



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Fernandes Pires, Andréa; Moraes, Mercedes de; Gomes Neto, José Anchieta
Potencialidades e aplicações do ligante dietilditiofosfato de amônio em análises químicas
Eclética Química, vol. 26, núm. 1, 2001, p. 0
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42902616>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

POTENCIALIDADES E APLICAÇÕES DO LIGANTE DIETILDITIOFOSFATO DE AMÔNIO EM ANÁLISES QUÍMICAS

Andréa Pires FERNANDES^{*,1}
Mercedes de MORAES^{*,1}
José Anchieta GOMES NETO^{*,1}

RESUMO: Este trabalho descreve uma revisão a respeito do uso do ligante dietilditiofosfato de amônio em química analítica e suas potencialidades no campo da análise química espectrofotométrica (UV/VIS) e espectrométrica (AAS, ICP-AES, ICP-MS) em diferentes matrizes e meios. A discriminação de espécies químicas por meio de complexações seletivas de elementos químicos com dietilditiofosfato e a hifenação de técnicas espectroscópicas a etapas de separação como extração em fase sólida, extração líquido-líquido, extração por "cloud point", são outros assuntos abordados neste trabalho.

PALAVRAS-CHAVE: Dietilditiofosfato de amônio; ADDP; análises químicas; espectrofotometria; espectrometria atômica e de massa.

Introdução

Os ácidos dialquilditiofosfóricos têm atraído a atenção dos químicos devido a sua capacidade de ligação com metais formando complexos. Estes ligantes têm sido usados em processos de extração seletiva de metais de transição. Bode & Arnsward, os pioneiros nesse estudo, utilizaram o dietilditiofosfato de amônio pela primeira vez em 1962 na extração em meio ácido de Ag(I), As(III), Au(III), Bi(III), Cd(II), Cu(II), Hg(II), In, Mo, Ni, Os(IV), Pb(II), Pt(IV), Re(VII), Sb(III), Se(IV), Sn(V), Te(VI), Tl(I). Metais alcalinos, alcalinos-terrosos e íons ferrosos não foram extraídos. Portanto, além da vantagem da complexação ocorrer em meio ácido, o complexante permite separar os analitos de potenciais interferentes em várias técnicas (sódio, potássio, cálcio, bário, ferro, além de vários ânions geralmente abundantes em amostras naturais e de alimentos).³

Em 1980, Chakraborti et al. determinaram sequencialmente As(III) e As(V) em amostras de águas naturais. Seu método foi baseado na extração de As(III) com secbutilditiofosfato de amônio (ABDP) e medida, após re-extração em água, por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS). O limite de detecção foi de 6 ng L⁻¹ e íons potencialmente interferentes como Na⁺, K⁺, Al³⁺, SO₄²⁻, foram efetivamente removidos. Como o reagente é seletivo para As(III), o método permitiu especiar As(III) e As(V). A redução do As(V) permitiu a determinação total, e por diferença, a espécie pentavalente.⁵

Berndt & Messerschmidt obtiveram êxito na separação de Bi, Cd, Cu, In, Pb, Tl de gálio e alumínio de alta pureza usando o dietilditiofosfato de amônio como agente complexante.¹ Posteriormente realizaram a separação das mesmas impurezas já mencionadas em ferro, cromo e manganês de alta pureza. Em ambos os métodos, os complexos formados com as impurezas em soluções ácidas foram separados da matriz por filtração, através de um filtro de papel coberto com uma fina camada de carvão ativo. Após o tratamento do carvão com solução de HNO₃, os elementos foram redissolvidos e determinados por espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS).²

Hayashi et al. estudaram a complexação de Fe(III), Cu(II) e Bi(III) por dietilditiofosfato com vistas à determinação dos íons por espectrofotometria UV/VIS após extração líquido-líquido.^{9,10}

Nagaosa et al. desenvolveram um método altamente sensível para determinar Cu(II) em soro por HPLC e detecção eletroquímica após a separação do complexo Cu-DDP em colunas de C₁₈. A eluição cromatográfica foi conduzida usando 3:2 acetonitrila/tampão acetato (0,02 mol L⁻¹, pH 5,9) contendo o ligante e 0,1 mol L⁻¹ KNO₃ como fase móvel, a um fluxo de 1 mL min⁻¹. A detecção foi feita com uma cela de camada delgada e eletrodo de carbono vítreo a 0,40V x Ag/AgCl.¹⁹ Empregando método de extração em fase sólida em colunas de C₁₈ e detecção por HPLC, Irth et al. extraíram As, Sb e Bi.¹¹

Empregando extração em fase sólida utilizando sistemas de injeção em fluxo em conjunto com F AAS, Ma et al. automatizaram a extração manual, reduzindo tempo, consumo de amostra e reagentes, aumentando a repetibilidade e reduzindo riscos de contaminação e perdas. Este acoplamento permitiu determinar Cd, Cu, e Pb em digeridos de amostras ambientais empregando colunas de C₁₈ para extrair os complexos formados a partir de íons metálicos e dietilamônio-N,N-dietilditiocarbamato (DDDC) ou dietilditiofosfato de amônio (ADDP) como agentes complexantes e metanol como eluente. Comparado com o

DDDC, o ADDP mostrou-se mais estável e seletivo, além da possibilidade de ser utilizado em pH bem baixo. No caso do DDDC, ácido cítrico foi usado como agente mascarante para Fe e Mn. O ADDP extrai seletivamente cádmio, cobre e chumbo a pH de 1 a 3. Os resultados da análise de 5 materiais ambientais de referência foram concordantes com os valores certificados, exceto para cádmio em sedimentos de rio com altos teores de ferro. Entretanto, se um detector mais sensível fosse utilizado, a solução bem diluída da amostra evitaria tal interferência.¹⁶ Baseados no trabalho anterior, este mesmo grupo de pesquisa desenvolveu um sistema semelhante de extração por injeção em fluxo para determinação de traços de Cd, Cu e Pb de materiais de referência biológicos e ambientais empregando detecção por GF AAS. Face a excelente sensibilidade da técnica, tempos mais curtos de pré-concentração puderam ser selecionados. Apesar da boa sensibilidade, a técnica é considerada discreta, dificultando a hifenação à extração em fase sólida (SPE). Empregando ADDP como complexante e citrato (pH=2) como agente mascarante, os analitos foram seletivamente sorvidos e a matriz efetivamente removida, incluindo matriz de sal em águas salinas e altas concentrações de metais pesados em amostras biológicas e ambientais digeridas. Cobalto, Mn, Ni e Zn não foram extraídos neste pH. O eluato contendo a maioria dos analitos complexados foi coletado para medidas por GF AAS. Este trabalho foi realizado de modo descontínuo mas a automação total do sistema para injetar o eluato diretamente no atomizador é possível, e melhora em muito a resposta analítica.¹⁸ Posteriormente utilizaram sistema similar para determinação de Cd, Cu e Pb em águas estuárias e fertilizantes por GF AAS, após a pré-concentração/separação usando colunas de C₁₈, ADDP como complexante e etanol como eluente. Altas concentrações de sais dissolvidos nas amostras foram eficientemente removidas durante a extração dos analitos na fase sólida. Os resultados concordaram com os obtidos com outras técnicas e com os valores certificados.¹⁷

Cádmio, cobre e chumbo são os metais que mais aparecem nos estudos relacionados com complexação com ADDP e detecção espectrométrica, nas mais variadas matrizes. Walas et al. desenvolveram um sistema por injeção em fluxo para análise de plantas. Após a digestão ácida, os analitos eram complexados com ADDP na solução digerida, extraídos em coluna de C₁₈ e determinados por F AAS. Devido a presença abundante de Fe que poderia causar entupimento da coluna, houve necessidade do emprego de ácido oxálico e tiouréia como mascarantes. Com 30 s de amostragem, fator de pré-concentração de aproximadamente 40 foi obtido para Cd e Pb. Os limites de detecção foram 0,5 µg Cd L⁻¹ e 4,4 µg Pb L⁻¹.²⁶ Sella et al. também aplicaram ADDP em um método para determinar Cd, Cu e Pb em amostras de água potável e plantas por F

AAS. Durante a pré concentração e extração em linha dos complexos formados, vários parâmetros foram otimizados, tais como pH, concentração de complexante, vazões, entre outros.²²

Um método simples e prático para determinar Ag e Au em baixas concentrações em amostras geológicas empregou ADDP como complexante e Triton X-114 como surfactante. Os analitos foram determinados por F AAS após uma etapa de pré-concentração. Limites de detecção de $0,53 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,46 \mu\text{g L}^{-1}$ para Au e Ag, respectivamente, foram alcançados em soluções ácidas de materiais geológicos de referência certificados.²³

Alguns estudos verificando a influência do radical alquil substituinte nos ditiofosfatos, bem como a concentração do reagente, agente mascarante e a influência do pH na extração e detecção de Cd, Cu e Pb por F AAS foram realizados. No sistema automatizado de extração em sílica imobilizada com grupos octadecil, Cd, Cu e Pb foram quantitativamente extraídos com dialquilditiofosfatos de cadeia curta (R menor que propil) em meio ácido. A eficiência de extração diminui com o aumento do número de átomos de carbono dos grupos alquil substituintes nos reagentes e com a concentração dos reagentes alquil de cadeia longa (onde R é butil ou radical mais longo), provavelmente devido a formação de quelatos polinucleares. O ADDP foi aplicado com sucesso na análise de digeridos de amostras ambientais certificadas apresentando fatores de pré-concentração de 35 para Cd e Cu e de 26 para Pb; os limites de detecção foram $0,8 \mu\text{g Cd L}^{-1}$, $1,4 \mu\text{g Cu L}^{-1}$, $10 \mu\text{g Pb L}^{-1}$.¹⁵

Utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) acoplada a sistema de fluxos contendo um reator enovelado de politetrafluoretileno (PTFE) como extrator, Yan & Adams determinaram traços de Pb em amostras ambientais e biológicas. O uso de ADDP permitiu adsorver seletivamente o analito nas paredes do reator enovelado na faixa de pH de 0,5 a 3,5. Etanol foi utilizado como eluente e a fração eluída foi analisada via GF AAS. Fatores de pré concentração de 125 vezes e limites de detecção de $4,8 \text{ ng Pb L}^{-1}$ foram obtidos. Os resultados obtidos por este método concordaram com os valores certificados de amostras de referência analisadas.²⁷ Empregando ADDP e reator enovelado de PTFE, Ivanova et al. desenvolveram um sistema de injeção em fluxo com extração em linha para determinar Bi em músculo de bacalhau e sedimentos de lagos e rios por GF AAS. A extração com reator enovelado de PTFE é baseada na adsorção de metais complexados nas paredes internas dos tubos de pequeno diâmetro interno as quais permitem altas pré-concentrações

com baixo custo devido a grande área superficial e fácil disponibilidade dos tubos e preparação dos mesmos. Ainda, a limpeza de tubos é muito mais efetiva que a de material sólido empacotado, o que aumenta a vida útil do reator aberto. O Bi complexado por ADDP é adsorvido nas paredes do reator e em seguida eluído com 30% (v/v) HCl, sendo o eluato diretamente introduzido no tubo de grafite, revestido piroliticamente, sem etapa de pré aquecimento. A determinação por ET AAS do analito pré concentrado é realizada paralelamente com o próximo ciclo de pré-concentração. A tolerância ao Fe^{3+} e Cu^{2+} foi investigada pois eles podem formar complexos estáveis com ADDP em meio ácido, competindo assim com o Bi pelo complexante. Para diminuir esse efeito utilizou-se 0,2% (m/v) de tiouréia como agente mascarante do Fe e Cu. Foram alcançados fatores de pré-concentração de 74 vezes e limites de detecção de 3 ng L^{-1} com uma frequência de amostragem de 28/h. A exatidão do método proposto foi verificada pela análise de material certificado.¹³ Um sistema simples de pré-concentração e separação por injeção em fluxo em linha para a determinação de Bi em ligas de Al e em aço por GF AAS foi mostrado por Silva et al.. O sistema requer apenas um injetor comutador manual e uma bomba peristáltica. O Bi é separado após complexação com ADDP e adsorção em minicoluna de carvão ativo, eluído com etanol e recebido no copo do autoamostrador do espectrômetro. Fator de pré-concentração de 14 vezes foi obtido e a eficiência do método foi comprovada comparando os resultados da determinação com os da análise de material certificado. O fato de ADDP não complexar Al e Fe(II) fez com que 99,5% da matriz fosse separada.²⁵ Carasek desenvolveu um método de baixo custo para determinar baixas concentrações de Au em águas do mar por F AAS. A etapa de pré-concentração foi realizada em um microextrator contendo amostra, xileno e ADDP em meio ácido. A extração com solvente serviu para pré-concentrar o analito e eliminar a matriz. Os resultados desta investigação mostraram que a microextração líquido-líquido é de grande potencial na determinação de traços de metais em amostras aquosas: o pequeno volume do extrator líquido permitiu um fator de pré-concentração de 100 vezes aproximadamente, muito bom quando se deseja detectar Au via F AAS. Um processo para extração completa foi obtido em 5 min e outras etapas de manipulação não foram necessárias minimizando problemas de contaminação e perdas do analito.⁴

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite é freqüentemente utilizada em estudos de poluição ambiental e exposição ocupacional. Por outro lado, a determinação direta de baixas concentrações de analitos em matrizes complexas é, em alguns casos, difícil face a complexidade da matriz que leva a severas interferências, ou mesmo por apresentar poder de detecção insuficiente. O emprego da

pré-concentração e extração em linha pode contornar estas dificuldades. Como exemplo, um sistema de pré-concentração/separação automatizado envolvendo um reator enovelado e duas colunas de extração em fase líquida foi desenvolvido para determinar traços de Cd e Pb em sangue. Como o agente complexante ADDP apresentou teores de Pb que prejudicavam a sensibilidade, a purificação do reagente tornou-se imperativa. Dois pré-reatores enovelados de 200 cm foram acoplados no sistema de fluxos antes do reator de pré-concentração principal. Entretanto os pré-reatores apresentaram baixa capacidade de adsorção. Ainda, eles precisavam ser lavados a cada ciclo analítico, tornando o processo muito moroso. Para superar este problema, os pré-reatores enovelados foram substituídos por colunas de C₁₈, as quais exibiram melhores capacidades de extração. Apenas uma lavagem diária com o eluente foi suficiente para completa regeneração da coluna. Os complexos coletados no reator enovelado de 100 cm foram eluídos com 35 µL de metanol diretamente no tubo de grafite previamente tratado com irídio como modificador. Fatores de pré concentração de 26 e 99 vezes e limites de detecção de 0,2 e 1,6 ng L⁻¹ foram obtidos para Cd e Pb respectivamente.¹²

Após um levantamento sobre recentes progressos em separações e pré-concentrações em linha por ET AAS, Fang cita que a busca por agentes complexantes mais seletivos tem aumentado nos últimos anos e que o ADDP tem atraído o interesse pela elevada seletividade e estabilidade em meio fortemente ácido, quando comparado aos demais complexantes utilizados em matrizes complexas.⁷

A técnica de injeção em fluxo (FIA) acoplada a etapas de pré-concentração empregando ADDP como complexante e detecção por espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi utilizada na determinação de Cu, As, Cd, Se, In, Hg, Tl, Pb e Bi em águas e materiais biológicos. Os complexos formados em meio ácido foram retidos em coluna de sílica gel imobilizada com grupos C₁₈ e eluídos com etanol. Uma fração do eluato foi introduzida no espectrômetro via um nebulizador pneumático convencional. Das interferências encontradas em ICP-MS (espectroscópicas: sobreposição isobárica, íons poliatômicos, óxidos refratários, íons de carga dupla; não-espectroscópicas: sólidos dissolvidos, supressão e acréscimo) várias podem ser minimizadas pela separação da matriz. Apesar de a separação da matriz por meio da complexação com ADDP ter sido utilizada para contornar interferências em ICP-MS, a introdução de pequenos volumes de eluente (metanol) no plasma tornou possível o uso deste complexante com nebulização convencional, quando um sistema de injeção em fluxo foi utilizado. Para garantir a estabilidade e

evitar contaminação do complexante, a acidificação e purificação foi realizada em linha. O resultado da análise de diversos materiais certificados comprovou a eficiência do método.⁶ Para minimizar os efeitos do solvente orgânico, o uso da vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS) após a separação em linha é uma alternativa promissora e foi utilizada na determinação de Cu, Cd, Pb, Bi e Se(IV) em águas do mar. A adsorção dos complexos M-DDP em colunas de C₁₈ e eluição com metanol foi adequada na separação dos diferentes analitos em água do mar. O método não pode ser aplicado para As e Tl em água do mar, mas os altos fatores de pré-concentração indicaram a possibilidade de determiná-los em outras amostras. Este estudo realça a importância do acessório ETV como dispositivo de introdução de amostras em solução à base de solventes orgânicos.²⁰ Visando aumentar a velocidade analítica, melhorar a precisão e a eficiência de amostragem, reduzir o consumo de amostras e reagentes e minimizar efeitos de matriz, um sistema de injeção em fluxo envolvendo complexação com ADDP e extração de complexos metálicos em minicolunas de C₁₈ foi proposto para determinações multielementares em espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado. O principal objetivo foi investigar as potencialidades analíticas do ADDP em determinações por ICP-MS empregando sistemas FIA. Influência da concentração de reagentes, natureza do ácido, tempo de reação, tempos de comutação, vazões e interferências de sódio foram estudados. Como solventes orgânicos normalmente reduzem a temperatura do plasma, podendo até extingui-lo, verificou-se a influência do volume injetado de etanol na estabilidade do plasma, de forma a minimizar este volume.⁸

Extração por *cloud point* é um método de pré-concentrar simples e alternativo aos tradicionais (extração em fase líquida, extração em fase sólida, etc). Soluções aquosas de surfactantes não-iônicos podem se separar em duas fases isotrópicas, em uma faixa restrita de temperatura, fenômeno denominado *cloud point*. A solução micelar é separada então em fase rica em surfactante contendo os componentes extraídos da solução e a fase aquosa com pequena quantidade de surfactante. Algumas espécies hidrofóbicas, tais como complexos metálicos, permanecem preferencialmente na fase rica em surfactante, sendo extraída e pré-concentrada. O ADDP tem hidrofobicidade suficiente para ser usado como um agente complexante na extração por *cloud point*.

Um método de pré-concentração para baixas concentrações de Ag, As, Au, Cd, Cu, Pb e Se em águas, usando extração por *cloud point* também utilizou ADDP como complexante.²⁴ Devido a sua estabilidade em meio fortemente ácido, o uso de tampões, que são fontes de contaminação,

tornam-se desnecessários. Os analitos presentes em solução aquosa ácida foram complexados com ADDP em presença de Triton X-114 como surfactante. Após a separação das fases e diluição da fase rica em surfactante com solução 0,4% (v/v) HNO_3 contendo 60% (v/v) de metanol, os analitos foram determinados por FIA-ICP-MS injetando-se 100 μL da amostra em um nebulizador ultrassônico. Os autores aplicaram o método em águas naturais e material certificado. Na nebulização ultrassônica o solvente é aquecido até evaporar e então, dependendo do solvente, ele é parcialmente removido no condensador. Pela introdução do extrato orgânico com sistema de injeção em fluxo, nenhum depósito de carbono na interface dos cones e lentes foi observado, permitindo uso extensivo do espectrômetro sem frequentes limpezas e reotimizações.²⁴

O ADDP também foi empregado como complexante na determinação de elementos voláteis em material biológico por diluição isotópica ETV-ICP-MS. Neste trabalho o uso da diluição isotópica como método de calibração foi testado na determinação de Tl, Pb, Ag, Hg e Cd em material biológico após uma dissolução simples da amostra com hidróxido de tetrametilamônio (TMAH) ou após digestão ácida com e sem separação da matriz em linha. A etapa de pré-concentração em linha foi realizada em um sistema de injeção em fluxo com válvulas solenóides, empregando o ADDP como complexante e minicolunas de C_{18} como extrator. Amostras de fígado e músculo bovinos foram dissolvidas com TMAH ou digeridas em meio ácido em sistemas fechados assistidos por microondas. Amostras certificadas de farelo de milho e farinha de arroz também foram digeridas em meio ácido. As amostras foram submetidos ao sistema de separação em linha. Os resultados obtidos confirmaram a eficiência do sistema FIA proposto e do método de preparo das amostras na determinação de baixas concentrações de elemento voláteis.²¹

O ADDP também foi empregado na técnica de ionização por laser amplificado (LEI) na determinação de traços de Pb em águas do mar. O complexo Pb-DDP foi eluído da coluna de C_{18} com metanol e detectado por LEI em etapa única ou duas etapas de excitação. A complexação com ADDP permitiu uma maior tolerância aos efeitos de matriz.¹⁴

Conclusão

O reagente dietilditiofosfato de amônio está sendo utilizado em espectrometria atômica (AAS, ICP-AES) e de massas (ICP-MS) na

determinação de vários elementos em amostras de variada complexidade. As aplicações deste ligante abordadas nesta revisão revelam apenas algumas de suas potencialidades no campo da análise química. Na opinião dos autores desta revisão, estudos de equilíbrio do ligante com elementos químicos em diferentes meios são pouco encontrados na literatura. A disponibilidade de constantes de equilíbrio e as solubilidades de sistemas M-DDP auxiliaria em muito no desenvolvimento de futuras metodologias que venham a empregar este ligante. O mesmo é verdade sobre a extração de complexos M-DDP em fase sólida: apenas carvão ativo, sílica imobilizada a grupos octadecil e tubos de PTFE foram estudados até o momento como sorbentes. Outro aspecto que deve ser realçado é o poder de complexação do ligante com estados de oxidação específicos de um elemento: especiar via complexações seletivas com ADDP parece promissor e merece destaque especial nas futuras aplicações deste ligante. Apesar de esta revisão ter apresentado inúmeras possibilidades de uso do ADDP, elas ainda correspondem a uma fração muito pequena das reais possibilidades deste ligante em química analítica.

Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP pelo suporte financeiro (Projetos 98/14636-2 e 99/10486-9) e pela bolsa de mestrado concedida a A.P.F (Proc. 00/05883-8), e ao CNPq pela bolsa de J.A.G.N.

FERNANDES, A. P. et al. Potentialities and applications of ammonium diethyl dithiophosphate in chemical analyses. *Ecl. Quím.* (São Paulo), v.26, p. ,2001.

ABSTRACT: This paper describes a critical review on the use of ammonium diethyl dithiophosphate in analytical chemistry and the potentialities of this ligand in spectrophotometric (UV/VIS) and spectrometric (AAS, ICP-AES, ICP-MS) analyses in different matrices and medium. The speciation of chemical species by coupling complexation reactions between chemical elements and ammonium diethyl dithiophosphate as well as the hyphenation of spectroscopic techniques to separation steps such as solid phase extraction, solvent extraction, cloud point extraction, are also commented in this paper.

KEYWORDS: Ammonium diethyl dithiophosphate; ADDP; chemical analysis; spectrophotometry; atomic and mass spectrometry.

Referências Bibliográficas

- 1 BERNDT, H.; MESSERSCHMIDT, J. O. O-diethyl dithiophosphate for trace enrichment on activated carbon I. Analysis of high purity gallium and aluminum - determination of elements traces by flame AAS (injection method and loop AAS). *Frez. Z. Anal. Chem.*, v. 308, p. 104-11, 1981.
- 2 BERNDT, H.; MESSERSCHMIDT, J.; REITER, E. O. O-diethyl dithiophosphate for trace enrichment on activated carbon II. Analysis of high purity iron, chromium and manganese. *Frez. Z. Anal. Chem.*, v. 310, p. 230-3, 1982.
- 3 BODE, H.; ARNSWALD, W. Substituted dithiophosphates II. Formation of metal diethyldithiophosphates and extraction from mineral acid solutions. *Z. Anal. Chem.*, v. 185, p. 179-201, 1962.
- 4 CARASEK, E. A low-cost flame atomic absorption spectrometry method for determination of trace metals in aqueous samples. *Talanta*, v. 51, p. 173-78, 2000.
- 5 CHACKRABORTI, D.; de JONGE, W.; ADAMS, F. The determination of arsenic (III) and arsenic (V) after extraction. *Anal. Chim. Acta*, v. 120, p. 121-7, 1980.
- 6 DRESSLER, V. L.; POZEBON, D.; CURTIUS, A J. Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration. *Spectrochim. Acta Part B*, p.1527-39, 1998.
- 7 FANG, Z. L. Trends and potentials in flow injection on-line separation and preconcentration techniques for electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 53, p.1371-79, 1998.
- 8 GOMES NETO, J. A.; CURTIUS, A. J.; DRESSLER, V. L. Potencialidades analíticas do dietilditiofosfato de amônio em espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado empregando extração em fase sólida e sistemas de injeção em fluxo. *Ecl. Quím.*, v. 24, p. 69-89, 1999.

9 HAYASHI, K.; SASAKI, Y.; TAGASHIRA, S.; INOMATA, S.; RIKITAKE, J.; HISATOMI, Y.; SUZUKI, M. Analytical application of O,O'-dialkildithiophosphate.1.hexane extraction-spectrophotometry of iron (III) and copper with diethyldithiophosphate. *Buns. Kag.*, v. 33, p. 247-52, 1984.

10 HAYASHI, K.; SASAKI, Y.; INOMATA, S.; KAWAHARA, K. Analytical application of O,O'-dialkildithiophosphate II. Hexane extraction-spectrophotometry of bismut (III) with diethyldithiophosphate. *Buns. Kag.*, v. 33, p. 531-34, 1984.

11 IRTH , H.; BROUWER, E.; De JONG, G. J.; BRINKMAN, U. A. T.; FREI, R. W. Trace enrichment and separation of arsenic (III), antimony (III) and bismut (III) as diethyldithiophosphate complexes by reversed-phase high-performance liquid cromatography. *J. Chromat.*, v. 439, p. 63-70, 1988.

12 IVANOVA, E.; VAN MOL, W.; ADAMS, F. Electrothermal atomic absorption spectrometry determination of cadmium and lead in blood using flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 53, p.1041-8, 1998.

13 IVANOVA, E.; YAN, X. P.; ADAMS, F. Determination of bismuth in cod muscle, lake and river sediment by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 354, p.7-13, 1997.

14 KE, C. B.; LIN, K. C. Laser-enhanced ionization detection of Pb in seawater by flow injection analysis with on-line preconcentration and separation. *Anal. Chem.*, v.71, p. 1561-7, 1999.

[[Medline](#)]

15 MA, R.; ADAMS, F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelanting agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 51, p.1917-23, 1996.

16 MA, R.; VAN MOL, W.; ADAMS, F. Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples. An evaluation of flow injection on-line sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 285, p.33-43, 1994.

17 MA, R.; VAN MOL, W.; ADAMS, F. Determination of cadmium, copper and lead in estuarine water and fertilizers by graphite furnace AAS with flow injection sorbent extraction. *Atomic Spectr.*, v. 17, p.176-81, 1996.

18 MA, R.; VAN MOL, W.; ADAMS, F. Selective flow injection sorbent extraction for determination of cadmium, copper and lead in biological and environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, v. 293, p.251-60, 1994.

19 NAGAOSA, Y.; KIMATA, M.; MIURA, J. Determination of copper (II) as the diethyldithiophosphate complex by HPLC with electrochemical detector. *Buns. Kag.*, v. 41, p. 371-4, 1992.

20 POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Determination of copper, cadmium, lead, bismuth and selenium (IV) in seawater by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p. 363-9, 1998.

21 POZEBON, D.; DRESSLER, V. L.; CURTIUS, A. J. Determination of volatile elements in biological materials by isotopic dilution ETV-ICP-MS after dissolution with tetramethylammonium hydroxide or acid digestion. *Talanta*, v. 51, p. 903-11, 2000.

22 SELLA, S. M.; ÁVILA, A. K.; CAMPOS, R. C. The determination of Cd, Cu and Pb in potable water and plant material by flame-AAS after on-line preconcentration of DDTP-NH₄ metal complexes on a C₁₈ column. *Anal. Lett.*, v.32, p. 2091-104, 1999.

23 SILVA, M. A. M. Da; FRESCURA, V. L. A.; AGUILERA, F. J. N.; CURTIUS, A. J. Determination of Ag and Au in geological samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.13, p. 1369-73, 1998.

24 SILVA, M. A. M. Da; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Determination of trace elements in water samples by ultrasonic nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry after cloud point extraction. *Spectrochim. Acta Part B*, v. 55, p.803-13, 2000.

25 SILVA, M. A. M. Da; GIACOMELLI, M. B. O.; CURTIUS, A. J. Determination of bismuth in aluminium and in steels by electrothermal atomic absorption spectrometry after on-line separation using a minicolumn of activated carbon. *Analyst*, v. 124, p.1249-53, 1999.

26 WALAS, S.; BOROWSKA, E.; HERDA, M.; HERMAN, M.; MROWIEC, H. Determination of cadmium and lead in plant materials by flow injection - Flame atomic absorption spectrometry. Elimination of the matrix effect

in the preconcentration step. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.72, p. 217-26, 1998.

27 YAN, X. P.; ADAMS, F. Flow injection on-line separation and preconcentration with a knotted reactor for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in biological and environmental samples. *J. Anal. At. Spectrom.*, v.12, p. 459-64, 1997.

Recebido em 8.3.2001.

Aceito em 25.4.2001.

* Departamento de Química Analítica - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, CP 355, 14800-900 - Araraquara-SP.

¹ Autor para correspondência: mermorae@iq.unesp.br. Fax: 0XX-16-2227932.