para cinco replicatas na concentração entre parênteses (RSD %), coeficiente de correlação (r^2) e a concentração característica (c_0), que é a concentração do analito na solução inicial que conduz a uma concentração na fase rica em surfactante que fornece uma absorvância de 0,0044, para cada elemento. As curvas de calibração foram obtidas através da pré-concentração de alíquotas de 50 mL. O L.D. foi calculado pela razão entre o desvio padrão do branco multiplicado por três, e a inclinação da curva de calibração ($3\sigma_r/a$). Todos

os dados são fornecidos em um processo de pré-concentração inserido em uma faixa de 2,0 a 20 ng/mL do analito, [DEtDTP]: $2,5 \times 10^{-3}$ M e 0,05 % de Triton X-114.

Tabela 11. Características analíticas do método.(n = 5).

	Au	Ag
L.D. (ng/mL)	0,53	0,46
RSD %	2,5 (15)	3,3 (20)
Faixa linear (ng/mL)	0 - 15	0 -20
r^2	0,998	0,999

Análise dos materiais de referências certificados

As amostras certificadas foram submetidas ao procedimento de pré-concentração depois da dissolução ácida descrita na seção experimental. Materiais geológicos com alto teor de enxofre (característico dos minérios e sulfetos de metais preciosos), causam em geral, abundante precipitação, além de possuir elevado teor de ferro. Em nosso estudo, foi constatada uma precipitação causada pela adição de DDTP, e segundo Bode e Arnsward¹¹¹, Fe (III) é parcialmente complexado e o composto formado precipita e se decompõe, consumindo o agente complexante. Devido a este fator, adicionou-se um agente redutor, ácido ascórbico, pois o Fe (II) não é complexado. Entretanto, a amostra WMS-1 apresentou precipitação mesmo com a adição do agente redutor, provavelmente devido ao alto teor de enxofre da amostra (em torno de 32 %). Um detalhe importante é que a precipitação não causou depreciação do sinal do Au (testou-se a metodologia na presença do precipitado, o qual é dissolvido durante a centrifugação); sem ácido ascórbico a concentração medida foi cerca de duas vezes superior a concentração esperada, pois o Fe produz um erro positivo¹⁵² na determinação de ouro, por possuir uma linha próxima a do ouro. Contudo, em amostras mais diluídas, o efeito da matriz foi menor, sendo suficiente a simples adição de 500 mg de ácido ascórbico para a eliminação da interferência causada pelo Fe (III). Algumas amostras não foram muito diluídas para não sair da faixa de concentração mínima necessária para a pré-concentração. Para estas a precipitação intensa constitui-se um problema na metodologia que foi contornado pela adição de ácido ascórbico. Mesmo com a formação do precipitado, a fase rica em surfactante, durante a centrifugação, geralmente sedimenta através da matriz, pré-concentrando os elementos de interesse. Outro detalhe importante a ser observado, é que não

se deve filtrar o precipitado caso ele ocorra, mesmo com a adição de ácido ascórbico. Durante os experimentos, verificou-se uma perda de sinal para as amostras filtradas em relação às que não foram filtradas.

Em amostras reais, quando não se souber a concentração de ferro Fe(III), a adição de ácido ascórbico pode proceder de acordo com a coloração da solução da amostra; geralmente, amostras que contêm Fe(III) são amareladas e, dependendo da composição, podem apresentar forte tom esverdeado. Estas soluções tendem a ficar límpidas no primeiro caso ou verde pálido para uma matriz mais complexa, com a adição do ácido ascórbico.

A Tabela 12 reporta os resultados obtidos na pré-concentração de Au e Ag nos materiais geológicos utilizados, sendo que todos foram submetidos a testes estatísticos (teste-t e teste-F), e nenhuma diferença significativa entre os valores certificados e medidos foi encontrada para um nível de confiança de 99%.

Tabela 12. Determinação de Au e Ag nas amostras de referências certificadas de sedimento marinho (MESS-2), minério de platina (SARM-7) e sulfeto maciço (WMS-1). A incerteza é baseada em um nível de 95 % de confiança. (n = 4).

Elemento	Material de referência	Concentração certificada (ng/g)	Concentração medida (ng/g)
Au	WMS-1 ^a	279 ± 33	286 ± 24
	SARM-7 ^b	310 ± 15	314 ± 21
Ag	MESS-2 ^c	180 ± 20	171 ± 13
	SARM-7 ^b	420 ± 42	415 ± 19

a) Proveniente de CCRMP (Canadian Certified Reference Material Project, Energy Mines and Resources, Canada). b) MINTEK (South African Institute for Metallurgy, distribuído por Bureau of Standards, África do Sul). c) NRCC (National Research Council of Canada).

ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO: NEBULIZAÇÃO ULTRA-SÔNICA

Efeito do solvente orgânico no sinal analítico

Conforme discutido anteriormente, a introdução de solventes orgânicos em ICP-MS requer condições especiais. A adição de metanol na metodologia proposta tem o claro objetivo de diminuir a viscosidade; logo sua concentração é um compromisso entre o vapor orgânico a ser introduzido e a redução da viscosidade, pois sua adição é fundamental para que ocorra uma homogeneização e limpidez eficiente da mistura da fase rica em surfactante, metanol e água. Para estudar o efeito do metanol no sinal analítico, um ajuste da matriz foi realizado. Para 25 mg (duas gotas) de Triton X-114, adicionou-se 1 mL de diferentes concentrações de metanol em uma solução aquosa a 1% de v/v ácido nítrico. A quantidade adicionada de surfactante é equivalente àquela usada quando a extração é realizada. As soluções adicionadas com diferentes teores de metanol continham 1 ng/mL para cada analito, com exceção de Ag e Se que estavam a 5 ng/mL. As soluções resultantes foram medidas usando o sistema FIA-USN para introduzir amostras, sem serem submetidas ao procedimento de extração. A Figura 18 mostra um aumento nas contagens com o aumento da concentração de metanol. É relatado na literatura^{14,153-154}, que o carbono no plasma aumenta o sinal, especialmente de analitos com alto potencial de ionização. No canal central do plasma, quando solventes orgânicos são introduzidos como aerossol, ocorre a formação de espécies que contém carbono, dada as condições extremas. A população de íons C^+ e/ou de espécies contendo carbono junto com os analitos a serem determinados, tendem a sofrer rearranjos no sentido de formar o cátion radical mais estável. Espécies como As, Se e Au que possuem baixas eficiências de ionização (52, 32 e 51 %, respectivamente, de acordo com Houk¹⁵⁵) transferem elétrons para a espécie mais estável, neste caso, as espécies que contém carbono. Esta explicação parece estar de acordo com os dados mostrados na Figura 19. Nesta Figura, as concentrações relativas de alguns dos principais íons poliatômicos são mostrados, quando 100 μ L da matriz simulada são introduzidos, demonstrando que o monóxido de carbono é principalmente formado. Os valores da concentração equivalente de fundo (BEC, do inglês, background equivalent concentration) para $^{24}Mg^+$ ($^{12}C_2^+$), $^{28}Si^+$ ($^{12}C^{16}O^+$), $^{52}C^+$ ($^{40}Ar^{12}C^+$) e $^{56}Fe^+$ ($^{40}Ar^{16}O^+$) foram 0,007, 15,7, 1,2 e 0,06 μ g/mL, respectivamente. Estes valores são mais

altos do que os BECs para metanol determinados por Houk⁴¹, o qual usou um sistema de dessolvatação criogênica, mas estes valores foram considerados satisfatórios, uma vez que o surfactante foi introduzido junto com o metanol. O íon poliatômico $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ não foi medido por causa das suas altas e instáveis contagens. Usando-se FIA-USN, uma melhora no transporte e nebulização da amostra também deve ser considerada devido à presença do surfactante e do metanol, os quais mudam as propriedades físicas da solução. A concentração de metanol escolhida foi de 60 % v/v, pois a 70 e 80 % o aumento do sinal passa a não ser tão expressivo. À medida que se aumentava a concentração de metanol, a mistura passava a ser aspirada mais facilmente, devido à redução da viscosidade, e também reduzia a formação de espuma.

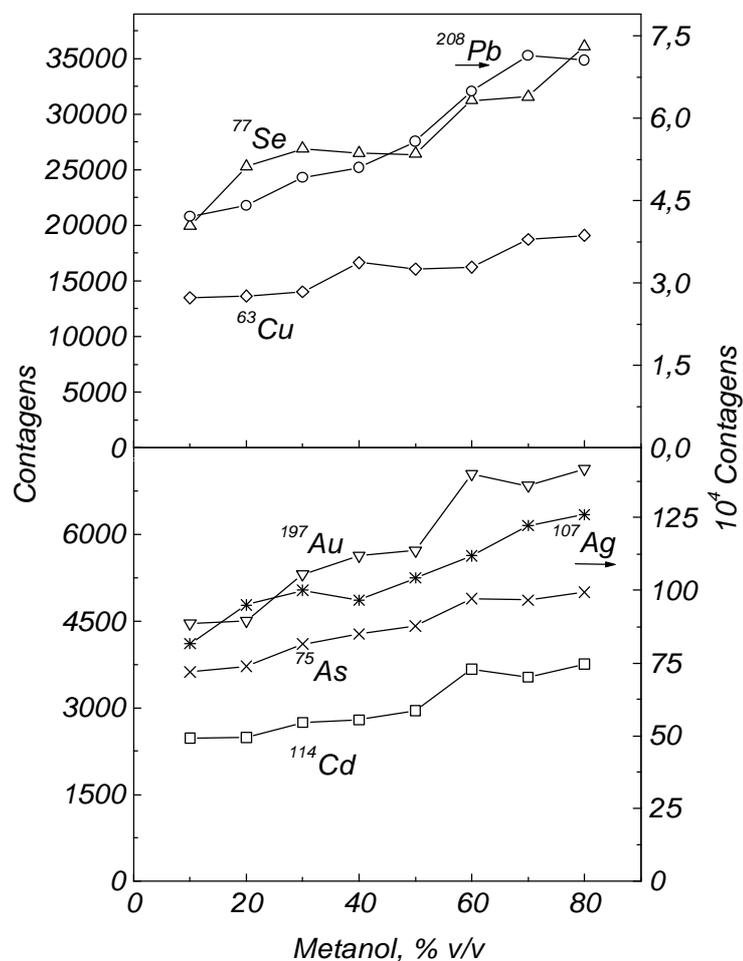


Figura 18. Efeito da concentração de metanol sobre os sinais dos analitos em 1 mL de diferentes soluções de metanol em 1% v/v de ácido nítrico, as quais 25 mg de Triton X-114 foram adicionado. As concentrações dos analitos nas soluções de metanol foram 5 ng/mL para Ag e Se e 1 ng/mL para os outros. As soluções foram medidas sem aplicar o procedimento de extração.

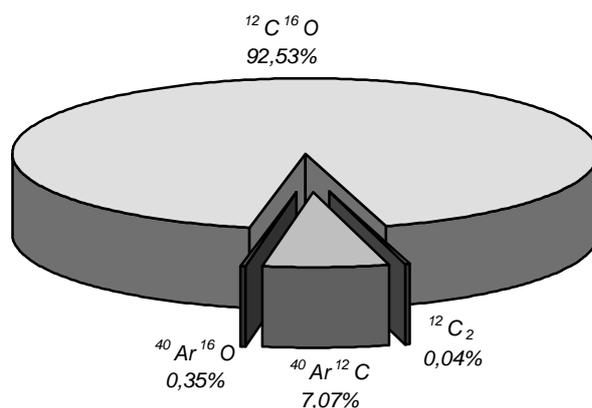


Figura 19. Concentrações equivalentes de fundo relativas (BECs) para os analitos nos valores m/z , correspondendo a $^{24}\text{Mg}^+$ (0,007 $\mu\text{g/mL}$), $^{28}\text{Si}^+$ (15,7 $\mu\text{g/mL}$), $^{52}\text{C}^+$ (1,2 $\mu\text{g/mL}$) e $^{56}\text{Fe}^+$ (0,06 $\mu\text{g/mL}$) quando 100 μL da matriz simulada foram introduzidos.

Seleção das condições do plasma

Dois parâmetros importantes para a introdução de solventes orgânicos são a vazão do gás aerossol e a potência da radiofrequência, pois vazões mais baixas e potências de radiofrequência mais altas são necessárias para se obter sinais comparáveis aos aquosos. A Figura 20 mostra o efeito da vazão do gás aerossol no sinal dos analitos. O selênio exibe um comportamento diferente dos demais provavelmente por possuir uma alta energia de ionização, ou seja, quanto mais quente o plasma, maior o sinal para este analito, já que quanto maior for a vazão, o plasma tende a se resfriar. A Figura 21 mostra a influência da potência de radiofrequência no sinal dos analitos, usando a vazão otimizada de 0,6 L/min. O sinal para ^{75}As e ^{77}Se aumenta à medida que a potência RF aumenta, mostrando que para estes analitos de potenciais de ionização relativamente altos, um plasma mais energético é mais efetivo para a ionização. Para os outros analitos, o sinal diminui, provavelmente devido a outros fatores, tal como o aumento na formação de íons de dupla carga em potências mais altas. Este comportamento, que é similar para soluções aquosas, também mostra que a maior parte das substâncias orgânicas foi removida nos estágios de dessolvatação e condensação do USN. Uma potência de 1100 Watts foi selecionada, como um compromisso e também porque, em potências mais baixas, algum depósito de carbono nos cones e lente foi verificado, visto que um plasma mais energético é necessário para destruir a matriz orgânica.

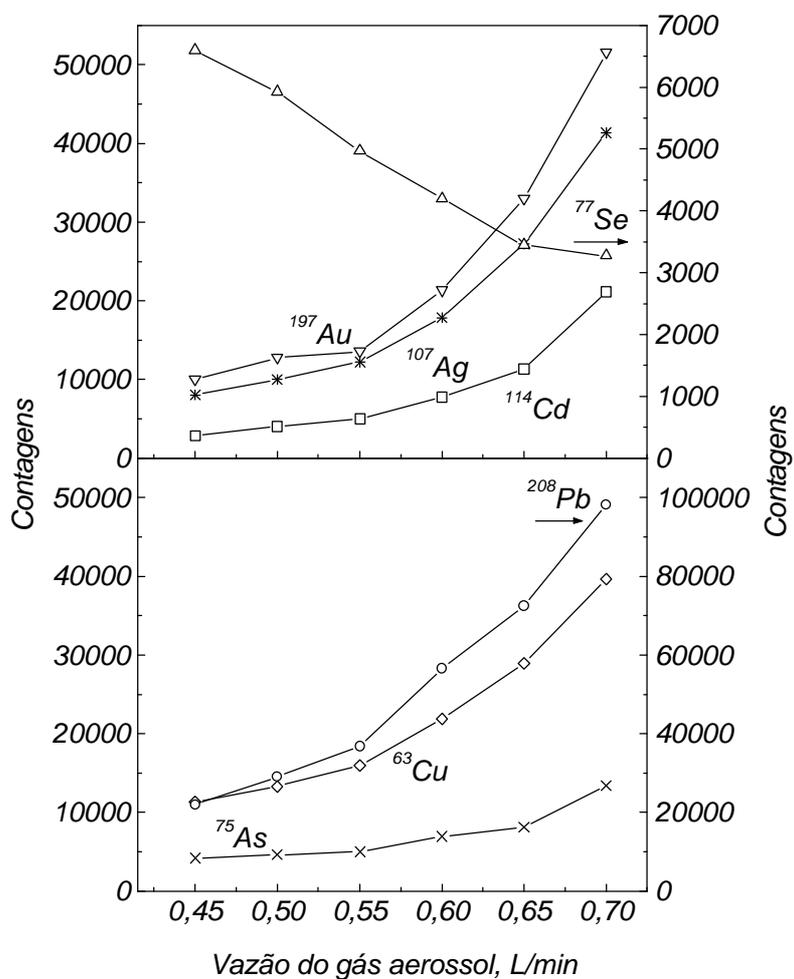


Figura 20. Influência da vazão do gás aerossol no sinal de 1 ng/mL dos analitos na mistura de Triton X-114 (25 mg), metanol (600 μL), água (400 μL) em 1% v/v de HNO_3 , quando 100 μL da solução da matriz simulada foram introduzidos.

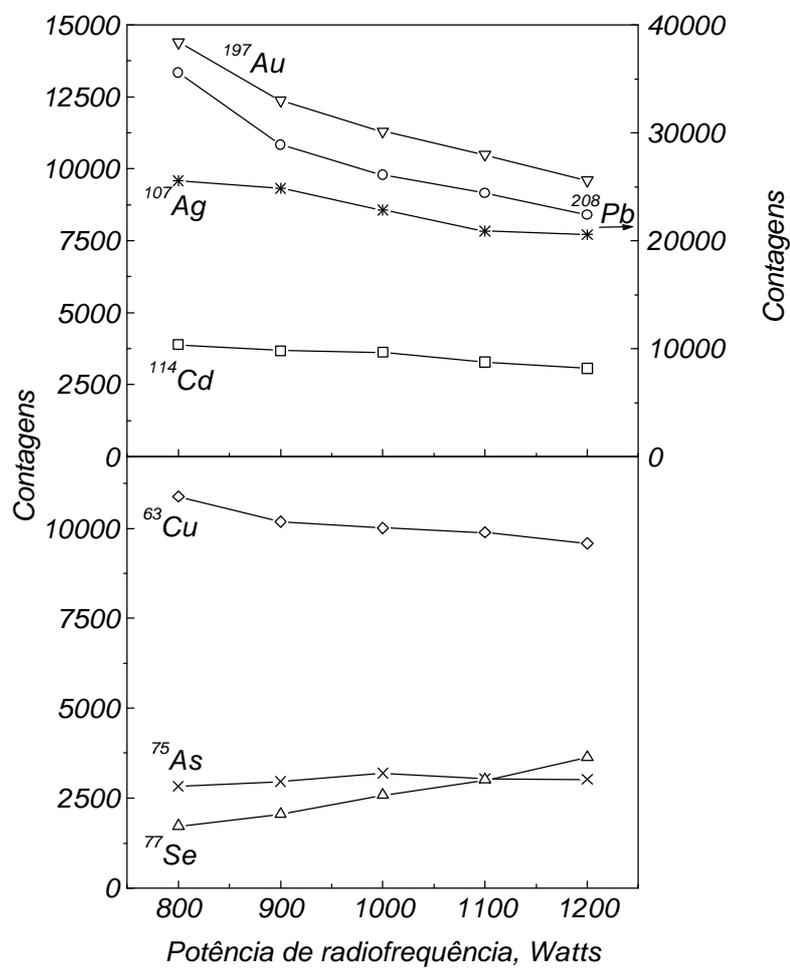


Figura 21. Influência da potência de radiofrequência no sinal de 1 ng/mL dos analitos na mistura de Triton X-114 (25 mg), metanol (600 μ L), água (400 μ L) em 1% v/v de HNO₃, quando 100 μ L da solução da matriz simulada foram introduzidos.

Otimização da complexação

Como pode ser visto na Figura 22, as contagens para ^{107}Ag e ^{63}Cu foram mais altas nas menores concentrações de DDTP, indicando que estes analitos são mais eficientemente particionados nestas concentrações. Vale ressaltar que seus complexos tem uma composição 1:1 conforme estudos anteriores^{98,111}. Nas concentrações mais altas de DDTP, complexos carregados, como ML_2^- , podem ser formados, diminuindo a extração, uma vez que complexos neutros são preferencialmente extraídos. O mesmo ocorre para os outros analitos, porém estes reagem com DDTP em outros estados de oxidação, por exemplo +2 para Pb e Cd, explicando o deslocamento no ponto máximo de extração para as concentrações mais altas de DDTP. Quando o sinal diminui, provavelmente ML_3^- são formados devido ao excesso de DDTP. Os ésteres *O,O*-dialquil-ditiofosfatos possuem constantes de dissociação ácidas similares, mas diferentes constantes de partição; entre eles, o dietilester (DDTP) tem o menor coeficiente de partição em comparação aos outros (n-butil, i-butil, 2-etil-hexil, etc)^{115,118}, necessitando estar em um grande excesso para extrair eficientemente. A concentração compromisso de DDTP adotada nesta parte do trabalho foi de 1% m/v.

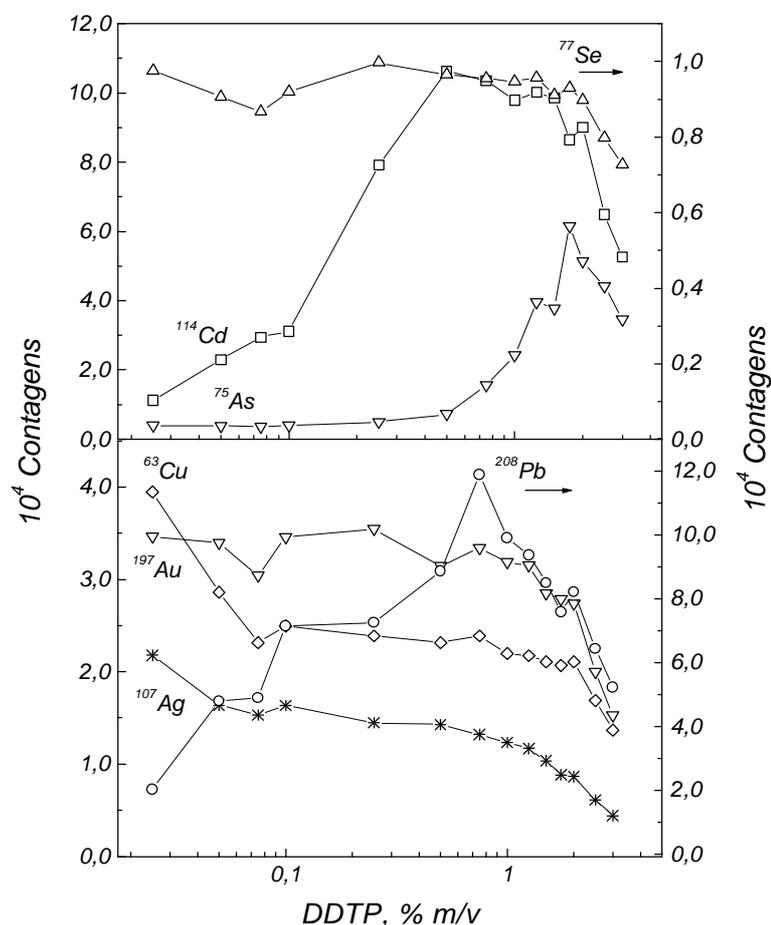


Figura 22. Influência da concentração de DDTP na pré-concentração de 1 ng/mL dos analitos em 0,32 mol/L HCl; Triton X-114 : 0,05 % m/v.

Para a otimização do pH, a concentração de HCl foi variada de 0,001 a 2 M. Nas concentrações mais altas ou pHs mais baixos vale ressaltar que ocorre uma variação na temperatura do ponto nuvem, estudado em nosso trabalho anterior⁹⁸. A temperatura tende a aumentar e eventuais perdas podem acontecer em função de ocorrer escape do surfactante para a fase aquosa, sendo isto mais crítico especialmente na concentração 2 M de HCl, devido à dificuldade de se manter estas temperaturas, principalmente na centrifugação. A Figura 23 demonstra a influência do pH na complexação dos analitos. Para valores de pH entre 0,5 e 3, o efeito não é muito pronunciado, exceto para ⁷⁵As, que assume outra forma não disponível para complexar com o ligante. O pH escolhido foi de 0,5 visando favorecer principalmente o

As, visto que os demais não sofrem alterações tão significativas. É aconselhável proceder à complexação em ácido clorídrico pois fortes oxidantes tal como 7-9 M HNO₃ reagem com o DDTP formando dissulfetos¹³⁷. Porém, extrações têm sido conduzidas com sucesso a partir do ácido nítrico, desde que realizadas em um período de tempo relativamente curto¹³¹.

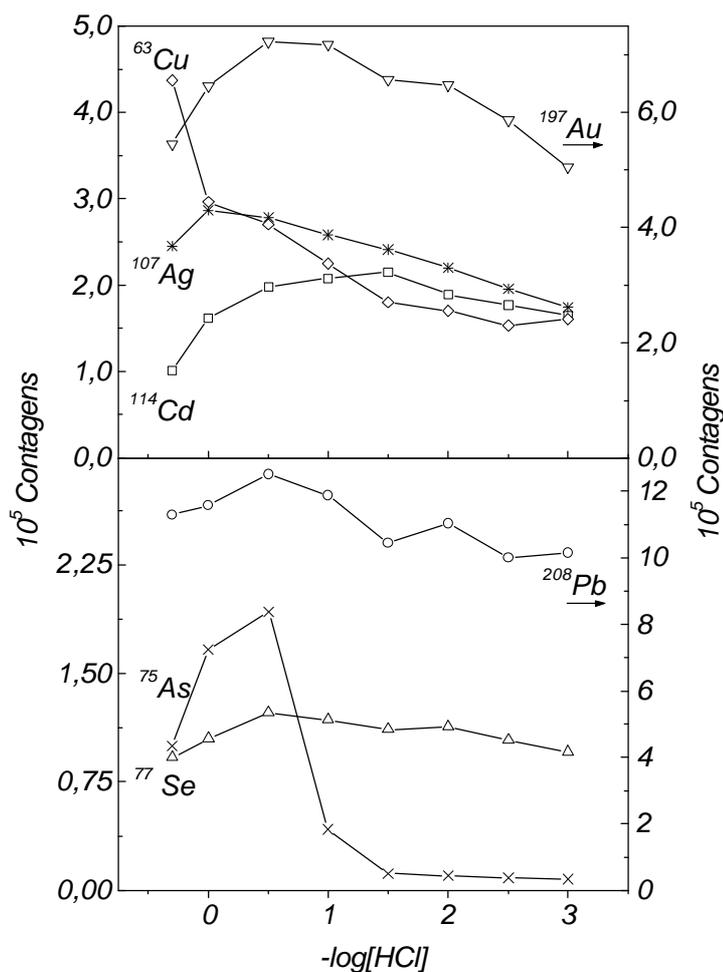


Figura 23. Influência da concentração de HCl na pré-concentração de 1 ng/mL dos analitos em 1% m/v de DDTP; Triton X-114 : 0,05 % m/v.

Figuras de Mérito

As figuras de mérito do procedimento proposto são mostradas na Tabela 13. O fator de enriquecimento (EF) foi definido como sendo a razão entre a inclinação da curva pré-

concentrada em relação àquela sem pré-concentração, obtida pelo ajuste de matriz. Como demonstrado na Tabela 10, bons fatores de enriquecimento foram obtidos, principalmente para As e Se que foram favorecidos pelas condições compromisso de complexação. Para Cu melhores EF seriam obtidos em concentrações mais baixas do ligante como pode ser visto na Figura 20. O limite de detecção (LD) foi calculado como a razão entre três vezes o desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco e a inclinação da curva de calibração pré-concentrada do analito. As curvas de calibração foram obtidas para a faixa de concentração entre 0,1 e 1 ng/mL para Cu e As, e entre 0,01 e 0,5 ng/mL para os demais, tanto para a obtenção das características analíticas do método quanto para a análise dos materiais de referência certificados. Os coeficientes de correlação (r^2) das curvas de calibração foram melhores do que 0,99. O desvio padrão relativo (RSD) para os analitos ficou abaixo de 6 %, resultando em uma boa precisão do método, sendo calculados através da média de oito leituras consecutivas da solução dos analitos submetidos à metodologia de pré-concentração.

Tabela 13. Características analíticas do método.

Isótopo	Parâmetros			
	LD ($\mu\text{g/L}$)	Fator de enriquecimento	r^2	RSD ^a (%)
⁶³ Cu	0,03	17	0,992	4,4
⁶⁵ Cu	0,03	16	0,998	4,0
⁷⁵ As	0,006	42	0,993	3,8
⁷⁷ Se	0,02	37	0,998	5,3
¹⁰⁷ Ag	0,004	20	0,995	4,9
¹¹⁴ Cd	0,006	29	0,996	3,4
¹⁹⁷ Au	0,003	30	0,997	4,7
²⁰⁸ Pb	0,004	25	0,998	4,8

^an= 8 (0,5 ng/L)

Resultados Analíticos

Com o intuito de demonstrar que o sistema é hábil para análises práticas, amostras de água do mar e rio certificadas foram analisadas. Foi observado para o ⁶³Cu que os valores medidos estavam sempre acima do certificado para a água do mar e procurou-se medir ⁶⁵Cu, o qual forneceu melhores resultados. Este problema ocorreu provavelmente por interferência de ²³Na residual, visto que a separação se dá por centrifugação, logo a formação de ²³Na⁴⁰Ar,

pode ter interferido diretamente no sinal de ^{63}Cu . Para os outros isótopos boa concordância com os valores certificados foi verificada. Para os analitos com concentrações abaixo do limite de detecção, um teste de recuperação foi aplicado e os resultados também estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Determinação dos analitos em amostras de referência certificadas de águas. Concentrações em ng/mL, n = 3.

Analito		Amostra			
		CASS-3	NASS-4	SLRS-3	1643d
^{63}Cu	Certificado	$0,517 \pm 0,062$	$0,228 \pm 0,011$	$1,35 \pm 0,07$	$20,5 \pm 3,8$
	Medido	1,202(0,182)	0,510(0,064)	1,55(0,09)	19,7(1,4)
^{65}Cu	Certificado	$0,517 \pm 0,062$	$0,228 \pm 0,011$	$1,35 \pm 0,07$	$20,5 \pm 3,8$
	Medido	0,542(0,170)	0,237(0,111)	N.D.	19,4(3,0)
^{75}As	Certificado	$1,09 \pm 0,07$	$1,26 \pm 0,09$	$0,720 \pm 0,050$	$56,02 \pm 0,73$
	Medido	1,13(0,05)	1,27(0,02)	0,708(0,112)	56,21(3,02)
^{77}Se	Certificado	0,042*	--	--	$11,43 \pm 0,17$
	Medido	0,051(0,0033)	--	< LD	$11,40 \pm 0,17$
	Spike	0,100	0,100	0,100	--
	Recuperado	0,156(0,020)	0,135(0,024)	0,102(0,015)	--
^{107}Ag	Certificado	--	--	--	$1,270 \pm 0,057$
	Medido	< LD	< LD	< LD	1,309(0,023)
	Spike	0,100	0,100	0,100	--
	Recuperado	0,100(0,029)	0,102(0,063)	0,097(0,044)	--
^{114}Cd	Certificado	$0,030 \pm 0,005$	$0,016 \pm 0,003$	$0,013 \pm 0,002$	$6,47 \pm 0,37$
	Medido	0,0325(0,0037)	0,011(0,003)	0,010(0,001)	6,26(0,08)
^{197}Au	Medido	< LD	0,0689(0,0077)	< LD	--
	Spike	0,100	0,100	0,100	--
	Recuperado	0,116(0,021)	0,173(0,012)	0,112(0,011)	--
^{208}Pb	Certificado	$0,012 \pm 0,004$	$0,013 \pm 0,005$	$0,068 \pm 0,007$	$18,15 \pm 0,64$
	Medido	0,011(0,001)	0,016(0,005)	0,049(0,005)	16,96(1,76)

* Valor informado. Valores em parênteses são os desvios padrões.

ESPECTROMETRIA DE MASSA COM FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO – VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA

Nesta parte do trabalho tentou-se desenvolver a metodologia usando o DDTP como agente quelante e o SnCl_2 como agente labilizante, na complexação dos metais do grupo da platina, entretanto estes dois compostos são incompatíveis em uma mesma solução, resultando uma intensa precipitação. Desse modo, os testes procederam usando os dois compostos em separado.

Otimização do programa de temperatura do forno

A Figura 24 apresenta as curvas de temperatura de pirólise para ^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{195}Pt e ^{197}Au obtidas para o extrato orgânico final da metodologia ponto nuvem: 2 $\mu\text{L/L}$ dos analitos foram pré-concentrados, usando uma concentração de DDTP igual a 1% m/v, $\text{HCl} = 1 \text{ mol/L}$, Triton X-114 = 0,05 % m/v. A solução alcoólica adicionada à fase rica em surfactante foi de 500 μL sendo 40 % v/v MeOH e 60% v/v água em 1% v/v HCl. A composição da mistura foi otimizada através das experiências anteriores relacionadas ao solvente orgânico. A adição de metanol é necessária para diminuir a alta viscosidade da fase rica em surfactante porém, devido a sua volatilidade à temperatura ambiente, este solvente deve ser adicionado na quantidade mínima possível para assegurar a fluidez da solução final da metodologia durante sua introdução no forno de grafite, sem que ocorra perda indesejável do solvente, o que causaria diferentes leituras à medida que este se evapora. A quantidade (500 μL) e a composição da mistura escolhida estão relacionadas com a prática, visando à deposição da solução no tubo de grafite, ou seja, a formação adequada da gota, sem espalhamento demasiado, o que é característico do metanol. Com relação às curvas obtidas de temperatura de pirólise, pode-se notar que Rh, Pt e Ru na forma de complexos são bastante estáveis, até cerca de 1500°C, enquanto que os sinais de Au e Pd sofrem quedas acentuadas a partir de 1200°C. É importante frisar que um estudo semelhante foi realizado usando um ajuste de matriz, ou seja a matriz foi simulada (surfactante + metanol + água + HCl) sem possuir entretanto os metais na forma de complexos com o DDTP e, para o Au, principalmente, nenhum platô chegou a formar-se, ocorrendo na prática um declínio muito mais acentuado do que para o estudo realizado com os metais complexados. Este resultado

indica que o DDTP também tem a função de modificador químico¹⁵⁶. Por este motivo a escolha da temperatura de pirólise foi baseada na Figura 24, adotando-se 1000°C como temperatura compromisso, visando favorecer o Au e o Pd.

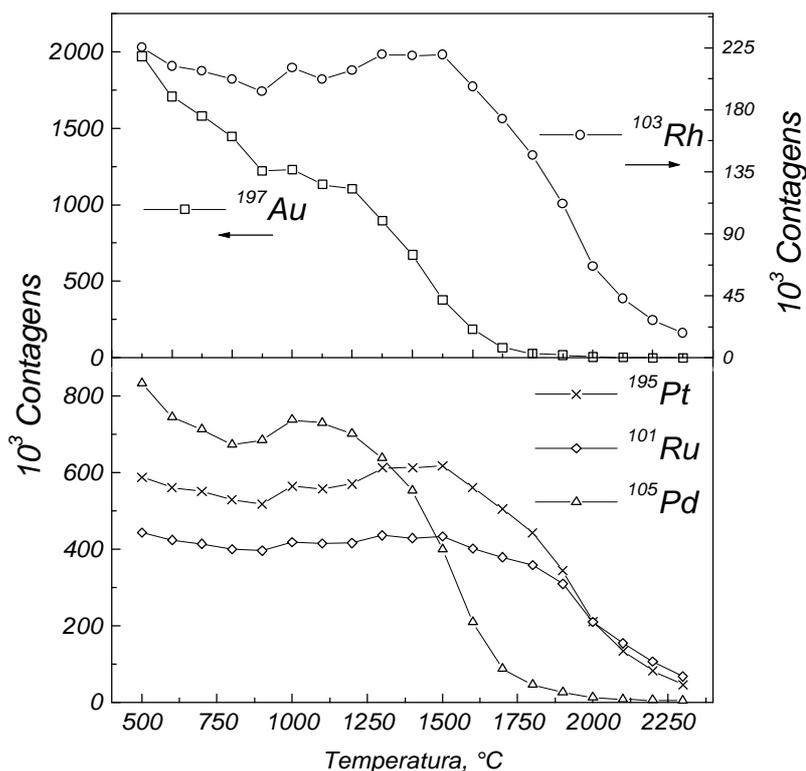


Figura 24. Curvas de temperatura de pirólise para os analitos pré-concentrados, usando 1 % m/v de DDTP. Temperatura de Vaporização: 2500 °C.

Em solução de ácido clorídrico os metais do grupo da platina geralmente estão na forma de complexos com cloro¹⁵⁷, sendo alguns deles considerados inertes¹⁵⁸ devido à alta estabilidade destes complexos e a formação de espécies neutras extraíveis ocorre por intermédio de reações cineticamente lentas. A adição de cloreto estano, segundo a literatura¹⁵⁹⁻¹⁶⁰, diminui esta inércia por atuar como agente labilizante. Entretanto, em nossos testes o SnCl₂ mostrou-se hábil para separar os PGM sem o uso de qualquer ligante. Na Figura 25 tem-se as curvas de temperatura de pirólise obtidas quando se usou o SnCl₂ (0,5 % m/v) na pré-concentração de 2 µg/L dos analitos, Triton X-114 = 0,05 % m/v, HCl = 1 mol/L. A temperatura de pirólise compromisso escolhida foi de 1100°C, a partir da qual se observa

um aumento na intensidade do sinal analítico, exceto para Au até o início das perdas mais acentuadas.

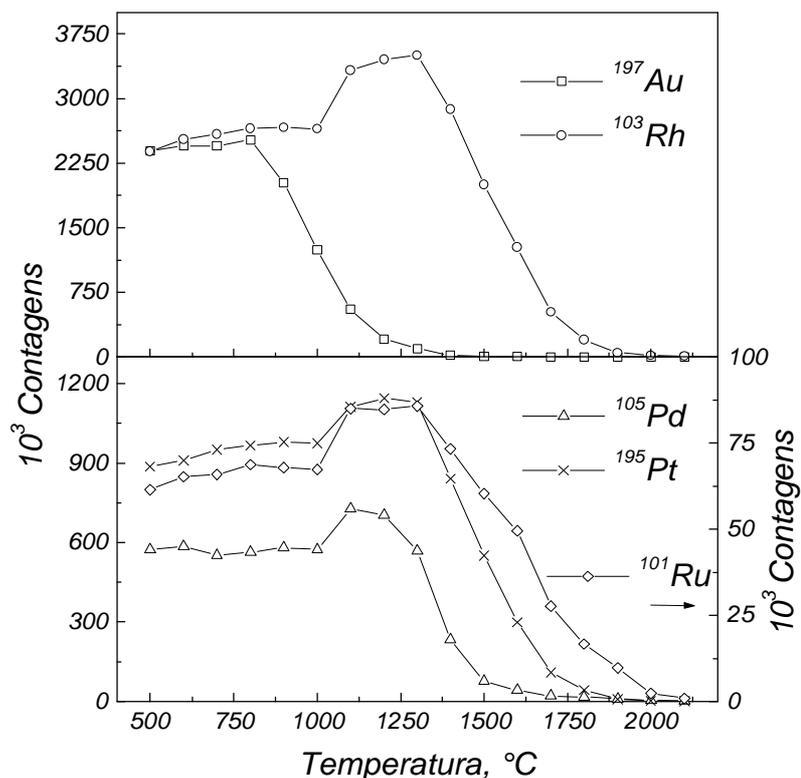


Figura 25. Curvas de temperatura de pirólise para os analitos pré-concentrados, usando 0,5 % m/v de SnCl_2 . Temperatura de Vaporização: 2500 °C.

Para a vaporização, Figuras 26 e 27, tanto no sistema com DDTP quanto com SnCl_2 , a temperatura escolhida foi de 2500°C. Segundo Grégoire e colaboradores¹⁵⁰ para estes metais, ocorre primeiro a formação dos respectivos óxidos, seguida da decomposição dos mesmos com o aumento da temperatura, e os metais depositados na superfície de grafite são então sublimados a vapor metálico.

Outros parâmetros, tais como vazão do gás carreador e voltagem da lente iônica, foram otimizados via nebulização pneumática, usando Ce como analito compromisso uma vez que este possui massa intermediária para os elementos em estudo.

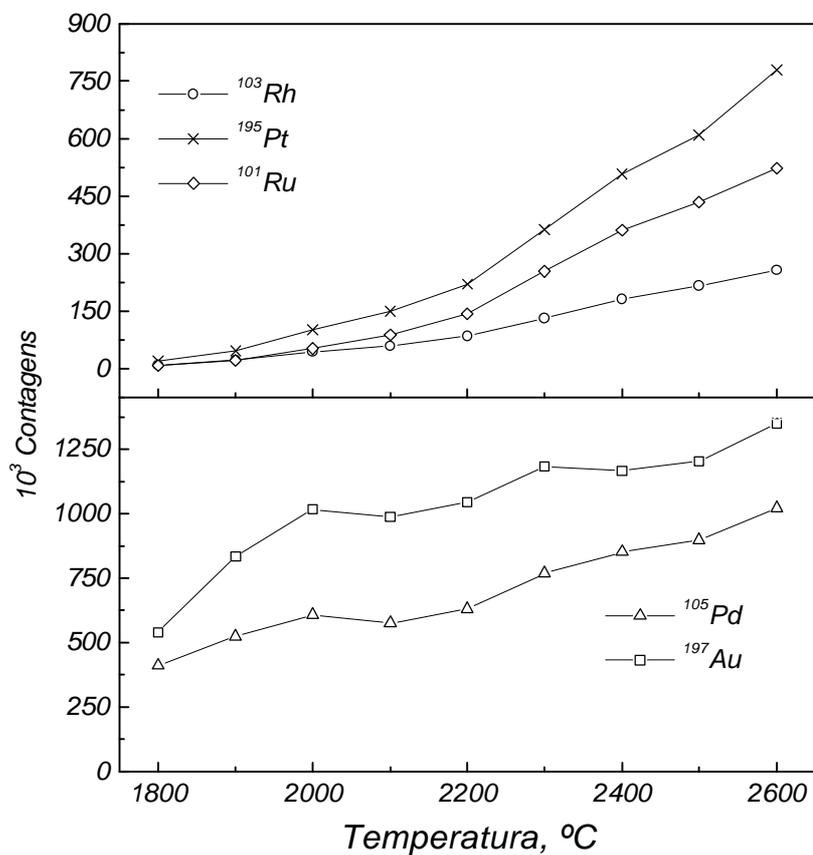


Figura 26. Curva de temperaturas de vaporização para os analitos pré-concentrados, usando DDTP = 1 % m/v. Temperatura de pirólise = 1000°C.

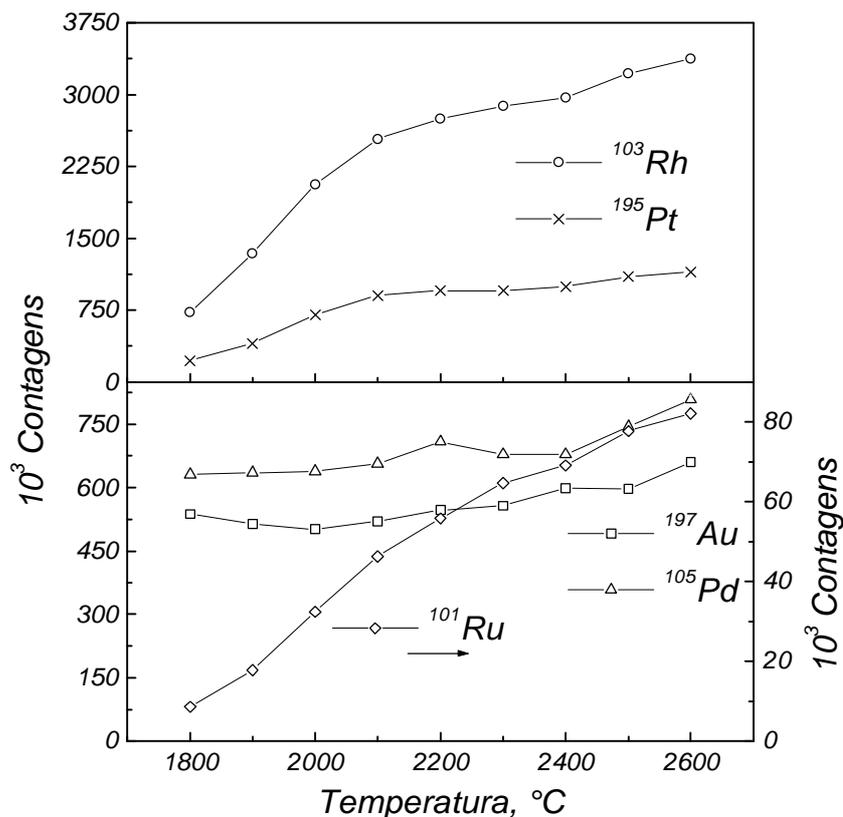


Figura 27. Curva de temperaturas de vaporização para os analitos pré-concentrados, usando $\text{SnCl}_2 = 0,5\%$ m/v. Temperatura de pirólise = 1100°C .

Otimização das condições de complexação

A otimização da concentração do ligante DDTP está apresentada na Figura 28, onde se pode observar o efeito da sua concentração na complexação, quando foi previamente purificado(a) ou não(b). Embora a tendência de aumento do sinal com o aumento da concentração é verificada, tanto para o ligante purificado como para o não purificado, o comportamento dos dois é bastante diferente, indicando que as impurezas exercem influência nos equilíbrios de complexação e/ou funcionam como carreadores físicos, se arrastados pelo surfactante. A pré-concentração de todos os elementos é favorecida nas concentrações mais altas do ligante, desse modo escolheu-se a concentração 1% m/v de DDTP sem purificação adicional uma vez que o branco destes elementos no ligante é muito baixo. Um fato interessante é que a literatura existente sobre a complexação destes elementos com DDTP¹¹¹

não atribuía formação eficiente destes complexos, entretanto usando a metodologia ponto-nuven resultados promissores foram obtidos.

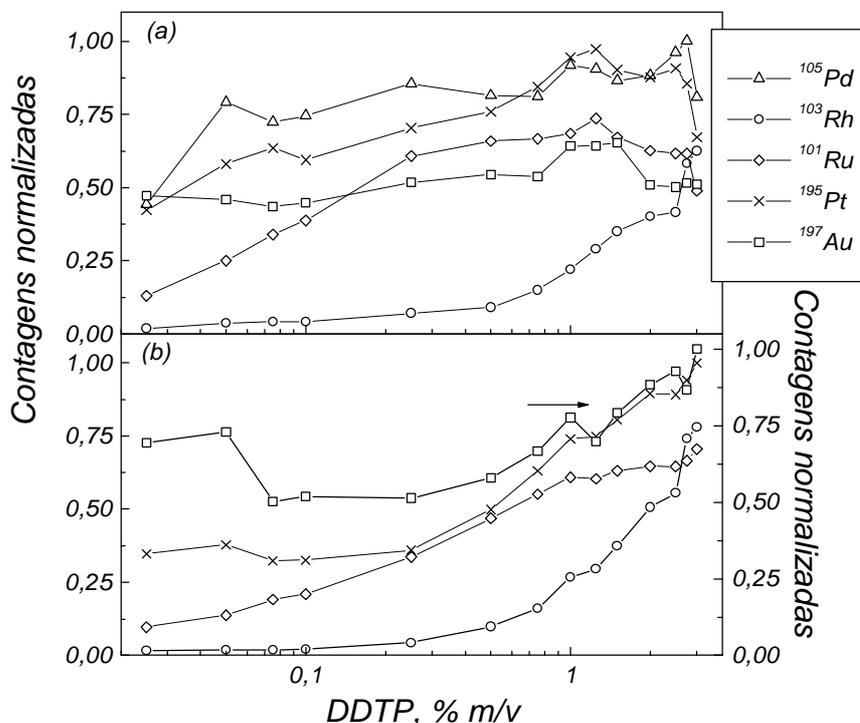


Figura 28. Otimização da concentração de ligante na pré-concentração de 2 ng/mL dos metais preciosos. HCl = 1 mol/L; Triton X-114 = 0,05 % m/v.

Como mencionado anteriormente, a extração dos metais foi alcançada sem a adição de qualquer agente complexante no sistema, quando se usou o SnCl_2 . Segundo Akita e colaboradores⁹⁹ o Au(III), que existe em soluções de HCl na forma de AuCl_4^- , é extraído através da coordenação das unidades OE (óxido etileno) do surfactante com o ácido cloroáurico, HAuCl_4 . A mesma hipótese pode ser assumida para os outros metais em estudo, com formação de $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ e $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ que através da ação labilizante do SnCl_2 , também são coordenados às unidades OE do surfactante. Quando o SnCl_2 é adicionado à solução, complexos do tipo $\text{MCl}_k(\text{SnCl}_3)_l^{n-(k+l)}$ são formados e a substituição do SnCl_3^- por outro ligante não ocorre com as mesmas dificuldades cinéticas, caso o cloro tivesse que ser deslocado.

Como pode ser observado na Figura 29 ocorre um aumento na intensidade do sinal analítico à medida que se aumenta a concentração do SnCl_2 . Ou o complexo que contém estanho é extraído, ou os cloro-complexos são protonados, como estabelecido por Akita e colaboradores⁹⁹, e mecanismos de solvatação ou troca iônica estariam envolvidos neste último caso. A concentração de SnCl_2 compromisso escolhida foi de 0,5 % m/v, afim de favorecer principalmente o Ru, que não é satisfatoriamente extraído, a concentrações mais baixas. Assim como para o DDTP, o branco pré-concentrado, usando SnCl_2 , é muito baixo.

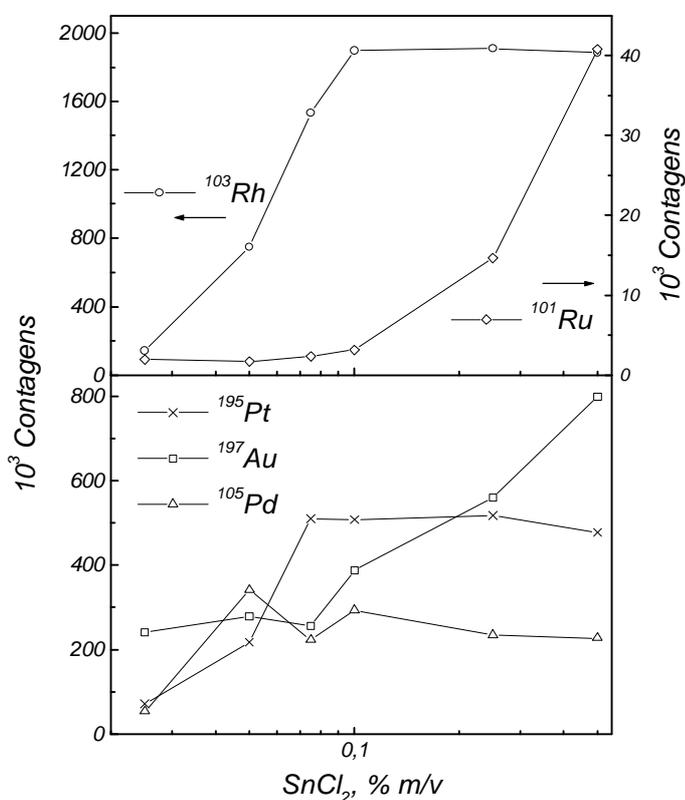


Figura 29. . Otimização da concentração de SnCl_2 na pré-concentração de 2 ng/mL dos metais preciosos. $\text{HCl} = 1 \text{ mol/L}$; Triton X-114 = 0,05 % m/v.

Na Figura 30 tem-se o estudo da concentração do ácido para a complexação com DDTP. Estes elementos complexam preferencialmente em HCl , com a formação em solução de complexos com cloro, provavelmente, com alguma carga residual, como descrito anteriormente, permitindo assim sua complexação com o DDTP. Embora a literatura

existente¹⁵⁹⁻¹⁶⁰, utilize meios fortemente ácidos para estudar os mecanismos de complexação destes elementos, em nosso sistema foi possível uma pré-concentração satisfatória em pHs acima de 1, uma vez que a temperatura de separação de fases sofre alterações significativas com o aumento da concentração de prótons. O único elemento que mostra perdas significativas no sinal com o aumento do pH é o Rh, os demais iniciam uma leve queda a partir do pH 2,5. Portanto, visando favorecer o Rh, a concentração compromisso de HCl escolhida foi de 1 mol/L ou pH 0.

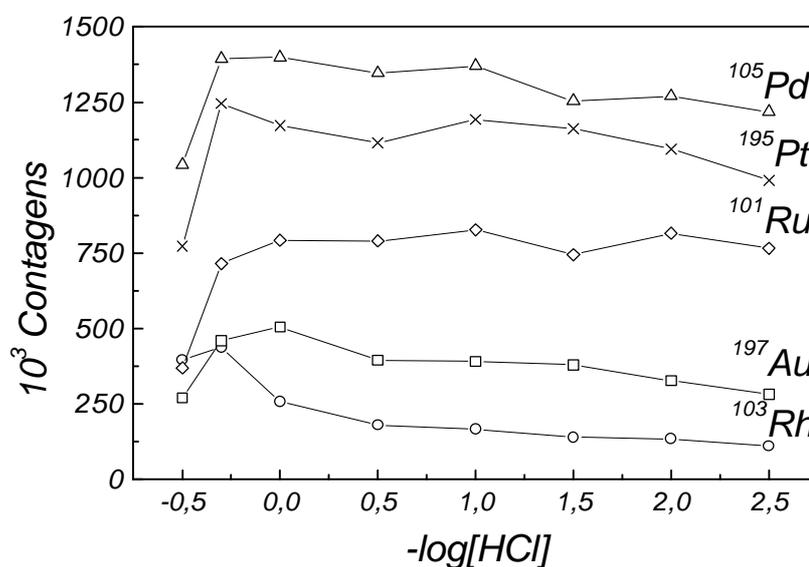


Figura 30. Influência da concentração de HCl na pré-concentração de 2 ng/mL dos metais preciosos. DDTP = 1% m/v; Triton X-114 = 0,05 % m/v.

Para o sistema com $SnCl_2$, a concentração de HCl exerce uma importante influência como pode ser visto na Figura 31. As possíveis variações nos estados de oxidação, tipo Sn^{2+} para Sn^{4+} , causariam a depreciação do sinal analítico, além da diminuição da concentração de prótons, caso o efeito labilizante esteja envolvido. Em geral, soluções de cloreto estano são mais estáveis em concentrações elevadas de HCl. O pH compromisso escolhido foi 0,0 (zero) mantendo-se assim a mesma da concentração de HCl em ambos os sistemas.

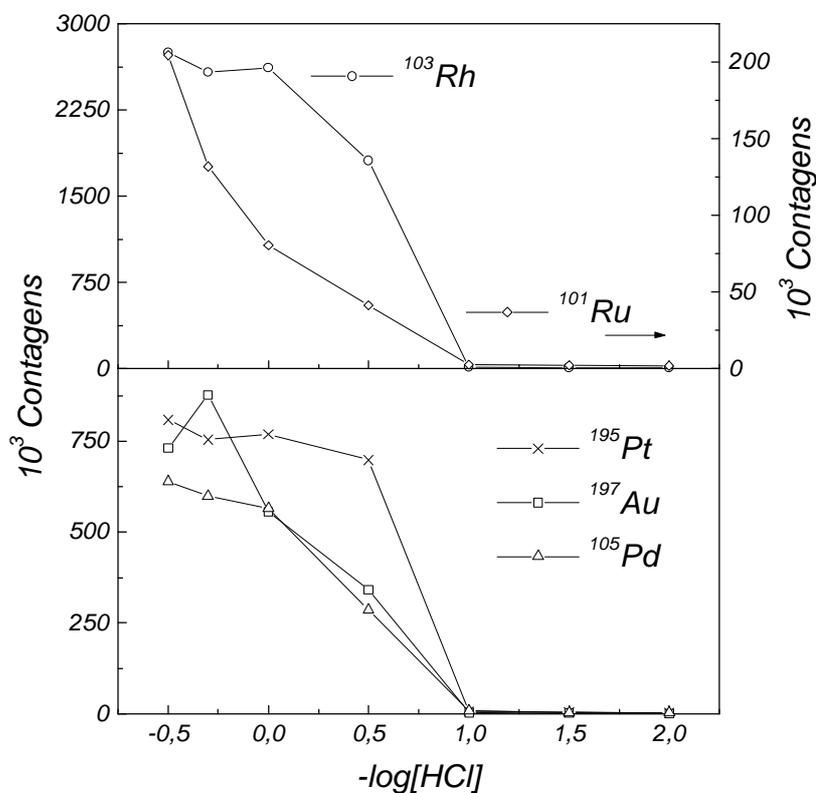


Figura 31. Influência da concentração de HCl na pré-concentração de 2 ng/mL dos metais preciosos. $\text{SnCl}_2 = 0,5\%$ m/v; Triton X-114 = 0,05 % m/v.

Características analíticas da metodologia

As Tabelas 15 e 16 mostram os limites de detecção (LD) obtidos na pré-concentração, usando DDTP e SnCl_2 respectivamente, sendo calculados como a razão entre três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco pré-concentrado e a inclinação da curva de calibração obtida após pré-concentração. Os coeficientes de correlação obtidos foram satisfatórios, levando em consideração as concentrações das curvas de pré-concentração (10 – 250 ng/L). Os fatores de enriquecimento (FE) também são apresentados nas Tabelas abaixo. Visto que o comportamento dos analitos são diferentes quando se usa o ajuste de matriz, os FE são valores aproximados, devido aos fenômenos de transporte que acontecem no ETV.

Tabela 15. Características analíticas do método por ETV-ICP-MS usando DDTP como ligante.

Isótopo	L.D. (ng/L)	r^2	RSD ^a , %	FE (aprox.)
¹⁰¹ Ru	0,7	0,999	3,7	44
¹⁰³ Rh	3,0	0,999	4,8	7
¹⁰⁵ Pd	6,0	0,998	4,1	40
¹⁹⁵ Pt	0,6	0,999	2,9	60
¹⁹⁷ Au	0,8	0,994	5,4	35

(a) n = 5

Tabela 16. Características analíticas do método por ETV-ICP-MS usando SnCl₂.

Isótopo	L.D. (ng/L)	r^2	RSD ^a , %	FE (aprox.)
¹⁰¹ Ru	3,0	0,997	4,0	11
¹⁰³ Rh	0,02	0,999	3,5	65
¹⁰⁵ Pd	17,0	0,996	6,7	29
¹⁹⁵ Pt	0,2	0,996	2,3	47
¹⁹⁷ Au	0,07	0,997	3,0	55

(a) n = 5

Determinação dos metais nas amostras

A adição de *spikes* foi necessária principalmente no caso dos metais em questão. Os metais preciosos dificilmente estão certificados em amostras de interesse biológico. Esta adição de *spikes* é utilizada apenas para se ter uma estimativa da exatidão da metodologia, uma vez que estes elementos estão preferencialmente complexados em amostras biológicas¹⁶¹ e a fração adicionada contém outras espécies dos analitos, provavelmente diferentes das existentes nas amostras.

Um contra-tempo que surgiu no decorrer do estabelecimento desta metodologia é a precipitação que ocorre quando o ligante é adicionado a meios de ácido nítrico fortemente concentrados, que são muito usados pelo seu poder oxidante na digestão de amostras biológicas. A adição do complexante ao meio de ácido nítrico levou à decomposição do complexante, conforme constatado pelo forte cheiro de H₂S, resultando em um precipitado branco de natureza desconhecida. Este fato nos levou a optar pelo uso de pequenas alíquotas da amostra adicionadas cuidadosamente no tubo de centrífuga, evitando-se assim a precipitação. Entretanto, quando se fez uso destas mesmas amostras algumas semanas depois nenhuma precipitação visível aconteceu podendo indicar que, após a digestão no microondas,

um composto volátil derivado do ácido nítrico é formado, causando a decomposição do DDTP.

A Tabela 17 mostra os dados obtidos de recuperação dos *spikes* adicionados e valores informados para Au e Pt nas amostras analisadas após a digestão, usando DDTP. Foram adicionados na amostra *spikes* de 50 ng/L dos isótopos. As recuperações estão em boa concordância com o que foi adicionado como se pode observar, exceto para o Ru, provavelmente oxidado parcialmente a RuO₄, que é uma espécie muito volátil. A recuperação de Os e Ru de matrizes orgânicas é mais complicada, devido ao risco de perdas por volatilização do tetraóxido formado. Geralmente em digestões por via úmida são usados sistemas de oxidação em altas temperaturas, que convertem estes elementos à forma de óxido¹⁶². Além das amostras digeridas usou-se também a urina na forma reconstituída sendo que a maioria dos valores obtidos estão acima do esperado, principalmente para o Au. Isto pode ser devido principalmente à matéria orgânica existente na urina, que pode ser em parte extraída para a fase rica em surfactante, exercendo um efeito carreador dos analitos.

Tabela 17. Teste de recuperação e determinação das concentrações nas amostras GBW 09191 e SRM 2670 usando DDTP (n=3).

Isótopo		Amostra (ng L ⁻¹)		
		Urina 2670 digerida em HNO ₃	Urina 2670 reconstituída	Cabelo GBW 09191
¹⁰¹ Ru	Spike	100,0		50,0
	Recuperado	100,4 (9,3)		37,5(5,6)
	Medido		53,4 (5,6)	
¹⁰³ Rh	Spike	100,0		50,0
	Recuperado	92,3 (0,9)		47,1(1,5)
	Medido		2,7 (1,2)	
¹⁰⁵ Pd	Spike	100,0		50,0
	Recuperado	106,7 (10,7)		46,3(8,1)
¹⁹⁵ Pt	Informado	0,120 *		
	Medido	0,146 (0,004) *	0,160 (0,002) *	
	Spike			50,0
	Recuperado			49,3(1,5)
¹⁹⁷ Au	Informado	0,240 *		
	Medido	0,219 (0,15) *	0,579 (0,026) *	
	Spike			50,0
	Recuperado			49,5(4,3)

Valores entre parênteses são os desvios padrão.

* (µg mL⁻¹).

Na Tabela 18 tem-se os testes de recuperação e as concentrações obtidas usando o SnCl_2 . Os testes de recuperação não foram satisfatório para Pd, Rh e Ru, ou devido a uma flutuação do sinal durante a determinação, ou por interferência causada pela própria matriz, tais como oxidantes fortes.

Tabela 18. Teste de recuperação e determinação das concentrações nas amostras GBW 09191 e SRM 2670 usando SnCl_2 . (n=3)

Isótopo		Amostra (ng L^{-1})		
		Urina 2670 digerida em HNO_3	Urina 2670 reconstituída	Cabelo GBW 09191
^{101}Ru	Spike	100,0		100,0
	Recuperado	56,9 (2,3)		N.R.
^{103}Rh	Spike	100,0		100,0
	Recuperado	110,9 (1,7)		60,7(2,1)
	Medido	-	18,6 (0,5)	-
^{105}Pd	Spike	100,0		100,0
	Recuperado	63,7 (3,0)		121,6 (5,9)
^{195}Pt	Informado	0,120 *		
	Medido	0,132 (0,002) *	0,193 (0,004) *	-
	Spike	-		100,0
^{197}Au	Recuperado	-		108,2 (3,5)
	Informado	0,240 *		
	Medido	0,110 (0,0075) *	0,477 (0,003) *	-
	Spike	-		100,0
	Recuperado	-		103,8 (5,9)

Valores entre parênteses são os desvios padrão.

* ($\mu\text{g mL}^{-1}$). N.R. não recuperado.

5. CONCLUSÕES

A metodologia ponto nuvem é um processo simples de extração para separar e/ou pré-concentrar, com bons fatores de enriquecimento, permitindo a determinação rotineira, por FAAS, de metais na faixa de ppb, e em ICP-MS na faixa de ppt. Aliada a estas vantagens, tem-se a segurança, ocorrendo na prática a substituição de solventes orgânicos tóxicos por soluções de surfactantes, os quais são usados em pequenas quantidades com alta eficiência de extração, com fácil descarte, e baixo custo.

Devido à sua simplicidade, a metodologia estudada mostrou-se adequada para sua aplicação em FAAS, uma vez que esta técnica não apresenta problemas com a introdução de solventes orgânicos.

Em USN-ICP-MS, o extrato orgânico final da metodologia pode ser analisado usando um sistema de injeção em fluxo em conjunto com um nebulizador ultra-sônico, dentro das devidas condições operacionais otimizadas, sem que nenhum depósito de carbono nos cones da interface e lente iônica fosse observado, permitindo um uso extensivo do equipamento sem limpeza ou re-otimização.

Em ETV-ICP-MS, a maior vantagem obtida foi a sensibilidade para o Au, Pt, Ru, Rh e Pd proveniente da complexação satisfatória, com os baixos limites de detecção obtidos, sem a necessidade de usar altas concentrações de ácido clorídrico, quando usou-se o DDTP. Em comparação com o SnCl_2 , o ligante DDTP mostrou-se mais eficiente levando a resultados mais exatos.

O ligante em estudo, DDTP, possui hidrofobicidade para ser aplicado à metodologia ponto nuvem, somando-se às vantagens quanto à seletividade para os elementos em questão e estabilidade em meio ácido. Sua seletividade permitiu uma separação eficiente das matrizes estudadas, principalmente por não complexar metais alcalinos e alcalinos terrosos, Fe(II) e outros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A.R. Date and A.L. Gray, *Aplications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie & Son Ltd., London, 1989, 254 p.
2. A. Montaser, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Wiley-VCH, 1998.
3. I.B. Brenner and H.E., Taylor, A critical review of inductively coupled plasma-mass spectrometry for geoanalysis, geochemistry and hydrology. Part I. Analytical performance, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1992, **23(5)**, 355-367.
4. E.H. Evans, J.J. Giglio, T.M. Castellano and J.A. Caruso, *Inductively Coupled and Microwave Induced Plasma Sources for Mass Spectrometry*, RSC Analytical Spectroscopy Monographs, Cambridge, UK, 1995, 107 p.
5. E.H. Evans and J.J. Giglio, Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry – a review, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 1-18.
6. K.E. Jarvis, A.L. Gray and R.S. Houk, *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie & Son Ltd., New York, 1st ed., 1992, 380 p.
7. J.L.M. de Boer, Simultaneous reduction of polyatomic ion interferences in quadrupole ICP-MS using ultrasonic nebulization and directed optimization, *Plasma Source Mass Spectrometry: Developments and Applications*, 1997, **202**, 61-69.
8. C.C. Wann and S.J. Jiang, Determination of vanadium species in water samples by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **357**, 211-218.
9. E.H. Evans and L. Ebdon, Effect of organic solvents and molecular gases on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 425-430.
10. L.C. Alves, A.A. Lloyd and R.S. Houk, Measurement of vanadium, nickel and arsenic in seawater and urine reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with cryogenic desolvation, *Anal. Chem.*, 1993, **65**, 2468-2471.
11. M.G. Minnich and R.S. Houk, 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.*, 1998, **13**, 167-174.

12. D.C. Grégoire, The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1987, **42**, 895-907.
13. G.R. Gilson, D.J. Douglas, J.E. Fulford, K.W. Halligan and S.D. Tanner, Non-spectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1988, **60**, 1472-1474.
14. P. Allain, L. Jaunault, Y. Mauras, J. Mermet and T. Delaporte, Signal enhancement of elements due to the presence of carbon-containing compounds in inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 1497-1498.
15. K.W. Olson, W.J. Haas Jr. and V.A. Fassel, Multielement detection limits and samples nebulization efficiencies of an improved ultrasonic nebulizer and a conventional pneumatic nebulizer coupled plasma-atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, 1977, **49**, 632-637.
16. S.S. Berman, J.W. McLaren and S.N. Willie, Simultaneous determination of five trace metals in seawater by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization, *Anal. Chem.*, 1980, **52**, 488-492.
17. C.E. Taylor and T.L. Floyd, Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry analysis of environmental samples using ultrasonic nebulization, *Appl. Spectrosc.*, 1981, **35**, 408-413.
18. P.W.J.M. Boumans and F.J. de Boer, Studies of a radio frequency inductively coupled argon plasma for optical emission spectrometry: III. Interference effects under compromise conditions for simultaneous multi-element analysis, *Spectrochim. Acta Part B*, 1976, **31**, 355-375.
19. P. Schramel, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1983, **38**, 199.
20. L. Galan, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 679A.
21. V.A. Fassel and B.R. Bear, Ultrasonic nebulization of liquid samples for analytical inductively coupled plasma-atomic spectroscopy: an update, *Spectrochim. Acta Part B*, 1986, **41**, 1089-1113.
22. V.A. Fassel and G.W. Dickinson, Continuous ultrasonic nebulization for inductively and spectrographic analysis of molten metals *Anal. Chem.*, 1968, **40**, 247-249.
23. J. Stupar and J.B. Dawson, Theoretical and experimental aspects of the production of aerosols for use in atomic absorption spectroscopy, *Appl. Optics*, 1968, **7**, 1351-1358.

24. M.G. Minnich, R.S. Houk, M.A. Woodin and D.C. Christiani, Method to screen urine samples for vanadium by inductively coupled plasma mass spectrometry with cryogenic desolvation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 1345-1350.
25. M. Hoenig, H. Docekalová and H. Baeten, Study of matrix interferences in trace element analysis of environmental samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with ultrasonic nebulization, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 195-199.
26. R.H. Wendt and V.A. Fassel, Induction-coupled plasma spectrometric excitation source, *Anal. Chem.*, 1965, **37**, 920-922.
27. J.M. Mermet and C. Trassy, "Design of a new ultrasonic nebulizer for routine analysis in ICP-AES." in *Developments in Atomic Plasma Spectrochemical Analysis*, R.M. Barnes, Ed., London, Heyden, 1981.
28. F.J.M.J. Maessen, P. Coevert and J. Balke, Comparison of pneumatic nebulizers in current use for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 899-903.
29. K.W. Olson, W.J. Haas, Jr and V.A. Fassel, Apparatus for ultrasonic nebulization, U.S. Patent 4,109,863 (1978).
30. R.H. Clifford, P. Sohal, H. Liu and A. Montaser, Diagnostic studies on desolvated aerosols from ultrasonic nebulizers, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, **47**, 1107-1122.
31. A. Montaser, R.H. Clifford, S.A. Sinex and S.G. Capar, Atomic emission spectrometric detection limits and noise power spectra of argon inductively coupled plasma discharges sustained in laminar- and tangential-flow torches, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1989, **4**, 499-503.
32. A. Montaser, H. Tan, I. Ishii, S-H. Nam and M. Cai, Argon inductively coupled plasma mass spectrometry with thermospray, ultrasonic and pneumatic nebulization, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 2660-2665.
33. R.K. Winge, J.S. Crain and R.S. Houk, High speed photography study of plasma fluctuations and intact aerosol particles or droplets in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1991, **6**, 601-604.
34. D.R. Wiederin, R.S. Houk, R.K. Winge and A.P. D'Silva, Introduction of organic solvent into inductively coupled plasmas by ultrasonic nebulization with cryogenic desolvation, *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 1155-1160.

35. L.C. Alves, M.G. Minnich, D.R. Wiederin and R.S. Houk, Removal of organic solvents by cryogenic desolvation in inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 399-403.
36. R.H. Clifford, A. Montaser, S.P. Dolan and S.G. Capar, Conversion of an ultrasonic humidifier to a continuous-type ultrasonic nebulizer for atomic spectrometry *Anal. Chem.*, 1990, **62**, 2745-2749.
37. Q. Jin, C. Zhu, K. Brushwyler and G.M. Hieftje, An efficient and inexpensive ultrasonic nebulizer for atomic spectrometry, *Appl. Spectrosc.*, 1990, **44**, 183-186
38. B.W. Pack, S.J. Ray, R.A. Potyrailo and G.M. Hieftje, Evaluation of ultrasonic nebulization for the analysis of transient samples: a theoretical model and practical considerations, *Appl. Spectrosc.*, 1998, **52**, 1515-1521.
39. G. Kreuning and F.J.M.J. Maessen, Organic solvent load of inductively coupled argon plasmas as a function of the liquid uptake rate and the inner gas flow rate, *Spectrochim. Acta Part B*, 1987, **42**, 677-688.
40. G. Kreuning, and F.J.M.J. Maessen, Effects of the solvent plasma load of various solvents on the excitation conditions in medium power inductively coupled plasmas, *Spectrochim. Acta Part B*, 1989, **44**, 367-384.
41. D.G. Weir and M.W. Blades, Characteristic of an inductively coupled argon plasma operating with organic aerosol: Part 3. Radial spatial profiles of solvent and analyte species, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 43-52.
42. D.G. Weir and M.W. Blades, The response of the inductively coupled plasma to solvent plasma load: spatially resolved maps of electron number density obtained from the intensity of one argon line, *Spectrochim. Acta Part B*, 1994, **49**, 1231-1250.
43. D.W. Hausler and L.T. Taylor, Nonaqueous on-line simultaneous determination of metals size exclusion chromatography with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry detection, *Anal. Chem.*, 1981, **53**, 1223-1227.
44. D. Hausler, Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1987, **42**, 63-73.
45. R.C. Hutton, Application of inductively coupled plasma source mass spectrometry (ICP-MS) to the determination of trace metals in organics, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, **1**, 259-263.
46. C.R. Blakeley and M.L. Vestal, Thermospray interface for liquid chromatography/mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1983, **55**, 750-754.

47. A.W. Boorn, M.S. Cresser and R.F. Browner, Evaporation characteristics of organic solvent aerosols used in analytical atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1980, **35**, 823-832.
48. A.W. Boorn and R.F. Browner, Effects of organic solvents in inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 1402-1410.
49. F.J.M.J. Maessen, P.J.H. Seeverens and G. Kreuning, Analytical aspects of organic solvent load reduction in normal-power ICPs by aerosol thermostating at low temperatures, *Spectrochim. Acta Part B*, 1984, **39**, 1171-1180.
50. R.I. Botto, Applications of ultrasonic nebulization in the analysis of petroleum and petrochemicals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J.Anal. At. Spectrom.*, 1993, **8**, 51-57.
51. R.I. Botto and J.J. Zhu, Use of an ultrasonic nebulizer with membrane desolvation for analysis of volatile solvents by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J.Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 905-912.
52. R.I. Botto and J.J. Zhu, Universal calibration for analysis of organic solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J.Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 675-681.
53. I.B. Brenner, J.J. Zhu and A. Zander, Evaluation of an ultrasonic nebulizer-membrane separation interface (USN-MEMSEP) with ICP-AES for the determination of trace elements by solvent extraction, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1996, **355**, 774-777.
54. I.B. Brenner, M. Plantz, J.J. Zhu and A. Zander, 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.*, 1997, **12**, 273-279.
55. M. Murillo and J. Chirinos, Use of emulsion systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude oil samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J.Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 237-240.
56. I.B. Brenner, A. Zander, S. Kim and J. Shkolnik, Direct determination of lead in gasoline using emulsification and argon and argon-oxygen inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J.Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 91-97.

57. C. J. Lord III, Determination of trace metals in crude oil by inductively coupled plasma mass spectrometry with microemulsion sample introduction, *Anal. Chem.*, 1991, **63**, 1594-1599.
58. H.M. Al-Swaidan, Trace determination of vanadium and nickel in Saudi Arabian petroleum and petroleum products by microemulsion ICP-MS, *At. Spectrosc.*, 1993, **14**, 170-173.
59. C.J. Lord III, Determination of lead and lead isotope ratios in gasoline by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 599-603.
60. H-J. Yang, S-J Jiang, Y-J. Yang and C-J. Hwang, Speciation of tin by reversed phase liquid chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometry detection, *Anal. Chim. Acta.*, 1995, **312**, 141-148.
61. J.Mora, L. Gras, E.H. Van Veen, M.T. C. De Loos-Vollebregt, Electrothermal vaporization of mineral acid solutions in inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison with sample nebulization, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 959-974.
62. C.J. Park, J.C. Van Loon, P. Arrowsmith, J.B. French, Sample analysis using plasma source-mass spectrometry with electrothermal sample introduction, *Anal. Chem.*, 1987, **59**, 2191-2196.
63. R.W. Fonseca and N.J. Miller-Ihli, Influence of sample matrix components on the selection of calibration strategies in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1996, **51**, 1591-1599.
64. J.M. Carey and J.A. Caruso, Electrothermal vaporization for sample introduction in plasma source spectrometry, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1992, **23**, 397-439.
65. R.E. Sturgeon and J.W. Lam, The ETV as a thermalchemical reactor for ICP-MS sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1999, **14**, 785-791.
66. Perkin Elmer, HGA-600MS – Electrothermal Vaporization System (User's Manual).
67. D.C. Grégoire and R.E. Sturgeon, Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1999, **54**, 773-786.
68. T. Kantor, Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1988, **43**, 1299-1320.

69. D.C. Grégoire, S. Almaawahi and C.L. Chakrabarti, Use of Mg/Pd chemical modifiers for the determination of volatile elements by electrothermal vaporization ICP-MS – effect on mass-transport efficiency, *Spectrochim. Acta Part B*, 1992, **47**, 1123-1132.
70. B. Moreno Cordero, J.L. Pérez Pavón and J.H. Méndez, Detection of slightly soluble systems by means of organized media in flow-injection analysis, *Anal. Chim. Acta.*, 1990, **234**, 239-245.
71. G.L. McIntire, Micelles in analytical chemistry, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1990, **21**, 257-278.
72. E. Pramauro and E. Pellizzetti, The effect of surface-active compounds on chemical process occurring in aquatic environments, *Colloids Surfaces*, 1990, **48**, 193.
73. E. Pramauro and A. B. Prevot, Solubilization in micellar systems-analytical and environmental applications, *Pure & Appl. Chem.*, 1995, **67**, 551-559.
74. R. Ferrer, J.L. Beltran and J. Guiteras, Use of cloud point extraction methodology for the determination of PAHs priority pollutants in waters samples by high-performance liquid chromatography with fluorescence detection and wavelength programming, *Anal. Chim. Acta*, 1996, **330**, 199-206.
75. C. García Pinto, J.L. Pérez Pavón and B. Moreno Cordero, Cloud point preconcentration and high-performance liquid-chromatographic determination of organophosphorus pesticides with dual electrochemical detection *Anal. Chem.*, 1995, **67**, 2606-2612.
76. R.P. Frankewich and W.L. Hinze, Evaluation and optimization of the factors affecting nonionic surfactant-mediated phase separations *Anal. Chem.*, 1994, **66**, 944-954.
77. S.R. Sirimanne, D.G. Patterson, L. Ma and J.B. Justice, Application of cloud point extraction-reversed-phase high-performance liquid chromatography – a preliminary study of the extraction and quantification of vitamins A and E in human serum and whole blood, *J. of Chromatography B*, 1998, **716**, 129-137.
78. E. Evdokimov and R. von Wandruska, Decontamination of DDT-polluted soil by soil washing cloud point extraction, *Anal. Letters*, 1998, **31**, 2289-2298.
79. S. Laha and R.G. Luthy, Inhibition of phenanthrene mineralization by nonionic surfactants in soil-waters systems, *Environ. Sci. Technol.*, 1991, **25(11)**, 1920-1930.

80. W.L. Hinze and E. Pramauro, A critical review of surfactant-mediated phase separations, (cloud-point extractions): teory and applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 1993, **24**, 133-177.
81. .H. Hoffmann, H.S. Kielman, D. Pavlovic, G. Platz and W.J. Ulbricht, Kinetics investigations at the cloud point of non-ionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.*, 1981, **80**, 237-254.
82. N.J. Turro and P.L. Kuo, Fluorescence probes for aqueous-solutions of nonionic micelles, *Langmuir*, 1985, **1**, 170-172.
83. M.E.Fernández Laespada, J.L. Pérez Pavon and B. Moreno Cordero, Micelle-mediated methodology for the preconcentration of uranium prior to its determination by flow injection, *Analyst*, 1993, **118**, 209-212.
84. R. Kjellander and J. Florin, Water structure and changes in thermal stability of the system poly(ethylene oxide)-water, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1981, **77**, 2053-2077.
85. R. Kjellander, Phase separation of non-ionic surfactant solutions, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1982, **78**, 2025-2042.
86. R. Kjellander, P.M Claesson, P. Stenius and H.K. Christenson, Direct measurement-dependent interactions between non-ionic surfactant layers, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1986, **82**, 2735-2746.
87. H. Ishii, J. Miura and H. Watanabe, *Buseki Kagaku*, 1977, **26**, 252.
88. H. Watanabe and H. Tanaka, A non-ionic surfactant as a new solvent for liquid-liquid extraction of zinc(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol, *Talanta*, 1978, **25**, 585-589.
89. H. Watanabe, T. Kamidate, S. Kawamorita, K. Haraguchi and M. Miyajima, Distribution of Nickel(II), Cadmium(II) and Copper(II) Chelates of 2-(2-Pyridylazo)-5-methylphenol in Two Phases Separated from Micellar Solution of Nonionic Surfactant, *Anal. Sci.*, 1987, **3**, 433-436.
90. T. Saitoh, Y. Kimura, T. Kamidate, H. Watanabe and K. Haraguchi, Distribution equilibria of metal chelates with thizolyazo dyes between two phases formed from an aqueous micellar solution of a nonionic surfactant, *Anal. Sci.*, 1989, **5**, 577-581.

91. T. Okada, Temperature-induced phase separation of nonionic polyoxyethylated surfactant and application to extraction of metal thiocyanates, *Anal. Chem.*, 1992, **64**, 2138-2142.
92. H. Watanabe, T. Saitoh, T. Kamidate and K. Haraguchi, Distribution of metal chelates between aqueous and surfactant phases separated from a micellar solution of a nonionic surfactant, *Mikrochim. Acta*, 1992, **106**, 83-90.
93. M.F. Silva, L. Fernandez, R.A. Olsina and D. Stacchiola, Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of erbium(III)-2-(3,5-dichoro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol, *Anal. Chim. Acta*, 1997, **342**, 229-238.
94. S. Igarashi and K. Endo, Room temperature phosphorescence of palladium(II)-coproporphyrin III complex in a precipitates nonionic surfactant micelle phase: determination of traces of palladium(II), *Anal. Chim. Acta*, 1996, **320**, 133-138.
95. C.H. Wang, D.F. Martin and B.B. Martin, Cloud point extraction of copper in lipophilic complex form, *J. of Environmental Sci. And Health Part A*, 1996, **31**, 1101-1109.
96. C. García Pinto, J.L. Pérez Pavón, B. Moreno Cordero, E. Romero Beato and S. García Sánchez, Cloud point preconcentration and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of cadmium, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 37-41.
97. M.C.Cerratos Oliveros, O. Jimenez de Blas, J.L. Pérez Pavon and B. Moreno Cordero, Cloud point and flame atomic absorption spectrometry: application to the determination of nickel and zinc, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 547-550.
98. M.A. Mesquita da Silva, V.L.A. Frescura, F.J. Nome Aguilera and A.J. Curtius, Determination of Ag and Au in geological samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1369-1373.
99. S.Akita, M. Rovira, A.M. Sastre and H. Takeuchi, Cloud point extraction of gold(III) with nonionic surfact – fundamental studies and application to gold recovery from printed substrate, *Sep. Sci. Technol.*, 1998, **33**, 2159-2177.
100. Y. A. Zolotov, O.M. Petrukhin, V. N. Schevchenko, V.V. Dunina and E.G. Rukhadze, Solvent-extraction of noble-metals with derivatives of thiourea, *Anal. Chim. Acta*, 1978, **100**, 613-618.

101. Z. Skorko-Trybulowa, Z. Boguszevska and B. Rózanska, *Mikrochim. Acta*, 1979, **1**, 151.
102. T. Kakoi, N. Horinouchi, M. Goto and F. Nakashio, Recovery of palladium from an industrial wastewater using liquid surfactant membranes, *Sep. Sci. Technol.*, 1996, **31**, 381-399.
103. Y. Petit de Pena, M. Gallego and M. Valcárel, Online sorbent extraction, preconcentration and determination of lead by atomic-absorption spectrometry, *Talanta*, 1995, **42**, 211-218.
104. G. Cote and D. Bauer, Hydrolysis of the *O,O*-dialkyl phosphorodithioic acids used as extractants in liquid-liquid systems, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 2153-2157.
105. H. Bode and W. Arnswald, Untersuchungen über substituierte dithiophosphate. I. Die diäthylidithiophosphorsäure und ihr natriumsalz, *Fresenius'Z. Anal. Chem.*, 1962, **185**, 99-110.
106. R.G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, **84**, 16.
107. I.S. Levin, V. V. Serguera, V. Tarasova, V. I. Varentsova, T. F. Rodina, I. A. Vorsina, N. E. Kozlova and B. I. Kogan, Extraction of metals by alkylphosphorodithioic acids, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1973, **18**, 867-870.
108. R. Ma, W. Van Mol and F. Adams, Seletive 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*, 1994, **293**, 251.
109. R. Ma and F. Adams, Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B*, 1996, **51**, 1917-1923.
110. Y. Sasaki, S. Tagashira, Y. Murakami, M. Yoshida and K. Hayashi, Dimerization of thallium(I) complexes with *O,O*-dialkyl dithiophosphate in organic solvents, *Anal. Sci.*, 1992, **8**, 67-70.
111. H. Bode and W. Arnswald, Untersuchungen über substituierte dithiophosphate. II. Bildung der metall-diäkyldithiophosphate und ihre extrahierbarkeit aus mineralsauren lösungen, *Fresenius'Z. Anal. Chem.*, 1962, **185**, 179-201.
112. T.V. Rodionova, V. M. Ivanov, L. V. Karvaveva and N. A. Chernova, *Vestn. Mosk. Univ., Ser. 2: Khim.*, 1988, **29**, 199. Chem Abstr.

113. T.H. Handley, Di-n-butyl phosphorothioic acids as an extractant for metal ions, *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 991-995.
114. J. Puddephatt, *The chemistry of Gold*, p. 62. Elsevier, Amsterdam (1978).
115. T.H. Handley, R.H. Zucal and J.A. Dean, Zinc complexing properties with dialkylphosphorodithioic acids, *Anal. Chem.*, 1963, **35**, 1163.
116. J.L. Sabot and D. Bauer, Liquid-liquid extraction of niquel(II) by dialkylphosphorodithioic acids, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1978, **40**, 1129-1134.
117. G.H. Marcu, M.Curtui and I. Haiduc, Solvent extraction of dioxouranium(VI) with dialkylphosphorodithioic acids – I The mechanism of extraction in n-butanol, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1977, **39**, 1415-1418.
118. V.F. Toropova, A.R. Garifzyanov and I.E. Panfilova, Steric and hydrophobic acids effects of substituents in extraction of metal complexes with O,O-dialkyl phosphorodithioic acids, *Talanta*, 1987, **34**, 211-214.
119. T.H. Handley and J. A. Dean, O,O-Dialkyl phosphorodithioic acids in liquid extractions systems, *Anal. Chem.*, 1962, **34**, 1312-1315.
120. R. Ma, W. Van Mol and F. Adams, Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples and evaluation of flow injection on-line sorbent extraction for flame atomic spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1994, **285**, 33-43.
121. R. Ma, W. Van Mol and F. Adams, Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of zinc by flame atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **309**, 395.
122. R. Ma and F. Adams, Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphate as chelating agent for nickel, cobalt and manganese determination by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1995, **317**, 215.
123. H. Berndt and J. Messerschmidt, Dithiophosphorsäure-o,o-dietthylester zur spurenanreicherung und aktivkohle. I.Analyse von reinstgalium, -aluminium – Bestimmung der elementspuren durch flammen-AAS (Injektionsmethode und Schlaufen-AAS), *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1981, **308**, 104.
124. H. Berndt and J. Messerschmidt and E. Reiter, Dithiophosphorsäure-o,o-dietthylester zur spurenanreicherung und aktivkohle. II.Analyse von reinsteinsen, -chrom und – mangan, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 1982, **319**, 230.

125. V.L. A. Monte and A. J. Curtius, Determination of molybdenum by flame and electrothermal atomization atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on activated carbon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1990, **5**, 21-24.
126. A.K. Avila and A. J. Curtius, Determination of silver in waters and soil by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on carbon, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 543-546.
127. D. Pozebon, V.L. Dressler, J.A. Gomes and A.J. Curtius, Determination of arsenic(III) and arsenic(V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on a C-18 bonded silica column, *Talanta*, 1998, **45**, 1167.
128. M.B.O. Giacomelli, J.B.B. Silva and A.J. Curtius, Determination of Mo and Bi in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on activated carbon, *Talanta*, 1998, **47**, 877-881.
129. X-P. Yan, and F. Adams, Flow injection on-line sorption separation and preconcentration with a knotted reactor for electrothermal atomic absorption spectrometry determination of lead in biological and environmental samples, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 459-464.
130. D. Pozebon, V.L. Dressler and A.J. Curtius, Determination of copper, cadmium, lead, bismuth and selenium(IV) in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 363.
131. V.L. Dressler, D. Pozebon and A.J. Curtius, Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration, *Spectrochim. Acta Part B.*, 1998, **53**, 1527-1539.
132. T.H. Handley and J.A. Dean, Behavior of Dialkyl phosphorodithioic acids in liquid extraction systems, *Anal Chem.*, 1963, **35**, 988-991.
133. S. Chander and D.W. Fuerstenau, The effect of potassium diethyldithiophosphate on the electrochemical properties of platinum, copper sulfide in aqueous solutions, *Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1974, **56**, 217-247.
134. S. Wingefors, Solvent extraction of dialkyldithiophosphates. I. Potentiometric two-phase titration studies of dibutyl- and methylheptyldithiophosphoric acids, *Acta Chem. Scand. A*, 1980, **34(4)**, 289-296.

135. S. Wingefors, Solvent extraction of dialkyldithiophosphates. II. Evaluation of two-phase titration data for dibutyl- and methylheptyldithiophosphoric acids according to the solubility parameter concept, *Acta Chem. Scand. A*, 1980, **34(4)**, 297-299.
136. R.C. Mehrotra, G. Srivastava and B.P.S. Chauhan, Dialkyldithiophosphate derivatives of non-transition elements, *Coordination Chemistry Reviews*, 1984, **55**, 207-259.
137. G. Cote and D. Bauer, Hydrolysis of the O,O-dialkyl phosphorodithioic acids used as extractants in liquid-liquid systems, *Anal. Chem.*, 1984, **56**, 2153-2157.
138. W. Szczepaniak and A.S. Plaziak, Mass spectrometry of dithiophosphate metal complexes: fragmentation of nickel(II) bis(diaryldithiophosphate) complexes upon electron impact, *Org. Mass. Spectrom.*, 1985, **20(5)**, 379-381.
139. H. Tjälve and J. Gottofrey, Effects of lipophilic complex formation on the uptake and distribution of some metals in fish, *Pharmacology & Toxicology*, 1991, **69**, 430-439.
140. H.P.S. Chauhan, Chemistry of diorganodithiophosphate (and phosphinate) derivatives with arsenic, antimony and bismuth, *Coordination Chemistry Reviews*, 1998, **173**, 1-30.
141. D. Chackrabarti, W. De Jonghe and F. Adams, 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*, 1980, **120**, 121.
142. E. Yvanova, X-P. Yan and F. Adams, 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*, 1997, **354**, 7-13.
143. M.B.O. Giacomelli, J.B.B. Silva and A.J. Curtius, Determination of As and Sb in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after reduction, complexation and sorption on activated carbon, *Mikrochim. Acta*, 1999, in press.
144. M.B.O. Giacomelli, J.B.B. Silva and A.J. Curtius, Determination of bismuth in aluminum and steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after on-line separation using a minicolumn of activated carbon, *Analyst*, 1999, **124**, 1249.
145. J.R. Moody, NBS clean laboratories for trace element analysis, *Anal. Chem.*, 1982, **54**, 1358A-1376A.

146. ISO Guide 30 (1981). International Organization for Standardization: Geneva. “ Terms and definitions used in connection with reference materials, Certification of reference material – General and statistical principles.”
147. J.C. Van Loon, *Select Methods of Trace Metal Analysis: Biological and Environmental Samples*, John Wiley & Sons, USA, 1985.
148. M.M. Totland, I. Jarvis and K.E. Jarvis, Microwave digestion and alkali fusion procedures for the determination of the platinum-group elements and gold in geological materials materials by ICP-MS, *Chem. Geol.*, 1995, **124**, 21-36.
149. R.C. Hutton, Application of inductively coupled plasma source mass spectrometry to the determination of trace metals in organics, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, **1**, 595-598.
150. J.P. Byrne, M.E. Benyounes, C.L. Chakrabarti and D.C. Grégoire, Vaporization and atomization of the platinum group elements in the graphite furnace investigated coupled plasma-mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, **52**, 1575-1586.
151. T. Sekine, *Solvent Extraction Chemistry, Part II*, U.M.I., Michigan, 1995, p.611.
152. T. Yokoyama, T. Yokota, S. Hayashi and E. Izawa, Determination of trace gold in rock samples by a combination of two-stage solvent extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry: the problem of iron interference and its solution, *Geochem. J.*, 1996, **30**, 175-181.
153. E.H. Larsen and S. Stürup, Carbon-enhanced inductively coupled plasma mass spectrometry detection of arsenic and selenium and its application to arsenic speciation, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1099-1105.
154. M.J. Campbell, C. Demesmay and M. Ollé, Determination of total arsenic concentrations in biological matrices by inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1994, **9**, 1379-1384.
155. R.S. Houk, Mass spectrometry of inductively coupled plasmas, *Anal. Chem.*, 1986, **58**, 97A-105A.
156. D. Pozebon, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Sta Catarina, 1998.
157. F. Basolo and R.G. Pearson, *Mechanisms of Inorganic Reactions*, Wiley, New York, 1958.
158. D.F. Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford, *Inorganic Chemistry*, Oxford, New York, 1990.

159. M. Mojski, Extraction of platinum metals from hydrochloric acid medium with triphenylphosphine solution in 1,2-dichloroethane, *Talanta*, 1980, **27**, 7-10.
160. P.J.H. Seeverens, E.J.M. Klaassen and F.J.M.J. Maessen, A critical evaluation of the performance of triphenylphosphine and *N,N'*-diphenylthiourea in solvent extraction concentration of precious metals for ICP-AES analysis, *Spectrochim. Acta Part B*, 1983, **5/6**, 727-737.
161. M. Krachler, A. Alimonti, F. Petrucci, K.J. Irgolic, F. Forastieri and S. Caroli, Analytical problems in the determination of platinum-group metals in urine by quadrupole and magnetic sector field inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, 1998, **363**, 1-10.
162. T.T. Gorsuch, *The Destruction of Organic Matter*, Pergamon Press, Oxford, 1970.

7. ANEXO

Artigos da tese publicados:

Determination of Ag and Au in geological samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 1369.

Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction, *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, **55**, 803.

Márcia A. Mesquita da Silva, Vera L. Azzolin Frescura and Adilson J. Curtius, Determination of noble metals in biological samples by ETV-ICP-MS, following cloud point extraction, *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**, 1941.