

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.24 São Paulo 1999

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46701999000100006>

**Potencialidades analíticas do dietilditiofosfato de amônio em espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado empregando extração em fase sólida e sistemas de injeção em fluxo.**

José Anchieta GOMES NETO\*

Adilson José CURTIUS\*\*

Valderi Luís DRESSLER\*\*\*

**RESUMO:** Um sistema de injeção em fluxo envolvendo complexação com dietilditiofosfato de amônio e sorção de complexos metálicos em minicolunas de sílica gel modificada por grupos octadecil C<sub>18</sub>, é proposto para determinações multielementares em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. Influência da concentração de reagentes, natureza do ácido, tempo de reação, tempos de comutação, vazões e interferência de sódio foram investigadas. Água ou solução 2% (v/v) HNO<sub>3</sub> podem ser utilizadas para lavar a coluna antes da eluição dos analitos com etanol. Amostras contendo 5.000 mg Na L<sup>-1</sup> e analisadas diretamente com o sistema proposto produzem uma concentração aparente de <sup>63</sup>Cu de 0,45 µg L<sup>-1</sup>; por outro lado não foi observada interferência para As, Pb, Bi, Se, In, Tl, Cd, Hg e <sup>65</sup>Cu. Para 0,25 % (m/v) ADTP<sub>4</sub>DTP e 3 mL de solução de amostra, curvas analíticas para Bi, Cu, Pb, As, Se, In, Tl, Cd, Hg no intervalo de 0,10 a 2,00 µg L<sup>-1</sup>, podem ser construídas com boas correlações ( $r^2 > 0.998$ ). A velocidade analítica e sensibilidade podem ser melhoradas, pois dependem das condições de pré-concentração e eluição selecionadas. Com os parâmetros acima fixados, limites de detecção de 0,014 (Cu), 0,027 (As), 0,06 (Se), 0,02 (Cd), 0,029 (In), 0,043 (Hg), 0,02 (Tl), 0,06 (Pb) e 0,002 µg L<sup>-1</sup> (Bi) foram obtidos.

**PALAVRAS-CHAVE:** Dietilditiofosfato de amônio; minicoluna de sílica C<sub>18</sub>; análises por injeção em fluxo; espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado.

**Introdução**

A espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma técnica analítica bastante sensível para análise multielementar e isotópica.<sup>9,17</sup> Entretanto, uma aplicação mais ampla da técnica em rotina analítica de larga escala tem sido limitada por efeitos de matriz, um tipo de interferência não espectral bem conhecida. Os sólidos totais dissolvidos podem provocar depósitos sólidos sobre os cones de amostragem e *skimmer* quando soluções com teores de sólidos totais dissolvidos superiores a 1% - 2 % (m/v) são aspiradas continuamente. Como consequência, há uma diminuição da sensibilidade,<sup>10</sup> levando ainda a efeitos imprevisíveis nas taxas de contagens dos elementos.<sup>3,7,14</sup> Quando as análises químicas de matrizes complexas apresentam-se bastante complicadas, recomendam-se o uso da padronização interna,<sup>14</sup> de ajustes das condições operacionais,<sup>8,27</sup> de recalibrações freqüentes, de técnicas de diluição isotópica<sup>19</sup> ou de adições-padrão.<sup>6</sup> Além das interferências não espectrais, devem ser consideradas as interferências espectrais, como as provocadas por espécies poliatômicas (<sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl, <sup>34</sup>S<sup>16</sup>O etc.). Este tipo de interferência pode ser reduzida pela substituição do argônio na formação do plasma por mistura de gases<sup>6</sup> ou mesmo através de correções matemáticas.<sup>18</sup>

A separação prévia dos analitos tem a vantagem de reduzir, ou mesmo eliminar, tanto as interferências espectrais como as não espectrais. Métodos de separação são amplamente empregados em determinações por ICP-MS.<sup>1,11,15,16,23</sup> A remoção de interferentes em linha pode ser feita por meio de procedimentos automatizados. Estes podem operar etapas de separação em condições repetitivas, melhorar a precisão e ainda reduzir tanto o consumo de reagentes como os riscos de contaminação.

Os sistemas de injeção em fluxo (FIA) tem se mostrado uma ferramenta promissora na automatização de procedimentos analíticos.<sup>24,25</sup> O acoplamento FIA/ICP-MS apresenta-se benéfico, pois pode aumentar a velocidade analítica, melhorar a precisão e a eficiência de amostragem, reduzir o consumo de amostras e reagentes, efetuar pré-tratamento de amostra em linha, tolerar uma quantidade maior de sólidos totais dissolvidos, entre outras. Esta maior tolerância é atribuída às lavagens contínuas entre sucessivas injeções.<sup>9</sup>

A facilidade de se imobilizar em colunas um grande número de reagentes disponíveis comercialmente, faz da extração em fase sólida (SPE)<sup>20</sup> uma das técnicas mais utilizadas em procedimentos analíticos automatizados.

Os mecanismos de imobilização de reagentes são classificados em: imobilização natural e imobilização em suportes sólidos. O primeiro grupo compreende recheir colunas diretamente com reagentes inorgânicos ou orgânicos, resinas de troca-iônica, sorventes e materiais biológicos. O segundo envolve desde uma simples mistura ou adsorção física de reagentes em suportes poliméricos até uma mudança de estrutura por meio de ligações químicas iônicas (imobilizar ânions ou cátions em resinas aniônicas ou catiônicas, por exemplo) ou covalentes (sílica gel quimicamente ligada a grupos octadecil, a enzimas, etc.).

É crescente na literatura o número de trabalhos que recomendam a utilização de etapas de separação antes de se efetuar análise de amostras complexas por ICP-MS.<sup>2,12</sup> O sal de amônio do ácido dietilditiofosfórico (ADTP<sub>4</sub>-DTP) parece promissor na determinação de elementos-traço por ICP-

MS em função da estabilidade de seus complexos metálicos em meio ácido, da possibilidade de sorver os analitos complexados em sílica quimicamente modificada por grupos  $C_{18}^4$  e, também da possibilidade de separar os analitos de potenciais interferentes tais como sódio, potássio, cálcio, bário, além do ferro e ânions geralmente abundantes em amostras reais, como águas naturais, materiais biológicos, botânicos, entre outros.

Este trabalho tem como principal objetivo investigar as potencialidades analíticas do ligante  $ADTP_4$ -DTP em determinações por ICP-MS empregando sistemas FIA.

## **Material e método**

### **Instrumentação**

O sistema de fluxo compreende um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado da Perkin Elmer-Sciex, Modelo ELAN 6000 equipado com sistema de nebulização pneumática (tipo *cross-flow*), uma bomba peristáltica Gilson Plus, tubos de bombeamento (*Tygon*), minicolunas de sílica gel  $C_{18}$  (Sep-Pak, Waters), válvulas solenóides de três vias da Cole Parmer, Modelo E 01367-72, tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno e conectores.

### **Reagentes e soluções**

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água destilada e desionizada (Milli-Q, 18,2 MW/cm). Os ácidos nítrico e clorídrico empregado nas diluições eram de alta pureza (Merck, Suprapur); e o argônio (White Martins) era 99,996% de pureza. O etanol usado (Merck) foi de pureza analítica.

Para a calibração do ICP-MS, utilizou-se solução 2% (v/v)  $HNO_3$  contendo  $10\text{ mg L}^{-1}$  em íons de Mg, Rh, Ba, Ce e Pb.

As soluções analíticas multielementares contendo íons de Ag, Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Tl, V, U e Zn foram preparadas por diluição apropriada da solução estoque multielementar de  $10,0\text{ mg L}^{-1}$  em 2% (v/v)  $HNO_3$ .

A solução estoque de  $10,0\text{ mg L}^{-1}$  de Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Te, Hf, Sb em 10% (v/v) HCl foi empregada para preparar soluções analíticas multielementares destes elementos.

Uma solução 1% (m/v)  $ADTP_4$ -DTP (Aldrich) foi preparada dissolvendo-se o sal em água. Esta solução foi em seguida purificada empregando-se colunas (20 x 5 mm) de sílica  $C_{18}$ .

Uma solução  $20\text{ g Na L}^{-1}$  foi obtida a partir da neutralização de  $Na_2CO_3$  (Suprapur, Merck) com ácido nítrico (Suprapur, Merck).

A vidraria utilizada foi imersa em cada uma das seguintes soluções por 2 horas: 10% (m/v) de extran; 10% (v/v) HCl ; 20% (v/v)  $HNO_3$ ; 10% (v/v)  $HNO_3$ . Em seguida, foram lavadas abundantemente com água desionizada.

## Métodos

A resposta do instrumento quanto à produção de íons  $M^+$ ,  $M^{++}$ ,  $MO^+$  foi verificada por meio da nebulização contínua da solução  $10 \text{ mg L}^{-1}$  em Mg, Rh, Ba, Ce e Pb e do monitoramento das contagens de  $^{24}\text{Mg}^+$ ,  $^{103}\text{Rh}^+$ ,  $^{138}\text{Ba}^+$ ,  $^{140}\text{Ce}^+$ ,  $^{208}\text{Pb}^+$ ,  $^{156}\text{CeO}^+$  e  $m/z = 220$ . Os principais parâmetros da otimização diária do instrumento e do procedimento proposto neste trabalho estão representados na [Tabela 1](#).

Tabela 1 - Parâmetros instrumentais e de medida

<b>Parâmetros Instrumentais</b>	
Cone e "Skimmer"	Ni
Vazão do gás nebulizador	0,87 L/min
Potência do gerador de RF	1200 W
Potencial da lentes iônicas	9,8 V
Potencial do detector: pulso	1050 V
analógico	-1850 V
<b>Parâmetros de Medida</b>	
Modo de leitura	Peak Hopping*
"MCA Channels"	1
	10*
Tempo de permanência/amu	50 ms
	5 ms*
Varreduras/leitura	60
	3*
Leituras/replicata	200*
Replicatas	1*
Operação do detector	"Dual"
Unidade de medida	cps
	counts*
Processamento do sinal	Média
	Área de pico*
"Auto lens"	"On"

\* Modo de medida para aquisição de dados no sistema FIA.

Estudos de complexação foram conduzidos com soluções multielementares. Os complexos metálicos formados foram aplicados em minicolunas de sílica  $C_{18}$  e após eluição, detectados por ICP-MS. O sistema de fluxos da [Figura 1](#) foi projetado e utilizado para avaliar as condições de reação. Este sistema foi baseado em outro utilizado para a determinação de arsênio em águas naturais por GFAAS.<sup>22</sup> Válvulas solenóides ( $V_1$ - $V_6$ ) foram utilizadas como pontos de comutação e eram controladas via computador por meio de programa específico escrito em VisualBasic. Na parte inferior da [Figura 1](#) encontram-se os trechos de acionamento das válvulas (linhas cheias) necessários para injetar as soluções no sistema. Quando as válvulas não estão acionadas (linhas tracejadas), as soluções reciclam (R) ou são descartadas (D). Inicialmente, as válvulas  $V_3$  e  $V_4$  são acionadas simultaneamente por 60 segundos, mesclando na confluência y amostra (A) e ligante (L). Os complexos metálicos formados na bobina de reação B passam pela minicoluna  $C_{18}$  onde são sorvidos. Os íons que não formam complexos passam incólume pela minicoluna. Em seguida, a válvula  $V_1$  é acionada por 30 segundos para limpar o volume interno da tubulação contendo solução

de amostra mais complexante. Neste ponto,  $V_5$  e  $V_6$  são acionadas simultaneamente, e em seguida,  $V_1$ . O eluente  $E_1$  remove os complexos da coluna, e uma fração do eluato é desviada para o ICP-MS para a determinação. Um sinal transiente é registrado, cuja área é proporcional ao teor do elemento na amostra. Como última etapa do processo, a tubulação e a minicoluna são lavadas com etanol ( $E_2$ ) acionando-se a válvula  $V_2$ . O excesso de etanol é em seguida eliminado acionando-se a válvula  $V_1$  por mais 5 segundos. Após este tempo, um novo ciclo pode ser reiniciado.

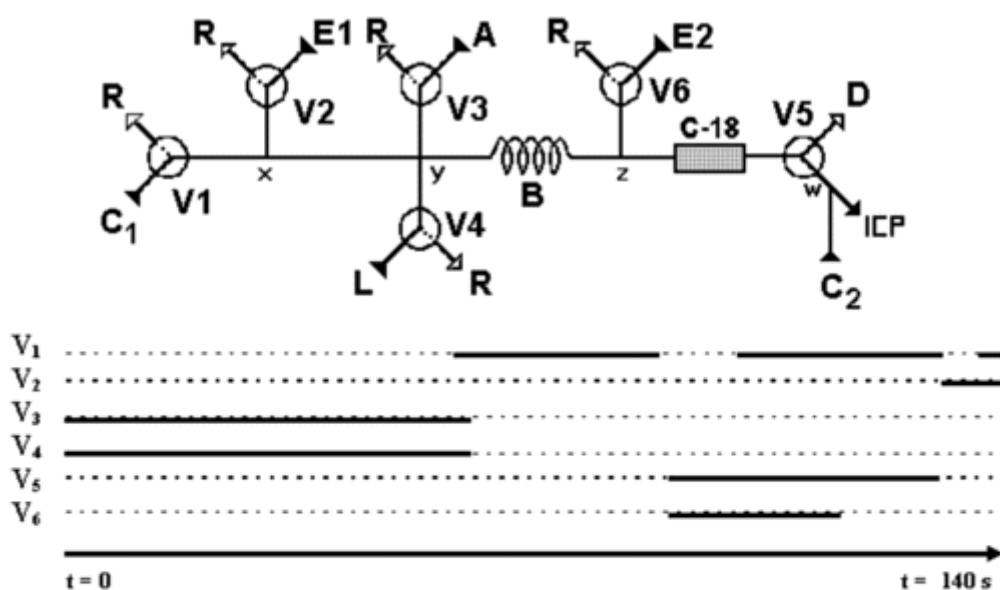


FIGURA 1 - Diagrama de fluxos. A: amostra ou solução analítica ( $1,2 \text{ mL min}^{-1}$ ); L: dietil ditiofosfato de amônio ( $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ );  $E_1$ ,  $E_2$ : etanol ( $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ );  $C_1$ : 2%  $\text{HNO}_3$  ( $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ );  $C_2$ :  $\text{H}_2\text{O}$  ( $0,6 \text{ mL min}^{-1}$ ) R: reciclo; D: descarte;  $C_{18}$ : minicoluna de sílica modificada; B: bobina de reação (10 cm);  $V_1$ - $V_6$ : válvulas solenóides; x, y, z, w: pontos de confluência; ICP-MS: espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado. Na parte inferior, as linhas cheias correspondem aos trechos de acionamento das válvulas solenóides durante um ciclo de 140 s.

Tendo-se em vista que em meio ácido o ligante ADTP forma complexos com vários íons metálicos,<sup>5</sup> inicialmente foram estudadas a complexação e adsorção multicomponentes para investigar a potencialidade analítica do ligante em determinações de elementos-traço por ICP-MS. Foram investigados os seguintes parâmetros: concentração de ligante (0,05% - 0,8 % m/v) e concentração e da natureza do ácido (0%- 5 % (v/v) HCl ou  $\text{HNO}_3$ ). Melhoria em seletividade foi investigada empregando-se eluição seqüencial. A influência do volume de amostra na intensidade dos sinais foi investigada variando-se a vazão dos canais A ( $0,8 - 4,8 \text{ mL min}^{-1}$ ) e L ( $0,4 - 2,4 \text{ mL min}^{-1}$ ), simultaneamente. Foram também estudados os efeitos da presença de sódio sobre os sinais dos isótopos  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{115}\text{In}$  e  $^{205}\text{Tl}$ . Uma solução multielementar contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  nestes elementos, preparada em presença de  $2.000 \text{ mg L}^{-1}$  de sódio, foi introduzida via nebulização pneumática contínua. Com este dispositivo de introdução de amostras, foi medida a concentração aparente do isótopo  $^{63}\text{Cu}$ . Como o sódio promove uma diminuição

significativa no sinal de  $^{54}\text{Sc}$  e  $^{103}\text{Rh}$ , todas as medidas foram conduzidas na ausência de padrão interno.

Estudos relacionados com interferência de sódio também foram investigados. Seis soluções contendo  $1,0 \mu\text{g Cu L}^{-1} + 2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em Pb, Bi, Tl, As, Se, Cd, In e Hg foram preparadas na presença de concentrações crescentes de sódio (100, 500, 1.000, 2.500, 5.000 e 10.000  $\text{mg Na L}^{-1}$ ) e processadas com o sistema da [Figura 1](#). Neste estudo verificou-se, também, a influência da força iônica na eficiência de complexação dos íons destes elementos.

Após o projeto do sistema, as principais características tais como velocidade analítica, consumo de reagentes, repetibilidade, linearidade da curva analítica, fator de enriquecimento e exatidão, foram avaliadas.

## Resultado e discussão

Alguns testes realizados preliminarmente indicaram o etanol como eluente apropriado para complexos M-DTP.<sup>22</sup> Como solventes orgânicos normalmente reduzem a temperatura do plasma, podendo extingui-lo,<sup>13</sup> investigou-se a influência do volume injetado de etanol na estabilidade do plasma. Na otimização diária do ICP-MS, após a injeção de 125  $\mu\text{L}$  de uma solução etanólica contendo  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Mg, Rh, Pb, Ba e Ce, os sinais para  $^{103}\text{Rh}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{138}\text{Ba}$ ,  $^{69}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$ ,  $^{1140}\text{Ce}$ ,  $^{56}\text{CeO}/^{140}\text{C}$  e  $m/z$  220 tiveram redução de aproximadamente 50% se comparados com a mesma solução em meio aquoso (exceto para o sinal de  $^{24}\text{Mg}$  que sofreu um grande aumento, provavelmente por causa da formação de  $^{12}\text{C}_2^+$ ). Quando as potências do gerador de radiofrequência (RF) foram fixadas em 1.000 e 1.200 W, para soluções aquosa e etanólica, respectivamente, foram observadas alterações insignificantes nas razões  $^{69}\text{Ba}/^{138}\text{Ba}$  e  $^{156}\text{CeO}/^{140}\text{Ce}$ . Apesar de extinguir o plasma, o etanol deve ser utilizado como eluente. O volume injetado de eluente deve ser minimizado, pois observou-se que volumes  $> 500 \text{ L}$  são impraticáveis. Além disso, pequenas alterações na taxa de aspiração do nebulizador altera a estabilidade do plasma. Para contornar este problema, um canal com adição contínua de água ( $C_2$ ) imediatamente antes do sistema de nebulização e com vazão similar à de  $C_1$ , foi adicionado no ponto w, logo após a válvula  $V_5$ . Com este arranjo, o etanol sofria diluição de aproximadamente 50 % antes de atingir o plasma. Como compromisso entre sensibilidade e estabilidade do plasma, o volume de eluente adicionado foi de 150  $\mu\text{L}$ . Definidas as condições de operação do plasma (vazão do gás de nebulização: 0,98 L/min; potência de RF: 1200 W), realizou-se um estudo da complexação de íons metálicos com DTP. Esta etapa consistiu de medidas multielementares após sorção e eluição dos complexos metálicos da minicoluna  $C_{18}$ . A eficiência da reação é dependente tanto da concentração de ligante como do ácido empregado. Primeiramente a concentração de ligante foi fixada em 0,5% (m/v) e o tempo de pré-concentração 60 segundos. As soluções analíticas foram preparadas em várias concentrações de HCl ou  $\text{HNO}_3$ . Os melhores resultados para Bi, Pb, Cu, As, Tl, Cd, Hg, In, Se e U foram obtidos em meio de ácido nítrico. Com exceção do arsênio, que obteve sua máxima sensibilidade a partir de aproximadamente 2%  $\text{HNO}_3$ , todos os outros elementos deste grupo foram

eficientemente sorvidos em  $\text{HNO}_3$  0,5%. Portanto, a solução de ácido utilizada nos estudos posteriores foi 2% (v/v)  $\text{HNO}_3$ . A influência da concentração de ácido clorídrico nos sinais destes elementos está representada na [Figura 2](#). A complexação e sorção dos complexos de As, Hg, Tl, Cd, Se, In, Bi, Pb, e Cu pode ser conduzida tanto em meio nítrico quanto em clorídrico. Os íons de Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Te, Hf, Sb apresentaram preferência de serem complexados por DTP em meio de ácido clorídrico.

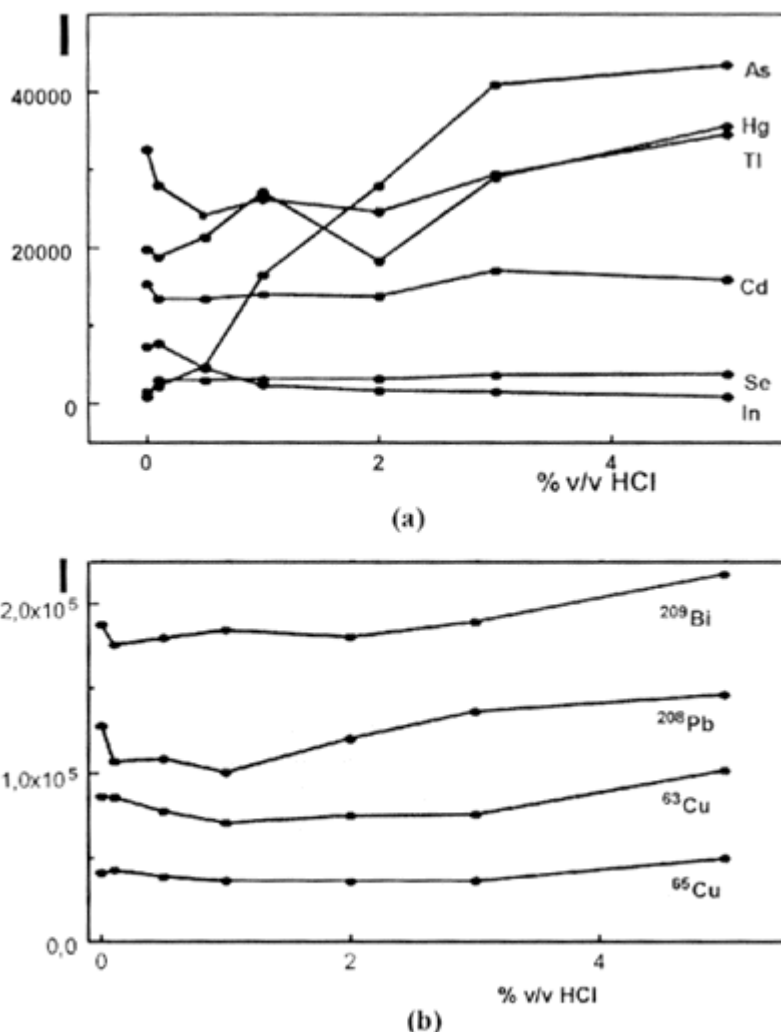
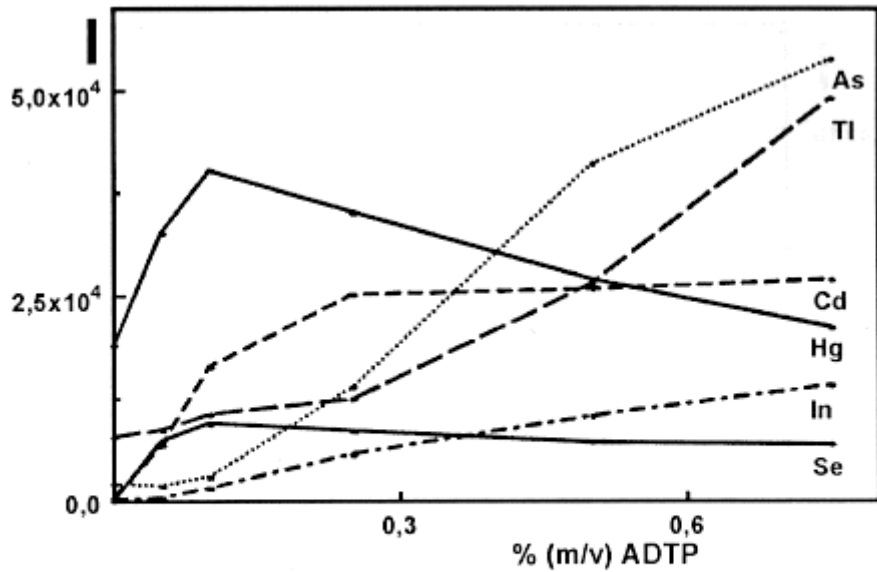
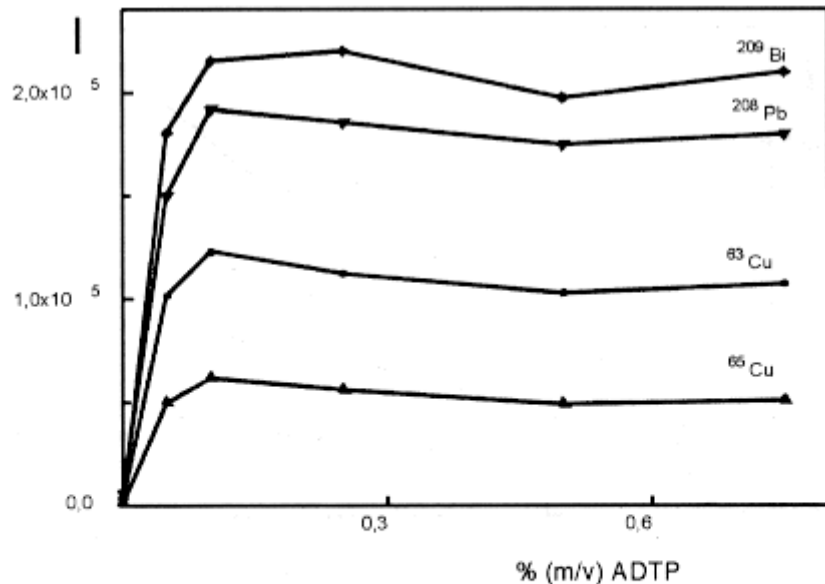


FIGURA 2 - Influência da concentração de ácido clorídrico na complexação de As, Hg, Tl, Cd, Se, In (a) e na de Bi, Pb, Cu (b). I: intensidade de sinal em contagens por segundo.

A influência da concentração de ligante nos sinais de As, Hg, Tl, Cd, Se, In, Bi, Pb, Cu em meio de ácido nítrico está representada na [Figura 3](#). Diferentemente do obtido para As, Tl e In, soluções contendo 0,1% m/v ADTP foram suficientes para complexação e/ou sorção ótimas de bismuto, chumbo, mercúrio, cádmio, cobre e selênio. Observou-se um decréscimo acentuado nas contagens de mercúrio. Como os sinais para As, Tl e In aumentaram linearmente com a concentração de ligante, uma solução 0,5% m/v ADTP foi utilizada em estudos posteriores como compromisso entre sensibilidade e tempo de vida da coluna.



(a)



(b)

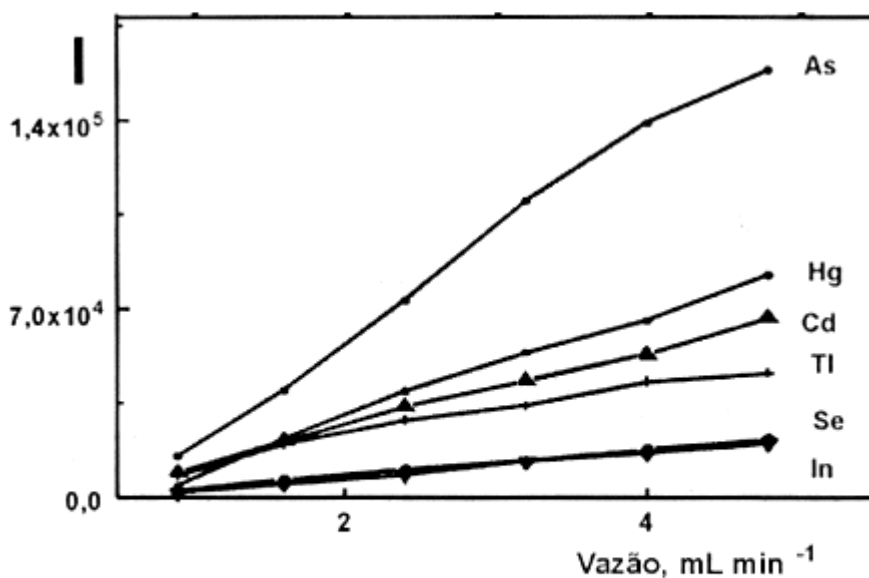
FIGURA 3 - Influência da concentração de dietil ditiofosfato de amônio nas contagens de As, Tl, Cd, Hg, In, Se (a) ou Bi, Pb, Cu (b). I: intensidade de sinal em contagens por segundo.

A influência do tempo de reação entre ligante e íon metálico foi investigada selecionando-se diferentes comprimentos de bobina de reação B. Como as contagens dos elementos praticamente não alteraram-se para tempos de 1 a 60 segundos, foi selecionada uma bobina de apenas 10 cm para garantir homogeneização das soluções A e L.

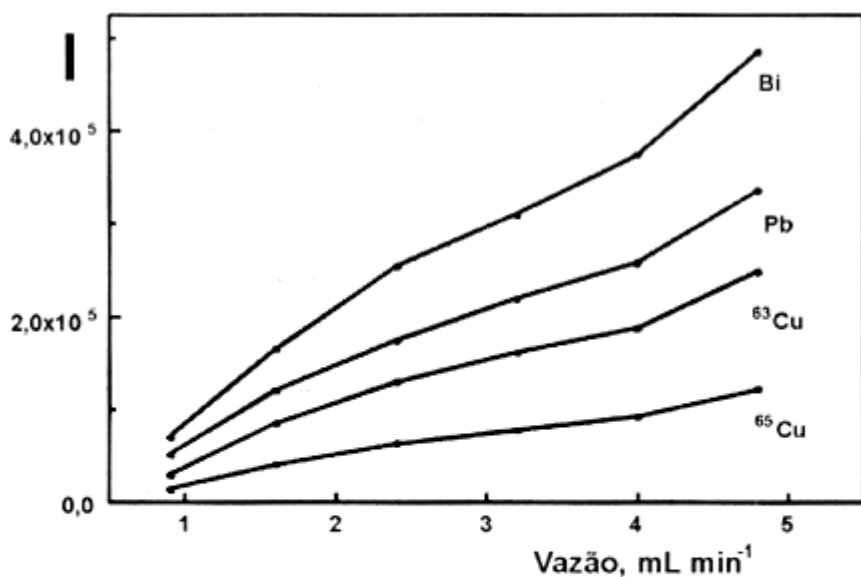
A sensibilidade é, entre outros fatores, dependente do volume de amostra utilizado na etapa de pré-concentração. Mantendo-se constante os trechos das válvulas solenóides do diagrama da [Figura 1](#), variou-se a vazão de amostra ( $0,8 - 4,8 \text{ mL min}^{-1}$ ). Para não alterar a concentração de ligante na



bobina de reação, a vazão do canal L ( $0,4 - 2,4 \text{ mL min}^{-1}$ ) foi variado simultaneamente. Na [Figura 4](#) está representada a influência da vazão do canal A nos sinais analíticos. Com exceção do arsênio e tálio, para 0,25 % ADTP houve aumento linear nas contagens dos elementos com o aumento da vazão. Vazões  $> 4,8 \text{ mL min}^{-1}$  causavam vazamentos de solução pelas extremidades da minicoluna em função das elevadas impedâncias hidrodinâmicas.



(a)



(b)

FIGURA 4 - Influência da vazão nas contagens de As, Se, Cd, In, Hg, Tl (a) e nas de  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ , Pb, Bi (b). As contagens referem-se a soluções de A e L iguais a  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  e 0,50 % (m/v), respectivamente e tempo de pré-concentração de 60 s. I: intensidade de sinal em contagens por segundo.

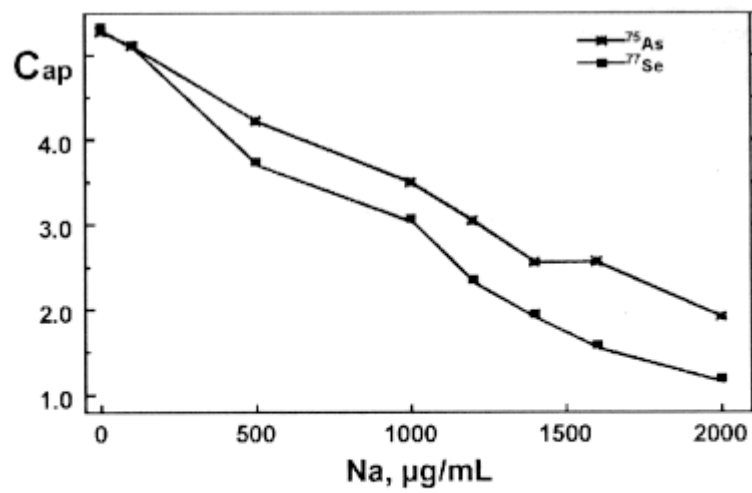
Visto que os principais problemas em ICP-MS são as interferências espectrais poliatômicas e a

supressão do sinal dos analitos causadas por elementos majoritários ( $\text{Na}^+$ , por exemplo), esforços foram concentrados no desenvolvimento de um sistema de fluxos que permitisse a separação ou do analito ou da matriz interferente. Íons de sódio podem combinar entre si ou com outros elementos provenientes do plasma e da matriz da amostra para formar íons poliatômicos. Estes podem apresentar a mesma massa nominal de diversos isótopos ([Tabela 2](#)), causando interferências.<sup>6,27</sup> Além disso, por ser um elemento com baixo potencial de ionização, exerce efeito de supressor de ionização sobre a maioria dos elementos.

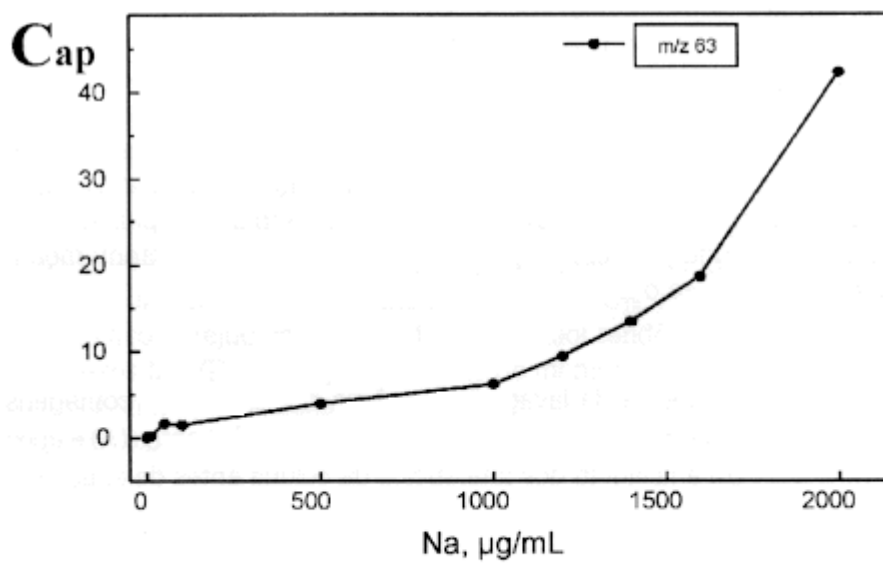
Tabela 2 - Íons poliatômicos (I) formados a partir de sódio

Isótopo	(I)
$^{46}\text{Ti}$	$^{23}\text{Na}^{23}\text{Na}$
$^{47}\text{Ti}$	$^{23}\text{Na}^{23}\text{NaH}$
$^{62}\text{Ni}$	$^{23}\text{Na}^{23}\text{Na}^{16}\text{O}$
$^{63}\text{Cu}$	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$
$^{79}\text{Br}$	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^{16}\text{O}$

Como ADTP pode formar complexos com íons de vários elementos (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cu, Ge, Hg, In, Ir, Mo, Os, Pb, Pd, Pt, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sb, Se, Se, Sn, Te, Te, Tl, Tl, W, etc.)<sup>5</sup> a interferência de íons sódio sobre alguns destes isótopos foi investigada. Na [Figura 5](#) está representado o efeito causado por concentrações crescentes de Na sobre os sinais referentes a uma solução  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  em arsênio e selênio ([Figura 5a](#)) e na contagem de  $m/z$  63 ([Figura 5b](#)). Como pode ser observado, o sódio exerce forte diminuição no sinal dos isótopos que não sofrem sobreposição espectral de íons poliatômicos. Assim, efeitos de supressão semelhantes aos observados para  $^{75}\text{As}$  e  $^{77}\text{Se}$  foram também observados para  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{103}\text{Ag}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{205}\text{Tl}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{209}\text{Bi}$ . Na [Figura 5b](#) as contagens foram expressas como concentração aparente de cobre devido a interferência espectral positiva da espécie poliatômica  $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ . Com exceção do  $^{63}\text{Cu}$ , a presença de sódio em concentrações superiores a  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  causou uma redução na concentração para diversos isótopos, conforme mostram os resultados da [Tabela 3](#). Assim, o sistema da [Figura 1](#) foi otimizado para lavar o volume intersticial da minicoluna que fica preenchido com analito não complexado e solução da matriz remanescente da etapa de pré-concentração.



(a)



(b)

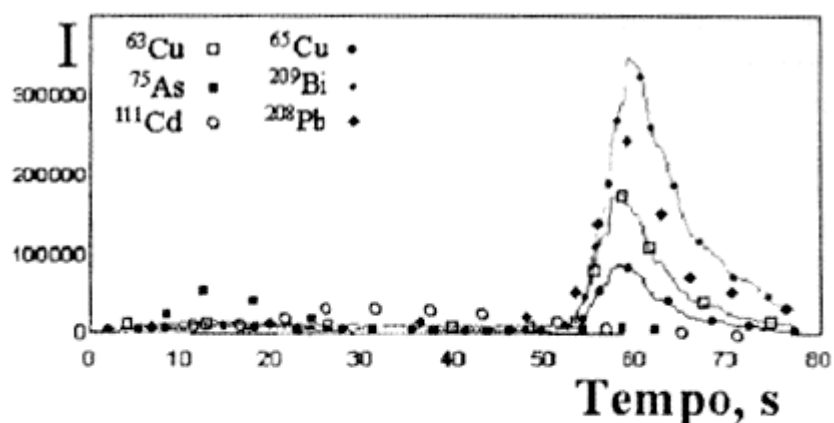
FIGURA 5 - Influência de sódio nas contagens de arsênio e selênio (a) e nas contagens de  $m/z$  63 (b). As curvas representam interferências sobre  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  destes elementos.  $C_{ap}$  : concentração aparente em  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

Tabela 3 - Recuperação. Resultados (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) obtidos em presença de  $2000 \text{ mg Na L}^{-1}$

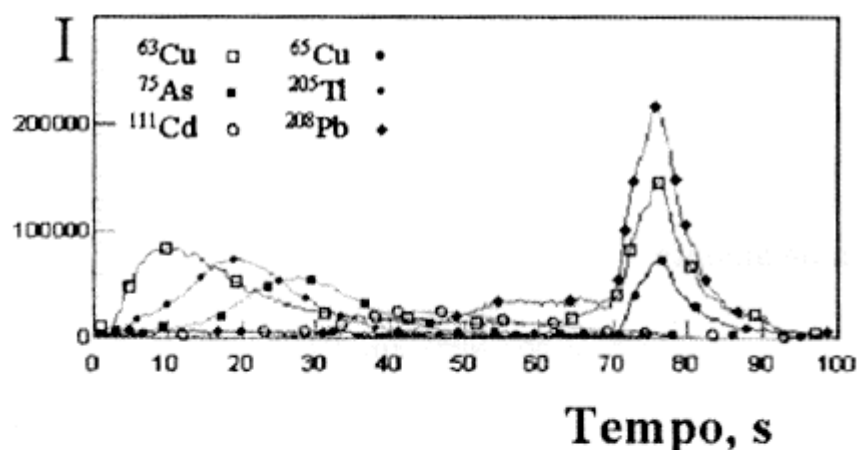
Isótopo	Adicionado	% Recuperação
$^{63}\text{Cu}$	5,0	$4,9 \pm 0,9$
$^{75}\text{As}$	5,0	$2,5 \pm 0,1$
$^{82}\text{Se}$	5,0	$2,2 \pm 0,1$
$^{107}\text{Ag}$	5,0	$2,6 \pm 0,1$
$^{113}\text{Cd}$	5,0	$2,8 \pm 0,1$
$^{115}\text{In}$	5,0	$3,1 \pm 0,1$
$^{205}\text{Tl}$	5,0	$3,5 \pm 0,1$
$^{208}\text{Pb}$	5,0	$3,2 \pm 0,1$
$^{209}\text{Bi}$	5,0	$2,9 \pm 0,1$

A influência da natureza do eluente foi estudada empregando-se etanol, metanol, água e hidróxido de amônio. Este último eluente além de prejudicar os sinais degenerava a minicoluna de sílica. Cu, Se, Ag, Pb, Bi, Cd, As, In, Hg, Tl foram eficientemente eluídos com etanol. Arsênio, tálio e índio foram eluídos com água; cádmio parcialmente com mistura etanol/água ([Figura 6](#)). A remoção da matriz dos interstícios da coluna mediante lavagem com água inviabiliza a medida destes metais simultaneamente aos demais. Os complexos de DTP com Cu, Se, Ag, Pb e Bi são eluídos apenas com etanol. Neste caso a lavagem dos interstícios da coluna com água é possível para a remoção da matriz. Embora o ligante possua alguma afinidade por  $\text{C}_{18}$ , a eficiência de sorção não ficou prejudicada devido a maior tendência de sorção dos complexos M-DTP. Para que os efeitos de memória nas tubulações e na coluna sejam minimizados, um fluxo confluyente de etanol foi adicionado ao ponto x para lavar o sistema ao final de cada ciclo analítico. Estudos relacionados com a remoção de espécies majoritárias da matriz envolveram a otimização do tempo de limpeza da coluna através do monitoramento do grau de interferência provocada por íons de sódio. Quando presente na amostra, este metal alcalino aumenta as contagens de  $^{63}\text{Cu}$  decorrente da formação de espécies poliatômicas do tipo  $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$ . Além disso, em determinadas situações, os sinais do  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{107}\text{Ag}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{209}\text{Bi}$  sofrem interferências negativas. Na [Figura 6b](#) está representada a influência do tempo de lavagem da coluna na eliminação de interferência devido ao sódio. Nesta figura observa-se que o sinal transiente do íon poliatômico  $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}$  apresenta intensidade máxima em torno de 10 s, voltando para próximo da linha base aos 45 segundos. Observa-se também que somente após 70 segundos o cobre é eluído. Comportamento semelhante foi observado para Pb, Bi, Se, Ag e Hg, ou seja, o início da eluição destes elementos coincide com a chegada do etanol na minicoluna. O intervalo de acionamento da válvula  $V_5$  é importante porque está relacionado com a seleção da melhor fração do eluente enriquecido, ou seja, àquela correspondente à máxima quantidade de analitos e mínima de matriz. Este tempo foi selecionado durante o estudo versando sobre a remoção de sódio, no qual se monitorava a concentração aparente de  $^{63}\text{Cu}$  ([Figura 6b](#)). A eficiência na remoção de sódio pode ser avaliada na [Tabela 4](#). A complexação e sorção de

complexos M-DTP sobre sílica C<sub>18</sub> forneceu resultados satisfatórios para chumbo, cádmio, selênio, bismuto, mercúrio, prata, arsênio e tálio. Apesar de arsênio, tálio e índio serem removidos da coluna simplesmente com água, o mesmo não acontece com solução ácida do ligante. Esta solução apresentou-se eficiente na lavagem da coluna na remoção da matrizes com elevados teores de sódio. Entretanto, com este procedimento, uma maior quantidade de ligante é introduzida no plasma, favorecendo a formação de espécies poliatômicas de enxofre ou fósforo. Como consequência, haverá contagens significativas nas massas 46 (<sup>32</sup>S<sup>14</sup>N); 47 (<sup>33</sup>S<sup>14</sup>N, <sup>32</sup>S<sup>15</sup>N); 48 (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O); 49 (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sup>1</sup>H, <sup>33</sup>S<sup>16</sup>O); 50 (<sup>34</sup>S<sup>16</sup>O); 64 (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>32</sup>S<sub>2</sub>); 63 (<sup>31</sup>P<sup>16</sup>O<sub>2</sub>); 65 (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>1</sup>H); 75 (<sup>40</sup>Ar<sup>34</sup>S<sup>1</sup>H); entre outras. Apesar de os isótopos <sup>63</sup>Cu e <sup>65</sup>Cu sofram interferências poliatômicas de fósforo (<sup>31</sup>P<sup>16</sup>O<sub>2</sub>) ou enxofre (<sup>32</sup>S<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>1</sup>H), a remoção de matriz de sódio com solução ácida de DTP não prejudica a determinação de cobre porque este analito é eluído apenas na fração etanólica. Durante essa lavagem, arsênio (<sup>75</sup>As) não pode ser determinado pois é fortemente interferido pela presença de enxofre (<sup>40</sup>Ar<sup>34</sup>S<sup>1</sup>H), diferentemente do observado para índio (<sup>113</sup>In, <sup>115</sup>In) e tálio (<sup>203</sup>Tl, <sup>205</sup>Tl).



(a)



(b)

FIGURA 6 - Sinais transientes. Os sinais em (a) correspondem a uma solução de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  nos analitos em 2%  $\text{HNO}_3$ , e eluidos em etanol (Bi,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ , Pb), em etanol/água (Cd) e em água (As). Os transientes em (b) correspondem a uma solução multielementar de  $5,0 \text{ mg L}^{-1}$  mais  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  Na em 2%  $\text{HNO}_3$  e eluidos em etanol ( $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{65}\text{Cu}$ , Pb), em uma mescla de etanol/água (Cd) e em água (As, Tl e  $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ ). A solução de ligante era 0,5 % m/v DTP e o tempo de pré-concentração 60 s.

Tabela 4 - Influência da lavagem da coluna nos sinais. As contagens referentes a todas as soluções foram obtidas antes (A) e após (B) a lavagem dos interstícios da coluna antes da eluição

Soluções	CONTAGENS	
	A	B
5% (v/v) $\text{HNO}_3$	64463	53574
5% (v/v) $\text{HNO}_3$ + 1 % m/v DTP	44421	37871
5% (v/v) $\text{HNO}_3$ + $2000 \text{ mg L}^{-1}$ Na	180422	46702
5% (v/v) $\text{HNO}_3$ + 1 % m/v DTP + $10 \text{ mg L}^{-1}$ Cu	215925	204892
5% (v/v) $\text{HNO}_3$ + 1 % m/v DTP + $2000 \text{ mg L}^{-1}$ Na + $10 \text{ mg L}^{-1}$ Cu	326105	202197

Para 0,25 % (w/v) ADTP e 3 mL de solução de amostra, curvas analíticas para Bi, Cu, Pb, As, Se, In, Tl, Cd, Hg no intervalo de 0,10 a 2,00  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram construídas e boas correlações atingidas ( $r^2 > 0.998$ ). Um ciclo analítico consome cerca de 160 segundos, o que significa que aproximadamente 20 amostras podem ser processadas por hora. Entretanto, tanto a velocidade analítica como a sensibilidade podem ser melhoradas pois dependem das condições de pré-concentração e eluição selecionadas. Com os parâmetros selecionados neste trabalho, o fator de enriquecimento foi de aproximadamente 10 vezes, e limites de detecção (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) para cobre, arsênio, selênio, cádmio, índio, mercúrio, tálio e chumbo foram 0,014; 0,27; 0,06; 0,02; 0,29; 0,43; 0,02; 0,06 e 0,002, respectivamente.

## Conclusão

O sistema FIA proposto neste trabalho permite que dietilditiofosfato de amônio e minicolumnas de sílica  $\text{C}_{18}$  sejam utilizados na minimização de interferências em espectrometria de massa com plasma de acoplamento indutivo.

## Agradecimento

Os autores agradecem ao CNPq e FINEP os auxílios concedidos.

GOMES NETO, J. A., CURTIUS A. J., DRESSLER V. L. Studies of the analytical potentialities of ammonium diethyl dithiophosphate in inductively coupled plasma mass spectrometry by using solid phase extraction and flow-injection analysis. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.24, p.69-89, 1999.

**ABSTRACT:** Complexation with ammonium diethyl dithiophosphate (ADTP) and sorption on a  $\text{C}_{18}$  bonded silica gel minicolumn in flow system was exploited for on-line separation and preconcentration in inductively coupled plasma mass spectrometry. Influence of interaction time between metallic ions and ligand, ligand concentration, nature and concentration of acid, timing, flow rates and minimization of spectral interference due to sodium were studied. Metallic complexes were stripped from the solution and retained in the minicolumn. Other ions that do not form complexes pass through the column promoting the separation of the matrix. Selectivity was improved with sequential elution. Water or 2% (v/v)  $\text{HNO}_3$  solution can be used for minicolumn washing before analyte elution with ethanol. When samples with sodium content up to 5000  $\text{mg L}^{-1}$  were directly analysed in system,  $^{63}\text{Cu}$  apparent concentration of only 0.45  $\mu\text{g L}^{-1}$  was detected while no interference were observed for As, Pb, Bi, Se, In, Tl, Cd, Hg and  $^{65}\text{Cu}$ . For 0.25 % of ligand solution and 3 mL sample volume in 2 % (v/v)  $\text{HNO}_3$ , analytical curves for Bi, Cu, Pb, As, Se, In, Tl, Cd, Hg in the 0.10-2.00  $\mu\text{g L}^{-1}$  range were obtained ( $r > 0.998$ ). Sampling rate and detection limit depend on the selected conditions for concentration and elution. Detection limits for

Cu, As, Se, Cd, In, Hg, Tl, Pb, and Bi were 0.014, 0.27, 0.06, 0.02, 0.29, 0.43, 0.02, 0.06 and 0.002  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectively.

**KEYWORDS:** Ammonium diethyldithiophosphate;  $\text{C}_{18}$  bonded silica gel; flow-injection analysis; inductively coupled plasma mass spectrometry.

### Referências bibliográficas

1 AMARISIRIWARDENA, D., KRUSHEVSKA, A., FONER, H., ARGENTINE, M.D., BARNES, R.M. Sample preparation for inductively coupled plasma mass spectrometry determination of the zinc-70 to Zn68 isotope ratio in biological samples. *J Anal. At. Spectrom.*, v.7, p.915-21, 1994.

2 AZEREDO, M.A.A. *Um método de pré-concentração em linha para a determinação de metais traço em águas naturais por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado*. Rio de Janeiro, 1993. Tese (Doutorado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

3 BEAUCHEMIN, D., MCLAREN, J.W., BERMAN, S.S. Study of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta (London)*, v.42B, p.467-90, 1987.

4 BODE, H.; ARNSWALD, W. Substituted dithiophosphate I. Diethyl dithiophosphoric acid and its sodium salt. *Z. Anal. Chem. (Wiesbaden)*, v.185, p.99-100, 1962.

5 \_\_\_\_\_. Substituted dithiophosphate III. Gravimetric determination with diethyl dithiophosphoric acid. *Z. Anal. Chem. (Wiesbaden)*, v.193, p.415-33, 1963.

6 BRANCH, S., EBDON, L., FORD, M., FOULKES, M., OINEILL, P. Determination of arsenic in samples with high chloride content by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.6, p.151-54, 1991.

7 CASTILLANO, T.M., GIGLIO, J.J., CARUSO, J.A. Evaluation of low pressure inductively coupled plasma mass spectrometry for the analysis of gaseous samples. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.9, p.1335-40, 1994.

8 CRAIG, J.M., BEAUCHEMIN, D. Reduction of the effects of concomitant elements in inductively coupled plasma mass spectrometry by adding nitrogen to the plasma gas. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.7, p.937-62, 1992.

9 DATE, A.R. & GRAY, A. L. *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. New York: Blackie, 1989. 254p.

10 DOUGLAS, D.J., KEER, L.A. Study of solids deposits on inductively coupled plasma mass spectrometry samplers and skimmers. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.3, p.749-52, 1988.

11 DURRANT, S.F., KRUSHEVSKA, A., AMARISIRIWARDENA, D., ARGENTINE, M.D., ROMON-GUESNIER, S., BARNES, R.M. Matrix separation by chelation to prepare biological materials for isotopic zinc analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.9, p.199-204, 1994.



- 12 EBDON, L., FISHER, A.S., WORSFOLD, P.J., CREWS, H., BAXTER, M. On line removal of interferences in the analysis of biological materials by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.8, p.691-95, 1993.
- 13 EVANS, E.H.; EBDON, L. Effect of organic solvent and molecular gases on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom. (London)*, v.5, p.425-29, 1990.
- 14 EVANS, E.H., GIGLIO, J.J. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. A review. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.8, p.1-18, 1993.
- 15 GOOSSENS, J., DAMS, R. Anion-exchange for the determination of spectral interference caused by chloride and sulfur in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom. (London)*, v.7, p.1167-71, 1992.
- 16 GOOSSENS, J., MOENS, L., DAMS, R. Anion-exchange for the determination of arsenic and selenium by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.8, p.921-26, 1993.
- 17 JARVIS, K.E., GRAY, A.L., HOUK, R.S. *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. 1st ed. New York: Blackie, 1992. 380p.
- 18 LYON, T.D.B., FELL, G.S., HUTTON, R.C., EATON, A.N. Evaluation of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) for simultaneous multi-element trace analysis in clinical-chemistry. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.3, p.265-71, 1988.
- 19 MCLAREN, J.W., BEAUCHEMIN, D., BERMAN, S.S. Applications of isotopic dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments. *Anal. Chem. (Washington)*, v.59, p.610-13, 1987.
- 20 NICKSON, R.A., HILL, S.J., WORSFOLD, P.J. Solid phase techniques for the preconcentration of trace metals from natural waters. *Anal. Proc. Anal. Commun. (London)*, v.32, p.387-95, 1995.
- 21 POZEBON, D., DRESSLER, V.L., CURTIUS, A.J. Determination of copper, cadmium, lead, bismuth and selenium(IV) in sea-water by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation. *J. Anal. At. Spectrom. (London)*, v.13, p.363-69, 1998.
- 22 POZEBON, D., DRESSLER, V.L., GOMES NETO, J. A., CURTIUS, A.J. Determination of arsenic(III) and arsenic(V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on a C<sub>18</sub> bonded silica column. *Talanta (London)*, v.45, p.1167-75, 1998.
- 23 RIVOLDINI, A., FADDA, S. Inductively coupled plasma mass spectrometry determination of low levels rare-earth elements in rocks using potassium-based fusion for sample decomposition. *J Anal. At. Spectrom. (London)*, v.9, p.519-24, 1994.
- 24 RUZICKA, J. & HANSEN, E.H.. *Flow Injection Analysis*. New York: John Wiley, 1988.
- 25 SLAVIN, W. A comparison of atomic spectroscopy analytical techniques. *Spectrosc. Int. (Eugene)*, v.4, p.22-7, 1995.
- 26 VANHOE, H., GOOSSENS, J., MOENS, L. AND DAMS, R. Spectral interferences encountered

in the analysis of biological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*(London),v.9, p.177-85, 1994.

27 XIAO, G., BEAUCHEMIN, D. Reduction of matrix effects and mass discrimination in inductively coupled plasma mass spectrometry with optimized argon-nitrogen plasmas. *J. Anal. At. Spectrom.* (London), v.9, p.509-18, 1994.

Recebido em 1.2.1999.

Aceito em 2.3.1999.

\* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química de Araraquara - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP.

\*\* Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC - 88040-900 - Florianópolis - SC.

\*\*\* Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria - UFSM - 97110-970 - Santa Maria - RS.