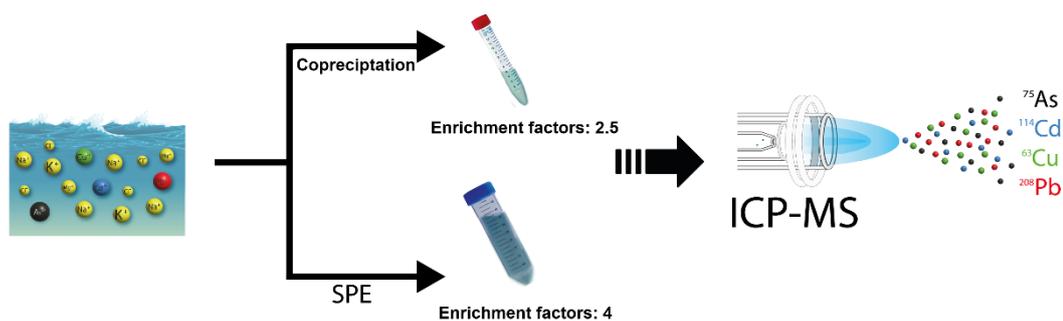


## GRAPHICAL ABSTRACT



*The study compared seawater sample prep methods for ICP-MS: solid-phase extraction with Chelex-100 and coprecipitation with triethylamine. Both removed 96% of chloride, with coprecipitation performing better.*

## ANÁLISE COMPARATIVA ENTRE COPRECIPITAÇÃO E EXTRAÇÃO EM FASE SÓLIDA PARA DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSTRAS DE ÁGUA DO MAR POR ICP-MS

### COMPARATIVE ANALYSIS OF COPRECIPITATION AND SOLID PHASE EXTRACTION FOR TRACE ELEMENT DETERMINATION IN SEAWATER SAMPLES BY ICP-MS

Ema Karolyane B. Gireli<sup>1</sup><sup>\*</sup>, Luana Santos Moreira<sup>1</sup>, Carolina Scocco Provete<sup>1</sup>, Suellen Geronimo Cordeiro<sup>1</sup>, Geisamanda Pedrini Brandão<sup>1</sup> e Maria Tereza W. D. Carneiro<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, 29075-910 Vitória - ES, Brasil

\*mariacarneiro@hotmail.com

Artigo submetido em 31/07/2024, aceito em 20/05/2025 e publicado em 23/05/2025.

ORCID – Ema Karolyane B. Gireli: <https://orcid.org/0009-0008-6785-1471>

ORCID – Luana Santos Moreira: <https://orcid.org/0000-0003-3603-9014>

ORCID – Suellen Geronimo Cordeiro: <https://orcid.org/0000-0001-6401-4581>

ORCID – Geisamanda Pedrini Brandão: <https://orcid.org/0000-0002-4315-0653>

ORCID – Maria Tereza Weitzel Dias Carneiro: <https://orcid.org/0000-0002-8731-5093>

**Resumo:** A determinação de elementos traço em água do mar é importante para o monitoramento do ambiente marinho, e a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) é uma técnica amplamente utilizada para essa finalidade. No entanto, problemas de interferência associados à matriz da amostra e à baixa concentração dos analitos exigem etapas de preparo. O presente trabalho teve como objetivo comparar a extração em fase sólida (SPE) utilizando resina Chelex-100 com a coprecipitação utilizando a trietilamina como métodos de preparo de amostras de água do mar para a determinação de As, Cd, Cu e Pb por ICP-MS. A eficácia da remoção da matriz salina após o preparo da amostra foi avaliada por meio da determinação de cloreto remanescente, e constatou-se que aproximadamente 96% deste íon foi eliminado por ambos os procedimentos. No entanto, a quantidade residual de íons resultou em efeitos de matriz na determinação dos analitos, sendo necessária a calibração por adição de analito para ambos os métodos. A eficiência da pré-concentração dos elementos foi avaliada comparando-se o fator de pré-concentração real com o fator teórico. Para todos os elementos, com exceção de Cu, a coprecipitação resultou em valores de pré-concentração real próximos aos teóricos. Em contraste, na SPE, apenas Cd e Pb apresentaram valores próximos ao fator teórico. Considerando a quantidade de amostra, reagentes e o fator tempo necessário, a coprecipitação com trietilamina se apresentou como uma alternativa eficiente à extração em fase sólida para o preparo de amostras de água do mar.

**Palavras-chave:** pré-concentração; extração em fase sólida; coprecipitação; água do mar; elementos traço.

**Abstract:** Determining trace elements in seawater is important for monitoring the marine environment, and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is a widely used technique for this purpose. However, interference problems associated with the sample matrix and low analyte concentrations necessitate sample preparation steps. This study aimed to compare solid-phase extraction (SPE) using Chelex-100 resin with coprecipitation using triethylamine as a method for preparing seawater samples determining As, Cd, Cu, and Pb by ICP-MS. The effectiveness of removing the saline matrix after sample preparation was evaluated by measuring residual chloride, with approximately 96% of this ion being eliminated for both procedures. Despite this, the residual ion concentration led to matrix effects during analyte determination, necessitating calibration by analyte addition for both methods. The pre-concentration efficiency of the elements was assessed by comparing the actual pre-concentration factor with the theoretical factor. For all elements except Cu, coprecipitation achieved pre-concentration values close to the theoretical values. In contrast, with SPE, only Cd and Pb showed values close to the theoretical factor. Considering the sample volume, reagents, and time required, coprecipitation with triethylamine proved to be an efficient alternative to solid-phase extraction for seawater sample preparation.

**Keywords:** pre-concentration; solid phase extraction; coprecipitation; seawater; trace elements

## 1 INTRODUÇÃO

Os elementos traço são elementos químicos que ocorrem naturalmente no ambiente em pequenas concentrações, abaixo de  $100 \mu\text{g g}^{-1}$ . No entanto, fatores antrópicos têm contribuído significativamente para o aumento da concentração desses elementos em ambientes marinhos, provocando diversos impactos negativos no ecossistema e na saúde pública. Isso tem despertado o interesse da comunidade científica em várias áreas, como evidenciado por diversas pesquisas relacionadas à presença de elementos traço no ambiente marinho (DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2021; SALLES *et al.*, 2024).

Diante deste cenário, torna-se essencial quantificar e monitorar os elementos traço em ambientes marinhos, sendo a água do mar uma matriz muito estudada. Para isso, a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) é amplamente utilizada devido às suas vantagens, como ampla faixa linear de trabalho, capacidade de determinação simultânea de mais de 70 elementos em poucos minutos e baixos limites de quantificação (na ordem de  $\text{ng kg}^{-1}$ ), o que permite a determinação de elementos em níveis ultra traço. No entanto, a técnica de ICP-MS está sujeita a interferências espectrais e não espectrais (MACHADO *et al.*, 2017; SKOOG *et al.*, 2015).

A água do mar contém aproximadamente 3,5% ( $\text{m m}^{-1}$ ) de sais dissolvidos e isso pode ocasionar diversos problemas associados à eficiência de transporte da amostra para o plasma, bem como partes do equipamento (como cones, lentes e detector) podem ser danificadas devido à deposição de sais. Outrossim, os analitos podem estar com níveis de concentração abaixo da capacidade de detecção do método utilizado para análise, inviabilizando a sua determinação (ARSLAN; OYMAK; WHITE, 2018;

KATARINA *et al.*, 2006). Sendo assim, torna-se imprescindível o uso de metodologias que sejam capazes de reduzir/eliminar os íons da matriz ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^+$ ,  $\text{K}^+$ , entre outros), além de pré-concentrar os elementos traço.

A extração em fase sólida (SPE) e a coprecipitação são dois procedimentos amplamente utilizados para a pré-concentração de elementos traço em água do mar e a remoção da matriz salina. A SPE consiste em percolar uma amostra líquida por uma coluna, tubo ou cartucho contendo um adsorvente (sorvente) que retém os analitos, os quais são posteriormente recuperados do sorvente por eluição com um solvente líquido apropriado (CAMEL, 2003). Existem diversos sorventes empregados na SPE, como carvão ativado, naftaleno e resinas quelantes. Entre eles, destaca-se a resina quelante Chelex-100, amplamente utilizada devido à sua eficiência na remoção/concentração de elementos traço em diferentes tipos de amostra, incluindo amostras salinas (NOMNGONGO *et al.*, 2013; TAKATA *et al.*, 2011).

A resina Chelex-100 é um copolímero de estireno-divinilbenzeno, incorporado com grupos funcionais de iminodiacetato (ácido iminodiacético - IDA), que atuam como agentes complexantes na ligação com íons metálicos polivalentes. A seletividade para íons metálicos polivalentes em comparação aos íons metálicos monovalentes é a principal vantagem da resina quelante Chelex-100 em relação a outras resinas de troca iônica, tornando-a uma excelente escolha para estudos que visam à extração e concentração de elementos traço em águas salinas (FREIRE; SANTELLI, 2012).

Por outro lado, a coprecipitação é um procedimento que envolve a incorporação de íons aquosos de uma fase líquida solúvel para o precipitado. Esse procedimento tem sido aplicado de forma deliberada na extração/pré-concentração de elementos traço em diversas matrizes, como

as salinas, devido à sua simplicidade, baixo consumo de solvente e alto fator de pré-concentração (HARRIS, 2017; SÁ *et al.*, 2018). Na literatura, são descritos diversos métodos de coprecipitação de elementos traço em amostras salinas, utilizando soluções de Ga(III), La(III) e Fe(III) para precipitação na forma de hidróxidos. Além disso, é comum a precipitação de  $Mg(OH)_2$  a partir do Mg(II) presente na água do mar (ARSLAN; OYMAK; WHITE, 2018).

Geralmente, a precipitação de Mg(II) é realizada a partir da adição de amônia aquosa, que é comercialmente disponível com alta pureza e atua como uma base fraca, permitindo a precipitação de  $Mg(OH)_2$  com pouco ou nenhum ajuste de pH (ARSLAN; OYMAK; WHITE, 2018). Apesar das vantagens da utilização de amônia aquosa para a precipitação de  $Mg(OH)_2$ , esse procedimento apresenta algumas limitações ao coprecipitar apenas íons cujos hidróxidos são pouco solúveis em água, como Fe, Cr, Mn, Pb e elementos terras raras (ETRs). Além disso, há dificuldades em coprecipitar Cd, Co, Ni, Cu e Zn devido à formação de complexos de amina solúveis na presença de um pequeno excesso de amônia (ARSLAN; OYMAK; WHITE, 2018).

A trietilamina (TEA) é uma base fraca ( $pK_b = 3,25$ ), resultando em um pH entre 10 e 11 em soluções. Ela não forma complexos metálicos devido à diminuição das habilidades de coordenação das alquilaminas na seguinte série:  $NH_3 > RNH_2 > R_2NH$  ( $R = -CH_3, -C_2H_5$ ), entre outros. Isso a torna vantajosa para a coprecipitação dos analitos em estudo, eliminando a necessidade de ajuste do pH da solução (HATFIELD; YOKE, 1962).

Pan *et al.* (2014) determinaram Hg, As, Pb, Cu, Cd, Cr e Zn na água do mar e nos sedimentos da Baía de Dingzi, no norte da China. Os autores objetivaram investigar a influência antrópica na contaminação por elementos traço, além de avaliar o potencial risco ecológico na água do mar e nos sedimentos. Baltas *et al.* (2017)

determinaram as concentrações de Cu, Zn e Pb em amostras de água do mar, sedimentos, mexilhões e caracóis marinhos na costa oriental do Mar Negro, na Turquia. Asih *et al.* (2022) avaliaram as concentrações de Cd, Pb, Cu e Zn na água do mar em uma região costeira ao redor da província de Daerah Istimewa Yogyakarta, na Indonésia.

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar e comparar dois métodos de pré-concentração de elementos traço em água do mar para posterior determinação de As, Cd, Cu e Pb por ICP-MS.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 AMOSTRAGEM

A amostra utilizada neste estudo foi coletada em junho de 2023, na Praia dos Recifes ( $20^{\circ}26'44.8''S$   $40^{\circ}19'47.6''$ ), localizada no município de Vila Velha, no Espírito Santo, na região Sudeste do Brasil. Foram coletados 5 L de água do mar em uma garrafa transparente de polietileno tereftalato (PET), utilizando-se luvas nitrílicas para evitar a contaminação da amostra. Esta foi encaminhada ao laboratório, onde foi realizada a remoção do material particulado em suspensão, por filtração a vácuo com membrana de acetato de celulose porosa de  $0,45 \mu m$  (Analítica, São Paulo, Brasil), obtendo-se a fração dissolvida, que foi acidificada com  $HNO_3$  até  $pH \leq 2$  e mantida sob refrigeração a  $2^{\circ}C$  para preservar os analitos.

### 2.2 REAGENTES E SOLUÇÕES PADRÃO

Os experimentos foram realizados com o uso de  $HNO_3$  65%  $m m^{-1}$  (Sigma-Aldrich, Missouri, Estados Unidos), purificado em um sistema de destilação sub-boiling, Distillacid™ (modelo BSB-939-IR, Berghof, Eningen, Alemanha), NaOH (Neon Comercial Ltda, São Paulo, Brasil), resina Chelex-100 com tamanho de

partícula de 50 – 100 mesh na forma sódica (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil) e trietilamina (Sigma-Aldrich, Estados Unidos). As soluções padrão utilizadas para calibração foram preparadas diluindo uma solução estoque multielementar (QC 3, Specsol, Brasil) de 100 mg L<sup>-1</sup>.

Todas as etapas foram realizadas utilizando água ultrapura com resistividade de 18,2 MΩ cm<sup>-1</sup>, obtida em um sistema de purificação PURELAB Ultra (ELGA, Reino Unido). Os materiais utilizados foram lavados adequadamente com detergente neutro e água deionizada, imersos em solução de HNO<sub>3</sub> 15% (v v<sup>-1</sup>) por 24 h e, após esse período, enxaguados com água ultrapura.

### 2.3 INSTRUMENTAÇÃO

A determinação das concentrações de As, Cd, Cu e Pb foi realizada utilizando um espectrômetro de massas com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer, modelo NexION 300D, EUA). As condições de operação do espectrômetro estão apresentadas na Tabela 1.

A bomba a vácuo (Vacuubrand 1C, Analítica, Alemanha) foi utilizada para filtrar a amostra de água do mar. Para as amostras pré-concentradas por coprecipitação, foram utilizados um agitador Vortex AP 59 (Phoenix, Brasil) e uma centrífuga microprocessadora para tubos (Quimis, Brasil).

Tabela 1: Parâmetros instrumentais e condições operacionais do ICP-MS para determinação dos analitos

Parâmetro	Condição operacional
Câmara de nebulização	Ciclônica de vidro com anteparo
Nebulizador	Concêntrico Seaspray
Cones	Níquel
Tocha	Tocha de quartzo EasyGlide™
Potência da radiofrequência	1350 W
Vazão de gás auxiliar	1,2 L min <sup>-1</sup>
Vazão de gás de plasma	16 L min <sup>-1</sup>
Vazão de gás nebulizador	1,1 L min <sup>-1</sup>
Replicatas	3
Isótopos mensurados	<sup>63</sup> Cu, <sup>75</sup> As, <sup>114</sup> Cd e <sup>208</sup> Pb
Padrão interno	<sup>103</sup> Rh
Modo de operação na célula	colisão/He
Vazão do gás He	4,5 L min <sup>-1</sup>

Fonte: Os autores.

### 2.4 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO POR COPRECIPITAÇÃO COM TRIETILAMINA

Em um tubo de polipropileno de 15 mL, foram pipetados 10 mL de água do mar (n = 3) e 200 µL do reagente TEA. Em seguida, a solução foi agitada durante 1 minuto em um agitador vortex e deixada em repouso por 15 minutos. Após esse período, o tubo foi centrifugado por 15 minutos a 3000 rpm. Após a centrifugação, o sobrenadante foi descartado e 2 mL de HNO<sub>3</sub> 5% (v v<sup>-1</sup>) foram adicionados ao precipitado resultante, seguido do ajuste do volume para 4 mL com água ultrapura. Foram preparados brancos do método (n = 3) e realizados testes de adição (n = 3), nos

quais 40  $\mu\text{L}$  de um padrão intermediário multielementar de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  foram adicionados à amostra antes do procedimento de coprecipitação.

## 2.5 PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO POR RESINA QUELANTE CHELEX-100

Em uma coluna de vidro, foram empacotados cerca de 4 g de resina Chelex-100. Esta resina foi ativada com 12 mL de  $\text{HNO}_3$  10% ( $\text{v v}^{-1}$ ), 30 mL de água ultrapura, 12 mL de NaOH com concentração de aproximadamente 1 mol  $\text{L}^{-1}$ , seguidos por 30 mL de água ultrapura, antes da introdução de qualquer amostra ou branco do método.

Após a ativação da resina, foram percolados 200 mL da amostra de água do mar com pH previamente ajustado para 4, e os analitos foram eluídos com 40 mL de  $\text{HNO}_3$  10% ( $\text{v v}^{-1}$ ). Posteriormente, a solução foi coletada em um tubo de polipropileno e ajustada para um volume final de 50 mL com água ultrapura. Foram realizados ensaios de branco do método ( $n = 3$ ) e testes de adição ( $n = 3$ ) de 2  $\mu\text{g L}^{-1}$ , preparados a partir de um padrão multielementar de 10 mg  $\text{L}^{-1}$ .

É importante garantir que a resina seja empacotada sem a presença de bolhas de ar. Além disso, uma pequena quantidade de fibra de vidro deve ser inserida na coluna para evitar que a resina passe pela torneira. Também é essencial controlar o fluxo da amostra para evitar a perda dos analitos. As condições utilizadas para pré-concentrar os elementos traço por meio da SPE com resina quelante Chelex-100 foram estabelecidas por Dalfior (2022) e estão descritas na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros utilizados no procedimento para pré-concentração de elementos traço em água do mar, com uso da SPE com Chelex-100

Parâmetro	Condição operacional
Vazão da coluna	3 mL $\text{min}^{-1}$
Quantidade da resina Chelex-100	4 g
Volume de amostra	200 mL
Volume do eluente	40 mL
Concentração do eluente	10% ( $\text{v v}^{-1}$ )

Fonte: Os autores.

## 2.6 DETERMINAÇÃO DE CLORETO

A determinação de cloreto foi realizada por meio da potenciometria. Para isto, utilizou-se uma solução de NaCl 0,8556 mol  $\text{L}^{-1}$  (Merck, Alemanha) e, a partir desta, foram preparadas 10 soluções em triplicata com concentrações distintas (0,01711 – 0,7700 mol  $\text{L}^{-1}$ ), e efetuou-se a medida do potencial. Em seguida, foi medido o potencial da água do mar e das soluções obtidas após os procedimentos de pré-concentração. A medida do potencial foi realizada com o auxílio de um eletrodo indicador de fio de prata (Labmade), um eletrodo de referência Ag/AgCl (Labmade) e um multímetro digital (Icel, Brasil).

## 2.7 FATOR PRÉ-CONCENTRAÇÃO

O fator de pré-concentração real para cada elemento e para ambos os procedimentos foi avaliado pela construção de duas curvas de calibração externa, uma sem pré-concentração e outra com pré-concentração, em uma matriz salina sintética preparada no laboratório com NaCl 35 g  $\text{L}^{-1}$ . Para a coprecipitação, foi necessário adicionar 1,2 g  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{MgSO}_4$  à solução de NaCl (Dinâmica, Colômbia) para que ocorresse a precipitação com o íon hidróxido.

Os pontos da curva sem pré-concentração para a SPE com Chelex-100 foram preparados com concentrações 4 vezes maiores em relação aos pontos da

curva com pré-concentração, que foi construída com uma faixa de concentração de  $0,25 - 2,50 \mu\text{g L}^{-1}$ . Para a coprecipitação, os pontos da curva sem pré-concentração foram preparados com concentrações 2,5 vezes maiores em comparação aos pontos da curva com pré-concentração, que compreendia a faixa de concentração de  $0,20 - 3,20 \mu\text{g L}^{-1}$ .

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 FATOR PRÉ-CONCENTRAÇÃO

O fator pré-concentração teórico para cada um dos procedimentos foi obtido a partir da razão entre os volumes da amostra e da fase rica (solução após a aplicação do procedimento de pré-concentração). Dessa forma, o fator de pré-concentração teórico para a SPE com Chelex-100 foi igual a 4 e, para a coprecipitação com TEA, foi de 2,5.

Já o fator de pré-concentração real é fornecido pela razão entre os coeficientes angulares de duas retas de calibração: uma curva de calibração pré-concentrada e outra sem pré-concentração. Para a curva de calibração pré-concentrada, os analitos foram adicionados à solução salina antes da realização do procedimento. Para a curva de calibração sem pré-concentração, os procedimentos foram aplicados na solução salina e, em seguida, os analitos foram adicionados em concentrações 4 vezes (para a SPE com Chelex-100) e 2,5 vezes (para a coprecipitação com TEA) maiores do que as concentrações adicionadas às soluções da curva de calibração pré-concentrada.

Os fatores de pré-concentração reais para cada um dos elementos ao utilizar a SPE com Chelex-100 e a coprecipitação com TEA estão apresentados na Tabela 3. A partir desses resultados, observa-se que, entre os elementos pré-concentrados por SPE com Chelex-100, apenas Cd e Pb obtiveram fatores de pré-concentração reais próximos aos fatores de pré-concentração teóricos (91,47% e 85,18%, respectivamente). Em contraste, os

elementos Cu e, especialmente, As não obtiveram fatores de pré-concentração reais próximos aos teóricos, apresentando valores de apenas 53,25% para o Cu e 4,19% para o As.

Para o As, infere-se que o procedimento aplicado possui baixa eficácia em extraí-lo, uma vez que a resina Chelex-100 extrai os elementos a partir da formação de complexos com íons metálicos, e o As é um elemento não metálico. Em contrapartida, a resina apresenta boa seletividade para o elemento Cu em  $\text{pH} = 4$ , conforme mostrado na sequência  $\text{Hg}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} \gg \gg \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} \gg \gg \text{Na}^+$ . Apesar disso, o valor do fator de pré-concentração real para esse elemento foi de apenas 53,25% do fator de pré-concentração teórico.

Ao utilizar a coprecipitação, observou-se que todos os elementos, com exceção do Cu, apresentaram os fatores de pré-concentração próximos ao fator teórico, variando entre 2,2 e 2,4 vezes (87,41% a 97,06%). Para o Cu, o elemento foi pré-concentrado em apenas cerca de 50%.

#### 3.2 DETERMINAÇÃO DE CLORETO

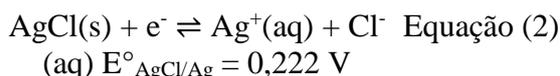
Os dois procedimentos estudados possuem a capacidade de extrair/pré-concentrar os analitos, bem como reduzir os íons presentes na matriz (principalmente  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$ ), que podem provocar interferências nas determinações por ICP-MS, ou ainda, danificar o equipamento devido à deposição de sais.

A potenciometria direta foi utilizada para verificar se o íon cloreto, presente na água do mar, foi atenuado após a aplicação dos procedimentos de pré-concentração. Para isso, empregou-se um eletrodo de referência ( $E_{\text{ref}}$ ), com potencial conhecido e invariável à temperatura constante, independentemente da concentração dos íons presentes na solução, além de um eletrodo indicador ( $E_{\text{ind}}$ ) e uma ponte salina. O  $E_{\text{ind}}$  utilizado neste estudo foi o eletrodo

de prata, devido à sua eficiência na determinação de íons cloreto, já relatada na literatura (ABBAS *et al.*, 2016). Realizou-se a medida do potencial na água do mar antes e após a utilização dos procedimentos de pré-concentração dos analitos. A concentração de cloreto na amostra de água do mar foi obtida por meio da Equação 1.

$$E_{ind} = E^{\circ}_{\frac{AgCl}{Ag}} + \frac{RT}{nF} \times pCl \quad \text{Equação (1)}$$

O potencial padrão do  $E_{ref}$  ( $E^{\circ}_{AgCl/Ag}$ ), em condições padrão de temperatura (298,15 K) e pressão (1 bar), é obtido por meio da Equação 2. O valor de  $RT/nF = 0,0592$  também é válido nessas condições padrão.



Caso as condições de trabalho não sejam padrão, esses valores podem ser encontrados a partir de uma curva de calibração, construída em triplicata com soluções de NaCl, em concentrações distintas. Dessa forma, o coeficiente linear da curva de calibração corresponde ao valor do potencial do  $E_{ref}$  e o coeficiente angular se refere ao valor de  $RT/nF \times pCl$ . No presente trabalho, foram obtidos os coeficientes angulares:  $0,459 \text{ V mol}^{-1}$ ,  $0,467 \text{ V mol}^{-1}$  e  $0,473 \text{ V mol}^{-1}$  e os seguintes valores para os coeficientes lineares:  $0,152 \text{ V}$ ,  $0,150 \text{ V}$  e  $0,141 \text{ V}$ .

Em seguida, efetuou-se a medida do potencial ( $n = 3$ ) para todas as soluções e, por fim, determinou-se a concentração média de cloreto na água do mar ( $38,2 \pm 1,8$ ), na solução de água do mar após utilizar o procedimento de coprecipitação ( $1,47 \pm 0,06$ ) e na solução de água do mar após a aplicação da SPE com Chelex-100 ( $1,46 \pm 0,05$ ) utilizando a Equação 1.

Diante desses resultados, infere-se que ambos os métodos são eficientes, pois foram capazes de eliminar cerca de 96% do cloreto (assim como os íons  $Na^{+}$ ).

### 3.3 AVALIAÇÃO DO EFEITO DE MATRIZ NA CALIBRAÇÃO

Embora ambos os procedimentos propostos sejam capazes de atenuar a quantidade de sais dissolvidos na água do mar, é necessário avaliar se a quantidade residual de salinidade pode provocar efeito de matriz. Para tanto, foram construídas duas curvas de calibração analítica: curva de calibração externa (CE) e curva de calibração por adição de analito (AA) para os dois procedimentos, e procedeu-se à avaliação da razão entre os coeficientes angulares (sensibilidade) fornecidos por cada curva de calibração. Os dados obtidos para as curvas são apresentados na Tabela 4.

De acordo com Silvestre *et al.* (2013), a partir da razão das sensibilidades é possível inferir se há efeito de matriz para o elemento determinado, uma vez que, em sua ausência, a razão entre os coeficientes angulares obtidos pelas duas curvas de calibração deve ser próxima de 1. Portanto, os resultados obtidos na Tabela 4 indicam que há efeitos de matriz para todos os elementos ao utilizar ambos os procedimentos de pré-concentração. Dessa forma, a calibração do ICP-MS não pode ser realizada a partir de padrões aquosos, sendo necessária a utilização da calibração por adição de analito, que exige maior tempo de preparo e de análise em relação à curva de calibração externa, pois é necessário construir e analisar uma curva de calibração para cada amostra.

### 3.4 AVALIAÇÃO DA PADRONIZAÇÃO INTERNA

O uso do padrão interno (PI) é indicado para as análises no ICP-MS visando à minimização dos efeitos de matriz e à correção das possíveis flutuações de sinais do equipamento. Dessa forma, o PI deve apresentar um comportamento físico-químico semelhante aos analitos, além de possuir semelhança nas massas atômicas.

Logo, o Rh ( $5 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi utilizado como padrão interno nas análises por ICP-MS. Entretanto, constatou-se que os valores das intensidades do PI variaram em mais de 20%, conforme mostrado nas Figuras 1(A) e 1(B), ao se utilizar a SPE com Chelex-100 e a coprecipitação com TEA, respectivamente.

Caso o efeito de matriz fosse inexistente e as condições de operação do equipamento permanecessem constantes, o gráfico da recuperação do PI apresentaria uma oscilação máxima de 20%. Assim, esses valores discrepantes indicam que o efeito de matriz está impactando os valores de intensidade do Rh. Como resultado, o PI não é capaz de corrigir as interferências provocadas pela matriz salina e, portanto, não foi utilizado nas análises por ICP-MS.

### 3.5 FIGURAS DE MÉRITO

Objetivando verificar e garantir a confiabilidade dos dados obtidos em ambas as metodologias, foram avaliados os seguintes parâmetros de desempenho analíticos: linearidade, sensibilidade, limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e exatidão, a partir do teste de adição e do material de referência certificado (CRM, do inglês, *certified reference material*), conforme orientado pelo Inmetro no DOC-CGCRE-008 (INMETRO, 2018).

#### 3.5.1 Linearidade e sensibilidade

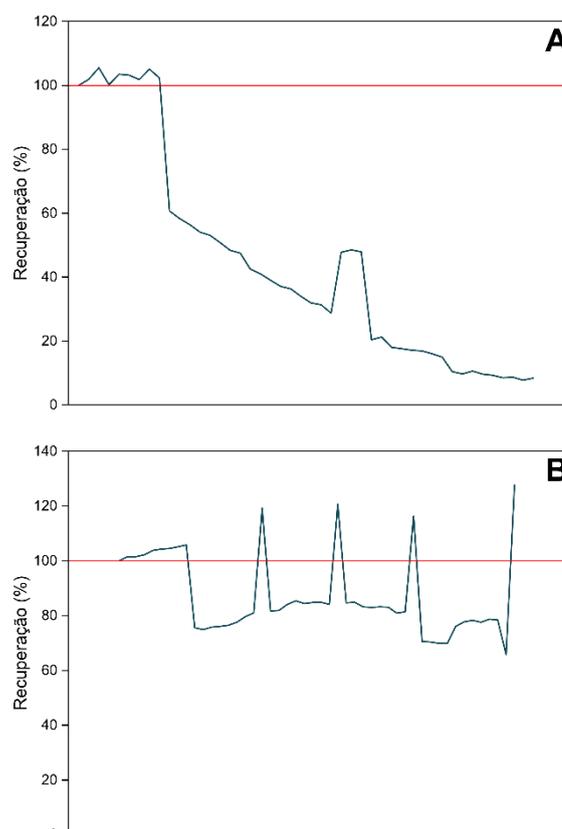
A linearidade mede a capacidade de um método de produzir resultados proporcionais à concentração do analito, enquanto a sensibilidade indica a variação na resposta à mudança na concentração do mesmo. Ambos são determinados pela equação de regressão linear, com coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e o coeficiente angular (a).

Na Tabela 5, encontram-se os valores obtidos para os elementos determinados por ICP-MS utilizando como técnicas de pré-concentração a SPE com

resina Chelex-100 e a coprecipitação com TEA.

Nota-se que os coeficientes de determinação estão próximos de 1 ( $R^2 > 0,99$ ), indicando que os métodos apresentam boa linearidade na faixa de trabalho avaliada. Além disso, os valores de sensibilidade para o procedimento da coprecipitação com TEA são relativamente maiores em comparação aos valores de sensibilidade obtidos para a SPE com Chelex-100, exceto para o elemento Pb.

Figura 1: Porcentagem de recuperação do padrão interno Rh, nas análises por ICP-MS, com uso da SPE com Chelex-100 (a) e da coprecipitação com TEA (b) para pré-concentração dos elementos



Fonte: Os autores.

#### 3.5.2 Limite de detecção e quantificação

Neste trabalho, o LD e LQ do método foram determinados de maneira simplificada, conforme orientação do Inmetro no DOC-CGCRE-008. Para o caso específico, que envolveu a pré-

concentração da amostra, o LQ consistiu na razão entre o LQ do método e o fator de pré-concentração.

De forma geral, os LDs foram menores para os elementos Cd e Pb quando pré-concentrados por SPE, enquanto LDs menores foram obtidos para os elementos As e Cu quando pré-concentrados por

coprecipitação. Os valores dos LDs e LQs obtidos para cada um dos analitos ao utilizar a SPE e a coprecipitação estão exibidos na Tabela 6.

Tabela 3: Valores dos fatores reais e teóricos, e equações das curvas de calibração por equiparação de matriz e com pré-concentração para os métodos SPE e coprecipitação com TEA

Analito	Equiparação de matriz	Pré-concentração	Fator real	Fator teórico
SPE – Chelex 100				
As	$Y = 38,32x + 44,77$	$Y = 6,429x + 45,89$	0,2	4
Cd	$Y = 348,5x - 36,99$	$Y = 1275x + 15,47$	3,7	
Cu	$Y = 832,0x + 2739$	$Y = 1772x + 2004$	2,1	
Pb	$Y = 3184x + 1650$	$Y = 1085 + 1250$	3,4	
Coprecipitação TEA				
As	$Y = 26,01x + 31,804$	$Y = 56,84x + 23,14$	2,2	2,5
Cd	$Y = 210,7x + 69,05$	$Y = 511,2x + 17,10$	2,4	
Cu	$Y = 568,5x + 768,8$	$Y = 768,7x + 516,7$	1,4	
Pb	$Y = 2924x + 2057$	$Y = 6691x + 1261$	2,3	

Fonte: Os autores.

Tabela 4: Sensibilidade das curvas de calibração externa (CE) e curva de calibração por adição de analito (AA) para a SPE e a coprecipitação para avaliar o efeito de matriz

Analito	SPE			Coprecipitação		
	CE (cps L $\mu\text{g}^{-1}$ )	AA (cps L $\mu\text{g}^{-1}$ )	Razão	CE (cps L $\mu\text{g}^{-1}$ )	AA (cps L $\mu\text{g}^{-1}$ )	Razão
As	21,88	19,47	0,8901	56,58	24,67	0,4353
Cd	297,1	250,0	0,8415	513,4	292,7	0,5701
Cu	524,5	367,4	0,7000	1074	524,2	0,4879
Pb	4420	3387	0,7663	5153	2883	0,5596

Fonte: Os autores.

### 3.5.3 Avaliação da exatidão

Para verificar a exatidão dos procedimentos propostos, realizou-se um teste de adição de analito. Foram adicionados 2,00  $\mu\text{g L}^{-1}$  de uma solução

padrão contendo os elementos de interesse na amostra de água do mar antes do procedimento de preparo para a SPE com Chelex-100 e 0,40  $\mu\text{g L}^{-1}$  para a coprecipitação com TEA.

As recuperações obtidas para os analitos ao utilizar o procedimento da SPE

com Chelex-100 foram as seguintes: As (170,0 %), Cd (95,88 %), Cu (137,7 %) e Pb (85,34 %). Em contraste, quando se utilizou a coprecipitação com TEA para pré-concentrar os analitos, os valores de recuperação foram: As (43,89 %), Cd (55,22 %), Cu (147,1 %) e Pb (82,53 %).

Observando os dados fornecidos e com base nos critérios da AOAC (AOAC, 2016; LATIMER, 2023), que estabelece que as porcentagens de recuperação podem variar entre 40 – 120% para o nível de concentração dos elementos na amostra, é evidente que as recuperações são

satisfatórias para a maior parte dos elementos, exceto para o As quando pré-concentrado por SPE com Chelex-100 e o Cu com o uso de ambos os procedimentos.

O elevado valor para a recuperação do Cu pode ter ocorrido devido a interferências poliatômicas, causadas por íons da matriz para o isótopo  $^{63}\text{Cu}$ , como  $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$  que pode ter sido formado no plasma durante a análise, resultando em um aumento na intensidade do sinal para o elemento em questão. O procedimento de SPE com Chelex-100 não é apropriado para o As, conforme discutido na seção 3.1.

Tabela 5: Valores de sensibilidade e coeficientes de determinação obtidos para cada um dos métodos, nas faixas de concentrações utilizadas

Analito	SPE com Chelex-100			Coprecipitação com TEA		
	Sensibilidade (cps L $\mu\text{g}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	Faixa de trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Sensibilidade (cps L $\mu\text{g}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	Faixa de trabalho ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
As	19,47	0,9984	1,00 – 10,0	24,67	0,9983	0,50 – 8,00
Cd	250,0	0,9981	0,50 – 10,0	292,7	0,9990	0,10 – 4,00
Cu	367,4	0,9956	0,50 – 8,00	524,2	0,9997	0,50 – 8,00
Pb	3387	0,9992	1,00 – 10,0	2883	0,9986	0,50 – 4,00

Fonte: Os autores.

Tabela 6: Limites de detecção e quantificação ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) obtidos para os analitos ao se utilizar a SPE com Chelex-100 e coprecipitação com TEA como procedimentos para pré-concentração

Analito	SPE			Coprecipitação		
	LD	LQ	LQ*	LD	LQ	LQ*
As	0,51	1,5	7,7	0,08	0,25	0,11
Cd	0,01	0,03	0,01	0,02	0,06	0,03
Cu	0,07	0,22	0,11	0,02	0,07	0,05
Pb	0,01	0,02	0,06	0,01	0,03	0,02

\*LQ calculado para a amostra.

Fonte: Os autores.

O CRM também foi utilizado para avaliar a exatidão dos métodos propostos. Para o procedimento da SPE com Chelex-100, utilizou-se o CRM com matriz salina sintética (QC3163 - *Trace metals I in seawater*) e, para a coprecipitação, o procedimento foi aplicado no CRM de água do mar (ERM-CA403).

O uso de CRMs diferentes para cada um dos métodos se deve ao fato de que o CRM sintético não possui Mg em sua composição para precipitar com o íon

hidróxido e formar o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  para coprecipitar os analitos. Além disso, não é economicamente viável utilizar 200 mL do CRM ERM-CA403 para a SPE, devido ao seu elevado custo. Os valores de concentração certificados para ambos os CRM's, bem como os dados obtidos para as recuperações, estão expressos na Tabela 7.

As recuperações dos elementos para o CRM QC3163 divergiram do estabelecido pela AOAC, correspondente a 80 – 110% nas concentrações dos analitos presentes

nesse CRM. Todavia, não é possível afirmar que a metodologia aplicada não foi capaz de pré-concentrar os elementos, pois o CRM QC3163 é de matriz salina sintética e pode não possuir todas as características da água do mar.

Além disso, pode ser que a capacidade da resina em quelar os analitos seja limitada às baixas concentrações dos mesmos, e o CRM utilizado apresenta maiores concentrações dos elementos do que as concentrações encontradas na água do mar (vide Tabela 7). Para isso, seria necessário diluir o CRM antes de percolar pela coluna, porém, isso modificaria a matriz do CRM e ele não apresentaria a salinidade próxima à água do mar. Para confirmar essas considerações, é necessário realizar um estudo sobre a capacidade de quelação da resina Chelex-100.

Em relação às recuperações dos elementos do CRM ERM-CA403 para o método da coprecipitação, apenas o Pb e o Cd não foram satisfatoriamente pré-concentrados, obtendo recuperações menores que 40%, de acordo com a AOAC, que estabelece que as recuperações devem estar entre 40 – 120% para os níveis de concentração dos elementos presentes no CRM ERM-CA403. No entanto, vale destacar que a concentração do Pb no ERM-CA403 está abaixo do limite de quantificação do método.

### 3.6 DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO NA ÁGUA DO MAR

A Tabela 8 apresenta as concentrações dos elementos As, Cd, Cu e Pb na água do mar, determinadas após a utilização de ambas as metodologias de pré-concentração. As determinações foram realizadas a partir da calibração do ICP-MS por adição de analito, sem o uso do padrão interno.

A concentração de As foi quantificada apenas por meio da coprecipitação, uma vez que, conforme verificado na Seção 3.1, a SPE com Chelex-

100 não é adequada para pré-concentrar este elemento. Para os demais analitos, foi aplicado o teste t-Student, com nível de confiança de 95%, para comparação entre as médias obtidas pelos dois procedimentos. Verificou-se que não houve diferença estatística significativa entre os métodos ( $t_{\text{calculado}} < t_{\text{tabelado}}$ ), exceto para o Cd, para o qual  $t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}}$ , indicando diferença estatística entre os resultados (Tabela 8).

Os resultados obtidos neste estudo evidenciam a eficiência da coprecipitação com TEA na pré-concentração dos elementos As, Cd, Cu e Pb em amostras de água do mar, com destaque para a quantificação do arsênio ( $1,50 \pm 0,06 \mu\text{g L}^{-1}$ ), elemento não retido pela resina Chelex-100 no procedimento SPE, como previamente observado. Em comparação com os dados reportados por Da Conceição *et al.* (2021), que encontraram concentrações de As entre 11,0 e 13,5  $\mu\text{g L}^{-1}$  em amostras coletadas na mesma região, os valores obtidos neste trabalho indicam menor concentração, o que pode refletir variações temporais e espaciais na contaminação marinha, bem como diferenças nos protocolos de coleta e preparo das amostras.

Para o Cd, os valores determinados neste estudo ( $0,020 \pm 0,001 \mu\text{g L}^{-1}$  por SPE e  $0,046 \pm 0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  por coprecipitação) situam-se dentro da faixa esperada para ambientes marinhos pouco impactados, sendo que a diferença estatisticamente significativa entre os métodos ( $t = 20,97$ ;  $t_{\text{tabelado}} = 2,78$ ) indica maior eficiência de recuperação pelo método de coprecipitação. Em relação ao Cu e ao Pb, os valores observados são compatíveis com aqueles relatados por Freire e Santelli (2012), particularmente para Pb, cujas concentrações variaram de 0,18 a 0,32  $\mu\text{g L}^{-1}$  no estudo citado, enquanto neste trabalho os valores ficaram entre  $0,13 \pm 0,04 \mu\text{g L}^{-1}$  (coprecipitação) e  $0,29 \pm 0,10 \mu\text{g L}^{-1}$  (SPE). Embora o teste t de Student não tenha indicado diferenças significativas para Cu e Pb, observa-se que a

coprecipitação apresentou menor desvio padrão, sugerindo maior reprodutibilidade e, portanto, maior aplicabilidade em contextos analíticos que demandem elevada precisão.

### 3.7 COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Do ponto de vista experimental, ambos os procedimentos são simples e de fácil aplicação, pois utilizam vidrarias, reagentes e equipamentos acessíveis em laboratórios químicos (com exceção do ICP-MS para a determinação dos analitos).

No aspecto financeiro, a coprecipitação com TEA demonstra ser mais vantajosa em comparação à SPE com Chelex-100, considerando que o volume de TEA utilizado é na ordem de microlitros e o volume de  $\text{HNO}_3$  (5% v v<sup>-1</sup>) necessário é de apenas 2,0 mL por amostra, enquanto a técnica de SPE com Chelex-100 empregada neste estudo utiliza 40 mL de  $\text{HNO}_3$  (10% v v<sup>-1</sup>) por amostra.

Além do custo, o fator tempo é essencial na escolha de uma técnica de preparo de amostra. A SPE com Chelex-100 é um procedimento moroso, pois a resina precisa ser ativada antes da etapa de pré-concentração. O volume de amostra para este procedimento é 20 vezes maior (200 mL de água do mar) em comparação ao procedimento da coprecipitação, que requer apenas 10 mL de amostra, aumentando o tempo de preparo.

Como a vazão de amostra foi ajustada para 3,0 mL min<sup>-1</sup>, tempo necessário para que os elementos sejam quelados pela resina, o tempo de 4 horas para que uma única amostra percole pela coluna foi necessário. Em contraste, nesse mesmo intervalo de tempo, é possível realizar o experimento da coprecipitação em um número considerável de amostras, dependendo da capacidade da centrífuga.

Vale ressaltar que a SPE com Chelex-100, realizada na forma de coluna, está sujeita a maior contaminação da

amostra por ficar exposta até o término do experimento, além de exigir maior manipulação. Em contraste, a coprecipitação é realizada em sistema fechado e requer menor manipulação da amostra.

Tabela 7: Valores certificados para os materiais de referência QC3163 (SPE com Chelex-100) e ERM-CA403 (coprecipitação com TEA) e porcentagens de recuperações obtidas

Analito	QC3163		ERM-CA403	
	Valor certificado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)	Valor certificado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
As	$584 \pm 10,4$	264,2	$1,90 \pm 0,13$	47,77
Cd	$609 \pm 10,9$	50,08	$0,094 \pm 0,011$	32,07
Cu	$120 \pm 2,15$	114,3	$0,87 \pm 0,13$	73,10
Pb	$533 \pm 7,60$	128,3	$0,098 \pm 0,010$	< LQ

Fonte: Os autores.

Tabela 8: Concentração (média  $\pm$  desvio padrão,  $n = 3$ ), em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de elementos traço em água do mar, determinados por ICP-MS após extração e pré-concentração por SPE e coprecipitação

Analito	SPE	Coprecipitação	Teste-t*
As	-	$1,50 \pm 0,06$	-
Cd	$0,020 \pm 0,001$	$0,046 \pm 0,02$	20,97
Cu	$0,39 \pm 0,21$	$0,66 \pm 0,16$	1,77
Pb	$0,29 \pm 0,10$	$0,13 \pm 0,04$	2,64

\* $t_{\text{tabelado}} = 2,78$ , com nível de confiança de 95%.

Fonte: Os autores.

#### 4 CONCLUSÃO

Embora ambos os procedimentos tenham sido capazes de reduzir a concentração de cloreto nas amostras de água do mar, a quantidade remanescente ainda gerou efeito de matriz, exigindo o uso da calibração por adição de analito.

Em termos de desempenho analítico, a SPE com Chelex-100 apresentou fatores de pré-concentração ligeiramente superiores para Cd e Pb. No entanto, mostrou-se inadequada para a determinação de As, o que limita sua aplicabilidade em estudos multielementares.

A determinação de As, Cd, Cu e Pb foi possível quando a coprecipitação com TEA foi empregada, alcançando fatores de pré-concentração entre 1,4 e 2,4. Diante disso, a coprecipitação com TEA se mostrou uma alternativa promissora em relação à SPE com Chelex-100, uma vez que o tempo de preparo é relativamente menor, assim como o consumo de reagentes. Além disso, a pré-concentração dos elementos com o uso da Chelex-100

exige muita manipulação da amostra, o que aumenta o risco de contaminação.

Contudo, sugere-se que o fator de pré-concentração da coprecipitação seja otimizado para que, após a aplicação da técnica, a solução pré-concentrada possa ser diluída a fim de mitigar o efeito de matriz e, com isso, a calibração do ICP-MS possa ser realizada a partir da curva de calibração externa.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), à Fundação Espírito-santense de Tecnologia (FEST), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), ao Laboratório de espectrometria Atômica (LEA) e ao Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES (LABPETRO).

## REFERÊNCIAS

- ABBAS, Y.; DE GRAAF, D. B.; OLTHUIS, W.; VAN DEN BERG, A. Dynamic electrochemical measurement of chloride ions. **Journal of Visualized Experiments**, n. 108, 2016. <https://doi.org/10.3791/53312>.
- AOAC. Appendix F: Guidelines for Standard Method Performance Requirements. In: G. W. Latimer (Org.); **AOAC Official Methods of Analysis**. 20<sup>o</sup> ed, p.18, 2016. Rockville: AOAC International.
- ARSLAN, Z.; OYMAK, T.; WHITE, J. Triethylamine-assisted  $Mg(OH)_2$  coprecipitation/preconcentration for determination of trace metals and rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). **Analytica Chimica Acta**, v. 1008, p. 18–28, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.01.017>.
- ASIH, A. S.; ZAMRONI, A.; ALWI, W.; SAGALA, S. T.; PUTRA, A. S. Assessment of heavy metal concentrations in seawater in the coastal areas around Daerah Istimewa Yogyakarta Province, Indonesia. **Iraqi Geological Journal**, p. 14–22, 2022. <https://doi.org/10.46717/igj.55.1B.2Ms-2022-02-18>.
- BALTAS, H.; SIRIN, M.; DALGIC, G.; BAYRAK, E. Y.; AKDENIZ, A. Assessment of metal concentrations (Cu, Zn, and Pb) in seawater, sediment and biota samples in the coastal area of Eastern Black Sea, Turkey. **Marine Pollution Bulletin**, p. 475–482, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.06.059>.
- CAMEL, V. Solid phase extraction of trace elements. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 58, p. 1177–1233, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7).
- DA CONCEIÇÃO, V.; CAMPOS, T.; DALFIOR, B.; et al. Arsenic and other elements determination in seawater using coprecipitation and standard mode inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 231–236, 2021. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20200172>.
- DALFIOR, B. M. **Avaliação da distribuição de elementos químicos em sedimento marinho, água do mar e material particulado atmosférico da Região Metropolitana da Grande Vitória**, 2022. Universidade Federal do Espírito Santo.
- FREIRE, A. S.; SANTELLI, R. E. Trace elements determination in high salinity petroleum produced formation water by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after matrix separation using Chelex-100® resin. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 71–72, p. 92–97, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.05.007>.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 9<sup>a</sup> ed. LTC, 2017.
- HATFIELD, W. E.; YOKE, J. T. Complexes of the ethylamines with the halides of calcium, cobalt(II), and zinc. **Inorganic Chemistry**, v. 1, p. 463–470, 1962. <https://doi.org/10.1021/ic50003a004>.
- INMETRO. **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Rio de Janeiro: Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - Divisão de Acreditação de Laboratórios, 2018. [https://sogi8.sogi.com.br/Arquivo/Modulo113.MRID109/Registro1295900/doq-cgcre-8\\_07.pdf](https://sogi8.sogi.com.br/Arquivo/Modulo113.MRID109/Registro1295900/doq-cgcre-8_07.pdf).
- KATARINA, R. K.; TAKAYANAGI, T.; OSHIMA, M.; MOTOMIZU, S. Synthesis

of a chitosan-based chelating resin and its application to the selective concentration and ultratrace determination of silver in environmental water samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 246–253, 2006. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.11.010>.

LATIMER, G. W. (ORG.). Official Methods of Analysis. **Official Methods of Analysis of AOAC INTERNATIONAL**, 2023. Oxford University Press New York. <https://doi.org/10.1093/9780197610145.002.001>.

MACHADO, R. C.; AMARAL, C. D. B.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A.; NOGUEIRA, A. R. A. Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: Evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements. **Microchemical Journal**, v. 130, p. 271–275, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2016.09.011>.

NOMNGONGO, P. N.; CATHERINE NGILA, J.; MSAGATI, T. A. M.; MOODLEY, B. Preconcentration of trace multi-elements in water samples using Dowex 50W-x8 and Chelex-100 resins prior to their determination using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-OES). **Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C**, v. 66, p. 83–88, 2013. <https://doi.org/10.1016/j.pce.2013.08.007>.

PAN, J.; PAN, J.-F.; WANG, M. Trace elements distribution and ecological risk assessment of seawater and sediments from Dingzi Bay, Shandong Peninsula, North China. **Marine Pollution Bulletin**, p. 427–434, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.10.022>.

SÁ, I.; SANTOS, L.; SILVA, E.; LIMA, D.; AMORIM, F. Pré-concentração baseada na coprecipitação usando cromato de prata

como carreador para determinação de cobre por FAAS. **Química Nova**, v. 42, p. 10–16, 2018. <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170314>.

SALLES, R.; MANTOVANELI, R.; MOREIRA, L.; et al. Longitudinal gradient and historical trends of arsenic and metals in a tropical reservoir. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, p. 1–10, 2024. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20240044>.

SILVESTRE, D. M.; NOMURA, C. S. Direct determination of potentially toxic elements in rice by SS-GF AAS: Development of methods and applications. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, p. 6299–6303, 2013. <https://doi.org/10.1021/jf401726r>.

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de Química Analítica**. 9<sup>a</sup> ed. Cengage, 2015.

TAKATA, H.; ZHENG, J.; TAGAMI, K.; AONO, T.; UCHIDA, S. Determination of <sup>232</sup>Th in seawater by ICP-MS after preconcentration and separation using a chelating resin. **Talanta**, v. 85, p. 1772–1777, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2011.07.003>.