

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA
ALIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO EMPREGANDO
VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA COMO SISTEMA DE
INTRODUÇÃO DE AMOSTRA**

Juliano Carvalho Ramos

Florianópolis
2013

Juliano Carvalho Ramos

**MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA ALIADA
À ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLSAM
INDUTIVAMENTE ACOPLADO EMPREGANDO
VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA COMO SISTEMA DE
INTRODUÇÃO DE AMOSTRA**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química Analítica.
Orientador: Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges

Florianópolis
2013

Ramos, Juliano

Microextração líquido-líquido dispersiva aliada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado empregando vaporização eletrotérmica como sistema de introdução de amostra / Juliano Ramos ; orientador, Adilson Curtius ; co-orientador, Daniel Borges. - Florianópolis, SC, 2013.

106 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas. Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Pré-concentração . 3. Metais. 4. Espectrometria de massa. 5. Vaporização eletrotérmica. I. Curtius, Adilson . II. Borges, Daniel . III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Juliano Carvalho Ramos

**MICROEXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO DISPERSIVA
ALIADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO EMPREGANDO
VAPORIZAÇÃO ELETROTÉRMICA COMO SISTEMA DE
INTRODUÇÃO DE AMOSTRA**

Esta dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre em Química” e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Química.

Florianópolis, 22 de Fevereiro de 2013.

Prof. Dr. Almir Spinelli
Coordenador do Programa

Banca Examinadora

Prof. Dr. Daniel Lazaro Gallindo Borges
Orientador

Banca Examinadora

Prof. Dr Ivan Gonçalves de Souza
UFSC-DQ

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha
DQ-UFSC

Prof. Dr. Eduardo Sidinei Chaves
UTFPR – Ponta Grossa/PR

Dedicatória

Dedico essa dissertação a minha mãe, por sempre lutar por um bem maior a seus filhos, e a meu pai por me ensinar o valor do trabalho.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por me ter concedido o dom da vida.

Aos meus familiares, que mesmo distante, sempre me apoiaram em todos os momentos dessa jornada.

Ao renomado pesquisador Adilson José Curtius, por ter me concedido a oportunidade de ingressar no mestrado, e pelas valiosas orientações.

Ao orientador Daniel Lazaro Gallindo Borges, por me orientar e apoiar ativamente na realização deste trabalho.

Aos técnicos Jairo Bez Fontana e Roberto Nichioka que, em muitas ocasiões, prontamente me auxiliaram na manutenção dos equipamentos.

A empresa T-cota que me apoio para a finalização deste projeto.

Aos membros do laboratório de espectrometria atômica.

E aos demais amigos proporcionados pela UFSC.

RESUMO

O presente trabalho versa sobre o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de Ag, Cd, Cu e Pb empregando a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME) aliada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) utilizando vaporização eletrotérmica (ETV) como sistema de introdução de amostra. As otimizações inerentes ao ETV sugerem que a plataforma de L'vov associada a modificadores químicos propicia aumento na estabilidade térmica, adotando-se como condição de compromisso tubo de grafite com plataforma na presença da mistura dos modificadores químicos W+Ru. Contudo, tubos de grafite sem plataforma e sem modificador químico beneficiam o aumento nas contagens. Deste modo, a condição de compromisso que beneficia as contagens também foi avaliada. As otimizações relacionadas ao ICP-MS demonstram que a vazão do gás carreador e especialmente o potencial de radiofrequência são importantes parâmetros a serem otimizados, principalmente quando se insere amostras com alto teor de matéria orgânica no plasma, sendo os valores de compromisso adotados de $1,38 \text{ L min}^{-1}$ e 1300 W , respectivamente. As otimizações associadas à DLLME revelam que as concentrações de ácido (2% (v/v) HNO_3), complexante (0,1% (m/v) dietilditiofosfato), volumes dos agentes extrator ($100 \mu\text{L}$ de CHCl_3) e dispersor ($900 \mu\text{L}$ de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) são parâmetros essenciais a serem otimizados, os quais influenciam diretamente a eficiência da extração. Diversas tentativas de quantificações foram realizadas, e apenas aquela empregando $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ como carreador propiciou resultados exatos e precisos, demonstrando que a presença de um carreador é indispensável para a análise. Para verificação da exatidão da metodologia proposta, quatro amostras de referência certificadas de origem biológica foram avaliadas, demonstrando resultados condizentes com os valores certificados. Como aplicação analítica, amostras reais de alimentos também foram analisadas. O método proposto apresentou limites de detecção entre $0,001$ e $0,09 \mu\text{g g}^{-1}$ e fator de melhoramento entre 35 a 59 vezes.

Palavras-chave: microextração, metais, vaporização eletrotérmica, espectrometria de massa

ABSTRACT

This work describes the development of an analytical method aiming at the determination of Ag, Cd, Cu and Pb employing dispersive liquid-liquid microextraction allied to inductively coupled plasma mass spectrometry, using electrothermal vaporization as the sample introduction system. Optimization of parameters inherent to ETV suggested that the L'vov platform associated to chemical modifiers increased thermal stability, but in the absence of both, higher intensity counts were observed for all analytes. Optimization related to ICP-MS parameters showed that the carrier gas flow and especially the radiofrequency power are important parameters to be optimized when inserting samples with high organic content in the ICP. Optimization of DLLME parameters revealed that the amount of acid, complexing agent and extracting and dispersing solvent volumes are essential parameters to be optimized, directly affecting the extraction efficiency. Several approaches towards quantification were evaluated; however, accurate and precise results were only achieved upon employing palladium as the aerosol carrier, demonstrating that the effective transportation of the analytes is carrier-dependent. To verify the accuracy of proposed methodology, four certified reference biological materials were evaluated, with good agreement between certified and determined values. "Real" samples were also analyzed accordingly. The proposed method resulted in detection limits between 0.001 and 0.09 $\mu\text{g g}^{-1}$ and enhancement factors between 35 and 59, with appreciable analytical sensitivity.

Keywords: microextraction, metals, electrothermal vaporization, mass spectrometry.

Lista de tabelas

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do ETV-ICP-MS.....	41
Tabela 2. Programa de temperatura adotado para deposição/recobrimento dos modificadores químicos Ru, W e a mistura de W e Ru.....	43
Tabela 3. Programa de temperatura adotado para determinação de Ag, Cd, Cu e Pb por DLLME empregando ETV-ICP-MS como ferramenta analítica.....	44
Tabela 4. Programa do forno digestor assistida por microondas para decomposição das amostras biológicas certificadas e reais.....	45
Tabela 5. Parâmetros de mérito obtidos para a metodologia da DLLME empregando ETV-ICP-MS como ferramenta analítica nas melhores condições otimizadas.....	91
Tabela 6. Determinação ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 4$) de Ag, Cu, Pb e Cd em amostras de alimento em materiais de referência certificados aplicando a DLLME aliada ao ETV-ICP-MS.....	92
Tabela 7. Determinação ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$) de Ag, Cu, Pb e Cd em amostras reais de alimento aplicando a DLLME aliada ao ETV-ICP-MS.....	92

Lista de figuras

- Figura 1.** Representação esquemática do ICP-MS. Adaptado de BECKER, 200725
- Figura 2.** Representação esquemática do ETV. Em **A** estágio de pré-vaporização e em **B** estágio de vaporização. Adaptado de ARAMENDÍA *et al.*, 200932
- Figura 3.** Representação procedimental da DLLME. Adaptado de (ZGOLA-GRZÉSKOWIAK *et al.*, 2011).....37
- Figura 4.** Fórmula estrutural (A) e fórmula espacial (B) do: dietilditiofosfato de potássio. BILLES *et al.*, 2006.38
- Figura 5.** Representação esquemática das otimizações inerentes às condições térmicas51
- Figura 6.** Curvas de pirólise e vaporização para a Ag52
- Figura 7.** Curvas de pirólise e vaporização para Cu53
- Figura 8.** Curvas de pirólise e vaporização para a Pb55
- Figura 9.** Curvas de pirólise e vaporização para a Cd56
- Figura 10.** Avaliação qualitativa do sinal analítico para padrão e amostra sob diferentes condicionamentos do tubo de grafite.....59
- Figura 11.** Otimização da vazão do gás interno monitorando o comportamento dos analitos no padrão e na amostra.....62
- Figura 12.** Otimização da vazão do gás nebulizador monitorando o comportamento dos íons Ag^+ , Ag^{2+} e AgO65
- Figura 13.** Otimização da vazão do gás nebulizador monitorando o comportamento dos íons Cu^+ , Cu^{2+} e CuO65

Figura 14. Otimização da vazão do gás nebulizador monitorando o comportamento dos íons Pb^+ , Pb^{2+} e PbO^+	66
Figura 15. Otimização da vazão do gás nebulizador monitorando o comportamento dos íons Cd^+ , Cd^{2+} e CdO	66
Figura 16. Otimização do potencial de radiofrequência monitorando o comportamento dos íons Ag^+ , Ag^{2+} e AgO^+	69
Figura 17. Otimização do potencial de radiofrequência monitorando o comportamento dos íons Cu^+ , Cu^{2+} e CuO	69
Figura 18. Otimização do potencial de radiofrequência monitorando o comportamento dos íons Pb^+ , Pb^{2+} e PbO^+	70
Figura 19. Otimização do potencial de radiofrequência monitorando o comportamento dos íons Cd^+ , Cd^{2+} e CdO^+	70
Figura 20. Avaliação da concentração do agente complexante (DDTP) monitorando o comportamento dos analitos no padrão e na amostra.....	73
Figura 21. Avaliação da concentração de ácido (HNO_3) monitorando o comportamento dos analitos no padrão e na amostra.....	75
Figura 22. Avaliação do tempo de centrifugação monitorando o comportamento dos analitos no padrão e na amostra.....	77
Figura 23. Avaliação do tempo de complexação monitorando o comportamento dos analitos no padrão e amostra).....	79
Figura 24. Avaliação do tempo de extração monitorando o comportamento dos analitos nos padrão e na amostra.....	81
Figura 25. Avaliação do volume do agente dispersor (etanol) monitorando o comportamento dos analitos no padrão e na amostra.....	83

Figura 26. Avaliação do volume do agente extrator monitorando o comportamento dos analitos no padrão e na amostra.....85

Figura 27. Avaliação de possíveis íons interferentes87

Lista de abreviaturas

AAS: Espectrometria de absorção atômica (Atomic Absorption Spectrometry)

CPE: Extração em ponto nuvem (Cloud Point Extraction)

DDTP: O,O-Dietilditiofosfato (O,O-Diethyldithiophosphate)

DLLME: Microextração líquido-líquido dispersiva (Dispersive Liquid-Liquid Microextraction)

ET AAS: Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry)

ETV: Vaporização eletrotérmica (Electrothermal Vaporization)

F AAS: Espectrometria de absorção atômica com chama (Flame Atomic Absorption Spectrometry)

FIA: Análises por injeção em fluxo (Flow Injection Analysis)

ICP: Plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma)

ICP-MS: Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

ICP-OES: Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)

LD: Limite de detecção

LLE: Extração líquido-líquido (Liquid-Liquid Extraction)

LPME: Microextração em fase líquida (Liquid Phase Microextraction)

PFA: Perfluoroalcoxi (Perfluoroalkoxy)

PGMs: Metais do grupo da platina (Platinum Group Metals)

PP: Polipropileno

PTFE: Politetrafluoretileno (Polytetrafluorethylene)

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Microextração líquido-líquido dispersiva em análise inorgânica.....	24
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	24
2.1.1 <i>Interferências</i>	27
2.1.2 <i>Análises de amostras orgânicas em ICP-MS</i>	27
2.2 Vaporizador eletrotérmico.....	30
2.2.1 <i>Transporte dos analitos</i>	34
2.3 Microextração líquido-líquido dispersiva.....	36
2.4 O,O – Dietilditiofosfato.....	37
3 OBJETIVOS.....	39
3.1 Geral.....	39
3.2 Específicos.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	40
4.1 Instrumentação.....	40
4.2 Materiais, reagentes e soluções.....	40
4.3 Programas de temperatura.....	43
4.4 Procedimento experimental.....	44
4.4.1 <i>Preparo de amostras</i>	44
4.4.2 <i>Preparo da DLLME</i>	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
5.1 Seleção do sistema de introdução de amostra.....	47
5.2 Seleção dos agentes dispersor e extrator.....	47
5.3 Panorama das otimizações.....	48
5.4 Otimizações do vaporizador eletrotérmico.....	48
5.4.1 <i>Curvas de pirólise e vaporização</i>	50
5.4.2 <i>Avaliação quantitativa do sinal analítico</i>	57
5.4.3 <i>Otimizações da vazão do gás interno</i>	61
5.5 Otimizações do espectrômetro de massa indutivamente acoplado.....	63
5.5.1 <i>Otimização da vazão do gás nebulizador</i>	63

<i>5.5.2 Otimização do potencial de radiofrequência</i>	67
5.6 Otimizações relacionadas à microextração líquido-líquido dispersiva.....	71
<i>5.6.1 Avaliação da concentração do agente complexante</i>	72
<i>5.6.2 Avaliação da concentração de ácido</i>	74
<i>5.6.3 Avaliação do tempo de centrifugação</i>	76
<i>5.6.4 Avaliação do tempo de complexação</i>	78
<i>5.6.5 Avaliação do tempo de extração</i>	80
<i>5.6.6 Avaliação do volume do agente dispersor</i>	82
<i>5.6.7 Avaliação do volume do agente extrator</i>	82
<i>5.6.8 Avaliação de possíveis íons interferentes</i>	84
5.7 Determinações	86
<i>5.7.1 Parâmetros de mérito e quantificação</i>	90
6 CONCLUSÕES.....	93
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

1 INTRODUÇÃO

1.1 Microextração líquido-líquido dispersiva em análises inorgânicas

Embora algumas vezes haja negligência na etapa de preparação da amostra, esta ainda é a etapa mais importante no processo analítico, e o seu procedimento incorreto pode comprometer a precisão e exatidão em uma análise. Visando atendê-la, atualmente as tendências em química analítica são focadas na melhoria da qualidade dos resultados analíticos, no desenvolvimento de novas tecnologias e em metodologias que possam simplificar, miniaturizar e automatizar todo o desempenho analítico. (AL-SAIDI *et al.*, 2011).

Embora instrumentos modernos possam beneficiar a performance analítica estes, majoritariamente, não excluem a etapa de preparação da amostra (AL-SAIDI *et al.*, 2011) e o isolamento do analito da matriz e/ou a pré-concentração do analito são aspectos que ainda devem ser considerados (ZGOLA-GRZÉSKOWIAK *et al.*, 2011). Metodologias de extração/pré-concentração têm se revelado adequadas para sanar tais inconveniências, além disso, estas podem melhorar os limites de detecção, exatidão e precisão em virtude da eliminação/atenuação dos concomitantes (ANDRUCH *et al.*, 2013).

Uma das recentes metodologias que tem atraindo atenção é a microextração líquido-líquido dispersiva (DLLME), demonstrando ser efetiva na extração/pré-concentração de muitos analitos (OJEDA *et al.*; 2009). Em princípio, ela foi aliada a cromatografia a gás (GC) para quantificação de hidrocarbonetos aromático policíclico (PAHs) (RAZAEI *et al.*, 2006) contudo, houve uma rápida disseminação e hoje a DLLME é aliada a diversos instrumentos para atender espécies orgânicas e inorgânicas (OJEDA *et al.*, 2009).

A DLLME também foi acoplada as técnicas espectrométricas (AL-SAIDI *et al.*, 2011), sendo pela primeira vez apresentada com sucesso associada à espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) na determinação de Cd (JAHROMI *et al.*, 2007) e rapidamente se difundiu à outras técnicas de absorção atômica (ANDRUCH *et al.*; 2013). Devido à utilização de solventes orgânicos nesta metodologia, limitações foram encontradas para sua aplicação em técnicas espectrométricas com plasma indutivamente acoplado (ICP), carecendo da prévia evaporação do solvente para posterior análise.

Mallah *et al.* (MALLAH *et al.*, 2008) aliaram pela primeira vez a DLLME à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para determinação de Sm, Eu, Gd e Dy e após alguns anos, Jia *et al.* (JIA *et al.*, 2010) empregaram a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para a determinação de Cd, Pb e Bi após DLLME. Em pesquisa na literatura, atualmente são reportados cerca de dez artigos envolvendo a DLLME em técnicas espectrométricas de plasma para análise inorgânica, e destas, apenas três empregam o ICP-MS como ferramenta analítica sendo, portanto, uma área potencialmente promissora a ser explorada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) é uma poderosa ferramenta analítica para investigação e determinação multi-elementar e análise isotópica. Estudos primordiais do ICP-MS, o qual advém do ICP OES, datam-se da década de 1960. Entretanto, somente na década de 1980 Houk *et al.* demonstraram as vantagens inerentes ao emprego do plasma como fonte de ionização (TAYLOR, 2001).

Após seu surgimento, nos anos posteriores, o ICP-MS foi se destacando e se consolidando como técnica dominante para análise elementar. O sucesso na sua implementação deveu-se ao plasma indutivamente acoplado (ICP) ser capaz de gerar altos campos de íons de carga +1 mesmo para elementos com alta energia de ionização (BORGES, 2005), permitindo a determinação de quase todos os elementos da tabela periódica (TORMEN, 2008). Além disso, o ICP-MS oferece baixos limites de detecção, comumente na faixa de 1 a 100 ng L⁻¹, espectros de massa simples, possibilitando a identificação de elementos de maneira rápida e eficaz, além de permitir o acoplamento com outras técnicas e diversos sistemas de introdução de amostras, permitindo o emprego de metodologias para especiação e por pré-concentração, tornando-a extremamente versátil como ferramenta analítica (MAYA, 2001).

A Figura 1 representa esquematicamente o ICP-MS. O sistema de introdução de amostra convencional é o nebulizador pneumático, no qual uma amostra líquida com baixo teor de sólidos dissolvidos é aspirada, comumente auxiliada por uma bomba peristáltica, convertendo o líquido em um fino aerossol através da colisão com um fluxo de gás inerte. Empregando este sistema, apenas cerca de 1 a 2% do aerossol gerado, constituído das gotículas menores, são transportadas para a tocha do plasma por meio de um injetor (THOMAS, 2004).

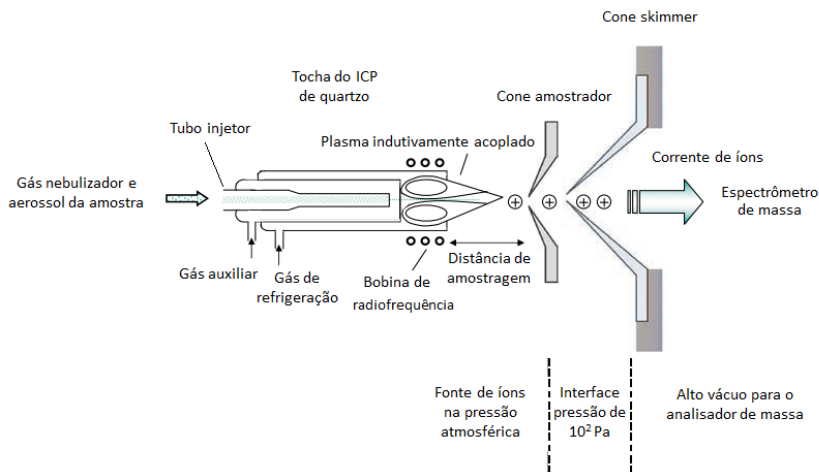


Figura 1. Representação esquemática do ICP-MS. Adaptado de BECKER, 2007.

O ICP é formado a partir de uma descarga elétrica, na ausência de eletrodos, em um gás a pressão atmosférica, o qual é mantido por uma energia proveniente de um gerador de radiofrequência (JARVIS *et al.*, 1992). O plasma é gerado pela interação entre elétrons oscilantes em um campo magnético (produzido pelo gerador de radiofrequência passando através de uma bobina) e a vazão tangencial de um gás por meio de um tubo concêntrico denominado tocha (THOMAS, 2004). Uma descarga elétrica (faísca) de uma bobina Tesla gera os primeiros elétrons os quais são acelerados pelo campo magnético, colidindo com os átomos neutros do gás. Isso ocorre em efeito cascata gerando elétrons adicionais que irão colidir com os demais átomos neutros ionizando paralelamente o gás, gerando o plasma (TAYLOR, 2001).

Após geração dos íons no ambiente do plasma, estes são direcionados para o espectrômetro de massa via região da interface (THOMAS, 2004). A função da interface é amostrar representativamente os íons que são gerados no plasma (TAYLOR, 2001). A interface é composta por dois cones metálicos sendo o primeiro, na sequência de amostragem, denominado de cone amostrador e o segundo de cone skimmer (THOMAS, 2004). O cone amostrador localiza-se relativamente próximo ao plasma e possui a finalidade de amostrar representativamente os íons (DRESSER, 1999). Entre o cone amostrador e o cone skimmer, devido à redução da pressão, origina-se uma região de expansão livre denominada zona de silêncio, na qual é

gerado um jato supersônico sucedendo uma subsequente amostragem dos íons pelo cone skimmer (NELMS, 2005).

A próxima região percorrida pelos íons localiza-se entre o cone skimmer e o analisador de massa denominada sistema óptico de íons. O sistema óptico de íons possui a função de direcionar os íons ao analisador de massa. O primeiro componente do sistema óptico é uma barreira física, comumente um disco metálico denominado parador de fótons (photon stop), o qual possui a finalidade de interceptar partículas, espécies neutras e fótons (THOMAS, 2004) que foram produzidas no plasma, de atingirem o detector, promovendo assim a obtenção de menores níveis de fundo o qual beneficia a obtenção de melhores limites de detecção. Posteriormente, eletrodos comumente cilíndricos carregados negativamente denominados de lentes iônicas irão focalizar e conduzir os íons positivos ao analisador de massa (TAYLOR, 2001).

Os íons produzidos no plasma devem ser separados de acordo com suas respectivas massas para que os mesmos possam ser qualificados (HOFFMANN *et al.*, 2007). O dispositivo de massa também chamado de analisador de massa funciona essencialmente como um filtro, o qual isola determinado feixe de íons de razão massa/carga específica (TAYLOR, 2001). O filtro de massa quadrupolar é o analisador de massa mais comum, devido a sua alta velocidade de análise (BECKER, 2007), excelente estabilidade, facilidade de operação e custo relativamente modesto (NELMS, 2005).

O quadrupolo consiste de quatro eletrodos (BECKER, 2007) cilíndricos ou hiperbólicos, simétricos e arrançados paralelamente. Sucintamente, o seu funcionamento consiste na aplicação de um potencial de corrente direta e uma radiofrequência com potencial de corrente alternada sobre os pares das hastes metálicas (THOMAS, 2004). À medida que o potencial entre as barras é alterado, um campo magnético é gerado o qual interage com o feixe de íons permitindo que apenas íons de razão massa carga específica possua uma trajetória estável pelo quadrupolo, sendo os demais defletidos, vindo a colidirem nas hastes metálicas (TAYLOR, 2001).

Devido a corrente de íons ao sair do analisador de massa ser muito baixa (10^{-8} a 10^{-19} A) (BECKER, 2007), um dispositivo de detecção com alta sensibilidade é desejado (TAYLOR, 2001). Sucintamente, os detectores irão gerar, a partir dos íons incidentes, uma corrente elétrica proporcional à abundância dos íons. O detector mais amplamente utilizado nos espectrômetros de massa são os do tipo multiplicadores de elétrons com dinodos discretos (THOMAS, 2004;

TAYLOR, 2001; HOFFMANN *et al.*, 2007) por vezes chamados de multiplicadores de filme ativo ou ainda multiplicadores de elétrons secundários (BECKER, 2007) ou simplesmente multiplicadores de elétrons (HOFFMANN, 2007). Esse tipo de detector é constituído por uma série de placas de dinodos individuais (TAYLOR, 2001) (geralmente entre 12 a 20 dinodos) (HOFFMANN *et al.*, 2007) com arranjo linear focalizado (é o mais comum dos arranjos) (BECKER, 2007), devendo ser fabricado com materiais que possuam boa propriedades de emissão secundária (comumente de cobre-berílio ou ligas de prata com magnésio revestidas com berílio ou óxido de magnésio). Os íons selecionados, após saírem do quadrupolo, colidem com o primeiro dinodo provocando a emissão de elétrons secundários, estes elétrons são então acelerados para o próximo dinodo, o qual possui um potencial de corrente direta maior que o anterior, provocando assim a emissão de mais elétrons (HOFFMANN *et al.*, 2007). Este processo se repetirá para cada dinodo, produzindo uma cascata de elétrons que ao final são capturados pelo coletor multiplicador ou anodo (THOMAS, 2004), convertendo em corrente elétrica proporcional ao número de íons colididos no primeiro dinodo (TAYLOR, 2001).

2.1.1 Interferências

No início de sua comercialização, acreditava-se que o ICP-MS fosse uma ferramenta analítica livre de interferências. Entretanto, já nos primeiros trabalhos científicos de Houk e Gray foram constatadas inúmeras interferências inerentes a esta técnica. Desde então, extensivos estudos têm sido realizados para identificar, compreender e eliminar tais interferências. Devido às semelhanças na origem e nas consequências, as interferências foram classificadas em dois grupos denominadas espectrais e não espectrais (JARVIS *et al.*, 1992).

Interferências espectrais são causadas por íons que possuam a mesma razão massa carga (m/z) do elemento analisado, causando valorização no sinal analítico. Este tipo de interferência pode ser ocasionado por quatro situações: sobreposição isobárica, íons de óxidos refratários, íons de dupla carga e íons poliatômicos (GIGLIO *et al.*, 1993).

Espécies isobáricas são isótopos de elementos químicos que possuem massas atômicas extremamente próximas às do analito. Comumente, esse tipo de interferência ocorre com o isótopo mais abundante, prejudicando assim a sensibilidade analítica. Felizmente,

essa interferência é bem conhecida e isótopos alternativos ou equações matemáticas para correções podem ser utilizadas a fim de corrigir essa interferência (JARVIS *et al.*, 1992; DIAS, 2004).

Íons de óxidos refratários são implicações da dissociação incompleta de espécies provenientes da matriz ou da recombinação de elementos no ambiente do plasma na presença de oxigênio em excesso. Independentemente da origem dos íons e do oxigênio, o resultado é uma interferência de 16 (MO^+), 32 (MO^{2+}) ou 48 (MO^{3+}) unidades de massa atômica acima do elemento (M^+) (JARVIS *et al.*, 1992; TAYLOR, 2001). Otimizações dos parâmetros instrumentais como diminuição da vazão do gás nebulizador ou aumento do potencial de radiofrequência podem solucionar satisfatoriamente tal inconveniência (VEIGA, 2000).

Em ICP-MS, os íons gerados no plasma devem ser monovalentes. A presença de íons bi ou trivalentes pode ocasionar sobreposição isobárica. Elementos que possuem baixos potenciais para segunda energia de ionização estão mais propensos a gerar íons de dupla carga. A otimização dos parâmetros instrumentais também pode minimizar os efeitos desse tipo de interferência (JARVIS *et al.*, 1992; DIAS, 2004).

Íons poliatômicos são formados pela combinação de duas ou mais espécies geradas no plasma devido à presença de concomitantes como o ar atmosférico, água, ácidos e pela própria matriz, podendo possuir similar razão m/z ao isótopo analisado. Diversos meios para atenuar ou eliminar a presença de íons poliatômicos são propostos, tais como: correção pelo “branco”, seleção de outro isótopo do analito, introdução ou misturas de outros gases ao plasma, uso de sistemas de introdução de amostra alternativos, calibração por semelhança de matriz, equações matemáticas, etc. (JARVIS *et al.*, 1992; VEIGA, 2000).

As interferências não espectrais podem ser oriundas de múltiplas fontes, tornando-as, muitas vezes, complexa sua compreensão (JARVIS *et al.*, 1992). Diferentemente das interferências espectrais, as interferências não espectrais podem promover efeitos de valorização ou supressão do sinal analítico devido a fatores que exercem influência na ionização, no transporte do analito, no ambiente do plasma e no sistema de extração de íons. Além disso, a concentração e a natureza da matriz possuem influência direta sobre esses efeitos (GIGLIO *et al.*, 1993).

2.1.2 Análises de amostras orgânicas em ICP-MS

Comumente, as soluções introduzidas no ICP-MS estão em meios aquosos acidificados, contudo, em algumas circunstâncias, a análise de soluções em meios orgânicos pode ser requerida. A principal característica visual na inserção de solventes orgânicos no plasma é o aparecimento de uma pequena faixa vertical de coloração esverdeada corriqueiramente denominada “língua”, resultante da emissão do C_2 vindo a desaparecer cerca de 8-12 mm de distância após sua origem, procedente da dissociação do C_2 para geração de C, CN e CO (BLADES *et al.*, 1985).

Essencialmente, o emprego de solventes orgânicos é dirigido a quatro casos: em sistemas de pré-concentração/separação em que solventes apolares são utilizados para extrair os analitos da amostra, permanecendo os demais constituintes na fase polar, minimizando a presença de interferências; em pré-tratamentos de amostras, fazendo-se uso de solventes orgânicos para sua solubilização; na análise direta de amostras orgânicas como óleos e derivados de petróleo; e após uma etapa cromatográfica para análises de amostras ambientais, biológicas, metabólicas e farmacêuticas (BOORN *et al.*, 1982; GRINDLAY *et al.*, 2006).

Solventes orgânicos, majoritariamente, possuem propriedades físico-químicas distintas aos meios aquosos. Deste modo, a inserção de solventes orgânicos modifica as propriedades físico-químicas de uma solução, principalmente a tensão superficial e a viscosidade, as quais influenciam diretamente a taxa de aspiração, e formação do aerossol, conseqüentemente, na eficiência de nebulização (BOORN *et al.*, 1980). Como resultado, em geral, aerossóis composto por gotículas de menor diâmetros são obtidos. Além disso, solventes orgânicos comumente apresentam menores densidades e maiores volatilidades em relação à água, promovendo melhor eficiência de transporte (GRINDLAY *et al.*, 2006).

Blades e Caufhlin (BLADES *et al.*, 1985) relatam que a inserção de solventes orgânicos no ICP, em relação a soluções aquosas, diminui a temperatura e a densidade de elétrons no plasma, atenuando a capacidade de excitação do ICP, requerendo aumento do potencial de radiofrequência para simular as temperaturas atingidas igualmente aos meios aquosos. Boorn *et al.* (BOORN *et al.*, 1982) sugerem que tais constatações estão relacionadas principalmente à volatilidade do solvente. Solventes orgânicos menos voláteis que a água não requerem

mudanças nas condições normais de funcionamento do plasma; entretanto, solventes orgânicos que apresentam volatilidade similar ou superior em relação à água demandam aumento do potencial de radiofrequência.

Contudo, a maior dificuldade na introdução de solventes orgânicos não está relacionada à estabilidade do plasma, mas sim na proximidade da interface com o plasma, pois o plasma pode não realizar uma completa combustão da matéria orgânica apesar das altas temperaturas. Como resultado, recombinações de átomos de carbono podem gerar depósitos de material carbonáceo, os quais se condensam nas superfícies frias metálicas da interface (cone amostrador e skimmer) e nas lentes iônicas, (HAUSLER, 1987) causando variações no sinal analítico, podendo comprometer a sensibilidade instrumental (TORMEN, 2008).

Alguns sistemas de introdução de amostras alternativos podem ser eficazes para minimização ou eliminação prévia dos solventes orgânicos antes de atingirem o plasma. Nebulizadores acoplados com sistemas de dessolvatação e o emprego de gases auxiliares são opções plausíveis; todavia, o vaporizador eletrotérmico é um dos sistemas de introdução de amostras mais eficaz para a completa eliminação de solventes orgânicos (JARVIS *et al.*, 1999; TORMEN, 2008).

2.2 Vaporizador eletrotérmico

Embora o nebulizador pneumático seja o sistema de introdução de amostra amplamente utilizado devido a sua boa precisão, facilidade de operação, rapidez e baixo custo, este está limitado a análises, essencialmente, de soluções aquosas, uma vez que a presença de compostos orgânicos causa perturbações no ambiente do plasma; requererem quantias consideráveis de amostras, sendo que a maior fração é descartada e; em alguns casos, são constatados efeitos de memória. Deste modo, torna-se inviável o uso do nebulizador pneumático para análises de microamostras contendo apreciável teor de matéria orgânica, exigindo a seleção de outro sistema de introdução de amostra para análises por ICP-MS (SNEDDON *et al.*, 1986).

O vaporizador eletrotérmico (ETV) é um sistema de introdução de amostra alternativo e complementar à nebulização pneumática (SNEDDON *et al.*, 1986), o qual tem provado ser extremamente útil (LEE *et al.*, 1998) em uma ampla abrangência de aplicações, especialmente para solucionar problemas analíticos menos rotineiros

(KÁNTOR *et al.*, 2003). O acrônimo ETV foi derivado do termo já aceito ETA (atomização eletrotérmica), no qual a sigla da atomização foi enfatizada em conformidade com o método de detecção aplicado. Contudo, a sigla V generaliza o modo como os elementos são convertidos para o estado gasoso, não informando a real forma na qual o analito deva estar para ser transportado e introduzido no instrumento de análise (KÁNTOR, 2001).

O primeiro acoplamento entre o ETV e o ICP ocorreu em meados de 1978 por Kirkbright *et al.*, empregando um forno de desenho semelhante ao “carbon rod atomizer” aliado ao ICP-OES (KÁNTOR, 2001). Contudo, em 1983, já nos primeiros anos das vendas do ICP-MS, iniciaram-se os estudos aliando o ETV ao ICP-MS. Esta união deveu-se a Gray e Date constatarem sinais de fundos elevados para o recém-comercializado instrumento, provenientes do vapor d’água gerada a partir do aerossol. Os pesquisadores desejaram desenvolver um sistema que beneficiasse e possibilitasse a introdução de amostras secas, semelhante ao atomizador eletrotérmico. Alguns meses depois, foi proposta a primeira junção entre o vaporizador eletrotérmico e o ICP-MS empregando um ETV comercial, originalmente designado para ser conectado ao ICP-OES (ARAMENDÍA *et al.*, 2009).

Em 1985, foi relatado o primeiro acoplamento entre o ETV e o ICP-MS (ARAMENDÍA *et al.*, 2009), e a partir desse momento surgiram diversas publicações relacionadas ao ETV-ICP-MS (SNEDDON *et al.*, 1986), embora já houvessem publicações demonstrando a potencialidade no acoplamento do ETV com o ICP (RESEARCH NOTE, 1984). O ETV-ICP-MS foi muito bem recebido pela comunidade científica, devido às potenciais vantagens que esta combinação pode trazer. Atraídos pelas conclusões otimistas de alguns cientistas, empresas iniciaram o desenvolvimento de modelos comerciais para acoplamento do ETV ao ICP-MS, vindo a se concretizar no início da década de 90 (ARAMENDÍA *et al.*, 2009).

Um típico dispositivo de ETV é apresentado na Figura 2. Similarmente ao atomizador eletrotérmico, a pequena célula de vaporização é construída entre eletrodos e está sujeita a aquecimento elétrico. Entretanto, o desenho da célula do ETV é otimizado para promover eficiência na vaporização, e não necessariamente gerar átomos mantendo-os por longos períodos de residência. A célula deve também possuir baixa resistência à corrente elétrica e baixa reatividade a solventes, reagentes comuns, componentes da atmosfera e a altas temperaturas. Frequentemente, são construídas de materiais metálicos

ou, preferencialmente, de grafite com superfície pirolítica (ou piroliticamente recoberto), para diminuição da porosidade do grafite (NG *et al.*, 1990).

O procedimento do vaporizador eletrotérmico também é similar ao atomizador eletrotérmico. Uma pequena alíquota da amostra é introduzida na célula de vaporização (comumente de grafite na forma cilíndrica conhecida como forno de grafite em ET AAS), por aquecimento resistivo, a amostra é submetida a um ciclo térmico. O estágio de pré-vaporização ou pré-tratamento é composto pelas etapas de secagem e pirólise, na qual uma baixa corrente é aplicada na célula, na etapa de secagem, atingindo temperaturas típicas em torno de 100 °C, para eliminação do solvente. Já na etapa de pirólise ou decomposição, uma corrente baixa ou intermediária é aplicada na célula, atingindo temperaturas típicas entre 300 °C à 1000 °C, para remoção dos concomitantes. No estágio de vaporização, uma alta corrente é aplicada na célula promovendo rápido aquecimento para geração do vapor dos analitos (ARAMENDÍA *et al.*, 2009; NG *et al.*, 1990; NELMS, 2005). A Figura 2 também representa o funcionamento do ETV em seus estágios térmicos.

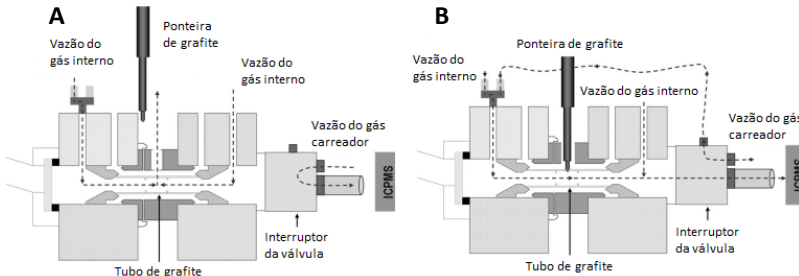


Figura 2. Representação esquemática do ETV. Em A estágio de pré-vaporização e em B estágio de vaporização. Adaptado de ARAMENDÍA *et al.*, 2009.

Após os estágios mencionados, a célula é limpa aplicando temperaturas mais elevadas do que aquelas aplicada para vaporização, removendo quaisquer possíveis resíduos ainda presentes (NG *et al.*, 1990; NELMS, 2005). Em seguida, o tubo é resfriado até atingir a temperatura ambiente por meio de água refrigerada e do gás interno para um novo ciclo. Em alguns casos, uma etapa de resfriamento antes da vaporização pode ser adotada proporcionando maiores gerações de

vapor em um breve período de tempo, beneficiando assim a quantidade de elementos vaporizados.

Durante o estágio de pré-vaporização, o gás interno ingressa pelas extremidades do tubo, em sentidos opostos, e expele para fora do tubo, por meio do orifício de amostragem, os vapores produzidos neste estágio. No estágio de vaporização, o orifício de amostragem é vedado, comumente automaticamente por uma ponteira de grafite, e o percurso dos gases é alterado. Neste estágio, o gás nebulizador adentra por uma das extremidades do tubo e une-se ao gás interno carregando os vapores produzidos ao ICP. Na etapa de limpeza, os percursos dos gases retornam às suas direções originais (BORGES, 2005; MAYA, 2001).

As vantagens inerentes a utilização do ETV no ICP-MS são múltiplas, destacando-se a versatilidade na amostragem, podendo ser analisados líquidos suspensões e sólidos (VERREPT *et al.*, 1993; MOENS *et al.*, 1995), reduzindo o tempo de preparo da amostra além de possíveis perdas e contaminações (TRENIN *et al.*, 2007); são requeridos microlitros ou miligramas de amostras para análises (ARAMENDÍA *et al.*, 2009); amostras com alto teor de sais, com matrizes complexas e/ou solubilizadas em meios orgânicos podem ser analisadas (MAJIDI *et al.*, 2000) sem maiores inconveniências, devido à separação do analito de outros componentes da matriz perante o programa térmico de pré-tratamento (KIM *et al.*, 2004), além de atenuar possíveis interferências espectrais (GOLTZ *et al.*, 1995); alta eficiência de transporte é constatada, comumente entre 60 a 80 % do vapor gerado na vaporização, (GOLLOCH *et al.*, 1993); melhores limites de detecção, em alguns casos na faixa de fentograma (GOLTZ *et al.*, 1995); análises de amostras com concentrações elevadas dos analitos e pré-concentração (SNEDDON *et al.*, 1986) também são possíveis; e o interfaceamento com o ICP é relativamente simples (ARAMENDÍA *et al.*, 2009).

Algumas limitações instrumentais também foram verificadas. Devido à natureza transiente do sinal, restringe-se a quantidade de analitos que possam ser monitorados, limitando a capacidade multielementar (MAJIDI *et al.*, 2000) em analisadores de massa quadrupolares; efeitos de memória principalmente para os elementos que possuem tendência de gerar carbetos são constatadas (KIM *et al.*, 2004); vaporização incompleta e perda de analito por condensação em regiões frias do instrumento são verificadas (SNEDDON *et al.*, 1986); diferenças nas vaporizações também são observadas para matrizes distintas (VENABLE *et al.*, 2000). Principalmente em relação à vaporização, muitos estudos têm sido propostos para elucidação e

melhoramento do transporte dos analitos do ETV ao ICP, sendo a condução igualitária destes ainda um dos maiores desafios deste sistema de introdução de amostra.

2.2.1 Transporte dos analitos

Embora a eficiência de transporte do ETV seja muito maior em relação ao nebulizador pneumático, já nos estudos iniciais foram constatados inúmeros fatores que influenciam a eficiência de transporte do ETV (ARAMENDÍA *et al.*, 2009). Especialistas notaram que a eficiência de transporte de massa do ETV ao ICP não era quantitativa, e significativa fração do analito vaporizada permanecia no tubo de transferência, não chegando ao plasma. Ao mesmo tempo, constatou-se que as curvas de calibração não apresentavam linearidade quando somente o analito era vaporizado (GRÉGOIRE *et al.*, 1999).

Ao evidenciarem tais constatações, muitos cientistas buscaram soluções e compreensões destas inconveniências e em 1988, Kántor descreveu a teoria mais aceita abordando o processo de transporte no ETV (ARAMENDÍA *et al.*, 2009). Neste trabalho (KÁNTOR, 1988), o autor descreve que o termo dispersão térmica é utilizado geralmente para designar a produção de aerossóis secos em processos envolvendo altas temperaturas, e que fatores cruciais surgem e devem ser considerados quando métodos de dispersão térmica são utilizados, pois estes afetam diretamente a eficiência de transporte. Três características são cruciais para a geração do aerossol e o seu transporte, sendo elas: relacionadas às propriedades da substância evaporada; à concentração da substância na fase vapor; e às propriedades e quantidades da matriz evaporada junto com o analito.

Kántor menciona que a consideração mais importante na formação do aerossol, tendo um único componente na fase de vapor, é a formação de núcleos estáveis, e o seu tamanho não deve exceder específico diâmetro crítico. Com o aumento da supersaturação, há aumento da massa do analito vaporizado e o tamanho dos núcleos estáveis diminuem. Por outro lado, isso resulta no aumento de partículas finas que são eficientemente transportadas pela corrente de gás. As partículas ou núcleos de menor dimensão ao tamanho crítico tendem a evaporar-se, enquanto aquelas de tamanhos maiores crescem. Pode ser calculado que a dimensão crítica para uma vasta abrangência de elementos de volatilidade média está entre 0,003 a 0,006 μm (KÁNTOR, 2001).

Quando os núcleos de condensação são gerados pelo seu próprio vapor, o processo é denominado nucleação homogênea ou auto nucleação. Os núcleos de condensação inicial são denominados de aglomerados ou “clusters”, os quais estão presentes até mesmo em um vapor insaturado, como resultado das colisões entre diferentes espécies. Quando a quantidade de núcleos estáveis é elevada, a supersaturação é diminuída, condensando vapor nas partículas existentes processo denominado de condensação heterogênea. Entretanto, com o aumento da supersaturação a concentração dos clusters aumenta devido à agregação das partículas pequenas, embora a formação de núcleos estáveis diminua a supersaturação de vapor (KÁNTOR, 1988).

Em resumo, uma rápida auto-nucleação deve ocorrer para que as partículas sejam grandes o suficiente para serem transportadas efetivamente pelo gás carreador, e pequenas o suficiente para evitar coagulação e deposição no caminho de transporte (ARAMENDÍA *et al.*, 2009). A presença de uma substância estranha, como um componente da matriz ou modificador químico, por exemplo, pode também propiciar nucleação ou locais de condensação para átomos, moléculas ou particulados, aumentando a eficiência de transporte dos analitos quando essas substâncias são co-vaporizadas (BERNHARDT *et al.*, 1999). Em conclusão, Kántor reporta que a eficiência de formação de aerossóis secos é um dos principais fatores que contribuem para a eficiência de transporte do analito do ETV para o ICP (GRÉGOIRE *et al.*, 1999).

Uma das substâncias estranhas mais utilizadas para propiciar a nucleação, são os modificadores químicos. Modificadores químicos são compostos ou misturas de compostos empregados para alterar as propriedades químicas ou físicas da amostra, matriz ou superfície da célula de vaporização (ou também a combinação dessas), proporcionando análises mais eficazes (HU *et al.*, 1999). Modificadores químicos permanentes possibilitam melhores desempenhos do que aqueles sob a forma de solução, devido à diminuição no tempo de análises, atenuações nas interferências, e possibilidade do emprego de modificadores químicos impuros (TSALEV *et al.*, 2000). Além disso, modificadores permanentes podem selar imperfeições da estrutura do grafite, evitando migração dos analitos para os interstícios do carbono (ELOI *et al.*, 1997), os quais são fortemente influenciados pela presença de solventes (MAJIDI *et al.*, 1998). A distinção entre modificadores e carreadores é difícil, pois muitas vezes um modificador pode estar agindo como carreador e/ou carreador atuando como modificador.

2.3 Microextração líquido-líquido dispersiva

Dentre as diversas metodologias de preparo de amostras disponíveis, as metodologias de extração/pré-concentração são destaque devido à redução de interferências, melhores limites de detecção e aumento na sensibilidade (SKOOG *et al.*, 2009).

A extração líquido-líquido (LLE) é uma das metodologias pioneiras de extração/pré-concentração. Contudo, a partir do final da década de 1990, novas metodologias de extração foram propostas com o objetivo de minimizar as inconveniências da LLE (KHANI *et al.*, 2011), destacando-se a formações de emulsões, emprego de quantidades consideráveis de amostra e o uso excessivo de solventes orgânicos que acarretam na geração de apreciáveis quantidades de resíduos. (PENA-PEREIRA *et al.*, 2009).

Atualmente, a literatura descreve diversas metodologias de extração/pré-concentração alternativa a LLE. Dentre elas, a microextração líquido-líquido dispersiva tem se destacado, demonstrando adequado e satisfatório desempenho sendo cada vez mais prestigiada por muitos pesquisadores (ANDRUCH *et al.*; 2013). A DLLME é um avanço da microextração em fase líquida (LPME), criada por Razaee *et al.* em 2006 (REZAEI *et al.*, 2006), a princípio, apenas para extração e pré-concentração de compostos orgânicos em matrizes aquosas, foi rapidamente expandida para compostos inorgânicos (JAHROMI *et al.*, 2007; BIDARI *et al.*, 2007) e para outras matrizes não aquosas (FARINA *et al.*, 2007; ZHAO *et al.*, 2007) demonstrando ser versátil, simples, rápida, pouco dispendiosa, com baixo consumo de solventes orgânicos, apresentando apreciável fator de melhoramento.

Sucintamente, a DLLME consiste na geração de um sistema ternário de solventes, compostos por um agente extrator (solvente de baixa polaridade devendo este ser relativamente denso), agente dispersor (solvente de média polaridade) e um agente dispersante (solvente de alta polaridade, comumente a própria amostra solubilizada em meio aquoso). Seu procedimento baseia-se na adição breve e diminuta do agente extrator na mistura do agente dispersor e dispersante, sob pressão, por meio de uma seringa adequada, ocasionando uma vigorosa turbulência na mistura, tornando a solução turva, originando pequenas gotículas do agente extrator, as quais são dispersas por todo volume da amostra, proporcionando grande área de extração em breve período de tempo,

tornando o tempo de extração relativamente curto (REZAEI *et al.*, 2010). A Figura 3 representa o procedimento da DLLME.

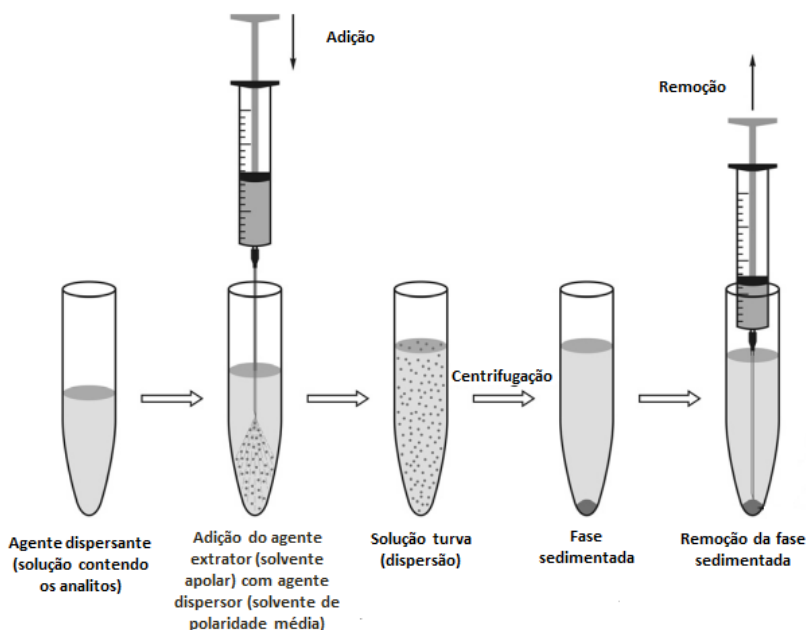


Figura 3. Representação procedimental da DLLME. Adaptado de ZGOLA-GRZÉSKOWIAK *et al.*, 2011.

É importante ressaltar que a DLLME é apenas aplicável para analitos altamente ou moderadamente hidrofóbicos (apresentando coeficiente de distribuição maior que 500) e não pode ser aplicada para analitos neutros ou com alta hidrofiliicidade. O ajuste do pH ou o emprego de agentes complexantes podem aumentar a característica lipofílica do analito, vindo a ser extraído por essa metodologia (ZANG *et al.*, 2009).

2.4 O,O-Dietilditiofosfato

Para a maximização da extração, agentes complexantes são requeridos, principalmente se os analitos possuem grande afinidade com a fase polar. Atualmente existe uma expressiva variedade de compostos com capacidade de gerar complexos, sendo estes empregados em

diversificadas aplicações podendo exercer múltiplas finalidades. Dentre os diversos agentes complexantes existentes, o O,O-dietilditiofosfato (DDTP) é um dos populares agentes quelantes para propósitos analíticos, devido principalmente a sua estabilidade em meio ácido e seletividade na formação de complexos (BERNDT *et al.*, 1981).

Esta estabilidade em meio ácido é significativamente vantajosa, uma vez que majoritariamente as amostras são submetidas a digestões em meios ácidos, além disso, sua característica seletiva é de grande valia, pois muitos elementos abundantes em amostras naturais (tais como Na, Al, Ca e Zn) não são complexados com o dietilditiofosfato, proporcionando uma análise mais cômoda com menores níveis de interferências (AVILA *et al.*, 1994).

A Figura 4 representa as fórmulas estrutural e espacial do DDTP. A presença do átomo de enxofre, em relação ao átomo de oxigênio, confere a esse ligante bidentado (BILLES *et al.*, 2006) maiores capacidades extrativas, além disso, somado ao efeito estérico do fósforo, a molécula se torna altamente polarizável, características que lhe enquadram, pela teoria de Pearson, como base macia, deste modo, espera-se interações mais efetivas do DDTP com Cd^{2+} ou Ag^+ (ácidos macios) do que com Na^+ ou Ti^{4+} (ácidos duros) (PERSON, 1963).

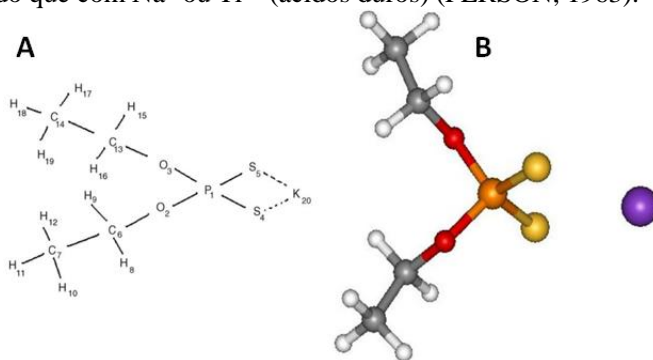


Figura 4. Fórmula estrutural (A) e fórmula espacial (B) do: dietilditiofosfato de potássio. BILLES *et al.*, 2006.

Uma abrangência de aplicações do DDTP principalmente em métodos de pré-concentração foi relatada (RAMOS *et al.*, 2012) ressaltando suas valiosas contribuições como agente complexante.

3 OBJETIVOS

3.1 Geral

Esse trabalho propõem o desenvolvimento de uma metodologia para a determinação de Cd, Cu, Pb e Ag em matrizes biológicas empregando a DLLME aliada ao ICP-MS tendo o ETV como sistema de introdução de amostra.

3.2 Específicos

Para consolidação do objetivo geral, diversos objetivos pontuais inerentes ao ETV, ICP-MS e DLLME devem ser atingidos.

- Construção de curvas de pirólise e vaporização em tubos de grafite com e sem plataforma, e na presença e ausência de modificadores químicos;
- Avaliação quantitativa da intensidade das contagens em tubos de grafite com e sem plataforma, e na presença e ausência de modificadores químicos;
- Otimização de parâmetros inerentes ao ETV;
- Otimização de parâmetros relacionados à DLLME;
- Avaliação de possíveis íons interferentes;
- Desempenho de carreadores para quantificação;
- Verificação da exatidão por meio de amostras de referência certificadas de origem biológica;
- Avaliação dos parâmetros de mérito e fator de melhoramento;
- Aplicação analítica em amostras reais de alimento (músculo de peixe, fígado bovino e tecido de ostra).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instrumentação

Todas as análises foram conduzidas em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado, modelo Elan 6000, equipado com vaporizador eletrotérmico, modelo HGA 600 MS, com amostrador automático para líquidos, modelo AS-60 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Canada). O interfaceamento entre o ETV e ICP-MS foi realizado com o uso de um tubo de politetrafluoretileno (PTFE) com comprimento de 125 cm e diâmetro interno de 0,5 cm. Tubos de grafite recobertos superficialmente com grafite pirolítico na ausência e na presença da plataforma de L'vov (Perkin Elmer-Sciex) foram utilizados como recipiente das amostras. Gás argônio fornecidos pela White Martins (Santa Catarina, Brasil) ou Linde Gases Industriais (Santa Catarina, Brasil) com pureza de 99,996% foi utilizado como gás carreador e gerador do plasma.

Previamente ao início de todos os estudos envolvendo o ETV, verificação do desempenho instrumental (daily performance), empregando nebulizador pneumático, foram realizadas. As análises em ETV somente foram iniciadas se as intensidades apresentassem valores concordantes com os estabelecidos pelo fabricante. Os parâmetros instrumentais otimizados para o ETV-ICP-MS são descritos na Tabela 1.

Para eliminar possíveis impurezas contidas na água, esta foi destilada, sendo em seguida desionizada em sistema Mili-Q na resistividade de $18 \text{ m}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (Milipore, Massachusetts, Estados Unidos). A fim de garantir alto índice de pureza do ácido nítrico, utilizou-se destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha) para sua bi-destilação abaixo do seu ponto de ebulição.

Para pesagem das amostras e reagentes, foi utilizada uma balança analítica, modelo AG 204 (Meter Toledo, Massachusetts, Estados Unidos). As digestões das amostras foram realizadas em forno digestor assistida por microondas, modelo Ethos Plus (Milestone, Sorisole, Itália) em frascos de perfluoroalcoxi (PFA).

Após a realização do procedimento da DLLME, utilizou-se uma centrífuga Excelsa Baby II (Fanem, São Paulo, Brasil) ou Quimis (São Paulo, Brasil) para acelerar a separação das fases. A purificação do DDTP foi auxiliada por uma bomba peristáltica modelo Reglo MS (Ismatec, Wertheim, Alemanha).

Tabela 1. Parâmetros instrumentais do ETV-ICP-MS

Parâmetro	Condição
<i>Potencial de radiofrequência</i>	1300 W
<i>Cone amostrador e skimmer</i>	Platina
<i>Medida de sinal</i>	Área do pico
<i>Resolução</i>	0,7 u.m.a (10% da altura do pico)
<i>Varreduras por leitura</i>	1
<i>Leituras por replicata</i>	109
<i>Replicatas</i>	5
<i>Dwell time</i>	30 ms
<i>Modo auto lens</i>	On
<i>Voltagem do detector - Pulso</i>	1250
<i>Voltagem do detector - Analógico</i>	-2290
<i>Vazão do gás – Principal</i>	15 L min ⁻¹
<i>Vazão do gás – nebulizador</i>	1,25 L min ⁻¹
<i>Vazão do gás – interno</i>	0,13 L min ⁻¹

Para trituração das amostras reais, foi utilizado moinho de bolas modelo MM200 (Restsch, Haan, Alemanha) contendo duas bolas de ágata. Para liofilização das amostras reais foi utilizado liofilizador modelo LL3000 (Thermo Scientific Heto PowerDry, Cedex, França). As amostras reais também foram secadas em estufa (Biomatic, Rio Grande do Sul, Brasil).

4.2 Materiais, reagentes e soluções

Soluções de Ag, Pb, Cu e Cd na concentração de 1 g L⁻¹ SpecSol (Quimlab, São Paulo, Brasil) preparadas a partir do respectivo metal de alta pureza (99,99%), foram utilizadas como soluções padrões em todos os ensaios. Ácido nítrico (Labsynth, São Paulo, Brasil) foi utilizado para redução do pH das misturas ternárias e para digestão das amostras. Água desionizada com resistividade de 18,2 mΩ cm foi empregada para as devidas diluições dos padrões e amostras. Peróxido de hidrogênio “Suprapur” (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi utilizado para auxiliar na decomposição da matéria orgânica nas amostras.

Visando maior estabilidade térmica dos analitos, avaliou-se como modificadores químicos sob a forma permanente WO₃ (Spex Industries, Nova Jersey, EUA) e RuCl₃ (Fluka, Buchs, Suíça). Como possíveis agentes carreadores, foram avaliados os desempenhos do NaCl (Carlo Erba, Milão, Itália), Na₂SO₄ (Nuclear, São Paulo, Brasil), ácido

ascórbico (Labsynth, São Paulo, Brasil), O,O-dietilditiofosfato de amônio (Sigma-Aldrich, Milwaukee, Estados Unidos), IrCl_3 , $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ e RuCl_3 (Fluka, Buchs, Suíça).

Para a microextração líquido-líquido dispersiva, O,O-dietilditiofosfato de amônio foi utilizado como agente complexante, clorofórmio P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) como agente extrator e álcool etílico absoluto P.A. (Labsynth, São Paulo, Brasil) como agente dispersor. O DDTP foi previamente purificado por uma coluna (15 cm) preenchida com sílica gel (C_{18} de fase reversa) (Fluka Chemie, Buchs, Suíça) selada nas extremidades com lã de vidro (Labsynth, São Paulo, Brasil).

Com o intuito de avaliar a influência de determinados cátions na DLLME, soluções de Tl, Mo, Bi, K, Na e Ca foram preparadas a partir de seus respectivos óxidos ou sais (Spex Industries, Nova Jersey, Estados Unidos). Também com o objetivo de avaliar a influência de alguns ânions, soluções de cloreto, sulfato e fosfato, todos na forma de sais de amônio (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram preparadas e suas influências monitoradas na DLLME.

Na preparação das soluções e das misturas ternárias foram utilizados tubos de fundo cônico de 15 e 50 mL graduados de polipropileno (PP) (Techno Plastic Products Ag., Zollstr, Suíça ou Inonlab Equip. sup. Laborat. Hosp. LTDA, Paraná, Brasil). Para a extração, utilizou-se uma seringa, modelo “gastight” de 1 mL (Hamilton, Nevada, Estados Unidos). Para coletar a pequena fase orgânica e adicioná-la ao tubo de grafite, uma microseringa de 50 μL foi utilizada (Hamilton, Nevada, Estados Unidos). As descontaminações de ambas as seringas foram procedidas com acetona (Nuclear, São Paulo, Brasil). Pipeta de Pasteur de 3 mL (J Prolab, Paraná, Brasil) foi utilizada para descarte da fase polar da mistura.

As amostras de referência certificadas selecionadas para estudo foram NIST1577b - Bovine liver, NIST 1566b - Oyster tissue (National Institute of Standards & Technology, USA); BCR 279 - Sea Lettuce (Institute for Reference Materials and Measurements) e DOLT 4 - Dogfish liver (National Research Council Canada). As amostras alimentícias reais analisadas foram fígado bovino, músculo de peixe e ostra, todas adquiridas no comércio central de Florianópolis-SC.

4.3 Programas de temperatura

A Tabela 2 representa o programa de temperatura adotado para deposição/recobrimento dos modificadores químicos permanentes rutênio, tungstênio e a mistura de rutênio e tungstênio em tubos de grafite com e sem plataforma (o mesmo programa foi utilizado para todos os modificadores avaliados).

Tabela 2. Programa de temperatura adotado para deposição/recobrimento dos modificadores químicos Ru, W e a mistura de W e Ru.

Etapas	Temperatura (°C)	Tempo da rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás interno (mL min⁻¹)
<i>Secagem I</i>	90	5	15	300
<i>Secagem II</i>	120	15	10	300
<i>Secagem III</i>	140	25	15	300
<i>Pirólise</i>	1000	10	10	300
<i>Vaporização</i>	2000	1	5	300
<i>Resfriamento</i>	20	1	5	300

Para recobrimento/deposição de W, uma solução de 1 g L⁻¹ de W foi preparada, e desta, dez injeções de 50 µL foram introduzidas no tubo de grafite de modo a obter uma massa de 500 µg de modificador depositado/recoberto. Para recobrimento/deposição de Ru, uma solução de 1 g L⁻¹ de Ru comercialmente disponível foi utilizada, e desta, dez injeções de 50 µL foram introduzidas no tubo de grafite, de modo a obter uma massa de 500 µg de modificador depositado/recoberto. Para recobrimento/deposição de W e Ru, cinco injeções de 50 µL de uma solução de W 1 g L⁻¹ foram introduzidas no tubo de grafite e em seguida, cinco injeções de 50 µL de uma solução de Ru 1 g L⁻¹ foram também introduzidas no tubo de grafite de modo a obter uma massa de 250 µg do modificador químico W e 250 µg do modificador químico Ru depositados/recobertos.

Faz-se necessário salientar que a etapa de secagem I, foi necessária para que houvesse tempo suficiente para resfriamento do tubo de grafite e principalmente para inserção manualmente da solução orgânica pré-concentrada no tubo de grafite do ETV. A etapa de resfriamento prévio ao estágio de vaporização foi adotada, para beneficiar a vaporização em menor intervalo de tempo. A fase apolar da mistura foi injetada manualmente, em virtude dos baixos volumes e alta volatilidade do solvente orgânico.

Tabela 3. Programa de temperatura adotado para determinação de Ag, Cd, Cu e Pb por DLLME empregando ETV-ICP-MS como ferramenta analítica.

Etapa	Temperatura (^oC)	Tempo da rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás interno (mL min⁻¹)
<i>Secagem I</i>	20	1	60	300
<i>Secagem II</i>	60	5	10	300
<i>Secagem III</i>	90	5	10	300
<i>Pirólise</i>	600	10	10	300
<i>Resfriamento</i>	20	1	3	130
<i>Vaporização</i>	2300	1	5	130
<i>Limpeza</i>	2600	1	5	300
<i>Resfriamento</i>	20	1	5	300

4.4 Procedimento experimental

4.4.1 Preparo de amostras

Após aquisição das amostras alimentícias reais, estas foram mantidas congeladas durante no mínimo 24 horas. Depois do período de congelamento, estas foram liofilizadas durante cerca de 8 horas. A seguir, devido às amostras ainda apresentarem quantidades razoáveis de água, dificuldades em sua trituração foram constatadas, requerendo secagem mais eficiente. Assim, as amostras foram acondicionadas em estufa durante cerca de duas horas à temperatura de 100 ^oC. Após esse período, as amostras apresentaram aspecto quebradiço, sendo posteriormente facilmente trituradas pelo moinho de bolas de ágata em uma frequência de 50 Hz durante 10 minutos.

Após sua trituração, para decomposição das amostras, as mesmas foram submetidas a digestões assistida por microondas. O procedimento da digestão consistiu na pesagem de cerca de 0,25 g de amostras em frascos de PFA, seguida pela adição de 5,0 mL de HNO₃. Aguardou-se cerca de uma hora devido à geração de gases, e na sequência foram adicionados 3,0 mL de H₂O₂ e aguardou-se novamente cerca de 10 minutos. Posteriormente, os frascos foram fechados e submetidos à digestão assistida por microondas. A Tabela 4 descreve o programa de digestão assistida por microondas utilizado para decomposição das amostras.

Tabela 4. Programa do forno digestor assistida por microondas para decomposição das amostras biológicas certificadas e reais.

Tempo (min)	Temperatura (°C)
2	85
5	145
3	210
10	210

Após a digestão, as amostras foram avolumadas em frasco de PP para 50,0 mL. Devido às amostras certificadas já estarem em estado adequado para pesagem, às mesmas foram submetidas ao mesmo processo de digestão descrito acima. Ao final das digestões, todas as amostras digeridas possuíam aspecto límpido.

4.4.1 Preparo da DLLME

Para os padrões, em um frasco de PP de 15,0 mL, soluções estoque de Cd, Pb, Ag e Cu foram adicionadas, a fim de obter a concentração desejada no volume final de 5,0 mL. Antes de avolumar para 5,0 mL, foram adicionados 100 µL de DDTP 5% (m/v) e 100 µL de HNO₃ 65% (m/m) somente então, a solução foi completada com água desionizada para 5 mL. Com o uso da seringa “gastight”, a mistura de 100 µL de CHCl₃ e 900 µL de CH₃CH₂OH foi introduzida na solução; na sequência, a mistura ternária foi centrifugada durante 1 minuto a 2500 rpm. A fase polar foi descartada com auxílio da uma pipeta de Pasteur e a fase apolar foi recolhida com uma microsseringa, sendo introduzida no tubo de grafite para análise. Para as amostras certificadas e reais, procedimentos similares aos padrões foram adotados, adicionando volumes de amostra os quais proporcionassem as concentrações adequadas para quantificação. A concentração de ácido utilizada para a digestão da amostra foi considerada, e alíquotas complementares de HNO₃ foram incorporadas para atingir a concentração final de 2% (v/v).

Para otimizações das condições inerentes ao ETV e ao ICP-MS, devido a estas requererem apenas os constituintes majoritários da mistura, extrações líquido-líquido convencionais foram realizadas. Para os padrões, em um frasco de PP de 50 mL, soluções estoque de Cd, Pb, Ag e Cu foram adicionadas, a fim de obter a concentração desejada no volume final de 30,0 mL. Antes de avolumar para 30 mL, foi adicionado 3 mL de DDTP 10% (m/v) e 3 mL de HNO₃ 65% (m/m) somente então

a solução foi completada com água desionizada para 30,0 mL. Em seguida, foram adicionados 5 mL de CHCl_3 e 10,0 mL de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, na sequência, a mistura foi agitada manualmente durante 5 minutos. O restante do procedimento é idêntico ao descrito no parágrafo anterior.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Seleção do sistema de introdução de amostra

O ICP-MS é uma poderosa ferramenta analítica para análises multi-elementar e isotópica para fins qualitativos ou quantitativos. Entretanto, a sua limitação, principalmente com o uso do nebulizador pneumático, restringe sua aplicabilidade a análises, essencialmente, de soluções aquosas diluídas. Com o intuito de superar tais limitações, sistemas de introdução de amostras alternativos, que possibilitem a inserção de matrizes não aquosas, principalmente aquelas constituídas de altos teores de matéria orgânica, foram desenvolvidas.

Neste contexto, o ETV consiste em uma alternativa viável para a análise de soluções orgânicas. Embora as análises por ETV-ICP-MS sejam morosas e requeira experiência do analista, este sistema de introdução de amostra foi avaliado na presença de solventes orgânicos, revelando, em primeiro momento, resultados insatisfatórios, como a formação de depósitos de carbono nos cones. Contudo, após certo período de investigação, este sistema demonstrou ser adequado para análises de amostras solubilizadas em solventes orgânicos.

Previamente ao selecionamento do ETV como sistema de introdução de amostra, diversos testes randômicos com micronebulizadores na ausência e na presença da câmara de dessolvatação, nebulizadores ultrasônicos com câmara de dessolvatação, sistemas injeção em fluxo (FIA) e geração química de vapor foram realizados. Entretanto, problemas de repetitividade e/ou depósitos de carbono no cone amostrador sempre foram constatados, restringindo as alternativas dos sistemas de introdução de amostra ao ETV.

5.2 Seleção dos agentes dispersor e extrator

A seleção adequada dos agentes dispersor e extrator é de vital importância na DLLME. O agente dispersor deve ser um solvente que apresente miscibilidade entre meios polar e apolar; portanto, deve possuir polaridade intermediária. Já o solvente extrator deve ser pouco miscível em meios polares; portanto, deve possuir baixa polaridade.

Além disso, é desejável que o solvente extrator possua maior

densidade em relação à água, embora atualmente haja procedimentos para emprego de solventes menos densos que a água na DLLME (KOCÚROVÁ *et al.*, 2012), sedimentando-se ao fundo do recipiente após sua adição no meio aquoso (ZANG *et al.*, 2009). Deste modo, foram avaliados como prováveis agentes dispersores metanol, etanol e acetona, e como proeminentes agentes extratores diclorometano, clorofórmio e tetracloreto de carbono.

Solventes orgânicos clorados são agentes extratores indicados a serem utilizados, pois além de apresentarem as características citadas acima, podem beneficiar (KÁNTOR, 2001) e uniformizar a eficiência de transporte para alguns analitos (KÁNTOR *et al.*, 1999). De acordo com alguns autores, espécies halogenadas na fase gasosa convertem os analitos e/ou os componentes da matriz em formas químicas mais pesadas e de volatilidade média, supostamente podendo melhorar a linearização das curvas de calibração em ETV-ICP-MS (KÁNTOR *et al.*, 2005).

O tetracloreto de carbono, embora seja o solvente de menor solubilidade em água, possui custo elevado, sua venda é controlada sendo extremamente nocivo, portanto, o emprego deste solvente foi prontamente descartado. O clorofórmio, embora possua solubilidade em água cerca de doze vezes inferior ao tetracloreto de carbono, este possui solubilidade cerca de duas vezes superior ao diclorometano (LIDE, 2009), deste modo, o clorofórmio foi selecionado como agente extrator para a DLLME devido a sua menor solubilidade em água. Em relação ao agente dispersor, o etanol é o solvente mais sugestivo para uso, devido ao seu custo modesto e principalmente devido à menor toxicidade em relação ao metanol e acetona. Assim, etanol foi selecionado como agente dispersor para a DLLME.

5.3 Panorama das otimizações

A fim de elucidar de maneira condizente as distintas otimizações realizadas, as mesmas foram organizadas e classificadas em três grupos. Os três grupos de otimizações que compõem este trabalho são: otimizações referentes ao ETV; otimizações inerente ao ICP-MS; e otimizações relacionadas à DLLME. Em cada grupo estão reunidas diversas otimizações relacionadas ao objeto de estudo.

A fim de avaliar o comportamento dos analitos no padrão e na amostra, otimizações foram realizadas para ambos, possibilitando a adoção de condições de compromisso mais adequadas. A amostra de referência certificada DOLT 4, foi a amostra selecionada para ser avaliada em todas as otimizações. Para as otimizações da DLLME, “branco” das misturas ternárias correspondentes a cada avaliação foram preparadas e paralelamente analisadas, com o objetivo de monitorar possíveis impurezas, fornecendo resultados mais verossímeis.

Com poucas exceções, os sinais analíticos fornecidos em contagens foram normalizados em relação ao maior sinal obtido sob a condição avaliada. Assim, não devem ser confrontadas equivocadamente as contagens obtidas em condições distintas, exceto aquelas submetidas exatamente as mesmas condições e realizadas em igual período. Essencialmente, todas as medidas das otimizações foram realizadas com cinco repetições, e muitas vezes a mesma otimização foi repetida três vezes a fim de assegurar a confiabilidade por meio da repetitividade dos resultados obtidos.

Os analitos selecionados a serem avaliados foram Cd, Pb, Ag, Cu e Mn, monitorado os isótopos ^{111}Cd , ^{208}Pb , ^{109}Ag , ^{65}Cu e ^{55}Mn , respectivamente. Contudo, já nos estudos iniciais, algumas dificuldades foram constatadas no monitoramento do Mn, o qual apresentou perfil de sinal transiente significativamente distinto dos demais analitos. Tal inconveniência pode estar relacionada ao significativo efeito de memória que este elemento apresenta. Deste modo, este analito foi excluído dos estudos propostos.

É necessário ressaltar que todas as otimizações foram realizadas inserido manualmente por meio de uma microseringa, 20 μL da solução orgânica (CHCl_3) pré-concentrada ao tubo de grafite do ETV, na qual os analitos foram previamente extraídos de uma solução aquosa.

5.4 Otimizações do vaporizador eletrotérmico

As otimizações do ETV consistem nas avaliações das condições térmicas (construção de curvas de pirólise e vaporização para adoção adequada das temperaturas correspondentes); vazão do gás interno (vazão ideal do gás responsável pelo transporte dos analitos do ETV ao ICP-MS e pela remoção dos concomitantes) e; contagens obtidas sobre determinado condicionamento do tubo de grafite (avaliação das contagens em relação ao tubo de grafite sob diferentes condicionamentos).

5.4.1 Curvas de pirólise e vaporização

Habitualmente, tubos de grafite com plataforma podem ser aplicados em ETV. Entretanto, constata-se menor uso em relação ao ET AAS (ZHANG *et al.*, 2011). Tubos de grafite sem plataforma são populares em ETV, possivelmente devido às distinções dos objetivos do ETV e do ETA, pois em ET AAS requer-se a geração de átomos livres no estado gasoso, ao passo que no ETV almeja-se apenas a geração de vapor dos analitos, não necessariamente na forma atômica. Contudo, a presença da plataforma de L'vov proporciona ambientes mais isotérmicos, atenuando possíveis efeitos de condensação (ocasionalmente, responsáveis por possíveis efeitos de memória) e possibilita a obtenção de menores desvios padrão. Deste modo, com o intuito de avaliar o desempenho dos tubos de grafite com e sem plataforma, por meio da estabilidade térmica e contagens dos analitos, ambas as condições foram estudadas.

Modificadores químicos podem interagir com o analito aprisionando-o por maior tempo na fase condensada e proporcionando maior estabilidade térmica. Podem, ainda, interagir com a matriz de maneira a torná-la mais volátil, proporcionando eliminação mais eficaz dos concomitantes. Além disso, modificadores químicos também podem atuar como carreadores de aerossol devido à geração de clusters, facilitando o transporte dos analitos até o plasma promovendo assim, aumento na intensidade do sinal. Portanto, modificadores químicos podem exercer dupla finalidade, e a sua presença pode ser fundamental em análises de ETV-ICP (GRÉGORE *et al.*, 1993).

A Figura 5 representa esquematicamente, as otimizações realizadas para avaliação das melhores condições térmicas. Ao total, foram construídas 16 curvas de pirólise e vaporização para cada analito monitorado, resultando em 64 curvas de pirólise e vaporização para os quatro analitos avaliados. A faixa de temperatura avaliada na etapa de pirólise foi de 300 a 1000 °C e na etapa de vaporização de 1800 a 2500 °C em intervalos de 100 °C

Similarmente às curvas de pirólise e atomização realizadas em AAS, a temperatura de pirólise ideal no ETV é a maior temperatura na qual não haja declínio significativo nas contagens; já a temperatura de vaporização ideal é a menor temperatura na qual haja as maiores contagens. Estes foram os critérios primordiais para a seleção das temperaturas de pirólise e vaporização ideais, ou seja, as temperaturas que proporcionem as melhores condições de estabilidade e sensibilidade.

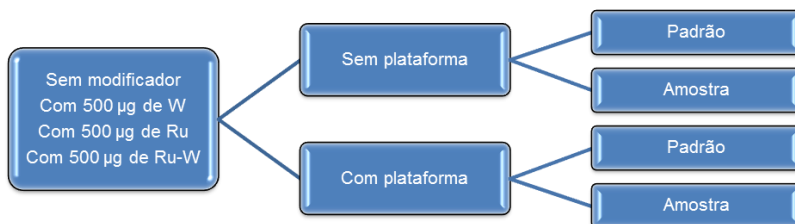


Figura 5. Representação esquemática das otimizações inerentes às condições térmicas.

Os desvios padrão também auxiliaram na seleção das melhores temperaturas. É necessário ressaltar que as maiores contagens não são necessariamente as condições térmicas mais favoráveis, fato notório principalmente na etapa de pirólise. Portanto, na seleção das temperaturas ótimas pode ser constatado relativo prejuízo nas contagens.

A Figura 6 representa os perfis das curvas de pirólise e vaporização para Ag. Avaliando a Figura 6, nota-se que os tubos de grafite na ausência de modificadores químicos, sob todas as condições avaliadas, apresentam insatisfatória estabilidade térmica, sendo recomendado o uso de modificadores químicos. Observa-se também que a presença da plataforma de L'vov promove aumento na estabilidade térmica, sendo benéfica a sua utilização, entretanto, é necessário salientar que a plataforma propicia ambiente mais isotérmico, retardando a volatilização do analito, e o aumento constatado pode não ser real. Deste modo, adotando condições de compromisso entre padrão e amostra, optou-se pela utilização de tubos de grafite com plataforma, recobertos com a mistura dos modificadores químicos W e Ru, tendo uma temperatura de pirólise de 700 °C e de vaporização de 2000 °C como as condições térmicas mais adequadas para Ag.

A Figura 7 representa os perfis das curvas de pirólise e vaporização para Cu. Avaliando os gráficos da Figura 7, na etapa de pirólise, os modificadores químicos apresentaram moderada melhoria na estabilidade térmica somente quando empregados em conjunto com a plataforma de L'vov. Na ausência da plataforma, observa-se que os perfis das curvas de pirólise e vaporização são significativamente similares. Nota-se, também, que a presença da plataforma de L'vov propiciou maior eficiência de vaporização proporcionando a seleção de menores temperaturas nesta etapa, prolongando o tempo de vida útil do

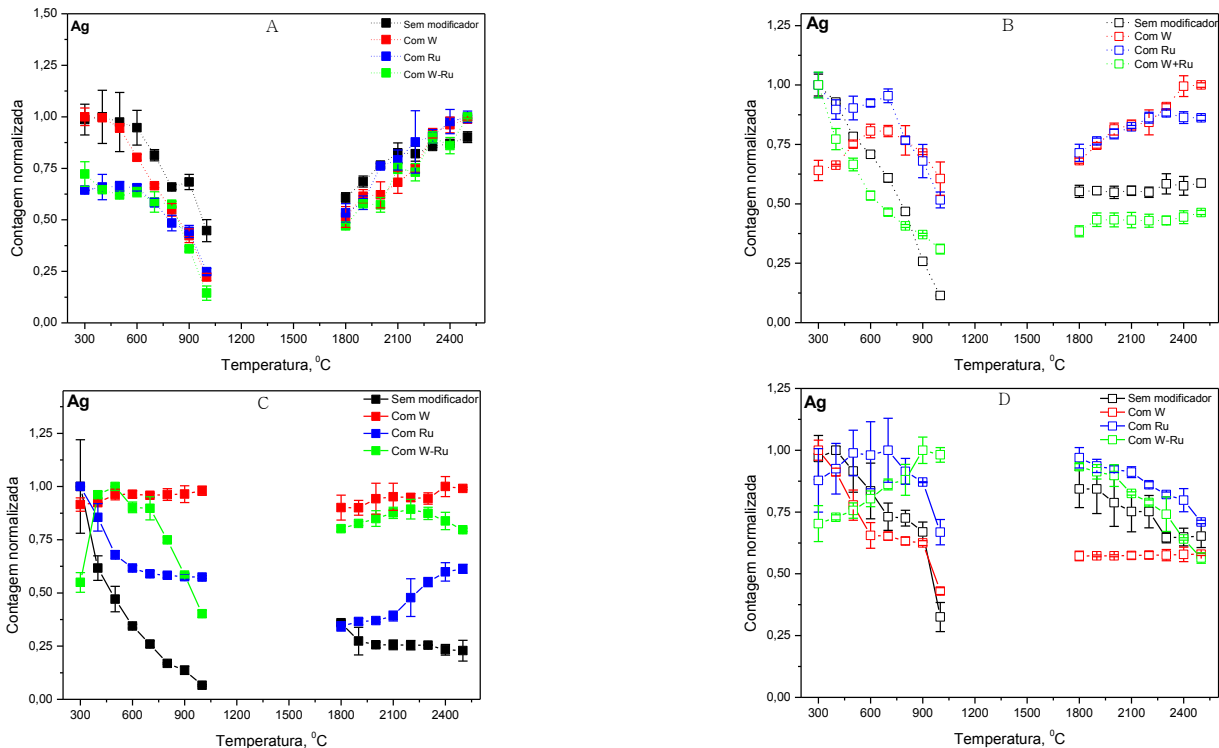


Figura 6. Curvas de pirólise e vaporização para Ag sob diferentes condições. (A) soluções aquosas contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando tubo de grafite sem plataforma; (B) amostra DOLT 4 empregando tubo de grafite sem plataforma; (C) solução aquosa contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando tubo de grafite com plataforma, e (D) amostra DOLT 4 empregando tubo de grafite com plataforma. Extração realizada com CHCl_3 e DDTP 1,0% m/v.

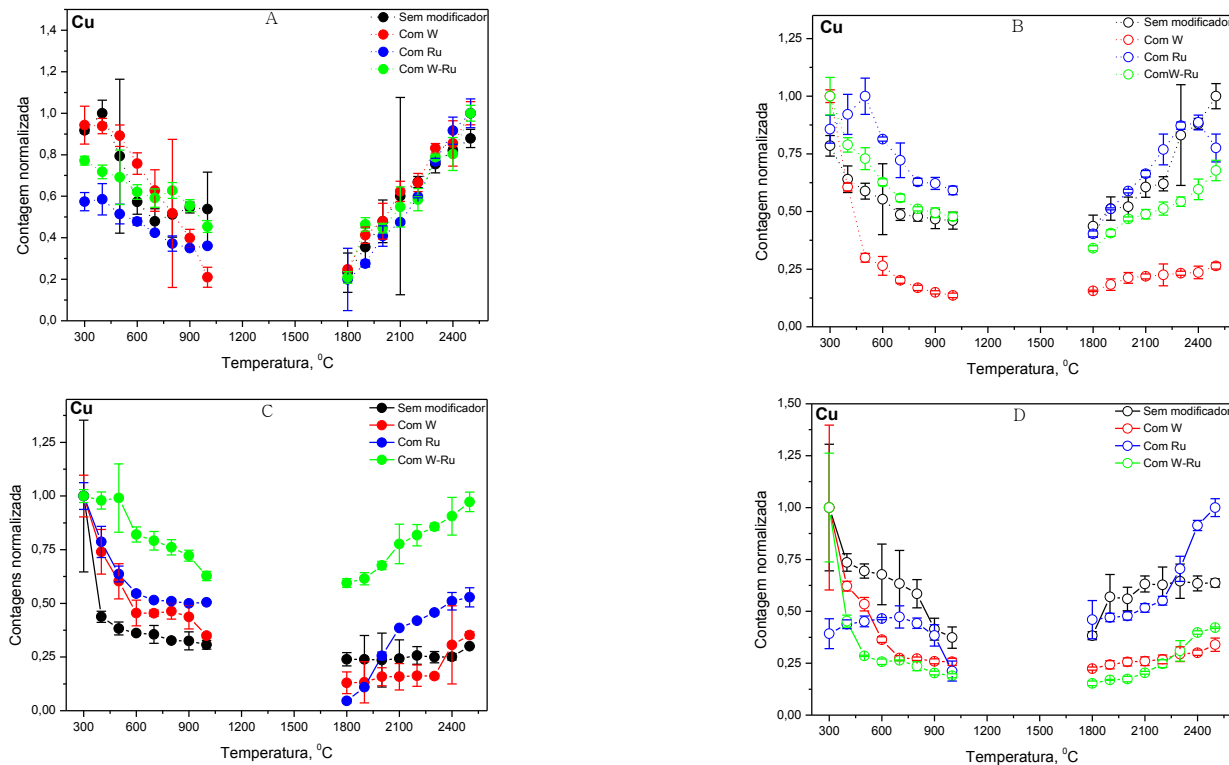


Figura 7. Curvas de pirólise e vaporização para Cu sob diferentes condições. (A) soluções aquosas contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando tubo de grafite sem plataforma; (B) amostra DOLT 4 empregando tubo de grafite sem plataforma; (C) solução aquosa contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando tubo de grafite com plataforma, e (D) amostra DOLT 4 empregando tubo de grafite com plataforma. Extração realizada com CHCl_3 e DDTP 1,0% m/v.

tubo de grafite. Deste modo, adotando condições de compromisso entre padrão e amostra, recomenda-se a utilização de tubos de grafite com plataforma, recobertos com o modificador químico Ru, tendo uma temperatura de pirólise de 800 °C e de vaporização de 2500 °C como as condições térmicas mais adequadas para Cu.

A Figura 8 representa os perfis das curvas de pirólise e vaporização para Pb. Observando os gráficos da Figura 8, na ausência do modificador químico, nota-se que os perfis das curvas de pirólise e vaporização apresentaram significativos desvios padrões em todas as condições avaliadas. Assim, a ausência de um modificador químico, em análises de Pb, pode comprometer a precisão das medidas sendo requerido o uso de modificadores químicos. Em geral, a presença da plataforma de L'vov proporcionou maior estabilidade térmica e vaporização mais uniforme. Deste modo, adotando condições de compromisso entre padrão e amostra, optou-se pela utilização de tubos de grafite com plataforma recobertos com a mistura dos modificadores químicos W e Ru, tendo uma temperatura de pirólise de 900 °C e de vaporização de 1900 °C como as condições térmicas mais adequadas para Pb.

A Figura 9 representa os perfis das curvas de pirólise e vaporização para Cd. Observando os gráficos da Figura 9, nota-se que a presença da plataforma de L'vov promove melhoria na estabilidade térmica para Cd nas etapas de pirólise e vaporização, e a sua presença, em conjunto com modificadores químicos, possibilita aumento na intensidade das contagens na etapa de pirólise, principalmente para a amostra. Constata-se também que tubos de grafite sem plataforma, mesmo na presença de modificadores químicos, permitem estabilidade térmica até 700 °C, já que com o uso da plataforma em conjunto com modificadores químicos, esta estabilidade é ampliada para até 1000 °C. Deste modo, adotando condições de compromisso entre padrão e amostra, optou-se pela utilização de tubos de grafite com plataforma, recobertos com a mistura dos modificadores químicos W e Ru, tendo uma temperatura de pirólise de 900 °C e de vaporização de 1900 °C como as condições térmicas mais adequadas para Cd.

Embora as avaliações individuais das condições térmicas possam fornecer informações valiosas do comportamento de cada analito, a análise multielementar requer a adoção de uma única temperatura de pirólise e uma única temperatura vaporização, as quais devem ser cuidadosamente selecionadas. Entretanto, a obtenção de condições ideais idênticas para todos os analitos avaliados é uma tarefa

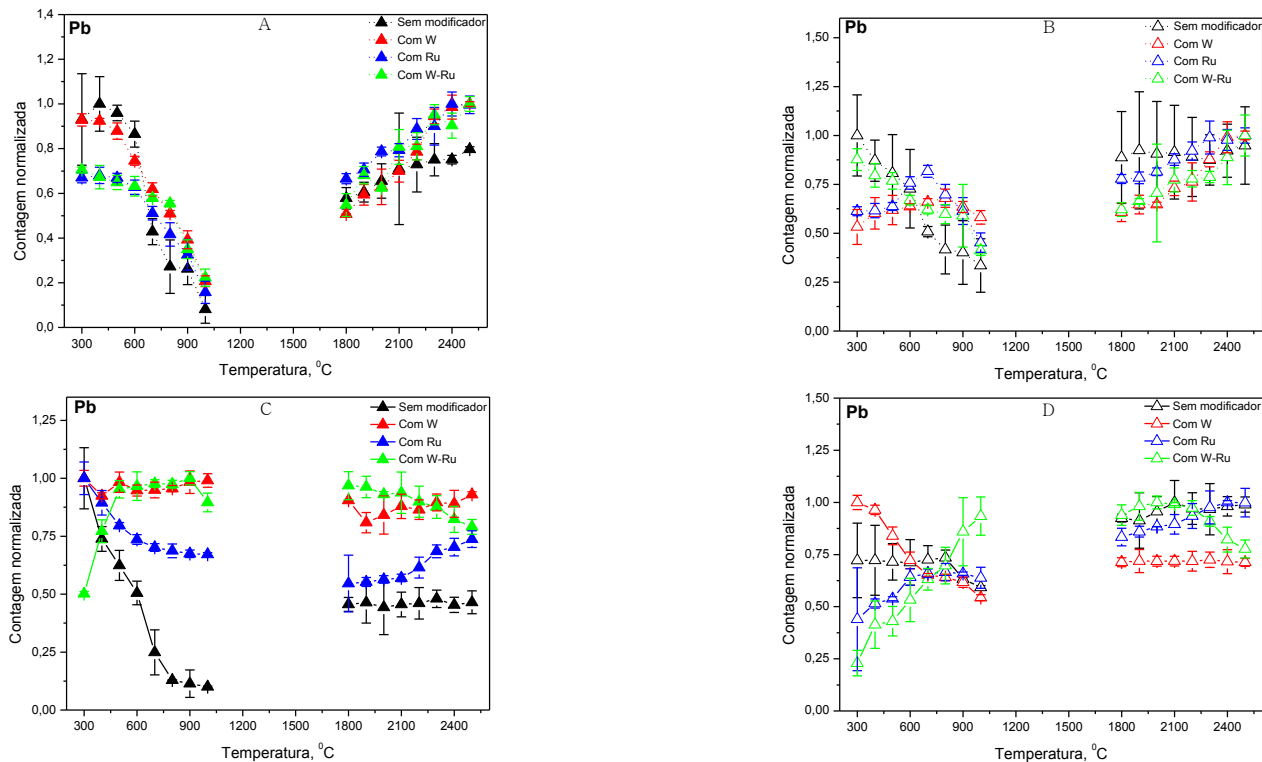


Figura 8. Curvas de pirólise e vaporização para Pb sob diferentes condições. (A) soluções aquosas contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando tubo de grafite sem plataforma; (B) amostra DOLT 4 empregando tubo de grafite sem plataforma; (C) solução aquosa contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando tubo de grafite com plataforma, e (D) amostra DOLT 4 empregando tubo de grafite com plataforma. Extração realizada com CHCl_3 e DDTP 1,0% m/v.

56

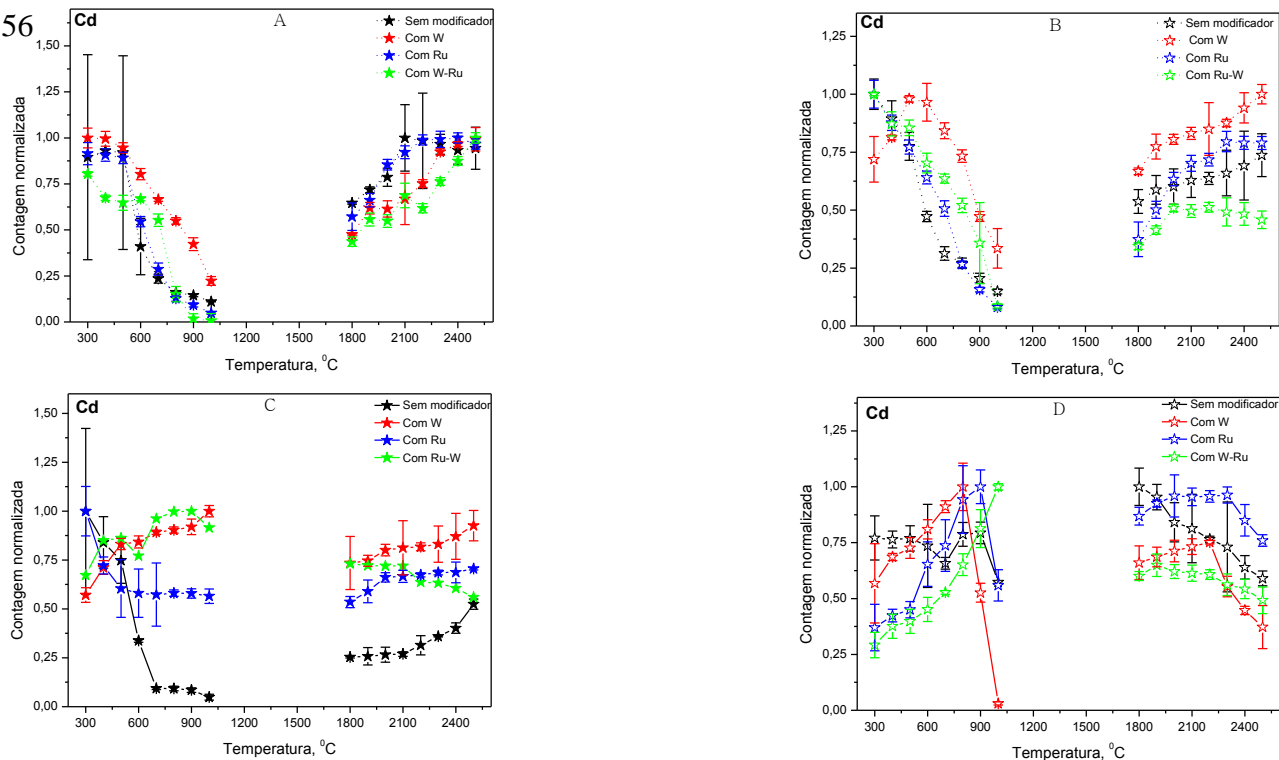


Figura 9. Curvas de pirólise e vaporização para Cd sob diferentes condições. (A) soluções aquosas contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando tubo de grafite sem plataforma; (B) amostra DOLT 4 empregando tubo de grafite sem plataforma; (C) solução aquosa contendo $5 \mu\text{g L}^{-1}$ empregando tubo de grafite com plataforma, e (D) amostra DOLT 4 empregando tubo de grafite com plataforma. Extração realizada com CHCl_3 e DDTP 1,0% m/v.

árdua, muitas vezes impraticável, coagindo à seleção de condições que mais se aproximem da idealidade ou que possam beneficiar o maior número de elementos monitorados. Deste modo, a condição térmica que mais se aproxima das condições ideais para os quatro analitos monitorados, deve empregar tubo de grafite com plataforma de L'vov recoberto com a mistura de modificadores químicos W e Ru tendo temperatura de pirólise de 600 °C e de vaporização de 2300 °C, assumida como condição de compromisso entre o padrão e amostra.

5.4.2 Avaliação qualitativa do sinal analítico

Com intuito de comparar as contagens para cada analito nas diferentes configurações estudadas, foi proposto o estudo da avaliação das contagens nos diferentes condicionamentos do tubo de grafite. Este estudo é um complemento direto das otimizações das condições térmicas, pois verifica quais condições favorecem a obtenção das maiores contagens e, por consequência, beneficiam a sensibilidade analítica. Assim, todas as contagens apresentadas nesta avaliação foram realizadas sob as mesmas condições experimentais, alterando apenas o tubo de grafite utilizado e as temperaturas ótimas obtidas para cada condição avaliada.

A fim de comparar qualitativamente as contagens dos diferentes condicionamentos do tubo de grafite, as mesmas foram normalizadas. Neste caso, a normalização foi realizada em relação à condição que apresentou menor contagem; deste modo, as contagens normalizadas apresentadas na Figura 10 representam a multiplicidade das contagens em relação à condição de menor contagem, para cada analito.

Na Figura 10 A, nota-se que o condicionamento o qual possibilitou maiores contagens entre padrão e amostra para Ag foi com tubo de grafite sem plataforma e sem modificador químico, embora esta condição não tenha expressado significativa estabilidade térmica (Figuras 6A e 6B). A condição que emprega tubo de grafite com plataforma e com o modificador químico Ru também possibilitou melhoria nas contagens. Em contrapartida, o uso do tubo de grafite com plataforma empregando a mistura dos modificadores químicos Ru e W foi o condicionamento o qual possibilitou as menores contagens para Ag, embora esta seja a condição térmica de compromisso para Ag (Figuras 6C e 6D).

Na Figura 10B, observa-se que o condicionamento que possibilitou maiores contagens entre padrão e amostra para Cu envolve

o emprego do tubo de grafite sem plataforma na presença da mistura dos modificadores químicos Ru e W. Contagens elevadas, embora menores, também foram constatadas com o emprego de tubos de grafite sem plataforma com o modificador químico W e sem plataforma com o modificador químico Ru. Todavia, para o Cu, as menores contagens foram observadas com o uso do tubo de grafite sem plataforma e na ausência de modificador químico. Deste modo, as condições que possibilitam elevadas contagens para o Cu são obtidas em tubos de grafite sem plataforma, mas na presença de algum modificador químico.

Na Figura 10C, constata-se que o condicionamento que possibilitou maiores contagens entre padrão e amostra para Pb foi com o emprego do tubo de grafite sem plataforma e na ausência de modificador químico, embora esta condição não tenha oferecido significativa estabilidade térmica (Figuras 8A e 8B). Porém, as menores contagens para Pb foram obtidas utilizando tubo de grafite com plataforma na presença do modificador químico W, embora esta condição tenha apresentado apreciável estabilidade térmica ao menos para o padrão (Figura 8C).

Na Figura 10D, verifica-se que o condicionamento o qual possibilitou maiores contagens entre padrão e amostra para Cd, foi com o emprego do tubo de grafite sem plataforma e na ausência de qualquer modificador químico, revelando aumento muito significativo na contagem, principalmente para o padrão. Entretanto, o condicionamento que emprega tubo de grafite com plataforma na presença do modificador químico W, foi a condição que proporcionou as menores contagens (cerca de 120 vezes inferior à condição de maior contagem para o padrão e cerca de 15 vezes inferior para amostra), embora este condicionamento tenha proporcionado uma das melhores estabilidades térmicas para Cd (Figuras 9C e 9D).

Examinando os gráficos da Figura 10, observou-se que as melhores condições de contagens são encontradas na ausência da plataforma de L'vov, e comumente também na ausência de modificadores químicos (exceção para o Cu, Figura 10B). Tormen *et al.* (TORMEN *et al.*, 2012) relatam que em temperaturas baixas de pirólise, o carbono proveniente da plataforma promove aumento na eficiência de ionização; além disso, a presença do modificador inibe a população de íons $^{13}\text{C}^+$ no plasma. Estas informações são condizentes com os resultados apresentados, visto que as maiores contagens são obtidas sem o uso de modificador e na ausência de plataforma. Além disso, nestas condições, todos os analitos apresentam baixa estabilidade térmica na

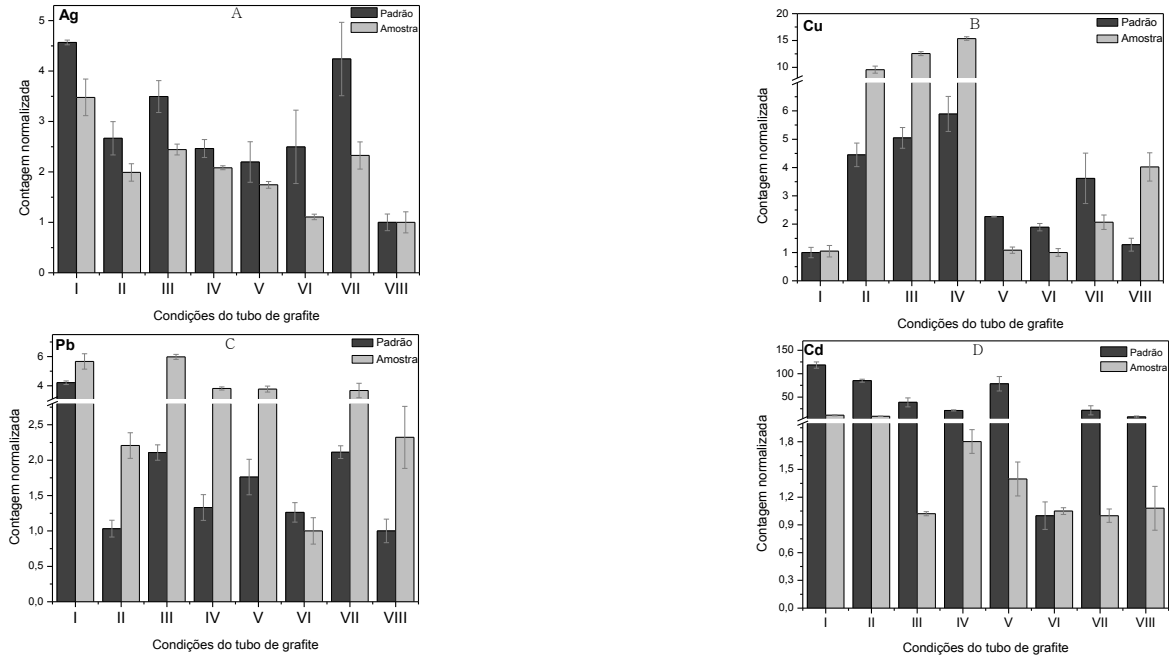


Figura 10. Avaliação quantitativa do sinal analítico para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D). Legendas: I tubo de grafite sem plataforma e sem modificador químico, II tubo de grafite sem plataforma e com modificador químico permanente W, III tubo de grafite sem plataforma e com modificador químico permanente Ru; IV tubo de grafite sem plataforma e com a mistura dos modificadores químicos permanentes W e Ru; V tubo de grafite com plataforma e sem modificador químico; VI tubo de grafite com plataforma e com modificador químico permanente W; VII tubo de grafite com plataforma e com modificador químico permanente Ru; VIII tubo de grafite com plataforma e com a mistura dos modificadores químicos permanentes W e Ru. Extração realizada com CHCl_3 e DDTP 1,0% m/v.

etapa de pirólise, condição que favorece o aumento da população de carbono no plasma, aumentando assim a eficiência de ionização dos analitos. Venable *et al.* (VENABLE *et al.*, 2000) relatam que o carbono promove aumento na eficiência de ionização para elementos que possuem o primeiro potencial de ionização entre 8,5 a 11 eV. O Cd possui potencial de ionização de 9 eV e os demais metais possuem potencial de ionização $\leq 7,7$ eV (LIDE, 2009). Deste modo, sem o uso da plataforma e na ausência de modificador químico, acredita-se que o carbono promova aumento na eficiência de ionização para o Cd, justificando assim o significativo aumento nas contagens para esse elemento.

O aumento nas contagens para os demais elementos, entretanto, não deve ser consequência do aumento na eficiência de ionização pelo carbono. Uma das possíveis explicações consiste na possibilidade do solvente orgânico estar atuando como carreador, migrando para os interstícios dos poros do carbono, podendo não ser completamente eliminado em temperaturas baixas de pirólise, visto que outros agentes organoclorados beneficiam a sensibilidade (KÁNTOR *et al.*, 2005). Com isso, durante a vaporização haveria aumento na eficiência de transporte dos analitos. Similar presunção pode ser atribuída ao agente complexante utilizado (DDTP) (VEIGA *et al.*, 2001), uma vez que o DDTP é uma rica fonte orgânica de enxofre, e perdas mais significativas deste não-metal são constatadas em maiores temperaturas de pirólise (RESANO *et al.*, 2001). Deste modo, o agente complexante pode estar agindo como carreador sendo mais efetivo em baixa temperatura de pirólise, devido à maior probabilidade da existência de quantidades maiores de DDTP no tubo de grafite.

Dentre os analitos avaliados, Ag, Pb e principalmente o Cd são elementos considerados voláteis, e a seleção de temperatura baixa de pirólise é almejavável a fim de evitar perdas significativas destes analitos. Contudo, Cu é um elemento que exibe baixa volatilidade, e a presença de um modificador/carreador pode beneficiar sua vaporização e/ou evitar perdas de transporte até o plasma. Esta pode ser uma das possíveis justificativas para o comportamento observado para o Cu.

Portanto, notou-se efeito antagônico entre as condições de maiores contagens e as de melhores estabilidades térmicas, de modo que as condições de elevadas contagens, geralmente, resultam em baixa estabilidade térmica. A princípio, a condição que possibilitou as maiores contagens para os quatro isótopos monitorados deveria empregar tubos de grafite sem plataforma e sem modificador químico; contudo, esta

condição foi a que proporcionou as menores contagens para Cu, significativamente menor em comparação as melhores condições de contagens desse analito, requerendo assim a seleção de outra condição de compromisso para os quatro elementos avaliados. Tubo de grafite sem plataforma na presença do modificador químico Ru também proporcionou aumento significativo nas contagens. Esta condição promoveu apreciável melhoria nas contagens para todos os elementos, inclusive para o Cu, sendo esta a condição de compromisso mais aconselhável na obtenção das maiores contagens. Além disso, a presença de um modificador pode auxiliar o transporte dos analitos até o plasma, agindo como carreador e, muitas vezes, sendo de vital importância em análises por ETV.

Com a finalidade de avaliar as condições que possibilitem elevadas contagens, tornando as curvas de calibrações mais sensíveis, proporcionando obtenções de menores limites de detecção e quantificação, foram realizadas quantificações empregando dois condicionamentos. A primeira beneficiando a estabilidade térmica, empregando tubo de grafite com plataforma na presença dos modificadores químicos W e Ru, e a segunda beneficiando as contagens, empregando tubo de grafite sem plataforma com o modificador químico Ru.

5.4.3 Otimização da vazão do gás interno

Na etapa de vaporização, os vapores originados no tubo de grafite devem ser conduzidos de maneira eficiente ao ambiente do plasma para geração dos íons. Para que grande parte deste vapor seja transportada adequadamente ao plasma, um gás auxiliar para carregamento se faz necessário. A vazão do gás interno juntamente com a vazão do gás nebulizador são os responsáveis pela condução de todo vapor dos analitos do ETV ao ICP. O gás interno no ETV possui dupla finalidade: auxiliar na remoção da matriz no estágio de pré-vaporização, removendo possíveis concomitantes do tubo de grafite por meio do orifício de introdução de amostra, e auxiliar no transporte dos gases gerados no ETV ao ICP, na etapa de vaporização.

Com o intuito de avaliar as condições ótimas da vazão do gás interno, foram realizadas otimizações para padrão e para amostra, monitorando os quatro elementos propostos. A Figura 11 representa as otimizações da vazão do gás interno para Ag, Cd, Cu e Pb. A faixa de vazão do gás interno avaliada foi de 0 a 200 mL min⁻¹ em intervalos de

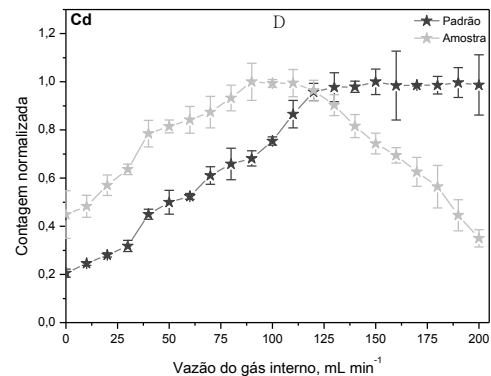
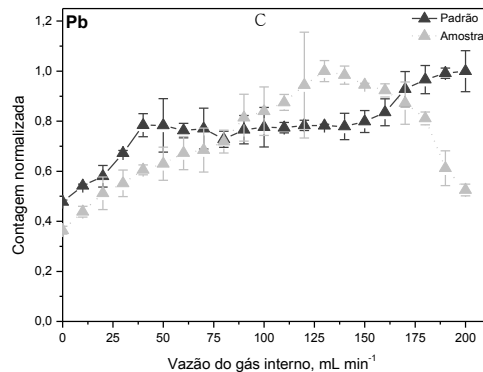
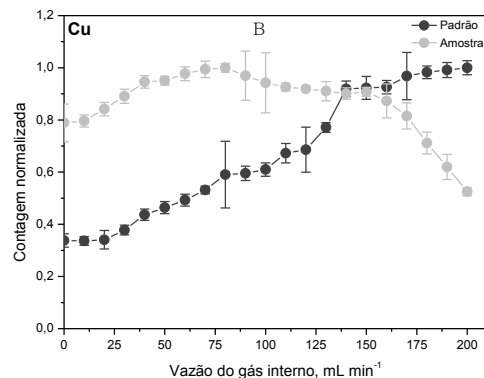
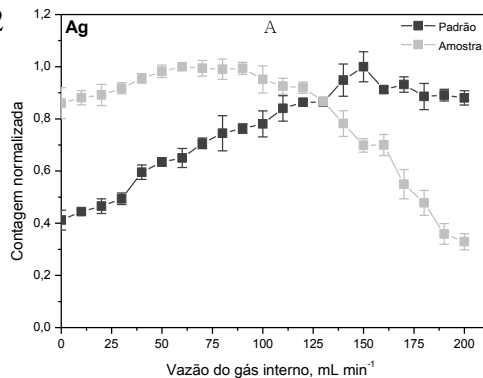


Figura 11. Otimização da vazão do gás interno para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Extração realizada com CHCl_3 e DDTP 1,0% m/v.

10 mL min⁻¹. Averiguando os gráficos da Figura 11, nota-se similaridade entre os comportamentos dos padrões e das amostras para Ag, Cu e para o Cd no padrão. O Pb na amostra apresentou comportamento similar ao Cd na amostra, mas o comportamento do Pb no padrão revelou significativa estabilidade não exibida por nenhum outro analito presente neste estudo. Uma vazão de gás interno de compromisso, embora não possa atender idealmente a todos os analitos, devem ser adotada sendo esta vazão de 130 mL min⁻¹.

Os comportamentos iniciais para amostra e padrão observados na Figura 11 são possivelmente devidos ao aumento da vazão do gás interno proporcionar acréscimo mais vagaroso nas condições de aquecimento dinâmico no tubo de grafite, resultando em maior supersaturação das partículas para geração dos clusters, beneficiando o transporte dos analitos. Entretanto, se a vazão do gás interno for relativamente alta, haverá maiores turbulências no ambiente do tubo de grafite e partículas menores irão ser transportadas para o ICP (MAIA, 2001; BORGES, 2005), podendo estas partículas não atingir o tamanho crítico e evaporar-se prematuramente. Verificando a Figura 11, observa-se que somente a amostra revela diminuição nas contagens em vazões elevadas, possivelmente, devido a esta conter quantidades adicionais de concomitantes, ultrapassando a supersaturação, favorecendo a coalescência dos núcleos estáveis, ocasionando prévia condensação dos analitos. Além disso, vazões elevadas promovem aumento nas colisões entre as partículas, condição que também beneficia a condensação antecedente dos analitos.

5.5 Otimizações do espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado

As otimizações inerentes ao ICP-MS consistem nas avaliações da vazão do gás nebulizador (principal gás responsável pelo carregamento dos analitos do ETV ao ICP) e do potencial de radiofrequência (responsável pela geração de ambientes mais ou menos energéticos no plasma).

5.5.1 Otimização da vazão do gás nebulizador

A vazão do gás nebulizador é um dos principais parâmetros a ser otimizado quando se insere soluções orgânicas no plasma (BLADES *et al.*, 1985). Esta é a principal vazão responsável pelo transporte do

vapor dos analitos gerado no ETV, na etapa da vaporização, para o ICP. A vazão do gás interno juntamente com a vazão do gás nebulizador resulta na vazão do gás carreador, o qual é responsável pela efetiva condução de todo o vapor gerado no ETV (KANTOR *et al.*, 2003) durante a etapa de vaporização.

Além de o gás nebulizador atuar no ETV, a vazão deste gás também pode afetar o ambiente químico do plasma, possibilitando a geração de espécies indesejáveis. Em vazões elevadas, o período de residência do vapor dos analitos no plasma é baixo, possibilitando a dissociação incompleta dos analitos, sendo que muitas vezes estes estão combinado ou podem vir a ser combinado com o oxigênio, devendo ser monitorado o íon óxido do elemento. Já em vazões diminutas, o período de residência do vapor dos analitos no plasma é alto, possibilitando a remoção de mais de um elétron do analito, devendo ser monitorado o íon bivalente do elemento.

Deste modo, com o objetivo de avaliar as condições ótimas da vazão do gás nebulizador, foram realizadas otimizações, para padrão e para amostra, monitorando os íons M^+ , M^{2+} e MO^+ para os quatro elementos em estudo. A faixa de vazão do gás nebulizador avaliada foi de 0,6 a 1,4 L min^{-1} em intervalos de 0,05 L min^{-1} . As Figuras 12-15 representam as otimizações da vazão do gás nebulizador para Ag, Cu, Pb e Cd respectivamente.

Examinando as Figuras 12-15, nota-se que os perfis dos íons M^+ , para amostra e padrão, são expressivamente coincidentes, apresentando aumento nas contagens até aproximadamente a vazão de 1,25 L min^{-1} . Em vazões superiores, são constatados decaimentos abruptos nas contagens. Para muitos íons M^{2+} e MO^+ , comportamentos análogos ao íon M^+ também são observados, possivelmente pela possibilidade de recombinação do metal com espécies reativas. Além disso, resultados contraditórios são observados para PbO^+ , apresentando diminuição nas contagens com o aumento da vazão. Em relação aos íons indesejáveis, apenas o íon Cd^{2+} apresentou perfis condizentes, revelando diminuições nas contagens com o aumento da vazão.

Nota-se também que muitos íons indesejáveis exibem altos desvios padrões; todavia, deve ser ressaltado que as máximas contagens para muitos destes íons são insignificantes perante as contagens dos íons M^+ . Deste modo, os desvios constatados são aceitáveis, podendo ser esta uma possível justificativa para os perfis de alguns íons M^{2+} e MO^+ . Assim, a vazão ideal do gás nebulizador para o íons M^+ monitorados são, essencialmente, coincidentes, possibilitando a adoção da vazão de

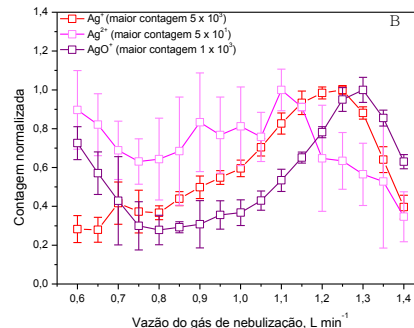
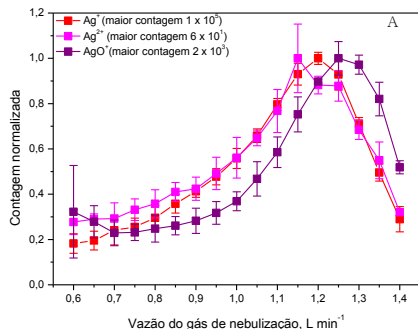


Figura 12. Otimização da vazão do gás nebulizador monitorando o comportamento dos íons Ag⁺, Ag²⁺ e AgO⁺ em: (A) solução aquosa contendo 10 µg L⁻¹ do analito e (B) amostra DOLT 4. Condições: tubo de grafite com plataforma, modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600 °C e de vaporização de 2400 °C; concentração de DDTP 1% (m/v), extração líquido-líquido com CHCl₃.

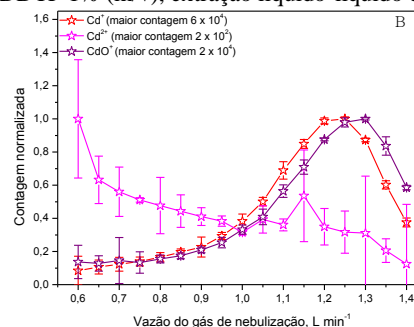
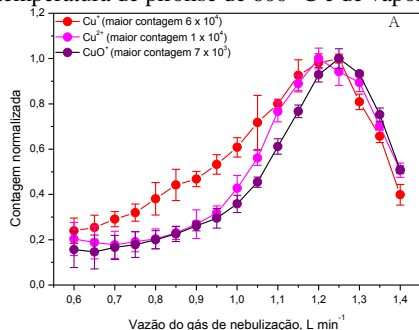


Figura 13. Otimização da vazão do gás nebulizador monitorando o comportamento dos íons Cu⁺, Cu²⁺ e CuO⁺ em: (A) solução aquosa contendo 10 µg L⁻¹ do analito e (B) amostra DOLT 4. Condições: tubo de grafite com plataforma, modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600 °C e de vaporização de 2400 °C; concentração de DDTP 1% (m/v), extração líquido-líquido com CHCl₃.

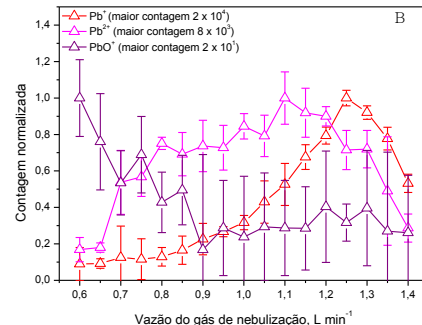
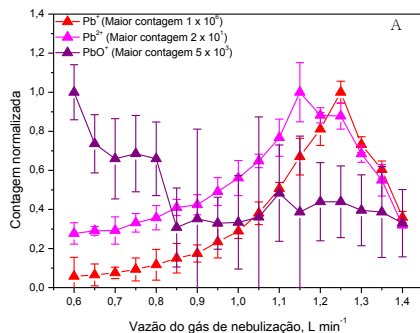


Figura 14. Otimização da vazão do gás nebulizador monitorando o comportamento dos íons Pb^+ , Pb^{2+} e PbO^+ em: (A) solução aquosa contendo $10 \mu g L^{-1}$ do analito e (B) amostra DOLT 4. Condições: tubo de grafite com plataforma, modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de $600 \text{ } ^\circ C$ e de vaporização de $2400 \text{ } ^\circ C$; concentração de DDTP 1% (m/v), extração líquido-líquido com $CHCl_3$.

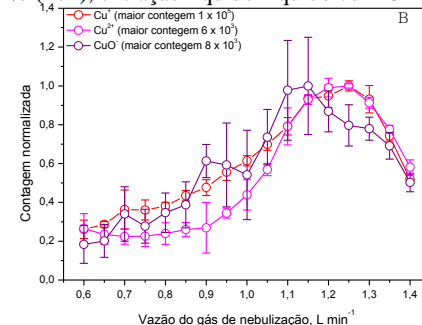
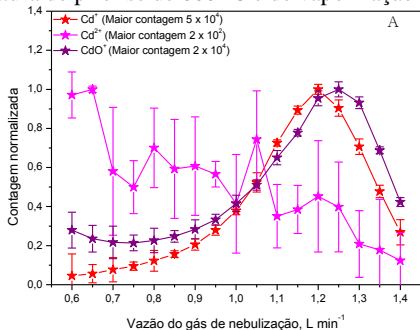


Figura 15. Otimização da vazão do gás nebulizador monitorando o comportamento dos íons Cd^+ , Cd^{2+} e CdO^+ em: (A) solução aquosa contendo $10 \mu g L^{-1}$ do analito e (B) amostra DOLT 4. Condições: tubo de grafite com plataforma, modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de $600 \text{ } ^\circ C$ e de vaporização de $2400 \text{ } ^\circ C$; concentração de DDTP 1% (m/v), extração líquido-líquido com $CHCl_3$.

compromisso de $1,25 \text{ L min}^{-1}$.

Empregando o sistema de introdução de amostra convencional, comumente são utilizadas vazões baixas do gás nebulizador. Vazões baixas proporcionam maior tempo de residência da amostra no plasma, possibilitando eliminações mais eficazes dos compostos orgânicos (KARUNASAGAR *et al.*, 2001). Entretanto, em análises com ETV, vazões mais elevadas são necessárias para efetivo transporte dos analitos. Mencionado anteriormente, a vazão do gás interno unido à vazão do gás de nebulização resulta na vazão denominada de gás carreador. Neste trabalho, a vazão do gás carreador, sob as condições de compromisso adotadas, foi de $1,38 \text{ L min}^{-1}$ ($0,13 \text{ L min}^{-1}$ para o gás interno somado a $1,25 \text{ L min}^{-1}$ para o gás nebulizador).

Como relatado previamente, no vaporizador eletrotérmico, o aumento da vazão do gás carreador promove aumento mais vagaroso nas condições de aquecimento dinâmico, resultando em maior supersaturação das partículas do aerossol. Ao mesmo tempo, o aumento da vazão do gás carreador ocasiona maiores turbulências no ambiente do forno, proporcionando misturas mais efetivas entre o vapor da amostra e o gás carreador, favorecendo a geração de aerossóis constituídos de partículas mais finas, eventos responsáveis pelo aumento nas contagens do íon M^+ . Contudo, em vazões muito elevadas, o tempo de residência dos analitos no plasma é menor. Além disso, vazões altas podem deslocar a zona de amostragem para regiões mais frias do plasma, acarretando em diminuições nas contagens para o íon M^+ (MAIA, 2001; BORGES, 2005).

5.5.2 Otimização do potencial de radiofrequência

O potencial de radiofrequência é o principal parâmetro instrumental a ser otimizado no ICP-MS em análise contendo alto teor de matéria orgânica (BLADES *et al.*, 1985). A introdução de solventes orgânicos no ICP pode modificar consideravelmente as condições do plasma, comumente tornando o ambiente do plasma mais frio, em relação aos meios aquosos, devido a energia de dissociação da ligação C-C (6,4 eV) ser maior em relação a H-O (4,5 eV) requerendo assim quantidades adicionais de energia para dissociação das moléculas orgânicas (GRINDLAY *et al.*, 2008). Além disso, caso o ambiente do plasma não seja energético o suficiente para decompor completamente a matéria orgânica, depósitos de carbono são constatados nos cones

amostrador e skimmer, afetando diretamente o percurso dos íons ao quadrupolo, inviabilizando a análise por ICP-MS.

Estudos relatam que a quantidade de carbono no plasma é dependente da temperatura de pirólise, provocando mudanças no equilíbrio de ionização (SILVA *et al.*, 2008). Deste modo, os vapores de carbono resultantes da pirólise, de alguma forma, absorvem energia do potencial de radiofrequência (BOORN *et al.*, 1980). Pesquisas revelam que o comportamento do plasma também é influenciado pela natureza e quantidade do solvente orgânico (KREUNING *et al.*, 1989), havendo redução da capacidade de excitação, requerendo, assim, aumento do potencial de radiofrequência, provavelmente, devido à transferência de energia para o equilíbrio de dissociação do carbono molecular (BLADES *et al.*, 1985).

Deste modo, plasma suficientemente energético deve ser adotado em análises que envolvam a presença de solventes orgânicos. Contudo, plasma demasiadamente energético pode favorecer a geração de íons bivalentes, espécies indesejadas em análises por ICP-MS. Assim, potenciais de radiofrequência que proporcionem ambientes adequados no plasma para análise de amostras com relativa carga orgânica foram avaliados. As otimizações foram realizadas para padrão e amostra, monitorando os íons M^+ , M^{2+} e MO^+ para os quatro elementos em estudo. A faixa do potencial de radiofrequência avaliada foi de 800 a 1350 W em intervalos de 50 W. As Figuras 16, 17, 18 e 19 representam as otimizações do potencial de radiofrequência para Ag, Cu, Pb e Cd, respectivamente.

Avaliando as Figuras 16-19, nota-se que os perfis relativos aos íons M^+ , M^{2+} e MO^+ são similares para os quatro analitos avaliados, apresentando perfis ascendentes com o aumento do potencial de radiofrequência. A única exceção é o íon Pb^+ na amostra, exibindo contagens constantes até o potencial de radiofrequência de 1100 W. Acima deste potencial, há considerável queda nas contagens, permanecendo novamente constante em potenciais acima de 1150 W. Para o PbO^+ no padrão, as contagens são desprezíveis. Os comportamentos observados para os íons M^{2+} são concordantes com relatos teóricos, revelando aumento nas contagens com o aumento do potencial de radiofrequência; entretanto, o comportamento dos íons MO^+ é inconsistente com os preceitos teóricos.

Alguns estudos relatam que a presença de compostos orgânicos no plasma, aumenta a condutividade térmica, e como consequência, o volume do plasma encolhe, tornando mais compacto e mais quente na

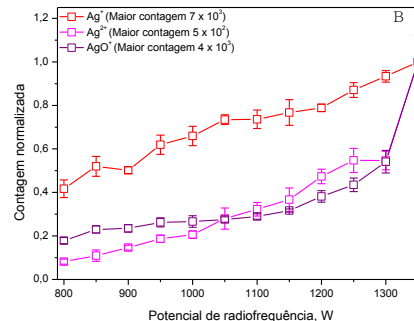
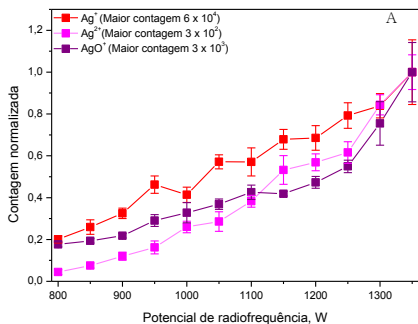


Figura 16. Otimização do potencial de radiofrequência monitorando o comportamento dos íons Ag^+ , Ag^{2+} e AgO^+ em: (A) solução aquosa contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito e (B) amostra DOLT 4. Condições: tubo de grafite com plataforma, modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600°C e de vaporização de 2400°C ; concentração de DDTP 1% (m/v), extração líquido-líquido com CHCl_3 .

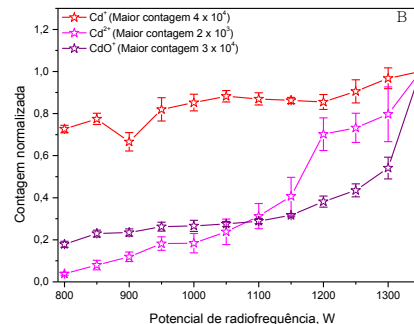
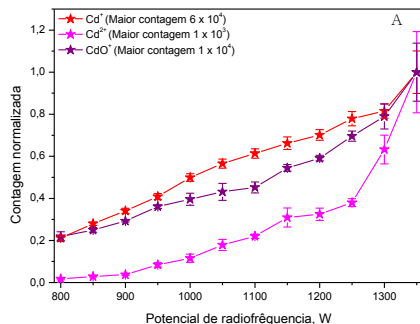


Figura 17. Otimização do potencial de radiofrequência monitorando o comportamento dos íons Cu^+ , Cu^{2+} e CuO^+ em: (A) solução aquosa contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito e (B) amostra DOLT 4. Condições: tubo de grafite com plataforma, modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600°C e de vaporização de 2400°C ; concentração de DDTP 1% (m/v), extração líquido-líquido com CHCl_3 .

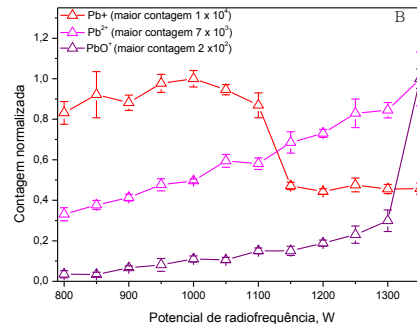
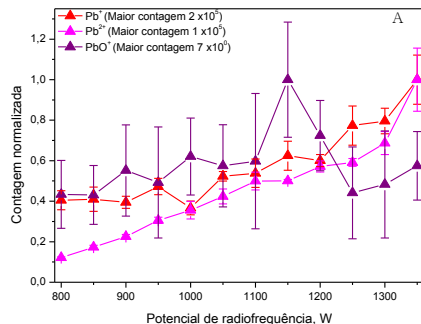


Figura 18. Otimização do potencial de radiofrequência monitorando o comportamento dos íons Pb^+ , Pb^{2+} e PbO^+ em: (A) solução aquosa contendo $10 \mu g L^{-1}$ do analito e (B) amostra DOLT 4. Condições: tubo de grafite com plataforma, modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de $600 ^\circ C$ e de vaporização de $2400 ^\circ C$; concentração de DDTP 1% (m/v), extração líquido-líquido com $CHCl_3$.

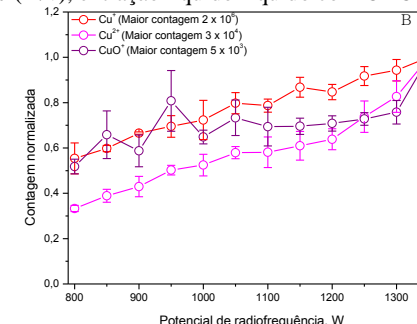
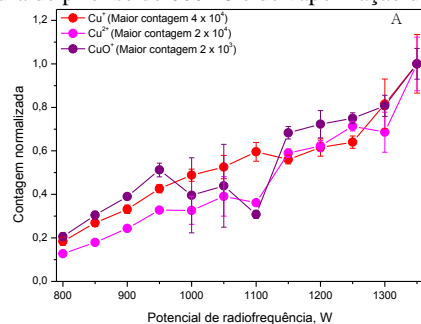


Figura 19. Otimização do potencial de radiofrequência monitorando o comportamento dos íons Cd^+ , Cd^{2+} e CdO^+ em: (A) solução aquosa contendo $10 \mu g L^{-1}$ do analito e (B) amostra DOLT 4. Condições: tubo de grafite com plataforma, modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de $600 ^\circ C$ e de vaporização de $2400 ^\circ C$; concentração de DDTP 1% (m/v), extração líquido-líquido com $CHCl_3$.

região central e mais frio nas regiões periféricas. Deste modo, pode se esperar um plasma não homogêneo termicamente, podendo beneficiar a geração de íons M^{2+} na região central e MO^+ nas periféricas, embora visualmente nenhuma mudança nas características físicas do plasma tenha sido observada (GRINDLAY *et al.*, 2007).

Ao mesmo tempo, especula-se que espécies reativas ligadas com o oxigênio estejam favorecendo o aumento dos íons óxidos no plasma, e a formação destas espécies esteja relacionada ao potencial de radiofrequência, ou seja, o aumento da potência promove a formação de espécies reativas e o aumento da população de íons óxidos, em detrimento da dissociação destes. Além disso, a magnitude do sinal dos íons indesejáveis pode estar também relacionada com a quantidade de carbono presente no plasma (GRINDLAY *et al.*, 2008)

Assim, a condição de compromisso adotada entre padrão e amostra, para os quatro elementos monitorados, deve possuir um potencial de radiofrequência de 1350 W; contudo, devido a algumas limitações instrumentais, o ICP-MS utilizado neste trabalho inviabiliza a utilização de potências de radiofrequência acima de 1300 W, pois a região da interface experimenta elevações significativas na temperatura, requerendo taxas de resfriamentos mais efetivas. Se as condições de resfriamento não forem atendidas, no instante em que a temperatura da interface atingir 70 °C, o plasma será extinto automaticamente, interrompendo definitivamente a procedência das análises. Deste modo, o maior potencial de radiofrequência que não apresente riscos significativos na extinção do plasma durante as análises é de 1300 W, sendo esta a condição de compromisso adotada.

5.6 Otimizações relacionadas à microextração líquido-líquido dispersiva

A eficiência da DLLME é influenciada por vários fatores, como os solventes, seus volumes, tempo de extração e a força iônica do meio (ZANG *et al.*; 2009). Deste modo, as otimizações inerentes à microextração líquido-líquido dispersiva incluem a avaliação da concentração do agente complexante, concentração de ácido, tempo de centrifugação, tempo de complexação, tempo de extração, volume do agente dispersor, volume do agente extrator e avaliação de íons interferentes.

5.6.1 Avaliação da concentração do agente complexante

O estudo da concentração do agente complexante se faz necessário para verificar a concentração ideal de ligante necessária para máxima eficiência de extração. O DDTP foi selecionado como agente quelante em virtude de suas valiosas propriedades para propósitos analíticos, como seletividade, estabilidade em meio ácido, facilidade no manuseio e solubilidade em meio aquoso (RAMOS *et al.*, 2012). A Figura 20 representa as otimizações da concentração do agente complexante, para padrão e amostra, monitorando os isótopos ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{65}Cu e ^{208}Pb . A faixa de concentração do DDTP avaliada foi de 0 a 2,5% (m/v), distribuídos em 14 pontos equidistantes [em geral, múltiplos de dois com concentração inicial de $2,5 \times 10^{-4}\%$ (m/v)].

Nota-se, em geral, que os comportamentos dos padrões são similares aos da amostra, embora as intensidades nas contagens sejam distintas. Com exceção da Ag, todos os demais analitos apresentam perfis crescentes, com o aumento da concentração de DDTP embora revelem relativo patamar na faixa de $2,5 \times 10^{-2}\%$ (m/v) a $1,0 \times 10^{-1}\%$ (m/v). A Ag exibe momentaneamente aumento nas contagens em concentrações baixas de DDTP; contudo, há diminuições nas contagens em concentrações mais elevadas de DDTP.

O conceito de acidez e basicidade de Pearson (PERSON, 1963) menciona que ácidos duros tendem a interagir mais prontamente com bases duras, e ácidos macios tendem a interagir mais facilmente com bases macias. Devido ao DDTP ser considerado uma base macia, este tende a interagir mais espontaneamente com metais macios. A Ag^+ e o Cd^{2+} são ácidos macios, ao passo que o Pb^{2+} e o Cu^{2+} são ácidos intermediários. Deste modo, espera-se que o DDTP complexa mais brevemente com a Ag^+ e o Cd^{2+} , em detrimento do Pb^{2+} e Cu^{2+} . Além disso, o estado de oxidação do metal irá estabelecer a estequiometria do complexo, portanto, cátions monovalentes irão gerar complexos ML e cátions bivalentes irão gerar complexos ML_2 (VEIGA, 2000).

Estas elucidações podem justificar o comportamento da Ag. Devido ao fato da Ag possuir grande afinidade com o DDTP, concentrações relativamente baixas deste ligante são suficientes para quantitativa complexação deste elemento. Contudo, concentrações elevadas do agente complexante podem favorecer a geração de espécies ML_2^- (VEIGA, 2000), as quais possuem maior afinidade em meio aquoso, devido a seu caráter iônico, diminuindo a eficiência na extração,

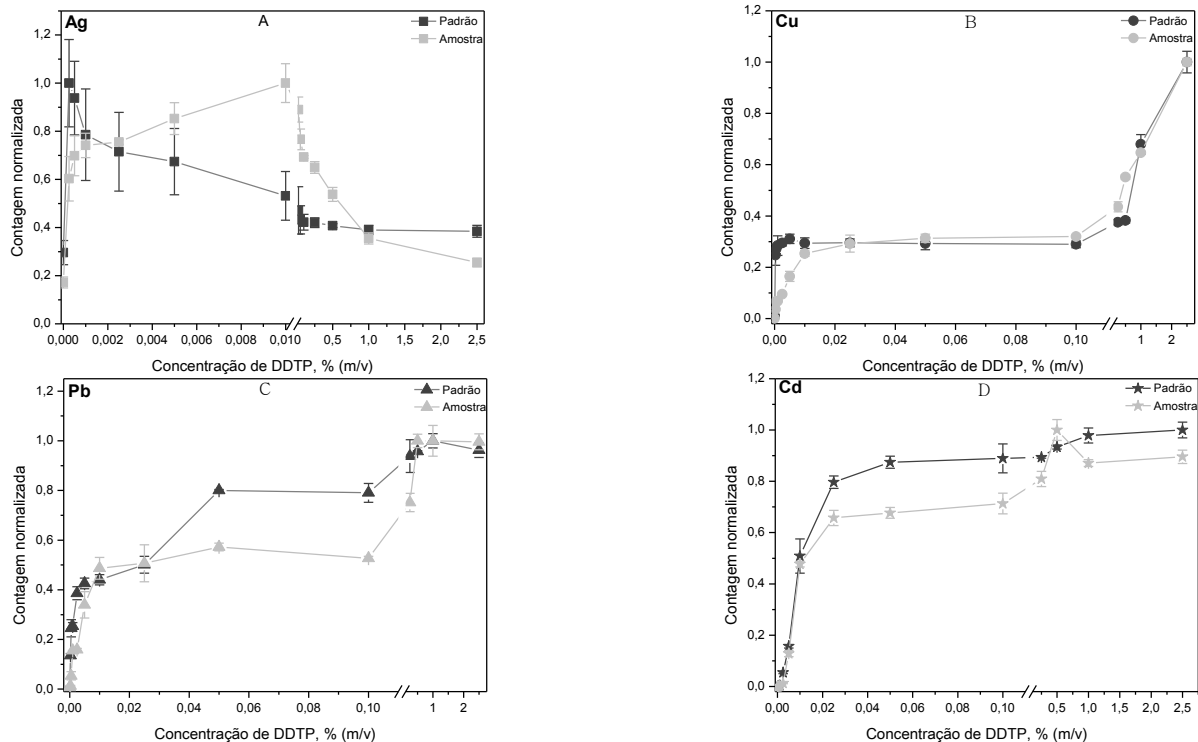


Figura 20. Avaliação da concentração do agente complexante (DDTP) para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Condições: tubo de grafite com plataforma, com modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600 °C e vaporização de 2400 °C, solvente extrator CHCl₃ (200 µL) e solvente dispersor CH₃CH₂OH (800 µL).

resultando em reduções nas contagens. Para os demais analitos, em concentrações de DDTP acima de 0,1% (m/v), visto que outros dietilorganofosfatos podem agir como modificadores (FAN *et al.*, 2004) e o DDTP possui ação comprovada como modificador (MARANHÃO *et al.*, 2007), este pode estar agindo simultaneamente como carreador e modificador (VEIGA *et al.*, 2001).

A princípio, a condição de compromisso adotada entre padrão e amostra, para os quatro elementos monitorados, deve conter uma concentração de DDTP de $2,5 \times 10^{-2}\%$ (m/v). Entretanto, a fim de garantir que haja sempre DDTP suficiente para complexar com todos os analitos, a concentração de 0,1% (m/v) foi adotada como condição de compromisso.

5.6.2 Avaliação da concentração de ácido

Uma das grandes vantagens na utilização do DDTP é sua estabilidade em meio ácido, não requerendo medições prévias no pH para efetiva complexação. O DDTP requer apenas que o meio esteja ácido para que a complexação ocorra, facilitando o trabalho de bancada, tornando a metodologia de pré-concentração mais simplificada. Frequentemente, HNO_3 é o ácido utilizado em ICP-MS devido a seus constituintes isolados (H^+ , N^+ e O^+) ou combinados já estarem presentes no ambiente do plasma, oriundos da água e do gás atmosférico. Além disso, menores quantidades de interferências espectrais são constatadas em relação a outros ácidos inorgânicos (GRÉGOIRE *et al.*, 1994). Deste modo, HNO_3 foi o ácido selecionado para o estudo proposto.

A Figura 21 representa a otimização da concentração de ácido, para padrão e amostra, monitorando os íons Ag^+ , Cd^+ , Cu^+ e Pb^+ . A faixa de concentração de HNO_3 avaliada, para o padrão, foi de 0 a 10% (v/v), distribuídos em 12 pontos equidistantes [em geral, múltiplos de dois com concentração inicial de HNO_3 de $5,0 \times 10^{-3}\%$ (v/v)]. Devido à amostra ser previamente submetida à digestão ácida assistida por microondas, esta se encontra em meio fortemente ácido, e mesmo após significativa diluição, a concentração inicial de HNO_3 para a amostra foi de 0,1% (v/v).

Analisando a Figura 21, em geral, os comportamentos dos padrões e das amostras, para os quatro analitos monitorados, demonstram estabilidade nas contagens até a concentração de HNO_3 de 0,5% (v/v). Em concentrações superiores, há aumento nas contagens, com exceção apenas para o Cd no padrão em que suas contagens

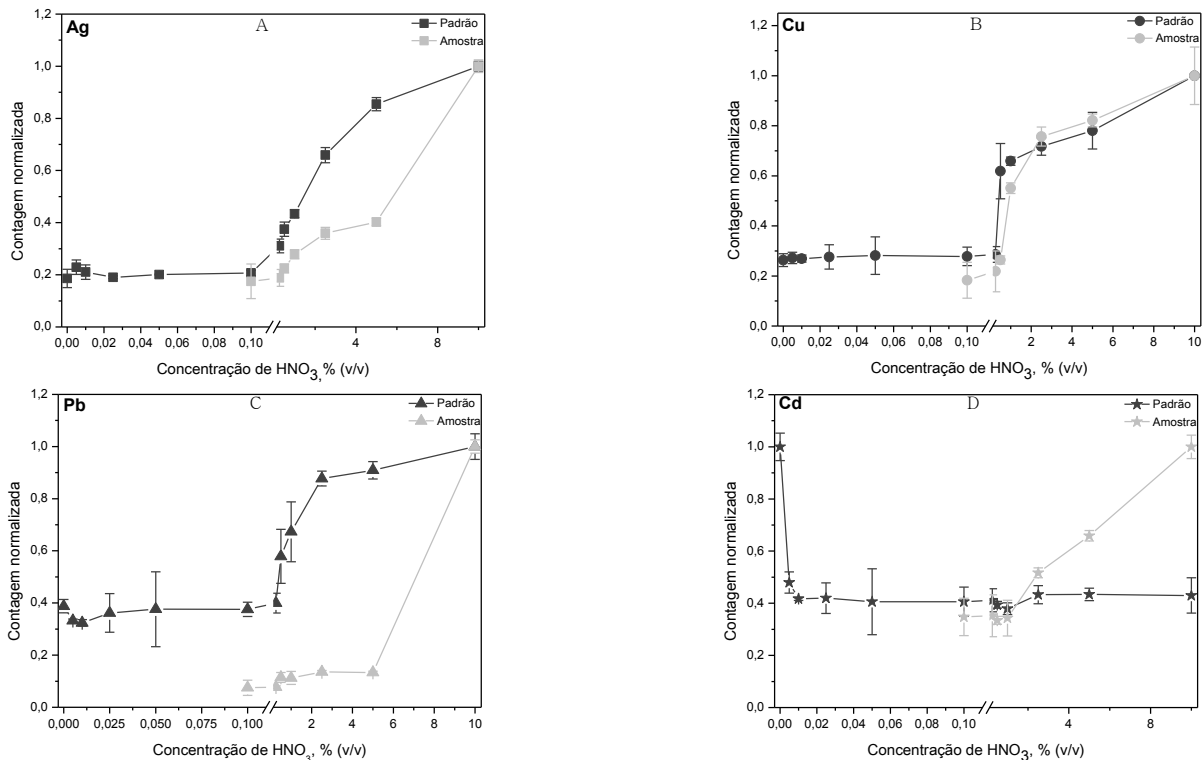


Figura 21. Avaliação da concentração de ácido (HNO_3) para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Condições: tubo de grafite com plataforma, com modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de $600\text{ }^\circ\text{C}$ e vaporização de $2400\text{ }^\circ\text{C}$, solvente extrator CHCl_3 (200 μL) e DDTP 1,0% (m/v).

permaneceram essencialmente constantes em toda faixa de concentração de ácido estudada.

O DDTP é somente susceptível a concentrações de ácidos extremamente elevados (superior a 10 mol L^{-1}), convertendo-se a alcóxido e tendo como subproduto ácido sulfídrico, sendo facilmente detectado devido ao odor desagradável (Bode *et al.*, 1962) o qual, felizmente, não foi constatado. Com exceção do Cd no padrão, algumas hipóteses podem ser mencionadas em relação ao comportamento do HNO_3 . O ácido nítrico pode estar agindo como agente carreador, visto que outros ácidos inorgânicos podem agir como transportadores (VENABLE *et al.*, 2000; GRÉGOIRE *et al.*, 1994); pode estar degradando o tubo de grafite visto seu alto poder oxidativo, disponibilizando carbono o qual beneficia a eficiência de ionização e/ou o transporte dos analitos (MAJIDI *et al.*, 2000; GRÉGOIRE *et al.*, 1993); ou pode estar também aumentando o caráter anfifílico da fase aquosa (ZANG, 2009) com o acréscimo da concentração de ácido, favorecendo a extração dos complexos na fase orgânica sendo está última a mais acordada.

Embora a condição ideal, para os quatro analitos monitorados, consista na adição de HNO_3 10% (v/v), com intuito de evitar a redução do tempo de vida útil do tubo de grafite e potencial decomposição do DDTP, a concentração de 2,5% (v/v) foi adotada como condição de compromisso.

5.6.3 Avaliação do tempo de centrifugação

Com o intuito de promover separações mais eficazes entre as fases polar e apolar, foi proposto o estudo do tempo de centrifugação. A Figura 22 representa as otimizações do tempo de centrifugação, para padrão e amostra, monitorando os isótopos ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{65}Cu e ^{208}Pb . A faixa de tempo avaliada foi de 0 a 20 minutos distribuídos em 6 pontos equidistantes (em geral, múltiplos de dois com tempo inicial, após o tempo 0 de 1 minuto).

Em geral, não são observados, na Figura 22, significativos prejuízos nas contagens com o aumento do tempo de centrifugação, embora se constate sutis diminuições nas contagens em tempos maiores de centrifugação. Assim, longos tempos de centrifugação não são recomendados, pois o contato das fases polar e apolar, sob agitação, promove aceleração da miscibilidade entre elas, diminuindo o volume da fase orgânica, ocasionando regressão do complexo para fase

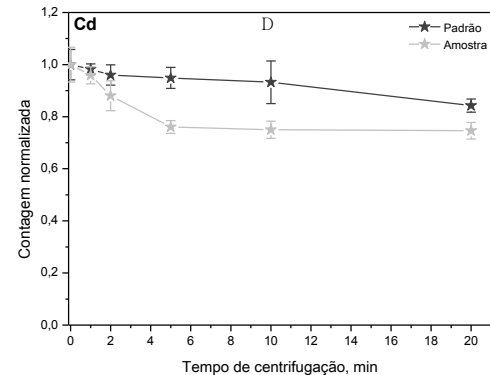
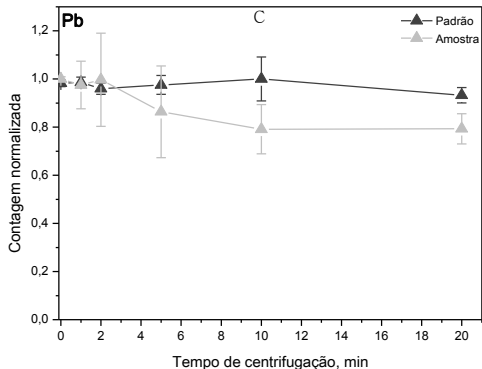
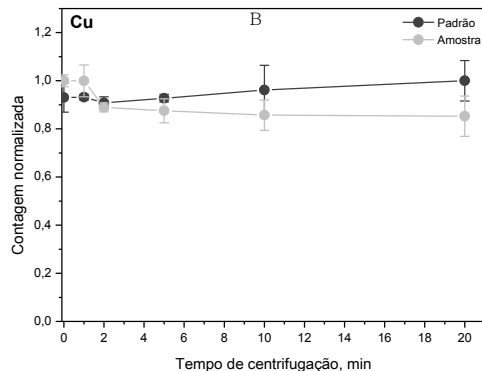
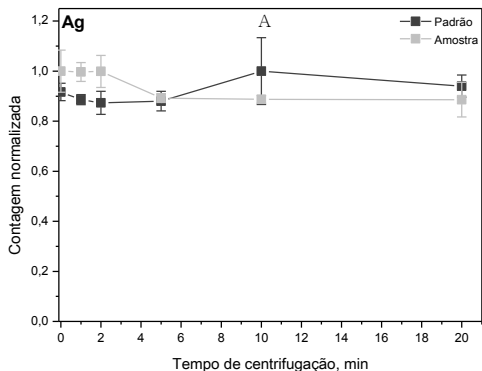


Figura 22. Avaliação do tempo de centrifugação para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Condições: tubo de grafite com plataforma, com modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600 °C e vaporização de 2400 °C, solvente extrator CHCl₃ (200 µL) e DDTP 1,0% (m/v).

aquosa, acarretando em diminuições nas contagens.

A princípio, nota-se que não há necessidade de centrifugação, pois o tempo zero foi o qual proporcionou as melhores contagens. Contudo, visualmente, as fases da mistura não foram totalmente isoladas sem centrifugação. Além disso, o tempo requerido para separação espontânea das fases era maior do que aquele empregando centrífuga. Deste modo, com o objetivo apenas de acelerar a separação da mistura, a condição de compromisso adotada entre padrão e amostra, para os quatro elementos monitorados, deve possuir o tempo de centrifugação de 1 minuto.

5.6.4 Avaliação do tempo de complexação

Com o objetivo de verificar o tempo necessário para que os íons complexem com o DDTP, foi realizado o estudo do tempo de complexação. A Figura 23 representa as otimizações do tempo de complexação, para padrão e amostra, monitorando os isótopos ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{65}Cu e ^{208}Pb . A faixa de tempo avaliada foi de 1 a 30 minutos, distribuídos em 6 pontos equidistantes (em geral, múltiplos de dois).

Visualiza-se, na Figura 23, que para Pb, Cu e para Cd no padrão as contagens permanecem praticamente constantes com o aumento do tempo de complexação. Contudo, para o Cd na amostra, e mais especificamente para a Ag, no padrão e na amostra, observam-se diminuições nas contagens com o aumento do tempo de complexação. Deste modo, a condição de compromisso adotada entre padrão e amostra, para os quatro elementos monitorados, deve possuir o menor tempo de complexação, sendo este de 1 minuto.

Uma das possíveis explicações para o comportamento observado da Ag é devido a gerações de espécies insolúveis, por exemplo, Ag_2S . Dentre os analitos avaliados, o Ag_2S é o sulfeto que apresenta menor constante de solubilidade ($K_{\text{ps}} = 5,5 \times 10^{-51}$) muito menor que o do próximo sulfeto metálico majoritariamente disponível (para CuS , $K_{\text{ps}} = 8,0 \times 10^{-37}$) (MARTINS *et al.*, 2010), demonstrando que mesmo em quantidades ínfimas, o enxofre interage com a Ag atenuando a quantidade de íons Ag^+ diminuindo assim, a quantidade de complexos deste metal com o DDTP.

O DDTP é uma rica fonte de enxofre, assim, sugere-se que o maior tempo de contato entre DDTP e a Ag favoreça a geração de sulfetos deste metal, além disso, concentrações elevadas de DDTP

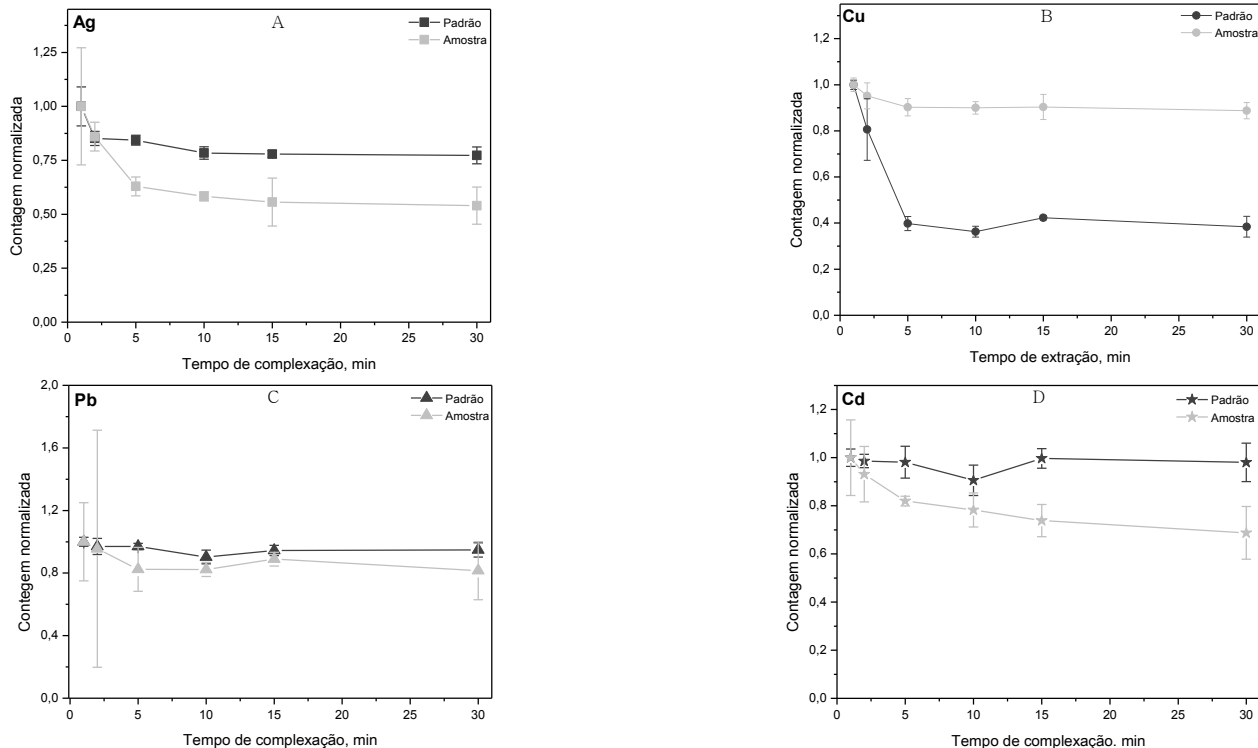


Figura 23. Avaliação do tempo de complexação para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Condições: tubo de grafite com plataforma, com modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600 °C e vaporização de 2400 °C, solvente extrator CHCl₃ (200 µL) e DDTP 1,0% (m/v).

beneficiem a geração de sulfetos, propiciando diminuições nas contagens, fato observado na Figura 20A. Todavia, o aumento da acidez do meio tende a aumentar a solubilidade dos sulfetos, disponibilizando novamente o íon metálico na solução, beneficiando a complexação, evento constado na Figura 21.

A Figura 23 também nos revela que em comparação aos padrões, os analitos nas amostras apresentam diminuições mais significativas nas intensidades das contagens, com aumento do tempo de complexação, supostamente devido à amostra conter quantidades adicionais de S^{2-} dentre outros componentes que interajam com os analitos, gerando espécies insolúveis, prejudicando complexação. O monitoramento, na fase aquosa, dos sulfetos metálicos poderia comprovar tais presunções. Contudo, devido à carência de tempo, este estudo foge do escopo deste trabalho.

5.6.5 Avaliação do tempo de extração

O tempo de extração é o tempo requerido para extrair, quantitativamente, todo o complexo do meio aquoso para o meio orgânico. A Figura 24 representa as otimizações do tempo de extração, para padrão e amostra, monitorando os isótopos ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{65}Cu e ^{208}Pb . A faixa de tempo avaliada foi de 1 a 30 minutos distribuídos em 6 pontos equidistantes (em geral, múltiplos de dois).

Verifica-se, na Figura 24, que, em geral, os sinais para os analitos na amostra não são significativamente afetados pelo tempo de extração, permanecendo, essencialmente, constantes. Devido ao fato de o solvente extrator ser uniformemente disperso na solução após sua injeção, a extração do analito da fase aquosa para a fase orgânica deve ser muito rápida, e o estado de equilíbrio entre as fases é atingindo rapidamente, revelando que o tempo de extração tem pouca influência na DLLME (ZANG *et al.*, 2009). Contudo, no padrão, observa-se queda nas contagens com o aumento do tempo de extração. Embora algumas proposições possam ser mencionadas para os comportamentos observados, parece prudente apenas mencionar que a amostra proporciona maior estabilidade ao longo do tempo de extração, revelando efeito da matriz

Na DLLME, a extração deve ocorrer instantaneamente após a adição do solvente orgânico à solução aquosa, conferindo-lhe grande rapidez nas extrações, sendo esta uma das mais rápidas metodologias de pré-concentração/separação. Nota-se, na Figura 24, que os menores

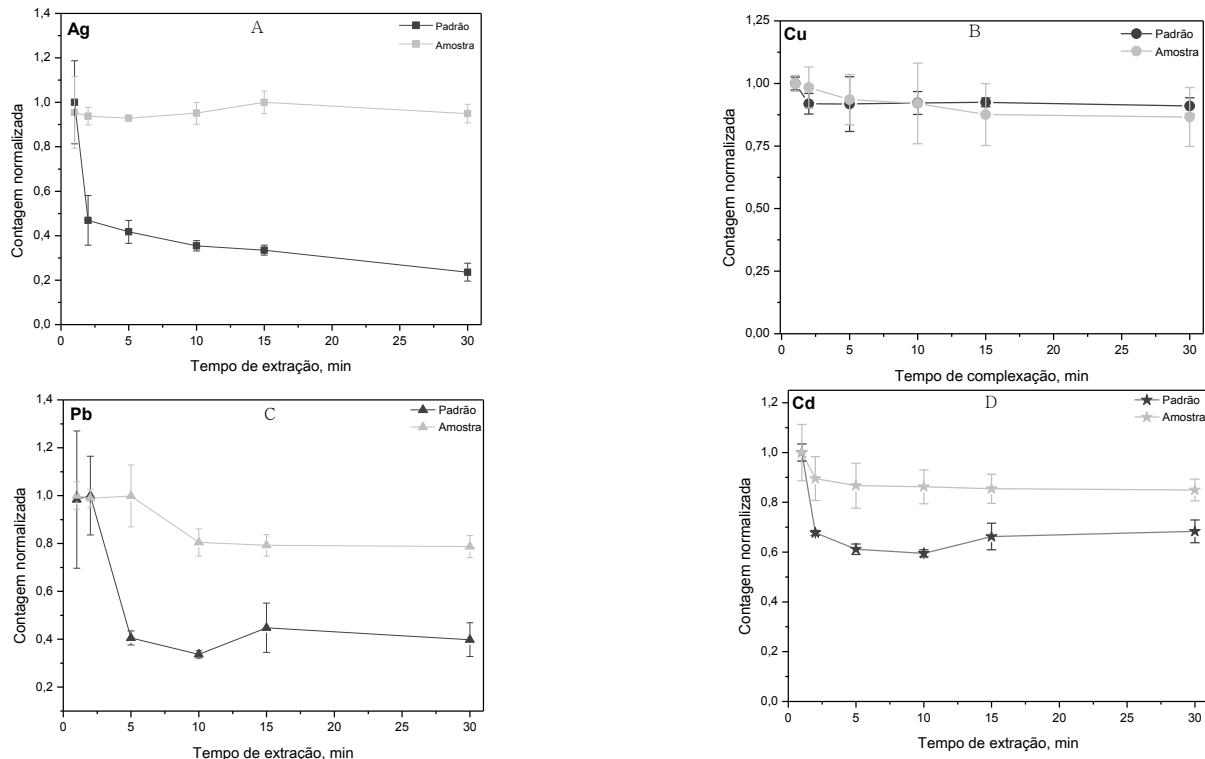


Figura 24. Avaliação do tempo de extração para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Condições: tubo de grafite com plataforma, com modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600 °C e vaporização de 2400 °C, solvente extrator CHCl₃ (200 µL) e DDTP 1,0% (m/v).

tempos de extração, em geral, proporcionam as maiores contagens. Deste modo, a condição de compromisso adotada, entre padrão e amostra, para os quatro analitos monitorados, compreende o tempo de extração de 1 minuto.

5.6.6 Avaliação do volume do agente dispersor

O agente dispersor é responsável pela dispersão do agente extrator (solvente apolar) no agente dispersante (amostra/padrão em solução aquosa), afetando a turbidez da mistura, influenciando na eficiência da extração (ZANG *et al.*, 2009). Portanto, quanto mais eficiente for à dispersão do agente extrator pelo agente dispersor, maior será a eficácia na extração. A Figura 25 representa as otimizações do volume do agente dispersor, para padrão e amostra, monitorando os isótopos ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{65}Cu e ^{208}Pb . A faixa de volume de etanol avaliada foi de 100 a 800 μL , em intervalos de 100 μL .

Claramente é observado na Figura 25 que o aumento no volume de etanol promove aumento no sinal analítico para todos os íons, tanto na amostra como no padrão. Este comportamento, possivelmente, é devido à maior turbulência gerada no sistema ternário após adições de volumes crescentes do agente dispersor, fazendo com que as gotículas do agente extrator dissipem mais efetivamente na mistura, ocasionando aumento na área de contato beneficiando assim, a eficiência na extração. Deste modo, a condição de compromisso adotada entre padrão e amostra para os quatro analitos monitorados, deve ser aquela que possa empregar o maior volume do agente dispersor, sendo esta de 900 μL (embora o volume máximo avaliado seja de 800 μL), visto que o volume do agente extrator otimizado foi de 100 μL (tendo assim, o volume ideal e máximo adotado de 1 mL de solventes adicionados).

5.6.7 Avaliação do volume do agente extrator

O volume do agente extrator influencia diretamente o fator de melhoramento e enriquecimento. Diminuindo o volume do agente extrator, o volume da fase apolar final irá diminuir, resultando em aumento na concentração do analito na fase orgânica, embora a taxa de recuperação do analito mantenha-se constante (ZANG *et al.*, 2009). A Figura 26 representa a avaliação do volume do agente extrator, para padrão e amostra, monitorando os isótopos ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{65}Cu e ^{208}Pb . A faixa de volume avaliada do clorofórmio foi de 75 a 200 μL , em

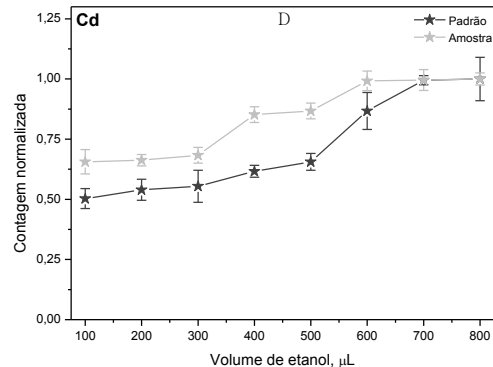
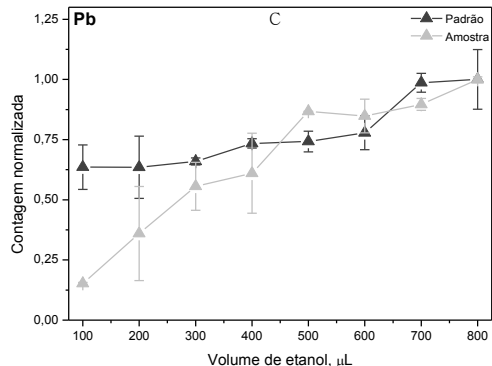
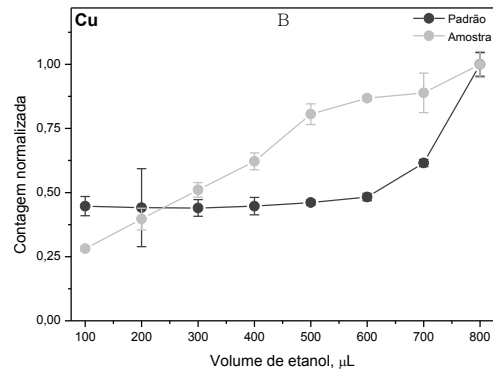
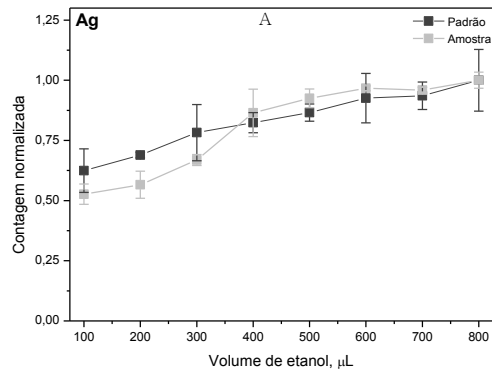


Figura 25. Avaliação do volume do agente dispersor (etanol) para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Condições: tubo de grafite com plataforma, com modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600 °C e vaporização de 2400 °C, solvente extrator CHCl₃ (200 µL) e DDTP 1,0% (m/v).

intervalos de 25 μL . Infelizmente, a inserção de 75 μL do agente extrator na mistura, ocasionalmente, não possibilita a recuperação de 20 μL da fase orgânica, já que parte do CHCl_3 é miscível em água. Considerando que 20 μL é o volume estabelecido para as análises em ETV-ICP-MS, o volume de 75 μL do agente extrator foi excluído do estudo, não sendo apresentado nos gráficos da Figura 26. Nota-se, visualizando a Figura 26, que diminuições no volume do agente extrator propiciam aumento nas contagens dos analitos, tendo apenas um ponto, para Pb na amostra, como exceção, possivelmente devido a algum erro aleatório. Contudo, o aumento nas contagens vem acompanhado do aumento nos desvios padrões, devido aos menores volumes inseridos e recuperados do solvente orgânico, requerendo manuseios mais cuidadosos nos procedimentos e análises.

Embora possa haver prejuízos na precisão, o menor volume do agente extrator que possibilite recuperações mínimas de 20 μL da fase apolar foi selecionado como o melhor volume para a pré-concentração, devido a este proporcionar melhorias significativas nas contagens. Em alguns casos, aumentos superiores a 50% são constatados (Figuras 26A e 26B) em relação ao ponto seguinte de volume maior, favorecendo, assim, a obtenção de maiores fatores de melhoramento e enriquecimento. Deste modo, a condição de compromisso adotada, entre padrão e amostra, para os quatro analitos monitorados, foi de 100 μL de clorofórmio.

5.6.8 Avaliação de possíveis íons interferentes

Com o intuito de avaliar o comportamento dos analitos nos padrões na presença de íons estranhos, foi proposto o estudo da avaliação de possíveis íons interferentes. Três classes de íons foram propostos. A primeira constituída pelos íons Tl^+ , Mo^{6+} e Bi^{2+} , os quais formam complexos estáveis com o DDTP; a segunda constituída dos íons K^+ , Na^+ e Ca^{2+} , que são cátions abundantes em diversos tipos de amostra; e a terceira constituída dos íons PO_4^{3-} , SO_4^{2-} e Cl^- , que são ânions majoritários em muitos tipos de amostras. Todos os íons adicionados estavam em concentrações cem vezes superiores à concentração do analito monitorado.

Com o intuito de comparar, quantitativamente, a influência da presença de íons estranhos sobre a intensidade do sinal do analito, as mesmas foram normalizadas em relação à condição na ausência de qualquer íon interferente (apenas o analito). Portanto, as contagens

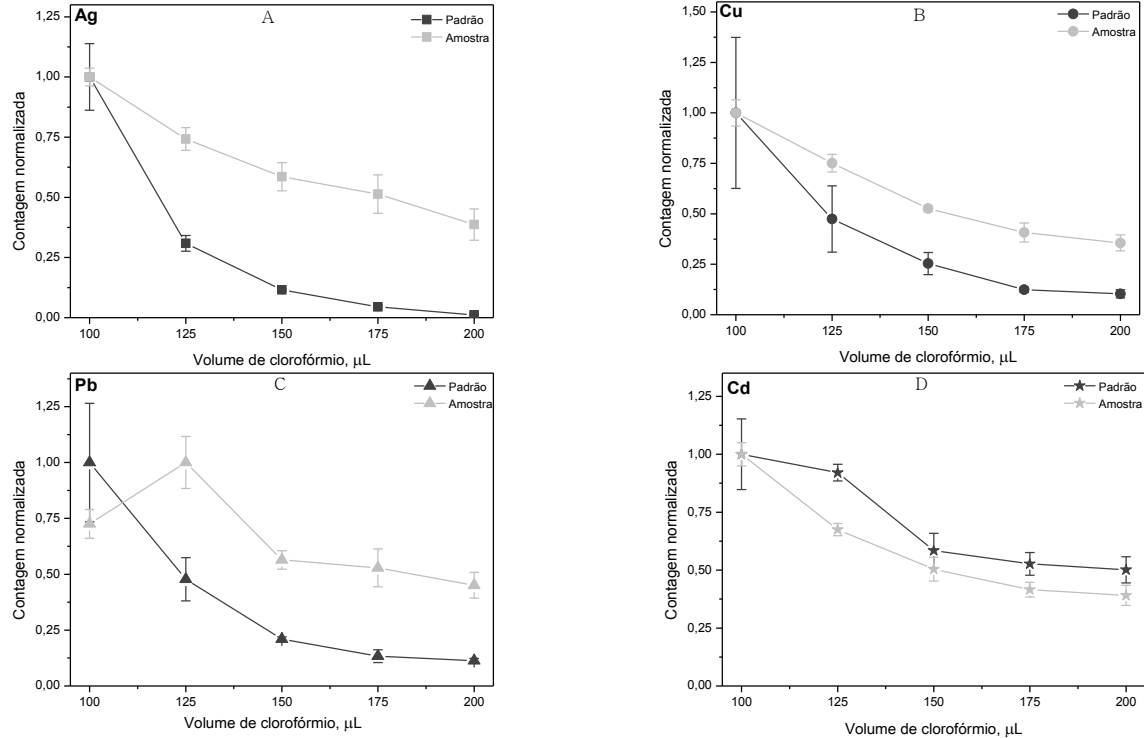


Figura 26. Avaliação do volume do agente extrator para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Condições: tubo de grafite com plataforma, com modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ e vaporização de $2400\text{ }^{\circ}\text{C}$, solvente extrator $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ($800\text{ }\mu\text{L}$) e DDTP 1,0% (m/v).

normalizadas apresentadas na Figura 27 representam a multiplicidade em relação à condição padrão.

Observando os gráficos da Figura 27, em geral, a presença dos íons interferentes não ocasiona mudanças significativas nas contagens, embora haja casos em que as intensidades dos sinais sejam mais influenciadas. Todavia, estes comportamentos não são sistemáticos, dificultando sua elucidação. Assim, a influência dos interferentes será avaliada por meio da exatidão do método.

5.7 Determinações

O vaporizador eletrotérmico aliada ao espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado une robustez e capacidade multielementar, conferindo-lhe grande versatilidade em uma única ferramenta analítica. Contudo, esta técnica não se estabeleceu como ferramenta de quantificação para análises de rotina, devido, a dificuldades encontradas no transporte dos analitos ao plasma, principalmente no estabelecimento de condições igualitárias de condução entre os analitos no padrão e na amostra. Estas dificuldades também foram encontradas no presente trabalho, sendo este um dos grandes desafios desta e da maioria das análises realizadas em ETV-ICP-MS.

Embora o condicionamento do tubo de grafite sem plataforma e na ausência de modificador químico não apresente significativa estabilidade térmica (Figuras 6-9), esta condição foi a que proporcionou maiores contagens para três dos quatro analitos avaliados, em alguns casos, significativamente superior à condição de compromisso adotada sem plataforma (Figura 10). Deste modo, esta condição poderia favorecer o aumento na sensibilidade, proporcionando a obtenção de melhores parâmetros de mérito.

Assim, a quantificação empregando tubo de grafite sem plataforma e sem modificador químico, nas condições térmicas de compromisso, foi proposta. Contudo, já na construção das curvas de calibração, alguns inconvenientes foram constatados, impossibilitando a geração de resultados satisfatórios para as quantificações. Notou-se que as curvas de calibração apresentaram duas inclinações, uma para concentrações menores dos analitos, outra para concentrações maiores. Curvas de calibração não linear em ETV são conhecidas, e a sua causa, possivelmente, esta relacionada à transferência de massa incompleta dos analitos (KÁNTOR, 2005).

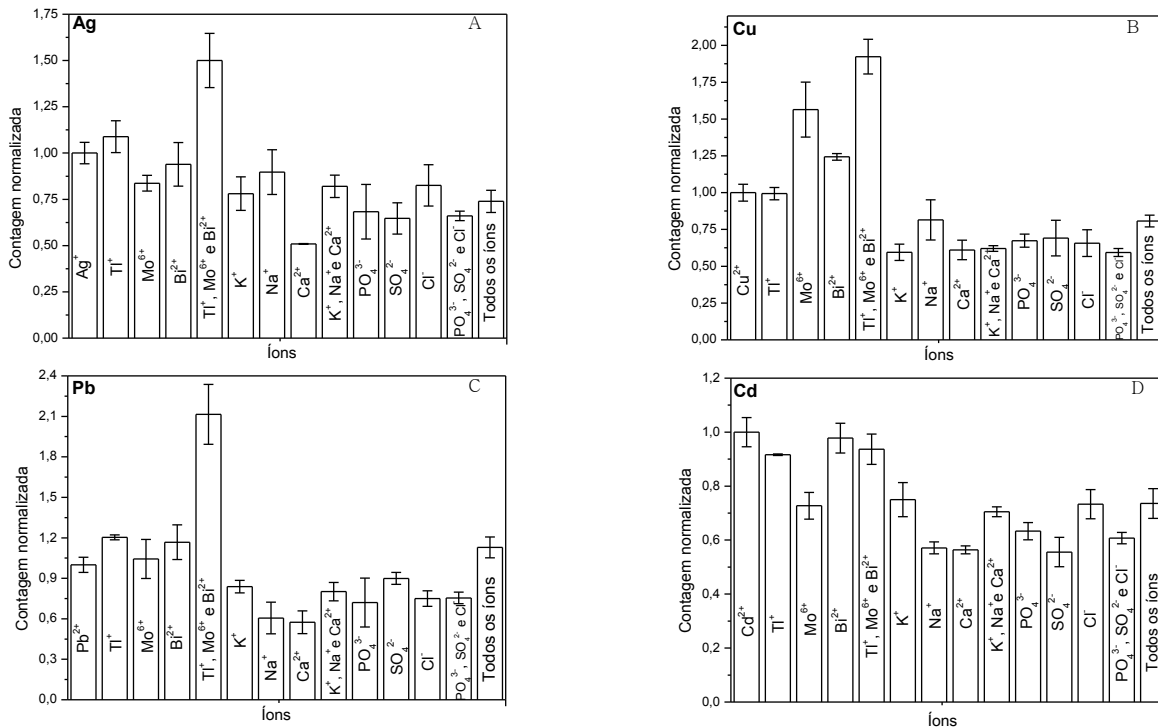


Figura 27. Avaliação de possíveis íons interferentes para: (A) Ag; (B) Cu; (C) Pb e (D) Cd. Condições: tubo de grafite com plataforma, com modificadores químicos W e Ru, temperatura de pirólise de 600 °C e vaporização de 2400 °C, solvente extrator CHCl₃ (200 μL) e DDTP 1,0% (m/v).

Kántor propôs equações mostrando que o aumento da pressão de vapor, da taxa de saturação e do tamanho crítico dos agregados, é favorecido para partículas menores, resultando no aumento de agregados e núcleos estáveis, ou seja, em baixas concentrações, o vapor gerado dos analitos é insuficiente para promover a auto-nucleação ou condensação homogênea, sendo condensados nas partes mais frias do equipamento antes de alcançarem o plasma. Já em concentrações maiores, os vapores são mais concentrados e a eficiência de transporte das partículas aumenta a uma taxa mais rápida do que a concentração do analito no estado vapor, resultando na não linearização da curva de calibração (GRÉGOIRE *et al.*, 1999). Devido a estes fatores, a quantificação empregando tubo de grafite sem plataforma e sem modificador químico não pode ser conduzida.

A condição que prioriza as contagens diz respeito á utilização de tubos de grafite sem plataforma, na presença do modificador químico permanente Ru. Sob essas condições, também foi proposta a quantificação; entretanto, idênticas inconveniências, para os quatro analitos, foram novamente constatadas, impossibilitando também a sua quantificação.

Tubo de grafite com plataforma na presença da mistura dos modificadores químicos W e Ru foi o condicionamento que proporcionou as melhores estabilidades térmicas, como compromisso em relação aos quatro analitos monitorados. Deste modo, este condicionamento também foi avaliado para quantificação. Embora as curvas de calibração apresentassem um único ângulo de inclinação para Ag e para Cd, novamente foi observada a geração de dois ângulos de inclinações para o Cu e para o Pb, inviabilizando novamente as quantificações.

Com os resultados apresentados acima, confirma-se que independentemente da presença ou ausência da plataforma ou modificador químico, para efetiva linearização da curva de calibração deve ser utilizado um agente carreador. Em pesquisa na literatura, alguns autores sugerem a utilização de Ru, Pd, Ir, Na₂SO₄, NaCl, ácido ascórbico ou até mesmo o próprio DDTP como agentes carreadores. Testes avaliando o aumento nas contagens empregando os agentes carreadores citados foram realizados, revelando bons desempenhos apenas para o Ru e Pd, e baixos desempenhos para os demais potenciais carreadores.

Atualmente, os metais do grupo da platina (PGMs) são os modificadores químicos mais utilizados devido à alta eficiência, ampla

aplicabilidade e universalidade no emprego a diversos elementos. Embora seus mecanismos não sejam plenamente compreendidos, estima-se que alguns analitos sejam convertidos cataliticamente a óxidos via interação no tubo grafite, e os PGMs catalisam o óxido do elemento relativamente volátil a espécies menos voláteis na etapa de pirólise, promovendo aumento na estabilidade térmica (VOLYNSKY, 2005). Além disso, a ação destes modificadores como carreadores pode estar intrínseca.

Devido ao Ru apresentar maiores contagens em relação ao Pd, este foi avaliado primeiramente nos condicionamentos do tubo de grafite com e sem plataforma. Borges *et al.* (BORGES *et al.*, 2007) relatam excelente desempenho do Ru como carreador de aerossol, sugerindo adições de até 15 µg deste metal. Sendo assim, primeiramente, foi efetuada a quantificação empregando tubo de grafite sem plataforma recoberto com Ru e inserindo na forma de solução 10 µg de Ru como agente carreador. Com o uso do carreador Ru, foram observadas linearizações satisfatórias nas curvas de calibração; entretanto, as quantificações apresentaram resultados significativamente superiores aos relatados no laudo das amostras certificadas, comprometendo, assim, exatidão da metodologia proposta.

Em seguida, foi avaliado o desempenho empregando tubo de grafite com plataforma recoberto com a mistura dos modificadores químicos W e Ru utilizando novamente Ru como agente carreador. Novamente, foram constatadas linearizações nas curvas de calibração; além disso, resultados mais promissores foram obtidos, mas a exatidão apresentada foi insatisfatória para alguns dos analitos monitorados. Portanto, o uso do carreador Ru não se mostrou adequado para a metodologia proposta.

Paládio foi outro modificador/carreador avaliado. Foi analisado novamente o desempenho na quantificação empregando tubo de grafite sem plataforma, na presença do modificador químico permanente Ru adicionando Pd como carreador, em alíquotas que correspondem a massa de 1 µg, conforme sugerido na literatura (FONSECA *et al.*, 1997; EDIGER *et al.*, 1992), visto que concentrações maiores podem suprimir o sinal de alguns analitos, devido possivelmente ao efeito espaço carga (TORMEN *et al.*, 2012). Observaram-se linearizações satisfatórias nas curvas de calibrações, promovendo resultados com exatidão condizentes com os valores certificados para os quatro analitos monitorados. Sem severas restrições, esta condição poderia ser empregada para as

quantificações, constatando apenas relativos desvios entre as medidas, podendo ser inerente à própria inserção manual das soluções no ETV.

Com o objetivo de verificar se a precisão poderia ser beneficiada com o uso da plataforma de L'vov, foi realizada a quantificação empregando tubo de grafite com plataforma recoberto com a mistura dos modificadores químicos W e Ru utilizando Pd como agente carreador. De fato, a precisão foi significativamente melhorada mantendo a mesma exatidão desejada. Deste modo, a quantificação ideal para a metodologia da DLLME utilizando o ETV como sistema de introdução de amostra e o ICP-MS como sistema de detecção envolve o uso de tubo de grafite com plataforma recoberto com W e Ru utilizando Pd como agente carreador.

Uma das possíveis justificativas para o adequado desempenho do Pd consiste na geração de compostos Pd_xS_y . Resano *et al.* (RESANO *et al.*, 2001) descrevem a formação de compostos PdS e PdS₂ a partir de fontes orgânicas de enxofre na presença do modificador Pd durante a etapa de pirólise. Estes compostos estabilizam o enxofre, que é mais eficientemente transportado para o plasma, vindo a degradar-se somente acima de 800 °C. Deste modo, estima-se que estes compostos possam estar atuando como carreadores, visto que o DDTP é uma rica fonte orgânica de enxofre.

5.7.1 Parâmetros de mérito e quantificação

A Tabela 5 sumariza os parâmetros de mérito obtidos pela metodologia adotada nas condições otimizadas. O fator de melhoramento foi calculado pela razão da sensibilidade obtida da curva de calibração orgânica (com pré-concentração) pela curva de calibração aquosa (sem pré-concentração) (ANTHEMIDIS *et al.*, 2003). O limite de detecção (LD) foi calculado utilizando o desvio padrão de dez medidas do branco (da solução orgânica) multiplicado por três, dividido pela sensibilidade da curva de calibração orgânica. O limite de quantificação (LQ) foi calculado simplesmente multiplicando o valor do limite de detecção por três (CASSIANO *et al.*, 2009).

Em resumo, os parâmetros de méritos apresentados na Tabela 5 revelam apreciável sensibilidade inerente à metodologia proposta, com limite de detecção na ordem de $ng\ g^{-1}$, ampla faixa de calibração (estendendo-se de 0,05 a 10 $\mu g\ L^{-1}$), ótimos coeficientes de correlação linear (em geral 0,999) e satisfatórios fatores de melhoramento

(variando de 35 a 59 vezes). Apenas o Cu apresentou faixa de calibração mais restrita, possivelmente devido a contaminações nos reagentes.

Tabela 5. Parâmetros de mérito obtidos para a metodologia da DLLME empregando ETV-ICP-MS como ferramenta analítica nas melhores condições otimizadas.

Parâmetro	Ag	Cd	Cu	Pb
<i>Faixa da trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	0,1 a 10	0,05 a 10	1 a 10	0,05 a 10
<i>Coefficiente de correlação</i>	0,999	0,999	0,997	0,995
<i>Fator de melhoria</i>	35	41	36	59
<i>Sensibilidade ($\text{L } \mu\text{g}^{-1}$)</i>	$6,2 \times 10^5$	$2,7 \times 10^4$	$4,6 \times 10^5$	$2,6 \times 10^6$
<i>Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>	0,06	0,008	0,9	0,1
<i>Limite de detecção ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>	0,006	0,001	0,09	0,01
<i>Limite de quantificação ($\mu\text{g g}^{-1}$)</i>	0,02	0,002	0,3	0,04

A verificação da exatidão do método proposto foi realizada para quatro materiais de referência certificadas alimentícias (fígado de peixe, alga marinha, tecido de ostra e fígado bovino). A Tabela 6 confronta os resultados obtidos com os valores informados nos laudos dos materiais de referência certificados. Nota-se que as determinações propostas expressam resultados condizentes com os valores informados, exibindo apreciável exatidão e precisão. Apenas Ag e Cu na amostra de fígado bovino, não apresentaram resultados satisfatórios, provavelmente devido a Ag estar abaixo do primeiro ponto da faixa de trabalho ou decorrente de alguma contaminação, e o Cu estar acima do último ponto da faixa de trabalho, não correspondendo à linearidade da curva de calibração.

Como aplicação analítica, três amostras reais de características similares às amostras certificadas, foram selecionadas para a quantificação. Amostras de fígado bovino, músculo de peixe e ostra (sem concha) foram adquiridos no comércio central de Florianópolis-SC e analisadas pela metodologia proposta. A Tabela 7 expõem os resultados obtidos das quantificações das amostras alimentícias reais.

Tabela 6. Determinação ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 4$) de Ag, Cu, Pb e Cd em amostras de alimento em materiais de referência certificados aplicando a DLLME aliada ao ETV-ICP-MS.

Amostra	Ag		Cu		Pb		Cd	
	Certificado	Determinado	Certificado	Determinado	Certificado	Determinado	Certificado	Determinado
<i>Dog fish liver</i>	0,93 ± 0,07	1,01 ± 0,02	31,2 ± 1,1	31,0 ± 1,4	0,16 ± 0,04	0,14 ± 0,02	24,3 ± 0,8	23,855 ± 0,966
<i>Sea Lettuce</i>	Não informado	0,39 ± 0,02	13,14 ± 0,37	13,0 ± 0,9	13,48 ± 0,36	12,91 ± 0,59	0,274 ± 0,022	0,291 ± 0,016
<i>Oyster tissue</i>	0,666 ± 0,009	0,67 ± 0,01	71,6 ± 1,6	70,8 ± 2,0	0,308 ± 0,009	0,30 ± 0,01	2,48 ± 0,08	2,380 ± 0,007
<i>Bovine liver</i>	0,039 ± 0,007	0,185 ± 0,004	160 ± 8	137 ± 7,9	0,129 ± 0,004	0,10 ± 0,04	0,50 ± 0,03	0,549 ± 0,024

Tabela 7. Determinação ($\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$) de Ag, Cu, Pb e Cd em amostras reais de alimento aplicando a DLLME aliada ao ETV-ICP-MS.

Amostra	Ag	Cu	Pb	Cd
<i>Músculo de peixe</i>	0,42 ± 0,07	8,2 ± 1,3	0,32 ± 0,07	3,080 ± 0,523
<i>Ostra</i>	0,45 ± 0,06	17,3 ± 0,8	12,11 ± 3,73	1,008 ± 0,068
<i>Fígado bovino</i>	0,21 ± 0,06	678 ± 104	2,55 ± 0,56	0,154 ± 0,027

6 CONCLUSÕES

A microextração líquido-líquido dispersiva aliada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado empregando vaporizador eletrotérmico como sistema de introdução de amostra revelou ser adequada para determinação de elementos traço em materiais biológicos. A metodologia proposta possibilita análises multielementares em meios orgânicos, requerendo mínimas quantias de amostra, apresentando alta sensibilidade.

O trabalho apresentado revelou que o uso da plataforma aliada ao modificador químico é essencial para a análise, garantindo estabilidade térmica e melhoramento no transporte dos analitos. Além disso, carreadores são requeridos para quantificações, e o Pd foi o melhor carreador avaliado. Fenômenos de transporte é sem dúvidas o foco instigador em análises por ETV, embora seus mecanismos não sejam plenamente compreendidos, observações de ensaios sistematizados podem fornecer indícios de possíveis comportamentos e interações. A combinação da DLLME com o DDTP exibiu ótimo desempenho, demonstrando que a metodologia é relativamente rápida, seletiva, adequada para quantificações de analitos inorgânicos, principalmente os minoritários, exibindo apreciáveis fatores de melhoramento. A metodologia proposta pode certamente ser aplicada para outras matrizes e para a quantificação de outros analitos, visto que o ETV é um sistema robusto na eliminação da matriz e o DDTP é um versátil agente complexante.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SAIDI, H. M.; EMARA, A. A. A. The recent developments in dispersive liquid-liquid microextraction for preconcentration and determination of inorganic analytes. **Journal of Saudi Chemical Society**, [S.l.], 2011. In press.

ANDRUCH, V.; BALOGH, I., S.; KOCÚROVÁ, L.; SANDREOVÁ, J. The presente state of coupling of dispersive liquid-liquid microextraction with atomic absorption spectrometry. **Journal Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 28, p. 19-32, 2013.

ARAMENDÍA, M.; RESANO, M.; VANHAECKE, F. Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma-mass spectrometry: a versatile tool for tackling challenging samples – A critical review. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 648, p. 23-44, 2009.

ANTHERMIDIS, A. N.; ZACHARIADIS, G. A.; STRATIS, J. A.; Gallium trace on-le preconcentration/separation and determination using polyurethane foam mini-column and flame atomic absorption spectrometry. Application in aluminum alloys, natural waters and urine. **Talanta**, Amsterdam, v. 60, p. 929-936, 2003.

ARTHUR, C.L.; PAWLISZYN, J., Solid Phase Microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 62, p. 2145– 2148, 1990.

AVILA, A. K.; CURTIUS, A. J. Determination of silver in water and soil by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on carbon. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 9, p. 543-546, 1994.

BECKER, J. S. **Inorganic mass spectrometry**: principles and applications. New York: John Wiley & Sons, 2007.

BERNDT, H.; MESSERSCHNID, J. Dithiophosphorsäure-O,O-diethylester zur Spurenanreicherung an Aktivkohle; Fresenius. **Journal of Analytical Chemistry**, Washington, v. 308, p. 104-111, 1981.

BERNHARDT, J.; BUCHKAMP, T.; HERMANN, G.; LASNITSCHKA, G. Transport efficiencies and analytical determinations with electrothermal vaporization employing electrostatic precipitation and electrothermal atomic spectroscopy. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 54, p. 1821-1829, 1999.

BIDARI, A.; JAHROMI, E. Z.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M. Monitoring of selenium in water samples using dispersive liquid-liquid microextraction followed by iridium-modified tube graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 87, n. 1, p. 6-12, 2007.

BILLES, F.; HOLMGREN, A. Molecular geometry and vibrational spectroscopy of potassium O,O-diethyldithiophosphate, **Vibrational Spectroscopy**, Amsterdam, v. 40, p. 89-97, 2006.

BLADES, M. W.; CAUGHLIN, B. L. Excitation temperature and electron density in the inductively coupled plasma-aqueous vs organic solvent introduction. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 40B, p. 579-591, 1985.

BODE, H.; ARNSWALD, W. Untersuchungen uber substituierte dithiophosphate. I. Die diathyldithiophosphorsaure und ihr natriumsalz. **Fresenius' Zeitschrift fur Analytische Chemie**, Heidelberg, v. 185, p. 99-110, 1962.

BOORN, A. W.; BROWNER, R. F. Effects of organic solvents in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 54, n. 8, p. 1402-1410, 1982.

BOORN, A. W.; CRESSER, M. S.; BROWNER, R. F. Evaporation characteristics of organic solvent aerosols used in analytical atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 35B, p. 823-832, 1980.

BORGES, D. L. G. **Determinação de elementos traço em carvão por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica.** 2005. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; CURTIUS, A. J. Determination of As, Cd, Pb and Tl in coal by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using slurry sampling and external calibration against aqueous standards. **Microchimica Acta**, Vienna, v. 159, p. 19-26, 2007.

BROWNER, R. F.; BOORN, A. W. Sample introduction techniques for atomic spectroscopy. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 56, n. 7, p. 875A-888A, 1984.

CASSIANO, N. M.; BARREIRO, J. C.; MARTINS, L. R. R.; OLIVEIRA, R. V.; CASS, Q. B. Validação em método cromatográfico para análises de pequenas moléculas em matrizes biológicas. **Química Nova**, Brasil, v. 32, n. 4, p. 1021-1030, 2009.

DIAS, L. F. **Determinação de metais traço em sedimento por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra na forma de suspensão por vaporização eletrotérmica.** 2004. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004.

DRESSLER, V. L. **Emprego do dietilditiofosfato de amônio para separação da matriz e pré-concentração do analito em sistema FI-ICP-MS.** 1999. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1999.

EDIGER, R. D.; BERES, S. A. The role of chemical modifiers in analyte transport loss interference with electrothermal vaporization ICP-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam v. 47, n. 7, p. 907-922, 1992.

ELOI, C. C.; ROBERTSON, J. D. Rutherford backscattering spectrometry investigation of permeability of pyrolytically coated graphite substrates. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 2, p.236-239, 1997.

FAN, Z.; JIANG, Z.; YANG, F.; HU, B. Determination of platinum, palladium and rhodium in biological and environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with diethyldithiocarbamate as chemical modifier. **Analytical Chimica Acta**, Frederick, v. 510, p. 45-51, 2004.

FARINA, L.; BOIDO, E.; CARRAU, F.; DELLACASSA, E. Determination of volatile phenols in red wines by dispersive liquid-liquid microextraction and gas chromatography-mass spectrometry detection. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1157, n. 1-2, p. 46-50, 2007.

FONSECA, R. W.; MILLER-IHLI, N. J.; HOLCOMBE, J. A.; SHAVER, B. Effect of oxygen ashing on analyte transport efficiency using ETV-ICP-MS. **Applied Spectroscopy**, v. 51, n. 12, p. 1800-1806, 1997.

GIGLIO, J. J.; EVANS, E. H. Interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry – A review, **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 8, p. 1-18, 1993.

GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Carbon-related matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, n. 7, p. 234-243, 2008.

GOLLOCH, A.; HAVERESCH-KOCK, M. Electrothermal vaporization and pyrolysis of materials for environmental analysis. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, Amsterdam, v. 25, p. 37-48, 1993.

GOLTZ, D. M.; GRÉGOIRE, D. C.; BYRNE, J. P.; CHAKRABARTI, C. L. Vaporization and atomization of uranium in a graphite tube electrothermal vaporizer: a mechanistic study using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 50B, n. 8, p. 803-814, 1995.

GRÉGOIRE, D. C.; GOLTZ, D. M.; LAMOUREUX, M. M.; CHAKRABARTI, C. L. Vaporization of acids and their effect on analyte signal in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 9, p. 919-926, 1994.

GRÉGOIRE, D. C.; STURGEON, R. E. Analyte transport efficiency with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 54, p. 773-786, 1999.

GRÉGOIRE, D. C.; STURGEON, R. E. Background spectral features in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry: molecular ions resulting from the use of chemical modifiers. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 48B, n. 11, p. 1347-1364, 1993.

GRINDLAY, G.; MAESTRE, S.; GRAS, L.; MORA, J. Introduction of organic solvent solutions into inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry using a microwave assisted sample introduction system. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, Cambridge, v. 21, p. 1403-1411, 2006.

HAUSLER, D. Trace element analysis of organic solutions using inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 42B, p. 63-73, 1987.

HOFFMANN, E.; STOOBANT, V. **Mass spectrometry: principles and applications**. New York: John Wiley & Sons, 2007.

HU, B.; JIANG, Z.; PENG, T.; QIN, Y. The application of chemical modification in electrothermal vaporization -inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Talanta**, Amsterdam, v. 49, p. 357-365, 1999.

JAHROMI, E. A.; BIDARI, A.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. R. M.; JAMALI, M. R. Dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometry ultra trace determination of cadmium in water samples. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 585, p. 305-311, 2007.

JARVIS, K. E.; GRAY, A. L.; HOUK, R. S. **Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1992.

JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F. F. Mass transfer characteristics of solvent extraction into a single drop at the tip of a syringe needle. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 69, p. 235-239, 1997.

JEANNOT, M. A.; CANTWELL, F.F. Solvent Microextraction into a Single Drop; **Analytical Chemistry**, Washington, v. 68, p. 2236-2240, 1996.

JIA, X.; HAN, Y.; LIU, X.; DUA, T.; CHEN, Dispersive liquid-liquid microextraction combined with flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry for simultaneous determination of cadmium, lead and bismuth in water samples. **Microchimica Acta**, Vienna, v. 171, p. 49-56, 2010.

KARUNASAGAR, D.; ARUNACHALAM, J. Determination of cadmium by inductively coupled plasma mass spectrometry-reduction of molybdenum oxide interferences by addition of acetonitrile. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 441, p. 291-296, 2007.

KÁNTOR, T. Interpreting some analytical characteristics of thermal dispersion methods used for sample introduction in atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 43B, n. 9, p. 1299-1320, 1988.

KÁNTOR, T.; Electrothermal vaporization and laser ablation sample introduction form flame and plasma spectrometric analysis of solid and solution samples. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 56, p. 1523-1563, 2001.

KÁNTOR, T.; GUÇER, S. Efficiency of sample introduction into inductively coupled plasma by graphite furnace electrothermal vaporization. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 54, p. 763-772, 1999.

KÁNTOR, T.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Carrier gas flow optimization for an end-on type of electrothermal vaporizer used for sample introduction in plasma source spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 58, p. 1901-1916, 2003.

KÁNTOR, T.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Linearization of calibration curves by aerosol carrier effect of CCl₄ vapor in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 60, p. 333-343, 2005.

KÁNTOR, T.; MAESTRE, S.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Studies on transport phenomena in electrothermal vaporization sample applied to inductively coupled plasma for optical emission and mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 60, p. 1323-1333, 2005b.

KHANI, R.; SHEMIRANI, F.; MAJIDI, B. Combination of dispersive liquid-liquid microextraction and flame atomic absorption spectrometry for preconcentration and determination of copper in water samples, **Desalination**, Amsterdam, v. 266, p. 238-243; 2011.

KIM, S.; LIM, J.; LEE, W.; KIM, Y.; NAM, S.; LEE, Y. Analytical evaluation of electrothermal vaporization/low-pressure inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for trace elemental analysis in microliter samples. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 78, p. 127-134, 2004.

KOCÚROVÁ, L.; BALOGH, I.; SANDREJOVÁ, J.; ANDRUCH, V. Recent advances in dispersive liquid-liquid microextraction using organic solvents lighter than water. A review. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 102, p. 11-17, 2012.

KREUNING, G.; MAESSEN, F. J. M. J. Effects of solvent plasma load of various solvents on the excitation conditions in medium power inductively coupled plasmas. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 44B, n. 4, p. 367-384, 1989.

LEE, Y.; KIM, J.; KIM, K.; YOO, Y.; BACK, G.; LEE, S. Design and critical evaluation of improved electrothermal vaporization flame atomic absorption/emission spectrometry for direct determination of trace metals in microliter samples. **Microchemical Journal**, Philadelphia, v. 60, p. 231-241, 1998.

LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. Boca Raton: CRC, 2009.

LIU, H.; DASGUPTA, P.K. Analytical chemistry in a drop. solvent extraction in a microdrop, **Analytical Chemistry**, Washington, v. 68, p. 1817-1821, 1996.

MAJIDI, V.; MILLER-IHLI, N. J. Influence of graphite substrate on analytical signals in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 53, p. 965-980, 1998.

MAJIDI, V.; SMITH, R. G.; XU, N.; MCMAHON, W.; BOSSIO, R. Electrothermal vaporization, part2: surface chemistry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 55, p. 1787-1822, 2000.

MAJIDI, V.; XU, N.; SMITH, R. G. Electrothermal vaporization, part 1: gas phase chemistry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 55, p. 3-35, 2000.

MALLAH, M. H.; SHEMIRANI, F.; MARAGHEH, M. G. Use of dispersive liquid-liquid microextraction for simultaneous preconcentration of samarium, europium, gadolinium and dysprosium. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 278, n. 1, p. 97-102, 2008.

MARANHÃO, T. A.; MARTENDAL, E.; BORGES, D. L. G.; CARASEK, E.; WELZ, B.; CURTIUS, A. Cloud point extraction for the determination of lead and cadmium in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multivariate optimization using Box-Behnken design. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 62, p. 1019-1027, 2007.

MARTINS, C. R.; SILVA, L. A.; ANDRADE, J. B. Sulfetos: por quem todos são insolúveis? **Química Nova**, São Paulo, v. 33, n. 10, p. 2283-2286, 2010.

MAYA, S. M. **Determinação de metais traço em carvão na forma de suspensão por espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica**. 2001. Tese (Doutorado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2001.

MOENS, L.; VERREPT, P.; BOONEN, S.; VANHAECKE, F.; DAMS, R. Solid sampling electrothermal vaporization for sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 50B, n. 4-7, p. 463-475, 1995.

MORA, J.; MAESTRE, S.; HERNANDIS, V.; TOLOLÍ, J. L. Liquid-sample introduction in plasma spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 22, n. 3, p.123-132, 2003.

NELMS, S. M. **ICP mass spectrometry handbook**, [S.l.]: Blackwell, 2005.

NG, K. C.; CARUSO, J. A. Electrothermal vaporization in sample introduction in atomic spectroscopy, **Spectrometry Library**, Amsterdam, v. 4, p. 165-193, 1990.

NG, K. C.; CARUSO, J. A. Microliter sample introduction into an inductively coupled plasma by electrothermal carbon cup vaporization. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdam, v. 143, p. 209-222, 1982.

OJEDA, C. B.; ROJAS, F. S.; Separation and preconcentration by dispersive liquid-liquid microextraction procedure: review. **Chromatographia**, Heidelberg, v. 69, n.11/12, p. 1149-1159, 2009.

PEDERSEN-BJERGAARD, S.; RASMUSSEN, K.E. Liquid-liquid-liquid microextraction for sample preparation of biological fluids prior to capillary electrophoresis. **Analytical Chemistry**, Washington, v. 71, p. 2650-2656, 1999.

PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Liquid-phase microextraction approaches combined with atomic detection: a critical review, **Analytical Chimica Acta**, Amsterdam, v. 669, p. 1-16, 2010.

PENA-PEREIRA, F.; LAVILLA, I.; BENDICHO, C. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in inorganic ultratrace analysis and speciation: a review. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 6, p. 1-15, 2009.

PERSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal American Chemistry Society**, Washington, v. 85, p. 3533, 1963.

RAMOS, J. C.; CURTIUS, A. J.; BORGES, D. L. G. Diethyldithiophosphate (DDTP): a review on properties, general applications, and use in analytical spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, Philadelphia, v. 47, p. 583-619, 2012.

RAZAEI, M.; ASSADI, Y.; HOSSEINI, M. M.; AGHAEI, E.; AHMADI, F.; BERIJANI, S. Determination of organic compounds in water using dispersive liquid-liquid microextraction. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1116, n. 1-2, p. 1-9, 2006.

RESANO, M.; VESTRSETE, M.; VANHAECKE, F.; MOENS, L.; CLAESSENS, J. Direct determination of sulfur in bisphenol A at ultratrace levels by means of solid sampling-electrothermal vaporization-ICP-MS.

RESEARCH NOTE. Electrothermal vaporization sample introduction system for the inductively coupled plasma, **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 39B, n. 6, p. 843-850, 1984.

REZAEI, M.; YAMINI, Y.; FARAJI, M. Evolution of dispersive liquid-liquid microextraction method. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1217; p. 2342-2357, 2010.

SILVA, A. F.; WELZ, B.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Evaluation of pyrolysis curves for volatile elements in aqueous standards and carbon-containing matrices in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 63, p. 755-762, 2008.

SILVA, M.F.; CERUTTI, E.S.; MARTINEZ, L.D. Coupling cloud point extraction to instrumental detection systems for metal analysis. **Microchimica Acta**, Vienna, v. 155, p. 349-364; 2006.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. Porto Alegre: Bookman, p. 262, 2009.

SNEDDON, J.; BET-PER, F. Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma emission spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 5, n. 5, p. 110-114, 1986.

TAYLOR, H. E. **Inductively coupled plasma-mass spectrometry: practices and techniques**. San Diego: Academic Press, p. 1-3, 2001.

THOMAS, R. **Practical guide to ICP-MS**. New York: Marcel Dekker, 2004.

TODOLI, J. L.; MERMET, J. M. Sample introduction systems for the analysis of liquid microsamples by ICP-AES and ICP-MS. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 63, n. 3, p. 239-283, 2006.

TODOLI, J. L.; MERMET, J. M. Elemental analysis of liquid microsamples through inductively coupled plasma spectrometry. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 24, n. 2, 2005.

TORMEN, L. **Utilização do nebulizador micro-concêntrico para a introdução de solventes orgânicos em um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado. Determinação de metais traço em álcool combustível.** 2008. Dissertação (Mestrado em Química)-Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

TORMEN, L.; GIL, R. A.; FRESCURA, V. L. A.; MARTINEZ, L. D.; CURTIUS, A. J. The use of electrothermal vaporizer coupled to the inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic, selenium and transition metals in biological samples treated with formic acid. **Analytica Chimica Acta**, v. 717, p. 21-17, 2012.

TRENIN, A.; GAFUROV, M.; GILMUTDINOV, A. Kh.; HERMANN, G. An electrothermal vaporization unit with axially focusing convection upstream and influence of modifiers. Part I: Experimental. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 62, p. 231-241, 2007.

TSALEV, D. L.; SLAVEYKOVA, V. I.; LAMPUGNAI, L.; ULIVOI, A. D'; GEORGIEVA, R.; Permanet modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 55, p. 473-490, 2000.

VEIGA, M. A. M. **Determinação de elementos traço por AAS e ICP-MS após extração no ponto nuvem, usando dietil-ditiofosfato como agente quelante.** Tese (Doutorado em Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2000.

VEIGA, M. A. M., FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Determination of noble metals in biological samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, following cloud point extraction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 56, p. 1941-1949, 2001.

VENABLE, J. D.; HOLCOMBE, J. A.; Signal enhancements produced from externally generated 'carrier' particles in electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 55, p. 753-766, 2000.

VERREPT, P.; GALBÁCS, G.; MOENS, L.; DAMS, R. Solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (EYV-ICP-AES): influence of some ICP operating parameters. **Spectrochimica Acta**, Amsterdam, v. 48B, n. 5, p. 671-680, 1993.

VOLYNSKY, A. B.; DE LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. Vaporization of Pb, As and Ga alone in the presence of Pd modifier studied by electrothermal vaporization-inductively coupled mass spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 60, p. 1432-1441, 2005.

ZANG, X.; WU, Q.; ZHANG, M.; XI, G.; WANG, Z. Developments of dispersive liquid-liquid microextraction technique. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 37, n.2, p. 161-168, 2009.

ZGOLA-GRZÉSKOWIAK, A.; GRZÉSKOWIAK, T. Dispersive liquid-liquid microextraction. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam, v. 30, n. 9, p. 1382-1399, 2011.

ZHANG, Y.; HU, B.; Determination of some refractory elements and Pb by fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with platform an wall vaporization. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, Amsterdam, v. 66, p. 163-169, 2011.

ZHAO, E.; ZHAO, W.; HAN, L.; JIANG, S.; ZHOU, Z. Application of dispersive liquid microextraction for the analysis of organophosphorus pesticides in watermelon and cucumber. **Journal of Chromatography A**, Amsterdam, v. 1175, p. 137-140, 2007.