

## Estudo dos parâmetros da célula de reação dinâmica (ICP-DRC-MS) na determinação de Se e aplicação em amostras complexas de refinaria

Cibele M. S. de Almeida (PG), Norbert Miekeley (PQ) e Anderson S. Ribeiro\* (PQ)  
\*andersonsr@esp.puc-rio.br

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Centro Técnico-Científico, Departamento de Química  
Rua Marquês de São Vicente, 225 – Gávea – Rio de Janeiro, RJ, 22453-900

Palavras Chave: selênio, célula de reação dinâmica (ICP-DRC-MS), efluentes de refinaria.

### Introdução

Celas de colisão foram aplicadas em espectrometria de massas para estudar a fragmentação de moléculas por processos de dissociação em espectrômetros com arranjos MS/MS. Segundo Guiné, somente em 1996, foi proposta a introdução de gases na cela para estudar reações na fase gasosa com finalidade de reduzir interferências de íons poliatômicos. Desde 1999, Celas de Reação (DRC Dynamic Reaction Cell) têm sido incorporados nos equipamentos de ICP-MS para diminuir efeitos interferentes, principalmente dos íons produzidos pelo Ar. A principal interferência, causada pelo dímero  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ , no isótopo mais abundante de selênio,  $^{80}\text{Se}$ , pode ser superada e o analito pode ser mensurado. Outras espécies, formadas dentro da célula, como  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$ , podem ser mensuradas e representativas do analito. Nesse estudo, buscaram-se as otimizações do instrumento (ICP-DRC-MS), utilizando  $\text{CH}_4$ ,  $\text{O}_2$  e  $\text{CH}_4+\text{O}_2$  como gases de reação/colisão e, sua aplicação em amostras complexas de refinaria de petróleo.

### Resultados e Discussão

As otimizações da metodologia para determinação de selênio em seu isótopo mais abundante,  $^{80}\text{Se}$ , foram iniciadas com as condições padrão do equipamento. Parâmetros como potência do plasma, vazão do gás auxiliar, vazão do gás da célula de reação ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2+\text{CH}_4$ ), nebulização, RPa, RPq, foram otimizados a partir de uma solução de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  em 0,5% v/v de HCl. Os resultados obtidos foram comparados com ICP OES.

As condições para  $\text{CH}_4$  foram estabelecidas em 1200 W de potência,  $0,35 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $0,93 \text{ L min}^{-1}$  para a o gás de nebulização,  $1,4 \text{ L min}^{-1}$  para o gás auxiliar, RPq 0,15 e RPa 0. Estas resultaram em um limite de detecção de  $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}$  e  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$  em amostras de teste contra  $0,03 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}$  e  $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$  em amostras de refinaria.

As condições para  $\text{O}_2$  foram estabelecidas em 1100 W de potência,  $1 \text{ mL min}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$ ,  $0,93 \text{ L min}^{-1}$  para a o gás de nebulização,  $1,4 \text{ L min}^{-1}$  para o gás

31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

auxiliar, RPq 0,25 e RPa 0. Estas resultaram em um limite de detecção de  $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}$  e  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$  em amostras de teste contra  $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}$  e  $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$  em amostras de refinaria.

Ao que parece,  $\text{CH}_4$  é muito mais reativo que o  $\text{O}_2$ , além da formação de subespécies também reativas, possibilitando a determinação de outros compostos de selênio com massas livres de interferências. Mesmo com esse conhecimento a respeito da formação dessas espécies, não foram encontrados na literatura compostos formados com  $\text{CH}_4$  para que pudéssemos investigar essa massa especificamente, como foi feito com o  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$ . Dessa forma, foram investigadas as mesmas massas, 80 e 96. Foram iniciados trabalhos para a determinação de selênio utilizando mistura gasosa desses dois gases. Os resultados obtidos foram satisfatórios apenas para os padrões que apresentaram limites de detecção de  $0,08 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}$  e  $0,4 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $^{80}\text{Se}^{16}\text{O}$  em amostras de teste.

### Conclusões

Os resultados obtidos por ICP OES e ICP-DRC-MS, tanto para  $\text{CH}_4$  e  $\text{O}_2$ , foram concordantes para as amostras que continham grandes quantidades de selênio. Considerando a complexidade das matrizes estudadas,  $\text{CH}_4$  apresentou melhores limites de detecção quando comparado com o  $\text{O}_2$ , concordando com Günther, 2003, que aponta esse gás como sendo melhor para determinação de selênio. Alguns resultados diferem quando  $\text{O}_2$  é utilizado, apontando a possibilidade de formação de espécies moleculares. Estas agiriam como interferentes e o gás não as estariam atenuando. O limite de detecção, em torno de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ , do ICP OES não permitiu a quantificação de selênio nas amostras que continham pequenas concentrações do elemento.

### Agradecimentos

CNPq, Petrobrás e Álvaro J. Pereira.

<sup>1</sup>Günther, D.; Hantendorf, B.; *Spectroch. Acta Part B.* **2003**, 1-13, 58.

<sup>2</sup>Guiné, M.F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3335.

*Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*

<sup>3</sup>GINÉ-ROSIAS, M.F., *Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS)*. Piracicaba : CENA,1999.118p.