



AVALIAÇÃO DE DIFERENTES PREPAROS DE AMOSTRA PARA ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO EM TECIDO VEGETAL POR HPLC-ICP-MS COM O EMPREGO DE PADRONIZAÇÃO INTERNA COM ESPÉCIE POLIATÔMICA

Clarice D. B. Amaral^{a,*} (PG), Amália G. G. Pessoa^a (PG), Mirian Cristina dos Santos (PQ)^b George Luís Donati^a (PQ), Joaquim A. Nóbrega^a (PQ), Ana Rita A. Nogueira^{a,c} (PQ)

^aDepartamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, Brasil

^bDepartamento de Química, Universidade Estadual Paulista Julio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, SP, Brasil

^cGrupo de Análise Instrumental Aplicada, Embrapa Pecuária Sudeste, São Carlos SP, Brasil

*e-mail: clariceamaral@yahoo.com.br

A especiação de arsênio em plantas é de extrema importância, pois esse elemento pode ocorrer em diferentes formas e graus de toxicidade. O acoplamento HPLC-ICP-MS é bastante utilizado em análises de especiação. O alto poder de separação da HPLC aliado à elevada sensibilidade da ICP-MS são as principais vantagens da hifenação. Apesar da inerente alta sensibilidade e possibilidade de determinações multi-elementares, a ICP-MS está sujeita a severas interferências, que podem limitar sua aplicação para matrizes complexas. Neste trabalho, uma espécie poliatômica naturalmente presente no plasma ($^{40}\text{Ar}_2\text{H}_2^+$) foi utilizada como padrão interno para corrigir possíveis efeitos de matriz causados por diferentes características físicas e químicas da amostra e que podem comprometer a exatidão das medidas por ICP-MS¹. Considerando-se que o preparo de amostra é uma das etapas mais relevantes em especiação, o objetivo deste trabalho foi avaliar a extração das espécies As(III), As(V), DMA e MMA, visando estabelecer a eficiência do extrator (ou preferência por alguma espécie) e o emprego da padronização interna com espécie poliatômica na determinação dessas espécies. Foram analisadas amostras de forrageira cultivadas em solo contaminado com As. Avaliaram-se três extratores e procedimentos distintos: ácido nítrico 2% v/v (EXT1), água (EXT2) e mistura água:metanol (1:3 v/v) (EXT3). A extração com o EXT1 se deu em banho com agitação e temperatura igual a 90 °C por 3 h². Quanto ao EXT2, foi avaliada uma extração em micro-ondas com cavidade a 80 °C por 30 min³. Com o EXT3, foi realizada agitação em banho por 16 h a 37 °C, seguida de extração em banho ultra sônico, sem roto-evaporação do metanol⁴. Na separação cromatográfica utilizaram-se uma coluna de troca aniônica e, fase móvel de tampão fosfato ($\text{K}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$, pH 5,8) 12,5 mmol L⁻¹ sob uma vazão de 1 mL min⁻¹. Menores valores de LOD e LOQ foram obtidos para todas as espécies estudadas com a utilização do padrão interno. Para As(V), por exemplo, os valores de LOD e LOQ determinados foram, respectivamente, de 29,8 e 99,4 µg L⁻¹, e 1,87 e 6,24 µg L⁻¹, sem e com o uso do padrão interno. No preparo de amostra com EXT1, pode-se observar os picos correspondentes às quatro espécies de As, com teores de 20,4; 2,35; e 48,4 µg L⁻¹ para As(III), DMA, e As(V), respectivamente, porém, MMA apresentou concentração abaixo do LOD. O EXT1 foi o que extraiu maiores teores de As(V) e As total. No preparo onde se utilizou o EXT2, pode-se visualizar apenas As(III) e As(V) em concentrações de 6,59 e 10,0 µg L⁻¹. A extração empregando EXT3 resultou em um alto ruído na linha base dos espectros obtidos por ICP-MS, o que pode estar relacionado à introdução de metanol no plasma. Nesse caso, os picos só puderam ser visualizados com o uso do padrão interno. As(III) na concentração de 38,1 µg L⁻¹ e As(V) abaixo do LOD foram encontradas empregando EXT3. Para o estágio atual do estudo pode-se supor que a solução que está tendo o melhor comportamento como extrator é a EXT1 e isso pode estar relacionado com o fato deste ser um extrator ácido e a maior concentração de As estar na forma inorgânica. Esse dado difere de alguns estudos com amostras contendo predominantemente As na forma orgânica, para as quais a mistura água:metanol foi um extrator mais eficiente.

¹Vanhaecke, F.; Galbacs, G.; Boonen, S.; Moens, L.; Dams, R. J. Anal. At. Spectrom., 10, 1995, 1047

²Huang, J. H.; Ilgen G.; Fecher P. J. Anal. At. Spectrom., 25, 2010, 800.

³Narukawa, T.; Inagaki, K.; Kuroiwa, T.; Chiba, K., Talanta, 77, 2008, 427.

⁴Zheng, J.; Hintelmann, H. J. Radioanal. Nucl. Chem., 280, 2009, 171.