

**WATSON DA LUZ LOPES**

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES BIODISPONÍVEIS DE ARSÊNIO E  
SELÊNIO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE  
EMISSÃO ÓTICA COM FONTE DE PLASMA UTILIZANDO O CMA (ANALISADOR  
CONCOMITANTE DE METAIS) PARA GERAÇÃO DE HIDRETOS E PARA  
MINIMIZAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Geociências da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do **Grau de Mestre**. Área de Concentração: Geoquímica Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. **Ricardo Erthal Santelli**.

NITERÓI

2006

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

WATSON DA LUZ LOPES

**DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES BIODISPONÍVEIS DE ARSÊNIO E  
SELÊNIO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE  
EMISSÃO ÓTICA COM FONTE DE PLASMA UTILIZANDO O CMA (ANALISADOR  
CONCOMITANTE DE METAIS) PARA GERAÇÃO DE HIDRETOS E PARA  
MINIMIZAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS**

Dissertação apresentada ao Curso de  
Pós-Graduação em Geociências da  
Universidade Federal Fluminense,  
como requisito parcial para obtenção  
do **Grau de Mestre**. Área de  
Concentração: Geoquímica Ambiental.

Aprovada em 31 de Maio de 2006

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli - Orientador

UFF

---

Prof. Dr. John Edmund Lewis Maddock

UFF

---

Prof. Dr. Renato Campello Cordeiro

UFF

---

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra

UESB

NITERÓI

2006

Esta dissertação é dedicada a Deus e a minha família pela compreensão, carinho e ajuda dedicado.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Ricardo Erthal Santelli, pela orientação e toda a estrutura oferecida para a realização deste trabalho.

Ao Programa de Geoquímica Ambiental da UFF, pela infraestrutura fornecida para esta produção, aos professores do Programa e seus funcionários.

A FAPERJ, pelo fornecimento da Bolsa de Estudos.

A Eliane Pádua, responsável química do Lab. 108, pela ajuda e companhia diária durante a fase laboratorial deste trabalho.

Aos meus amigos que fazem parte do Programa de Geoquímica Ambiental da UFF, mestrandos, pela amizade criada nestes dois anos.

A todas funcionárias da Biblioteca da Geoquímica, pela ajuda durante estes dois anos.

Aos colegas do Laboratório 108 e 403, Renata Anastácia, Renata Souza, Leonardo, Waldônie, Fábio Monteiro, Francisco, Fernando, Robson, Emerson, Silvia Taketsuma, Silvia Letícia e Fabiana, pelo coleguismo e bom ambiente de trabalho.

“Feliz o homem que acha sabedoria,  
e o homem que adquire conhecimento;  
porque melhor é o lucro que ela dá  
do que o da prata,  
e melhor a sua renda  
do que o ouro mais fino”

**Provérbios 3:13-14**

## RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidos procedimentos analíticos para a determinação das concentrações biodisponíveis de arsênio e selênio em sedimentos por espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado, utilizando o método de geração de hidretos com o CMA (analisador concomitante de metais) e a metodologia recomendada pela US EPA (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos) para o preparo das amostras pelo método 3051.

O CMA é um gerador de hidretos usado para determinar, concomitantemente, o maior número de elementos (formadores e não formadores de hidretos), em uma única análise. Ele consiste em um sistema com nebulizador pneumático e uma câmara ciclônica especial, capaz de transportar os elementos formadores e os não formadores de hidretos, simultaneamente, sem perda de sensibilidade.

As condições experimentais foram otimizadas para se obter a melhor performance de operação do CMA como gerador de hidretos. Dentre estas condições podemos citar: vazão do gás do plasma, vazão do “gás de envoltório”, vazão da amostra, vazão da solução de  $\text{NaBH}_4$ , vazão da solução do ácido clorídrico, concentrações de  $\text{NaBH}_4$  e do ácido e pressão do gás de nebulização.

Para minimizar as interferências produzidas pelos íons de metais de transição ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ ) na determinação de arsênio e selênio foi utilizada alta concentração de HCl para a geração de hidretos e a validação do método foi obtida através da análise de uma amostra de referência certificada ( lama industrial NIST-SRM 2782) e de uma amostra com valor informado ( sedimento NIST-SRM 8704).

Palavras-chave: Geração de Hidretos e ICP OES

## ABSTRACT

An analytical procedure was developed in this work for the determination of bioavailable concentrations of arsenic and selenium in sediment samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry using hydride generation, employing a concomitant metal analyzer (CMA) and the US EPA (Environmental Protection Agency from USA) 3051 method for sample preparation.

The CMA is a hydride generator that can be used to determine hydride and non-hydride forming elements in a single run. This system consists of a pneumatic nebulizer coupled to a special cyclonic chamber, in which the aerosol containing both hydride forming and non-forming elements are transported towards the ICP torch and the measurements can be done without sensitivity losses.

The experimental conditions were optimized in order to obtain best CMA operational performance as a hydride generator. Several variables were studied such as: plasma gas, sheath gas, sample, sodium borohydride, hydrochloric acid flow rates as well as borohydride and hydrochloric acid concentrations and nebulization pressure.

For minimization of interference due to transition metal ions ( $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ) to the arsenic and selenium signals, a higher hydrochloric acid concentration was used for the hydride generation, and the procedure was validated by the analysis of certified reference material (NIST-SRM 2782 industrial sludge) and reference material (NIST-SRM 8704 sediment).

Keywords: Hydride generation and Inductively coupled plasma optical emission spectrometry



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Representação esquemática do CMA (analisador concomitante de metais).....	25
Figura 2	Efeito da concentração do ácido clorídrico nos sinais analíticos de As e Se ( $200 \mu\text{g l}^{-1}$ ) obtidos através do emprego do método univariado.....	39
Figura 3	Efeito da concentração do borohidreto de sódio nos sinais analíticos de As e Se ( $200 \mu\text{g l}^{-1}$ ) obtidos através do emprego do método univariado.....	40
Figura 4	Efeito das vazões dos gases do plasma (gás do plasma PL1= $12 \text{ l min}^{-1}$ e PL2= $14 \text{ l min}^{-1}$ e do “gás de envoltório” G1= $0,2 \text{ l min}^{-1}$ , G2= $0,45 \text{ l min}^{-1}$ e G3= $0,9 \text{ l min}^{-1}$ ) nos sinais de As e Se ( $200 \mu\text{g l}^{-1}$ ) obtido através do emprego do método univariado.....	41
Figura 5	Gráficos de Pareto com os efeitos principais e combinações entre as variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo.....	44
Figura 6	Gráfico de superfície de resposta dos sinais obtidos (somatório das intensidades codificadas) usando vazões das soluções de NaBH <sub>4</sub> e HCl empregando-se matriz de Doehlert.....	46
Figura 7	Gráfico de superfície de resposta dos sinais obtidos	

	(somatório das intensidades codificadas) usando vazão da amostra e pressão do nebulizador e empregando-se matriz de Doehlert.....	48
Figura 8	Efeito da concentração de Cd(II) nos sinais de As e Se (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ).....	49
Figura 9	Efeito da concentração de Co(II) nos sinais de As e Se (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ).....	50
Figura 10	Efeito da concentração de Cu(II) nos sinais de As e Se (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ).....	51
Figura 11	Efeito da concentração de Fe(III) nos sinais de As e Se (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ).....	52
Figura 12	Efeito da concentração de Ni(II) nos sinais de As e Se (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ).....	53
Figura 13	Efeito da concentração de Cd(II) no sinal analítico de As (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	55
Figura 14	Efeito da concentração de Co(II) no sinal analítico de As (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	56
Figura 15	Efeito da concentração de Cu(II) no sinal analítico de As (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	57
Figura 16	Efeito da concentração de Fe(III) no sinal analítico de As (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	58
Figura 17	Efeito da concentração de Ni(II) no sinal analítico de As (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	59
Figura 18	Efeito da concentração de Cd(II) no sinal analítico de Se (200 $\mu\text{g l}^{-1}$ ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI +	

	tiouréia.....	60
Figura 19	Efeito da concentração de Co(II) no sinal analítico de Se (200 µg l <sup>-1</sup> ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	61
Figura 20	Efeito da concentração de Cu(II) no sinal analítico de Se (200 µg l <sup>-1</sup> ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	62
Figura 21	Efeito da concentração de Fe(III) no sinal analítico de Se (200 µg l <sup>-1</sup> ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	63
Figura 22	Efeito da concentração de Ni(II) no sinal analítico de Se (200 µg l <sup>-1</sup> ) em presença de tiouréia, <i>o</i> -fenantrolina e KI + tiouréia.....	64
Figura 23	Efeito da concentração de Fe(III) no sinal analítico de As (200 µg l <sup>-1</sup> ) em meio de HNO <sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l <sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.....	66
Figura 24	Efeito da concentração de Cu(II) no sinal analítico de As (200 µg l <sup>-1</sup> ) em meio de HNO <sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l <sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.....	67
Figura 25	Efeito da concentração de Ni(II) no sinal analítico de As (200 µg l <sup>-1</sup> ) em meio de HNO <sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l <sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.....	68
Figura 26	Efeito da concentração de Fe(III) no sinal analítico de Se (200 µg l <sup>-1</sup> ) em meio de HNO <sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l <sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.....	69
Figura 27	Efeito da concentração de Cu(II) no sinal analítico de Se	

(200  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) em meio de  $\text{HNO}_3$  40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3  $\text{mol l}^{-1}$  de HCl, para a geração de hidretos..... 70

Figura 28

Efeito da concentração de Ni(II) no sinal analítico de Se (200  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) em meio de  $\text{HNO}_3$  40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3  $\text{mol l}^{-1}$  de HCl, para a geração de hidretos..... 71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Condições operacionais utilizadas durante os estudos envolvendo a determinação de arsênio e selênio por HG-ICP OES.....	34
Tabela 2	Programa de potência e tempo empregado na unidade de microondas de sistema pressurizado para extração dos analitos de amostras de sedimento e lama industrial.....	37
Tabela 3	Valores das variáveis para os níveis alto e baixo selecionados para a realização do planejamento fatorial completo $2^4$ , na otimização dos sinais de arsênio e selênio com geração de hidretos.....	42
Tabela 4	Planejamento fatorial completo $2^4$ e resultados obtidos na otimização dos sinais de As e Se com geração de hidretos, tendo como variáveis a vazão da amostra ( $\text{ml min}^{-1}$ )-V1, Pressão do nebulizador (bar)-V2, vazão da solução do $\text{NaBH}_4$ ( $\text{ml min}^{-1}$ )-V3 e vazão da solução do $\text{HCl}$ ( $\text{mlmin}^{-1}$ )-V4.....	43
Tabela 5	Dados com os resultados obtidos pela aplicação da matriz de planejamento Doehlert para o estudo do efeito das vazões das soluções de $\text{NaBH}_4$ e $\text{HCl}$ na sensibilidade do método.....	45
Tabela 6	Dados com os resultados obtidos pela aplicação da	

	matriz de planejamento Doehlert para o estudo do efeito da vazão da amostra e pressão do nebulizador na sensibilidade do método.....	47
Tabela 7	Figuras analíticas de mérito, para As e Se, usando extração através do método US EPA 3051, nas condições otimizadas.....	72
Tabela 8	Concentração obtida, em $\text{mg l}^{-1}$ , para As e Se em materiais certificados através da extração total e usando extração através do método US EPA 3051, nas condições otimizadas.....	73
Tabela 9	Concentração obtida, em $\text{mg l}^{-1}$ , para As e Se em sedimentos usando extração através do método US EPA 3051, nas condições otimizadas.....	74

## LISTA DE ACRÔNIMOS

ICP OES	-	Espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado
CMA	-	Analizador concomitante de metais
US EPA	-	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
HG	-	Geração de hidretos
ICP-MS	-	Espectrometria de massas com fonte de plasma indutivamente acoplado
AAS	-	Espectrometria de absorção atômica
ICP	-	Plasma com acoplamento indutivo
DCP	-	Plasma com corrente contínua
CCP	-	Plasma com acoplamento capacitivo
MIP	-	Plasma induzido por microondas
AFS	-	Espectrometria de fluorescência atômica
MIP-OES	-	Espectrometria de emissão atômica por plasma induzido por microondas
FANES	-	Espectrometria de emissão ótica em forno com excitação não térmica
HCl	-	Ácido clorídrico
NaBH <sub>4</sub>	-	Borohidreto de sódio
MMA	-	Ácido mono metil arsênico
DMA	-	Ácido dimetil arsênico

## SÚMARIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>17</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>19</b>
2.1 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	19
2.2 GERAÇÃO DE HIDRETOS.....	21
2.3 INTERFERÊNCIAS NO MÉTODO DE GERAÇÃO DE HIDRETOS.....	26
<b>3 JUSTIFICATIVA E OBJETIVO DO TRABALHO.....</b>	<b>33</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>34</b>
4.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	34
4.2 MATERIAIS E REAGENTES.....	35
4.3 AMOSTRAS.....	36
<b>4.3.1 Preparação das amostras de sedimentos e de lama industrial.....</b>	<b>36</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>37</b>
5.1 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS E INSTRUMENTAIS DO MÉTODO DE GERAÇÃO DE HIDRETOS.....	37
<b>5.1.1 Emprego do método univariado.....</b>	<b>38</b>
5.1.1.1 Efeito da concentração do ácido clorídrico.....	38
5.1.1.2 Efeito da concentração do reagente redutor, NaBH <sub>4</sub> .....	39
5.1.1.3 Efeito da vazão do gás do plasma (PL) e do “gás de envoltório” (G).....	40
<b>5.1.2 Emprego do método multivariado.....</b>	<b>42</b>
5.1.2.1 Efeito das vazões das soluções de NaBH <sub>4</sub> e HCl.....	45
5.1.2.2 Efeito da vazão da amostra e pressão do nebulizador.....	47
5.2 ESTUDOS DE INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO E	



SELÊNIO POR HG – ICP OES.....	48
5.3 ESTUDO DOS POSSÍVEIS MASCARANTES PARA ELIMINAR OU MINIMIZAR AS INTERFERÊNCIAS.....	54
5.4 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE HCl PARA MINIMIZAR A INTERFERÊNCIA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO.....	65
5.5 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DO MÉTODO.....	72
5.6 VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO E SELÊNIO EM SEDIMENTOS.....	73
5.7 CONCENTRAÇÕES BIODISPONÍVEIS DE ARSÊNIO E SELÊNIO EM SEDIMENTOS.....	74
<b>6 CONCLUSÃO.....</b>	<b>75</b>
<b>7 REFERÊNCIAS.....</b>	<b>76</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Elementos como arsênio, selênio, telúrio, antimônio, bismuto, estanho, germânio e chumbo podem ser determinados através do método da geração de hidretos. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e a espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) são normalmente usadas como sistemas de detecção (KOMAROMY-HILLER, 1999; MANDAL et al., 2001; SHIOBARA et al., 2001; IPOLYI et al., 2001; WANG et al., 2001; LU et al., 2002; SUZUKI et al., 2002; WELZ, 1985) na determinação desses elementos.

Com relação à toxicidade das espécies de arsênio, sabe-se que os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que algumas de suas formas metiladas como o ácido mono metil arsênico (MMA) e o ácido dimetil arsênico (DMA). O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arsenato), sendo que ambas as formas têm, comprovadamente, efeitos carcinogênicos (ANGERER; SCHALLER, 1991; BARRA et al., 2000).

A liberação de compostos de arsênio no meio ambiente está associada com uma variedade de processos industriais ligados, por exemplo, à produção de vidros, plásticos, produtos químicos e farmacêuticos, materiais semicondutores e eletrônicos, mineração e, também, com o uso de pesticidas e herbicidas à base de arsênio (BURGUERA; BURGUERA, 1993).

O selênio é um elemento essencial ao desenvolvimento de organismos a baixas concentrações (NÉVE, 1991; SCHWARZ, 1976). Porém, em concentrações mais altas se torna um elemento tóxico (FRIBERG et al., 1982). Este comportamento do selênio

estimulou o desenvolvimento de numerosos métodos para sua determinação em amostras ambientais e biológicas (ALAEJOS; ROMERO, 1995).

Normalmente, arsênio e selênio são encontrados em baixas concentrações e por isso sua determinação através da espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) com os métodos convencionais de nebulização pneumática não é adequada. Com o procedimento da geração de hidretos (HG), melhor sensibilidade é alcançada, uma ou duas ordens de grandeza superiores aos métodos convencionais. Isto se deve principalmente à alta eficiência de transporte do analito, sob a forma de hidreto gasoso (CAMPBELL, 1992). Uma das principais inconveniências em HG através da redução com borohidreto de sódio ( $\text{NaBH}_4$ ) em meio ácido são as interferências produzidas pelos metais de transição (CAMPBELL, 1992; WICKSTROM et al., 1995a; MIANZHI; BARNES, 1984; NAKAHARA; KIKUI, 1985; MARTINEZ et al., 1997; STRIPEIKIS et al., 2001).

Nos últimos anos, a instrumentação analítica vem sofrendo um grande avanço tecnológico, onde a automação dos sistemas de análise é cada vez maior, permitindo assim uma maior rapidez na análise, com melhores limites de detecção.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA COM FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP OES)

Em 1961, Reed descreveu uma tocha de quartzo constituída por três tubos concêntricos, a qual era introduzida em uma espiral de cobre, para a formação do plasma. Posteriormente esta tocha foi adaptada para fins analíticos onde a solução da amostra era introduzida na forma de aerossol (GREENFIELD, 1964; WENDT; FASSEL, 1965). A partir desta época, a utilização de fonte de plasma à espectrometria foi progressiva com a fabricação de equipamentos usando fonte de plasma com acoplamento indutivo (ICP), com corrente contínua (DCP), com acoplamento capacitivo (CCP) e induzido por microondas (MIP). O ICP, na prática, foi o mais bem sucedido quando usado com a espectrometria de emissão ótica e com a espectrometria de massa (GINÉ, 1998).

O ICP é uma fonte efetiva para emissão de radiação luminosa (emissão atômica) que pode, em princípio ser usada para a determinação de todos os elementos com energia de excitação menor que o gás que suporta o plasma, o argônio (THOMPSON; WALSH, 1983). O plasma é um gás ionizado neutro, tendo o mesmo número de íons e elétrons, sendo que o ICP é sustentado por um campo magnético gerado por uma bobina de radiofreqüência. O ICP é atualmente o mais usado para fins analíticos por causa de algumas propriedades características, dentre elas podemos citar uma manutenção menos freqüente e boas sensibilidades analíticas (HILL, 1999).

O princípio físico da formação de um campo magnético a partir de corrente elétrica que circula por uma espiral tipo solenóide é utilizado para a formação do plasma. A fonte de radiofrequência fornece corrente elétrica que circula pelas espirais da bobina, induzindo um campo magnético oscilante com linhas de forças orientadas axialmente dentro do tubo, formando elipses fechadas (LEMES, 2001). O campo magnético induzido acelera os elétrons, os quais fluem em trajetórias anulares dentro da tocha produzindo ionização por colisão. Após a ionização, um plasma em forma de chama forma-se perto do topo da tocha (OLIVEIRA, 1998).

Nos plasmas produzidos à pressão atmosférica, atingem-se temperaturas de até 10000 K, e um grau de ionização parcial do gás. As temperaturas conseguidas no plasma facilitam a dissociação das moléculas e radicais, diminuindo espectros de banda e reduzindo efeitos de matriz.

Para a introdução de amostras sólidas, gasosas e líquidas no plasma, uma grande variedade de artifícios tem sido usada. Muito embora avanços têm sido observados nos modos de introdução de amostras (vaporização eletrotérmica ou por ablação a laser, suspensões, geração de hidretos, etc), grande parte das técnicas espectrométricas requerem que as amostras estejam na forma líquida. Em especial, em Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES), as amostras precisam ser introduzidas por meio de um sistema nebulizador/câmara de nebulização, para garantir a formação de um aerossol cujas gotículas sejam pequenas o suficiente para alcançar o interior do ICP e serem eficientemente vaporizadas (OLESIK, 1996).

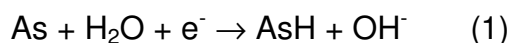
Sendo assim o sucesso da Espectrometria de Emissão Ótica com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado depende, freqüentemente, do procedimento de introdução da amostra. Os dispositivos mais utilizados para a introdução de amostras são os nebulizadores. O modo mais comum de introdução da amostra baseia-se na formação de um aerossol, por meio de nebulizadores pneumáticos (CAMPOS et al., 2002). Entretanto, menos de 2 – 3 % da solução introduzida é transformada em aerossol útil, ou seja, aquele que chega até o plasma. Uma alternativa que se apresenta é a transformação da espécie de interesse em um composto volátil, através do método de geração de hidretos e/ou de geração de vapor de uma espécie.

## 2.2 GERAÇÃO DE HIDRETOS

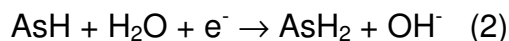
A geração de hidretos é bem estabelecida como um valioso método de introdução de amostras para a determinação dos elementos dos Grupos IVA, VA e VIA, e teve destaque merecido no livro de Dedina e Tsalev (1995). A história da geração de hidretos inicia-se no trabalho de Scheele em 1775 (*apud* RIGBY e BRINDLE, 1999). A utilidade prática da técnica, para a determinação de elementos formadores de hidretos por espectrometria atômica, foi demonstrada a partir do trabalho de Holak (1969) que gerou arsina pela adição, à amostra ácida, de zinco metálico e lançou a arsina na chama de um espectrômetro de absorção atômica.

A determinação espectrométrica de um elemento por geração de hidretos pode ser dividida em três partes: a formação do hidreto volátil, o transporte do hidreto para atomização (separação das fases gás líquido) e a detecção.

O mecanismo de formação de hidretos foi estudado por Salzberg et al. (1960). No caso da arsina, eles concluíram que moléculas de água são reduzidas a hidrogênio que se liga quimicamente ao arsênio elementar formando um hidreto covalente:



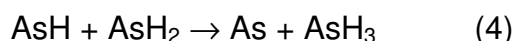
Um segundo passo envolveria uma reação eletroquímica análoga ao (1):



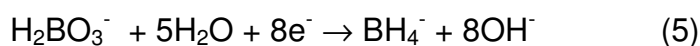
ou uma reação de desproporcionamento entre dois AsH:



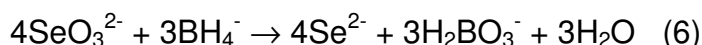
Então, a arsina é formada através do desproporcionamento entre um AsH e um AsH<sub>2</sub>:



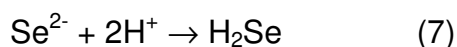
Wickstrom et al. (1991), informaram que a geração de H<sub>2</sub>Se ocorre a partir de uma solução alcalina e demonstraram um mecanismo para a sua formação. Em solução alcalina, borohidreto é um redutor forte:



e o composto formado de selênio, é reduzido ao ânion correspondente,

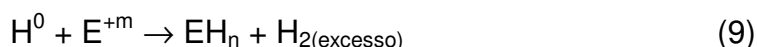
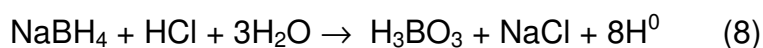


seguido pela protonação do Se<sup>2-</sup> por acidificação da solução formada:



Também têm sido utilizado o termo hidrogênio nascente no processo eletroquímico da formação dos hidretos (DING; STURGEON, 1996a; DING; STURGEON, 1996b; DING; STURGEON, 1996c, LABORDA et al., 2000).

Outra reação química bastante usada e simples, citada por Moretto (2001), para a formação dos hidretos é:



onde EH é o hidreto formado com As, Se, etc... e **m** pode ou não pode ser igual a **n**.

O transporte do hidreto para atomização (separação das fases gás líquido) poderia ocorrer de dois modos: coleta ou transferência direta (CAMPOS et al., 2002).

Pela vantagem de concentrar a espécie volátil para depois transportá-la para a atomização, sendo que deste modo obtinha um sinal maior e mais reprodutivo, o modo de coleta foi inicialmente o mais empregado. Porém com o uso do NaBH<sub>4</sub>, dada a rapidez da reação de redução, atualmente o modo de transferência direta, onde as espécies voláteis são transportadas diretamente para o atomizador, é o mais freqüentemente utilizado.

Diferentes técnicas para a detecção podem ser acopladas a geração de hidretos: espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), de absorção atômica (AAS), de fluorescência atômica (AFS), de emissão atômica por plasma induzido por microondas (MIP-OES), de emissão ótica em forno com excitação não térmica (FANES) e de espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A técnica utilizada neste trabalho foi o ICP OES.

Diversos trabalhos podem ser encontrados na literatura, relatando procedimentos para a determinação de arsênio e selênio, bem como de outros elementos formadores de hidretos (ou de vapor), alguns dos quais são comentados a seguir.

Avanços em sistemas de geração de hidretos foram descritos enfocando estudo de três tópicos (DEREN, 1995): mecanismo de geração do hidretos considerando hidrogênio não-nascente, utilização de meio alcalino para desenvolvimento da reação de geração de hidretos e observação do curso da reação para a formação dos hidretos

Um sistema combinado de injeção em fluxo contínuo e geração de hidretos acoplado ao ICP OES foi aplicado à determinação simultânea de traços de arsênio e mercúrio. O sistema de geração de hidretos, a introdução da amostra em fluxo contínuo no ICP OES, o separador de fase gás/líquido e os parâmetros experimentais principais foram descritos. Os limites de detecção do método proposto atingiram níveis de  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Desvios padrão relativos (RSD) de 1,4% e 1,3% para  $10 \mu\text{g l}^{-1}$  de As e Hg, respectivamente, foram obtidos. A produtividade das análises foi de 150 amostras por hora para  $80 \mu\text{L}$  de volume de amostra. O método proposto foi aplicado à determinação simultânea de As e Hg em amostras reais (YU et al., 1999).

Elsayed et al. (2000) otimizaram diversos parâmetros operacionais para determinação simultânea de As, Se, Bi e Sb, através da geração de hidretos utilizando GF AAS e otimização multivariada, como: as concentrações das soluções de HCl e  $\text{NaBH}_4$ , vazão do gás de purga, a temperatura de deposição no atomizador de grafite, e também a temperatura do frasco de reação.

Santos et al. (2005a) propuseram um método simples e rápido para determinação simultânea de As, Se, Hg, Sb e Sn em sedimentos por amostragem em suspensão usando geração de vapor químico com padronização interna em ICP OES. As concentrações das soluções de  $\text{NaBH}_4$  e HCl foram otimizadas pela análise fatorial, usando solução padrão aquosa dos analitos e uma suspensão de sedimento certificado. Os resultados obtidos para quatro amostras de sedimentos certificados estavam de acordo com os valores certificados, em conformidade com o teste  $t$ , para um nível de confiança de 95%.

Em um trabalho realizado por Asfaw e Wibetoe (2005) foram feitas as determinações simultâneas de elementos não formadores de hidretos (Ca, Mg, K, P, S, Zn) e formador de hidreto (Selênio) em várias bebidas (cerveja, café, leite) usando um sistema de introdução de amostra comercial (MSIS), que combina geração de hidretos e nebulização líquida, tendo como sistema de detecção ICP OES (Varian Vista AX CCD). Sob condições otimizadas neste trabalho a sensibilidade para selênio foi aumentada mais de 10 vezes quando comparado a nebulização convencional. Resultados de análise de material de referência certificado (SRM 1459, leite em pó sem gordura) validaram a exatidão do método.



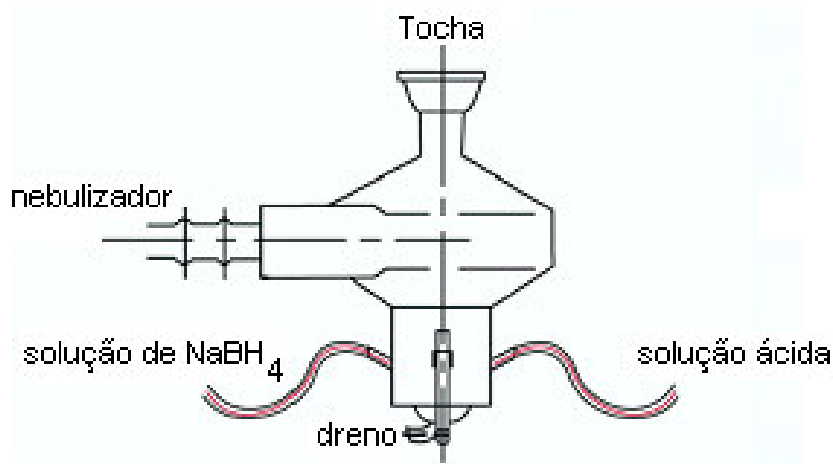
Santos et al. (2005b) avaliaram um procedimento para a introdução de amostras biológicas em suspensão na determinação de Se e Hg usando HG-ICP OES. As concentrações de HCl e NaBH<sub>4</sub> foram otimizadas por análise fatorial e o método foi aplicado em vários materiais certificados TORT-2, BCR-186, DOLT-2, 1566a e DORM-1 produzindo resultados concordantes com o valor certificado para Hg, para um nível de confiança de 95%. Porém, para Se, resultados de acordo com o valor certificado só foram obtidos quando utilizava-se H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>. O método foi aplicado à análise de amostras de ostras.

Morrow et al. (1997) descreveu um método para determinação de As, Se, Sb, Bi, Ge e Te usando HG-ICP OES. Neste método a amostra com HCl 6 mol l<sup>-1</sup> foi misturada com NaBH<sub>4</sub> 0,5% (m/v) e KI 7,5% (m/v) e foi bombeada para o separador de fase gás/líquido. Foram obtidos limites de detecção de 0,3; 1,3; 0,7; 3,9; 0,6 e 6,5 µg l<sup>-1</sup> para Sb, As, Bi, Ge, Se e Te, respectivamente. Foi aplicado também a amostras de sedimento e validado para As, Sb e Se em materiais de referência marinha e estuarino.

A partir do trabalho de Braman, em 1972, o uso de borohidreto de sódio como agente redutor ampliou o número de elementos determináveis por geração de hidretos, e mais de 1200 documentos, incluindo várias excelentes revisões (ROBBINS; CARUSO 1979; NAKAHARA, 1983; NAKAHARA, 1991; BROEKAERT et al., 1987; CARUSO et al., 1987; THOMPSON; WALSH, 1983; BEAUCHEMIN et al., 1992; JACKSON; QIAO, 1992) foram publicadas.

Vários aspectos do método, como a natureza da espécie volátil, a eficiência do processo de geração de vapor e o efeito de substâncias químicas e parâmetros físicos no rendimento da reação são apresentados e discutidos em detalhes por Pohl (2004a). Pohl (2004b), em outro trabalho, também discute vários aspectos da introdução da fase vapor e inclui a instrumentação para executar a reação, a influência da reação química e os cuidados para eliminar ou minorar as interferências. Considerando a atenção crescente dedicada à geração de hidretos em anos recentes e o desenvolvimento histórico de técnicas de espectrometria atômica baseadas em geração de vapor químico, Campos e colaboradores (2002) publicaram um artigo de revisão discutindo estes aspectos.

O gerador de hidretos usado neste trabalho, para analisar os elementos arsênio e selênio, é o CMA (analisador concomitante de metais), acessório do ICP OES disponibilizado pelo fabricante do equipamento (TYLER, 2000).



**Figura 1 – Representação esquemática do CMA (analisador concomitante de metais)**

No CMA, a solução de borohidreto de sódio e a solução ácida são bombeadas por bomba peristáltica e são misturados na câmara de spray. A amostra é nebulizada e as reações (8) e (9) acontecem na câmara de spray. Os produtos gasosos, hidrogênio, hidretos e o aerossol, são levados pelo argônio à tocha enquanto o líquido em excesso é descartado pelo dreno.

### 2.3 INTERFERÊNCIAS NO MÉTODO DE GERAÇÃO DE HIDRETOS

O método de geração de hidretos habilita a separação dos analitos dos componentes da amostra, porém é propenso a interferências de vários íons de metais de transição. Estas interferências acontecem principalmente na fase líquida e conduzem a uma inibição drástica do sinal dos analitos. A influência dos íons de metais de transição na determinação dos elementos formadores de hidretos foi considerada crítica por muitos autores (FENG et al., 1998; FENG et al., 1997; RISNES; LUND, 1996; JAMOSSI et al., 1996; UGGERUD; LUND, 1995; WICKSTRØM et al., 1995a; WICKSTRØM et al., 1995b; FENG; CAO, 1994; SCHRAMEL; XU, 1991).

Dedina (1982) classificou as interferências no método de geração de hidretos em dois grupos, interferências de fase líquida e de fase gasosa. Para identificar a espécie que poderia interferir na determinação de arsênio um estudo foi feito considerando as relações entre arsênio e os íons, que poderiam ser interferentes, presentes em água natural e mineral. A concentração de arsênio era fixa de  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  e foram avaliadas possíveis interferências que se apresentam nas seguintes concentrações: Cd ( $8 \mu\text{g l}^{-1}$ ), V ( $16 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Co ( $14 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Cr ( $20 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Cu ( $20 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Ba ( $36 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Mo ( $16 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Ni ( $20 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Zn ( $26 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Al ( $160 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Fe ( $300 \mu\text{g l}^{-1}$ ), K ( $2000 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Mg ( $4800 \mu\text{g l}^{-1}$ ), Na ( $7000 \mu\text{g l}^{-1}$ ), e Ca ( $18000 \mu\text{g l}^{-1}$ ). O efeito de interferência foi avaliado considerando a diferença entre a absorvância para arsênio na presença e na ausência do elemento estudado. Resultados demonstraram que alumínio e ferro interferem significativamente na determinação de arsênio, mas isto pode ter efeito associado com o sistema de geração de hidretos, e pode ser superado na presença de L-cisteína (BORTOLETO; CADORE, 2005).

Bortoleto e Cadore (2005) também estudaram os efeitos de algumas espécies de ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ , e  $\text{SO}_4^{2-}$ ) a três concentrações diferentes, representando um excesso de 100, 1000, e 10000 vezes, a concentração de arsênio ( $2 \mu\text{g l}^{-1}$ ), mas nenhuma interferência foi observada.

Metais de transição, como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , interferem severamente com o processo de geração de hidretos (CAMPBELL, 1992), Nakahara e Kikui (1985) concluíram que selênio é o mais sensível a este tipo de interferências. Mianzhi e Barnes

(1984), usando o método da geração de hidretos informaram que  $1 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{+2}$  tem um efeito interferente considerável para concentrações de Se de 10 a  $300 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ .

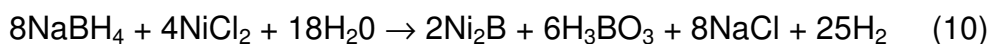
O mecanismo por meio do qual a interferência do  $\text{Ni}^{+2}$  é produzida foram estudadas por Lugowska e Brindle (1997), que encontraram que a reação de  $\text{NaBH}_4$  prevalece com o metal e as espécies que contém boreto, sugerindo assim que o hidreto formado se decompõe logo em seguida.

Nakahara e Kikui (1985) informaram que em HG ICP OES  $5 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Co}^{+2}$  e  $0.1 \text{ mg l}^{-1}$  de  $\text{Cu}^{+2}$  são os limites de tolerância, destes íons, para  $200 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  de Se. Feng et al. (1998) informou interferências severas de  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Co}^{+2}$  na determinação seqüencial de Sn, As, Bi e Sb. Boampong et al. (1998) também informou que  $\text{Fe}^{+3}$  interfere no processo de geração de hidretos em meio de  $\text{HCl } 5 \text{ mol l}^{-1}$  na determinação de As.

Pohl e Zyrnicki (2002) examinaram a interferência química de íons de metais de transição ( $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$ ) na determinação simultânea de As, Bi, Sb, Se e Sn concluindo que  $\text{Ni}^{+2}$  é o mais sério interferente,  $\text{Co}^{+2}$  e  $\text{Cu}^{+2}$  diminuem severamente os sinais de elementos formadores de hidretos,  $\text{Cd}^{+2}$  é o interferente menos severo e  $\text{Fe}^{+3}$  tem um efeito desprezível nas respostas dos analitos com exceção do Se.

Na reação com borohidreto de sódio íons dos metais interferentes, precipitados na forma de finas partículas de metal, adsorvem hidretos dos analitos e causam a decomposição destes. Estes íons interferentes também podem competir com os analitos para a reação com o agente redutor (POHL; ZYRNICKI, 2002).

Em 1986, Ganem e Osby, descreveram que compostos de cobalto ou níquel em solução aquosa de  $\text{NaBH}_4$  formam precipitados finamente divididos constituídos de  $\text{Co}_2\text{B}$  e  $\text{Ni}_2\text{B}$  de acordo com a equação:



Os mesmos autores descreveram que cobre (II) produz boreto quando tratado com  $\text{NaBH}_4$  em solventes próticos. Sais de Fe(III), rutênio (III), ródio (III), paládio (II), ósmio (VIII), irídio (IV) e platina (IV) formam um precipitado negro que catalisa a decomposição do  $\text{NaBH}_4$ . Estes podem ser boretos, metais de valência zero, ou uma mistura destes.

Quanto às interferências espectrais, estas não são consideradas em HG devido à suposição de que elementos formadores de hidretos estão separados dos componentes da matriz. Pohl e Zyrnicki (2002) estudaram este tipo de interferência na determinação de As, Bi, Sb, Se e Sn e observaram uma sobreposição espectral da linha de As 228.812 nm na linha de Cd 228.802 nm e da linha de Sb 231.147 nm na linha de Co 231.160 nm e concluíram que para eliminar tal interferência a linha de As 193.759 nm foi escolhida e para o Sb foi possível adquirir a intensidade no lado esquerdo do perfil desta linha.

Muitos estudos foram realizados na tentativa de reduzir as interferências em HG, especialmente as causadas através de íons de metais de transição. Welz e Schubert-Jacobs (1986) estudaram a influência das concentrações de ácido e borohidreto de sódio para reduzir a interferência destes íons na determinação de arsênio e selênio e concluíram que altas concentrações de ácido e baixas de borohidreto de sódio reduzem as interferências.

O uso de agentes mascarantes no método de HG para determinação de elementos que pertencem aos grupos IVA–VIA é um dos modos mais importantes para o controle de interferências na fase líquida, principalmente interferências de íons de metais de transição (WELZ; SPERLING, 1999; DEDINA; TSALEV, 1995). O agente mascarante ideal não deve produzir modificações químicas na HG, reduzir as interferências mantendo a sensibilidade analítica do método. Estas características favoráveis são obtidas com L-cisteína e tiouréia que são os mais populares agentes mascarantes para o controle de interferências na fase líquida causadas por íons de metais de transição na determinação de arsênio (UGGERUD; LUND, 1995; CHEN et al., 1992b; WELZ; SUCMANOVÁ, 1993; D'ULIVO et al., 2001), de antimônio, (WELZ; SUCMANOVÁ, 1993; D'ULIVO et al., 2001; CHEN et al., 1992a; D'ULIVO et al., 1995), de bismuto (UGGERUD; LUND, 1995; D'ULIVO et al., 2001, CHEN; D'UIIVO, 1989), de estanho (D'ULIVO et al., 2001, BRINDLE; LE, 1988, CHEN et al., 1996), e de germânio (BRINDLE; CECCARELLI PONZONI, 1987; BRINDLE; LE, 1990).

No caso do selênio e telúrio, é muito mais difícil encontrar agentes mascarantes satisfatórios e foram dedicados vários estudos à solução deste problema. O uso de EDTA e DTPA em meio de redução alcalina com  $\text{NaBH}_4$ , seguida através de

acidificação, melhora os limites de tolerância significativamente para Co(II), Ni(II), Fe(III) e Cr(III) mas é menos efetivo para interferência de Cu(II) (WICKSTROM et al., 1995b; WICKSTROM et al., 1995c). A ortofenantrolina foi usada para melhorar a tolerância em relação ao Ni(II) e ao Cu(II) nas determinações de arsênio e selênio (EK; HULDÉN, 1987). O uso de KI misturado a uma solução de NaBH<sub>4</sub> foi efetivo para o controle da interferência na determinação de selênio em amostra de carvão (AGTERDENBOS et al., 1986), mas também a adição de iodeto suprime o sinal de selênio e telúrio na HG (THOMPSON et al., 1978). Mais recentemente, adição em linha de KI como agente mascarante foi demonstrado efetivo na determinação de telúrio, mas não para selênio, permitindo bom controle para as interferências de Ni(II), Co(II) e Cu(II) (D'ULIVO et al., 2000). O uso de tióis não é efetivo para selênio e telúrio como para a determinação dos outros elementos formadores de hidretos, provavelmente devido à formação de bis-alquiltio-selenetos ou bis-alquiltio-teluretos (RS-X-SR, X=Se, Te) que não são bons precursores para a geração de hidretos voláteis (CHEN et al., 1992b). O uso de tiouréia de acordo com as conclusões de Dedina e Tsalev (1995) não é aconselhável na determinação de selênio e telúrio. Uma das desvantagens relacionada ao uso de tiouréia é a perda de sensibilidade devido à formação de um complexo com Se(IV) e Te(IV) (MARCUCCI et al., 2001).

Os efeitos dos agentes mascarantes (KI, NaSCN, tiouréia, L-cisteína, 1,1,3,3-tetrametil-2-tiouréia) foram estudados na ausência e na presença de espécies interferentes (Cu, Ag, Au, Ni, Co, Pd, Pt e Fe) e usando modos de adição diferente dos agentes mascarantes no sistema de reação. O efeito combinado de alguns agentes mascarantes também foi investigado. A adição de NaSCN na solução redutora de NaBH<sub>4</sub> produziu um moderado efeito catalítico, semelhante ao obtido na presença de KI, e melhorou os limites de tolerância para Cu, Ni, Co e Pd. O uso combinado de KI (adicionado à solução redutora) e 1,1,3,3-tetrametil-2-tiouréia (adicionado em linha à amostra) demonstraram propriedades mascarantes comparáveis mas não superior a solução de tiouréia, com exceção de Pt e Pd, para qual foram alcançados bons limites de tolerância. A adição de alguns agentes mascarantes como tiouréia, L-cisteína e 1,1,3,3-tetrametil-2-tiouréia em linha à solução de reação depois da etapa de redução NaBH<sub>4</sub> + KI, foi efetiva no controle de interferências de cobre e Prata. O método foi

aplicado para a determinação de traços de selênio em material de referência de cobre puro (D'ULIVO et al., 2002).

Quantidades traço de As, Bi e Sb em amostras de ferro e aço foram determinadas, simultaneamente, pela geração de hidretos em ICP OES e ICP-MS. Os efeitos de reagentes mascarantes de elementos da matriz e a concentração ácida para a geração de hidretos foram investigados. Limites de detecção para as determinações de As, Bi e Sb foram de 0,5, 0,8, 0,5  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente, para ICP OES e de 0,03; 0,02; 0,03  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente, para ICP-MS, os quais melhoraram a sensibilidade por um fator de 1 a 2 ordens de grandeza quando comparado a nebulização convencional da solução da amostra (IMAKITA et al., 1999).

Um método para a determinação de arsênio, bismuto, germânio, antimônio e estanho, através da geração de hidretos em cobre de alta pureza, foi desenvolvido por Overduin e Brindle (2001). Utilizaram L-cisteína para reduzir interferências de cobre na determinação dos analitos em estudo. Os materiais padrão de referência NIST foram usados para determinar a precisão do método. Boa recuperação foi obtida. Limites de detecção para arsênio, bismuto, germânio, antimônio e estanho, em soluções de 1000  $\text{mg l}^{-1}$  de cobre, foram de 0,1; 0,3; 0,05; 0,3 e 0,6  $\mu\text{g l}^{-1}$ , respectivamente.

Um novo sistema de nebulização foi descrito por Zoltan et al. (2005) capaz de analisar elementos formadores (Sb, Sn) e não formadores de hidretos (V, Zn) simultaneamente pelo HG-ICP OES, sem qualquer modificação instrumental. Foi feito um estudo para avaliar o efeito de alguns metais de transição (Ni, Cu, Co, Fe) na determinação dos quatro analitos (Sb, Sn, V, Zn). As interferências dos metais de transição foram insignificantes na presença de L-cisteína. Os limites de detecção foram 0,52; 1,3; 3,2 e 4,7  $\mu\text{l}^{-1}$  para Sb, Sn, V e Zn, respectivamente. O método foi validado pela análise do material de referência, NIST 1643c (elementos traços em água), para os elementos V e Zn. Para Sb e Sn foi feito estudo de recuperação, já que o NIST 1643c não possui valores certificados para estes, obtendo percentuais entre 96-102%.

Um método foi descrito por Nakahara (1981) para a determinação de traços de arsênio, baseado na redução do arsênio pelo borohidreto de sódio e introdução da arsina formada no plasma do ICP OES. Foram descritos efeitos de interferências que poderiam ser eliminados com adição de iodeto de potássio às soluções de amostra. O

método de adição padrão foi recomendado para garantir a acurácia na determinação do arsênio e o iodeto de potássio também foi usado para redução do As (V) para o As (III). O limite de detecção foi de  $0,1\mu\text{g l}^{-1}$  e o método foi aplicado à determinação de arsênio em efluente hídrico.

Uma nova concepção em geração de hidretos foi planejada com o objetivo de minimizar interferências dos elementos de transição. Um nebulizador Meinhard foi modificado pela inserção de um tubo capilar no canal da introdução da amostra. A amostra acidificada é introduzida através deste capilar e a solução de borohidreto é introduzida pelo canal normal de introdução da amostra do nebulizador ocorrendo então a mistura dessas duas soluções. A separação da fase gás/líquida ocorreu em uma câmara dupla do tipo Scott com o dispositivo automático de entrada do gás de nebulização. O sistema foi aplicado com sucesso à determinação do selênio em material de referência certificado fornecido pelo NIST (óxido de níquel) usando curva de calibração (TAO; STURGEON, 1999).

Yersel et al. (2005) utilizaram zeólito sintético para eliminar interferência na fase gasosa do Sb (III) na determinação do As (III) em HGAAS. Vários elementos formadores de hidreto, como Se(IV), Se(VI), Te(IV), Te(VI) foram observados que não interferiram na determinação do As(III) nas condições experimentais empregadas. Este método foi proposto também para ser capaz de reduzir os efeitos de interferência de vários íons dos metais de transição ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) no meio reacional.

Selênio foi determinado em amostras com alto teor de cobre e ferro através do HG – ICP OES depois da remoção destes elementos interferentes usando uma microcoluna com resina aniônica (Downex 1X-8) e a validação do método foi demonstrado através das análises de dois diferentes materiais de referência de cobre (MBH-39 DK 3601 e 39 DK 3604) e geológico (GSR-6 e GSR-7). O percentual de recuperação ficou entre 98,5 – 99,9% e o limite de detecção foi de  $0,4\mu\text{g l}^{-1}$  (STRIPEIKIS et al., 2001).

Um método simples foi proposto para eliminar interferências de cobre na especiação de arsênio por HG, baseado na retenção do íon interferente pela microcoluna com resina iminodiacetato. Este método removeu cerca de 98% de cobre



presente na amostra e foi aplicado em água de rio. O percentual de recuperação ficou entre 88,6 – 100% (NARVÁEZ et al., 2005).

A determinação de arsênio e selênio em sedimentos, água e peixe por ICP OES foram estudadas por Goulden et al. (1981). Para a separação dos elementos interferentes, foi necessário o uso de hidróxido de lantânio, para precipitar os íons de metais de transição. Foram feitas seis análises de materiais de referência de solo (SO-1, SO-2, SO-3, SO-4, I.A.E.A) e sedimento (SRM 1645) obtendo resultados aceitáveis na determinação de arsênio e selênio. Para as análises de águas naturais e de amostra de peixe os resultados foram comparados a técnica HG-AAS e não demonstraram diferenças significativas entre os resultados obtidos por estes métodos.

Outro método de eliminação de interferência usado por Pohl e Zyrnicki (2002) foi a precipitação como hidróxidos dos íons de metais interferentes ( $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ) a qual se mostrou efetiva para a determinação dos elementos arsênio e selênio. Foi aplicada também para eliminar cobre na determinação de arsênio (WICKSTROM et al., 1995a) e eliminar níquel na determinação de selênio (WELZ; MELCHER, 1983).

### 3-JUSTIFICATIVA E OBJETIVO DO TRABALHO

O sucesso da espectrometria atômica depende, freqüentemente, do procedimento de introdução da amostra, sendo que o modo mais comum baseia-se na formação de um aerossol, por meio da introdução da amostra sob forma líquida (nebulização pneumática). O método da geração de hidretos com detecção por ICP OES usando o CMA, possui uma série de vantagens quando comparado à introdução tradicional de amostra (nebulização pneumática) devido a alta eficiência de transporte, destes analitos sob a forma gasosa, que são introduzidos na fonte de excitação. Como os analitos são introduzidos em meio homogêneo, normalmente requerem menos energia do plasma para alcançarem completa atomização e excitação e também pela separação dos elementos de interesse dos outros componentes da matriz, além da possibilidade de especiação e processamento de amostras usando sistemas em fluxo contínuo. Esses benefícios aumentam o desempenho analítico deste método com detecção por ICP OES em termos de melhorias em sensibilidade e mais baixos limites de detecção (LODs), obtendo-se também boa precisão entre as medidas.

Logo, é importante verificar as condições ótimas de operação do CMA para a análise de amostras de interesse ambiental, como sedimentos. Com isso, mais informações relativas aos ecossistemas podem ser obtidas permitindo uma melhor avaliação ambiental do mesmo frente ao maior número de elementos químicos que podem ser determinados.

Como objetivo específico foram estudadas as condições experimentais ótimas de operação do CMA como um gerador de hidretos incluindo estudo das vazões e concentrações dos reagentes (soluções de ácido clorídrico e de borohidreto de sódio);

vazão dos gases do plasma (gás do plasma e “gás de envoltório”); vazão da amostra; pressão do nebulizador e as possíveis interferências causadas pela presença de metais de transição. Com o procedimento otimizado, as concentrações biodisponíveis de As e Se foram determinadas em sedimentos após pré-tratamento de amostras usando o método recomendado pela US EPA 3051.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para o desenvolvimento da metodologia estudada foram utilizados os seguintes equipamentos.

Digestor de amostras utilizando radiação de microondas, DGT-100 plus (Provecto Analítica, Brasil), usado para o pré-tratamento das amostras de acordo com o método US EPA 3051.

Os extratos das amostras foram analisados usando-se um espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da marca Jobin Yvon, modelo Ultima 2, com o software Analyst JY 5.1. Um analisador concomitante de metais (CMA) foi utilizado como acessório para geração de hidretos de As e Se. As condições operacionais são apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1: Condições operacionais utilizadas durante os estudos envolvendo a determinação de arsênio e selênio por HG-ICP OES**

Potência da Radiofrequência (W)	1200
Vazão do gás auxiliar	0
Replicatas	3
Observação do plasma	vista radial
Tempo de integração (s)	4
Altura de observação (mm)	15
Tempo de estabilização(s)	10

---

Linhas analíticas (nm)	
As	193.695
Se	196.026

---

## 4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico (Merck e Vetec) e água de alta pureza (18,2 M $\Omega$ /cm), purificada através dos sistemas de osmose reversa (Elix 5) e seguido para um sistema de purificação Synergy (Millipore, USA).

Foram usadas soluções padrão rastreáveis (SPEX, Metuchen, USA) de 1000 mg l<sup>-1</sup> de arsênio(V) e selênio(IV). Soluções analíticas foram preparadas através de diluições adequadas dessas soluções previamente ao uso.

As soluções de borohidreto de sódio 2% (m/v) (NaBH<sub>4</sub>, Vetec) foram preparadas em NaOH (Merck) 0,5 mol l<sup>-1</sup> e as soluções de HCl foram preparadas a partir do ácido concentrado (37% e d = 1,19 g ml<sup>-1</sup>, Merck).

Para o estudo dos metais interferentes foram preparadas soluções estoque de 10000 e 1000 mg l<sup>-1</sup> a partir dos cloretos metálicos, dissolvidos em água ultra pura e em meio de HNO<sub>3</sub> 1% (v/v). As soluções empregadas nos estudos de interferência foram preparadas por diluição destas soluções estoque.

Como agentes mascarantes utilizaram-se as seguintes soluções:

- Tiouréia (Merck) 0,1 mol l<sup>-1</sup> preparada em meio ácido.
- *o*-fenantrolina (Vetec) 0,1 mol l<sup>-1</sup> preparada em meio ácido.
- KI (Vetec) 0,1 mol l<sup>-1</sup> e tiouréia (Merck) 0,002 mol l<sup>-1</sup> preparada em meio ácido.

Para extração da fração biodisponível dos materiais de referência e amostras de sedimentos foi empregado ácido nítrico concentrado (65%, Merck).

### 4.3 AMOSTRAS

De acordo com os objetivos deste trabalho, foi realizada a determinação de arsênio e selênio em amostras de interesse ambiental (sedimento e lama industrial). Para todas as amostras analisadas foi feita uma “prova em branco”, processada nas mesmas condições da amostra. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

#### 4.3.1 Preparação das amostras de sedimentos e de lama industrial

Este método US EPA 3051 de extração em forno de microondas é projetado para ser similar a extração convencional que usa ácido nítrico aquecido, ou alternativamente, uma mistura de ácido nítrico e ácido clorídrico, conforme os métodos da US EPA 200.2 e 3050. Desde que não seja pretendida decomposição total da amostra, as concentrações dos analitos podem não refletir o conteúdo total contido na estrutura mineral.

As amostras para análise foram preparadas conforme descrito a seguir.

Para o pré-tratamento de amostras usando o método recomendado pela US EPA 3051, determinando as concentrações biodisponíveis de As e Se, foram transferidos 500 mg das amostras de sedimento (NIST-SRM 1646a, SRM MESS-3, SRM PACS-2, NIST-SRM 2702 e NIST-SRM 8704) e de lama industrial (NIST-SRM 2782) para o frasco digestor do forno de microondas e adicionados 10 ml de HNO<sub>3</sub> concentrado (65%, Merck). Os frascos foram fechados, colocados no carrossel, e submetidos a programa de extração no forno de microondas. O programa de potência e tempo foi acionado com o auxílio de um computador portátil. A Tabela 2 apresenta as etapas desse programa utilizadas para extração dos analitos das amostras de sedimentos e lama industrial. A solução foi transferida quantitativamente para balão de 25 ml, completando-se o volume com água desionizada e posteriormente filtrada em papel de filtro Macherey-Nagel 12,5 cm. Essa solução foi conduzida para a determinação de arsênio e selênio.

**Tabela 2 – Programa de potência e tempo empregado na unidade de microondas de sistema pressurizado para extração dos analitos de amostras de sedimentos e lama industrial .**

<b>Etapa</b>	<b>Potência (W)</b>	<b>Tempo (min)</b>
1	100	1
2	200	1
3	300	1
4	400	1
5	500	6
6	0	30

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **5.1 OTIMIZAÇÃO DAS VARIÁVEIS QUÍMICAS E INSTRUMENTAIS DO MÉTODO DE GERAÇÃO DE HIDRETOS**

Os estudos de otimização foram efetuados utilizando soluções analíticas com concentrações de As e Se de 200  $\mu\text{g l}^{-1}$ , sendo as medidas dos sinais analíticos realizadas sempre em triplicata.

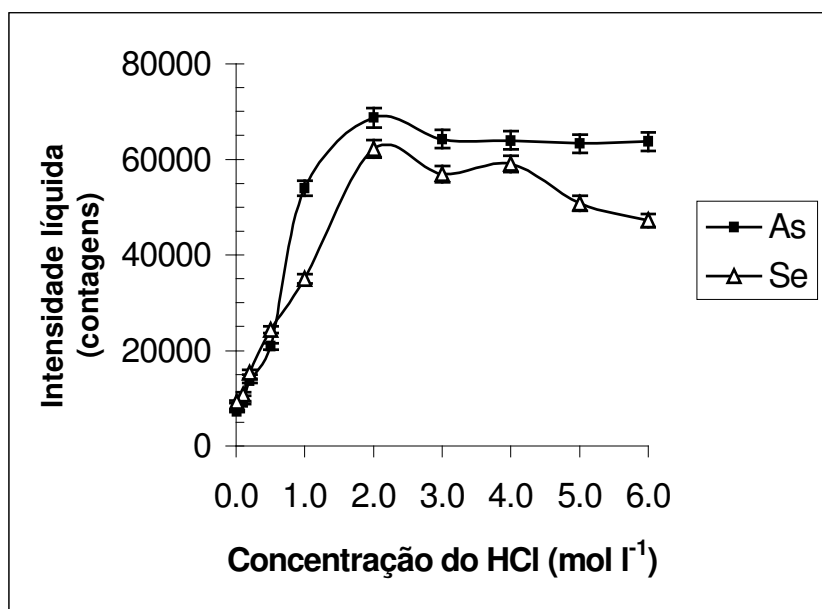
As condições iniciais utilizadas neste trabalho foram as recomendadas por Tyler (2000), que realizou um estudo para o melhor aproveitamento do acessório CMA, sendo a concentração de  $\text{NaBH}_4$  1%(m/v) em 0,5 mol  $\text{l}^{-1}$  de NaOH, pressão do nebulizador 3 bar e as vazões foram 12000; 200; 1,1; 1,4 e 0.6  $\text{ml min}^{-1}$  para gás do plasma, “gás de envoltório”, amostra,  $\text{NaBH}_4$  e HCl, respectivamente.

### 5.1.1 Emprego do método univariado

Para o processo de otimização utilizando o método univariado foram estudados os efeitos das concentrações do ácido clorídrico e borohidreto de sódio e das vazões do gás do plasma e "gás de envoltório" nas determinações dos analitos em estudo.

#### 5.1.1.1 Efeito da concentração do ácido clorídrico

Utilizando as condições iniciais descritas acima foi estudado o efeito das diferentes concentrações de HCl na sensibilidade do método utilizando-se concentrações 0,01; 0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0 mol l<sup>-1</sup> de HCl (vazão constante de 0,6 ml min<sup>-1</sup>), para a geração de hidretos, na determinação das soluções de As e Se de 200 µg l<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 2. Observa-se um aumento no sinal analítico até a concentração de HCl igual a 2,5 mol l<sup>-1</sup>. Para o selênio observa-se uma pequena tendência de queda do sinal para concentrações mais elevadas. A concentração de 2,5 mol l<sup>-1</sup> foi selecionada para testes futuros, pois nesta concentração há maior tendência de estabilidade do sinal, baixas concentrações de ácido clorídrico não favorecem a formação dos radicais hidrogênio em quantidade suficiente para gerar o hidreto volátil. Por outro lado, concentrações elevadas de HCl levam a uma excessiva produção de hidrogênio.

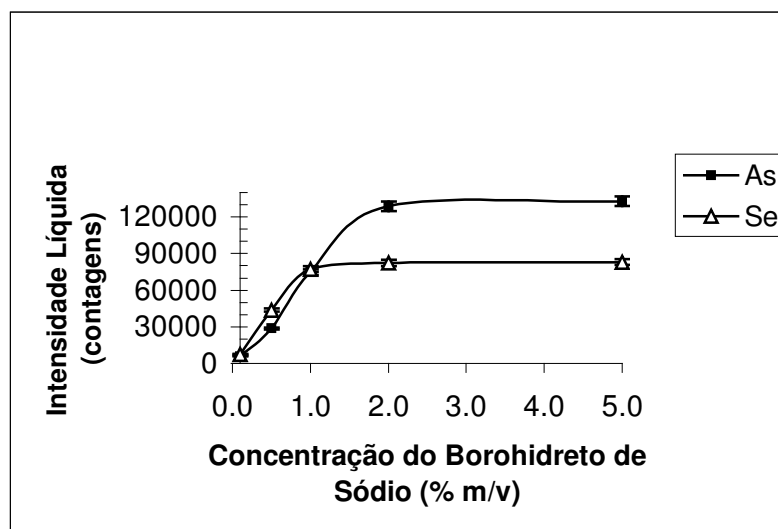


**Figura 2 – Efeito da concentração do ácido clorídrico nos sinais analíticos de As e Se (200 µg l<sup>-1</sup>) obtidos através do emprego do método univariado.**

#### 5.1.1.2 Efeito da concentração do reagente redutor, NaBH<sub>4</sub>

Tendo sido definido a melhor concentração de HCl para a determinação de arsênio e selênio, passou-se então à otimização da concentração do reagente redutor, NaBH<sub>4</sub>. Bombeando-se, em vazão constante (1,4 ml min<sup>-1</sup>) concentrações 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 % (m/v) de NaBH<sub>4</sub>, os sinais foram medidos para soluções de As e Se de 200 µg l<sup>-1</sup>. Os resultados estão apresentados na Figura 3. Observou-se um aumento no sinal analítico até a concentração de NaBH<sub>4</sub> igual a 2% (m/v) a partir da qual o sinal permanece constante. A concentração de 2% (m/v) foi selecionada para os futuros experimentos, sendo que concentrações no intervalo entre 1% e 2% (m/v) de NaBH<sub>4</sub> poderiam ser usadas em um estudo mais detalhado. Concentrações menores que 1% (m/v) de borohidreto de sódio não favorecem a formação dos radicais hidrogênio em quantidade suficiente para gerar o hidreto volátil. Por outro lado, concentrações superiores a 2% (m/v) levam a um maior gasto de reagente já que o sinal permanece constante.

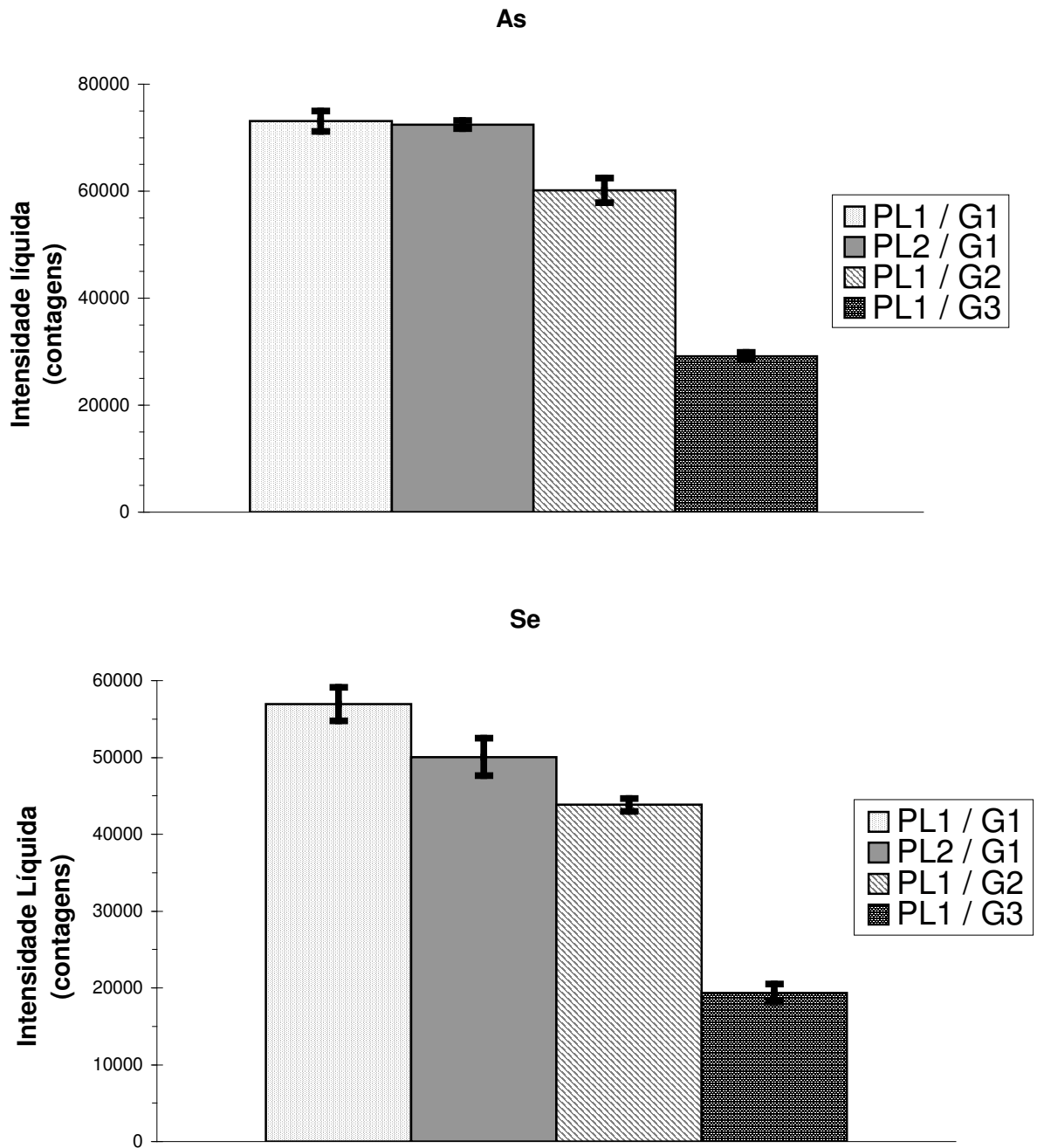




**Figura 3 – Efeito da concentração do borohidreto de sódio nos sinais analíticos de As e Se ( $200 \mu\text{g l}^{-1}$ ) obtidos através do emprego do método univariado.**

#### 5.1.1.3 Efeito da vazão do gás do plasma (PL) e do “gás de envoltório” (G)

Com as concentrações dos reagentes HCl e NaBH<sub>4</sub> otimizadas iniciou-se a otimização das vazões dos gases do plasma (PL, G). Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 4. As vazões estudadas foram 12 e 14 l min<sup>-1</sup> para PL (PL1 e PL2, respectivamente) e 0,2; 0,45 e 0,9 l min<sup>-1</sup> para G (G1, G2 e G3, respectivamente). As vazões selecionadas foram 12 e 0,2 l min<sup>-1</sup> para gás do plasma e “gás de envoltório”, respectivamente, de acordo com os valores obtidos no estudo de Tyler (2000). Vazões superiores a 12 l min<sup>-1</sup> para gás do plasma e 0,2 l min<sup>-1</sup> para “gás de envoltório” resultaram em maior gasto de gás argônio e uma tendência da diminuição dos sinais, porém existindo a possibilidade das diferenças entre elas não serem significativas.



PL1=12 l min<sup>-1</sup> PL2=14 l min<sup>-1</sup> G1=0,2 l min<sup>-1</sup> G2=0,45 l min<sup>-1</sup> G3=0,9 l min<sup>-1</sup>

**Figura 4 – Efeito das vazões dos gases do plasma (gás do plasma PL1=12 l min<sup>-1</sup> e PL2=14 l min<sup>-1</sup> e do “gás de envoltório” G1=0,2 l min<sup>-1</sup>, G2=0,45 l min<sup>-1</sup> e G3=0,9 l min<sup>-1</sup>) nos sinais de As e Se (200 µg l<sup>-1</sup>) obtido através do emprego do método univariado.**

### 5.1.2 Emprego do método multivariado

Como são muitas as variáveis envolvidas no sistema HG-ICP OES e como podem ocorrer interações entre elas, optou-se por verificar estas interações aplicando-se otimização multivariada.

Para a otimização multivariada foi usado um planejamento fatorial completo (MASSART, 2003; BARROS NETO et al., 2002), uma ferramenta matemática empregada para resolver sistemas de respostas complexas, nos quais as variáveis podem depender umas das outras. Neste planejamento, o número de experimentos (N) é calculado através da expressão:  $N = 2^k$ , onde k é o número de variáveis. Para avaliar a contribuição de 4 variáveis que afetam a geração de hidretos empregou-se um planejamento fatorial completo  $2^4$ . As variáveis selecionadas foram: vazões das soluções de  $\text{NaBH}_4$  e HCl, vazão da amostra e pressão do nebulizador. A Tabela 3 apresenta os níveis alto (+) e baixo (-) empregados no planejamento fatorial completo  $2^4$ . Os valores atribuídos aos níveis alto e baixo foram selecionados a partir dos dados de Tyler (2000) enquanto que a Tabela 4 apresenta o planejamento fatorial completo dos 16 ensaios, sendo que todos os experimentos foram feitos em duplicatas, usando uma solução de  $200 \mu\text{g l}^{-1}$  de arsênio e selênio.

**Tabela 3 – Valores das variáveis para os níveis alto e baixo selecionados para a realização do planejamento fatorial completo  $2^4$ , na otimização dos sinais de arsênio e selênio com geração de hidretos.**

Variável estudada	Nível alto (+)	Nível baixo (-)
Vazão da amostra ( $\text{ml min}^{-1}$ ) – V1	1,50	0,94
Pressão do nebulizador (bar) – V2	2,8	2,1
Vazão da solução do $\text{NaBH}_4$ ( $\text{ml min}^{-1}$ ) – V3	1,8	1,1
Vazão da solução do HCl ( $\text{ml min}^{-1}$ ) – V4	0,75	0,46

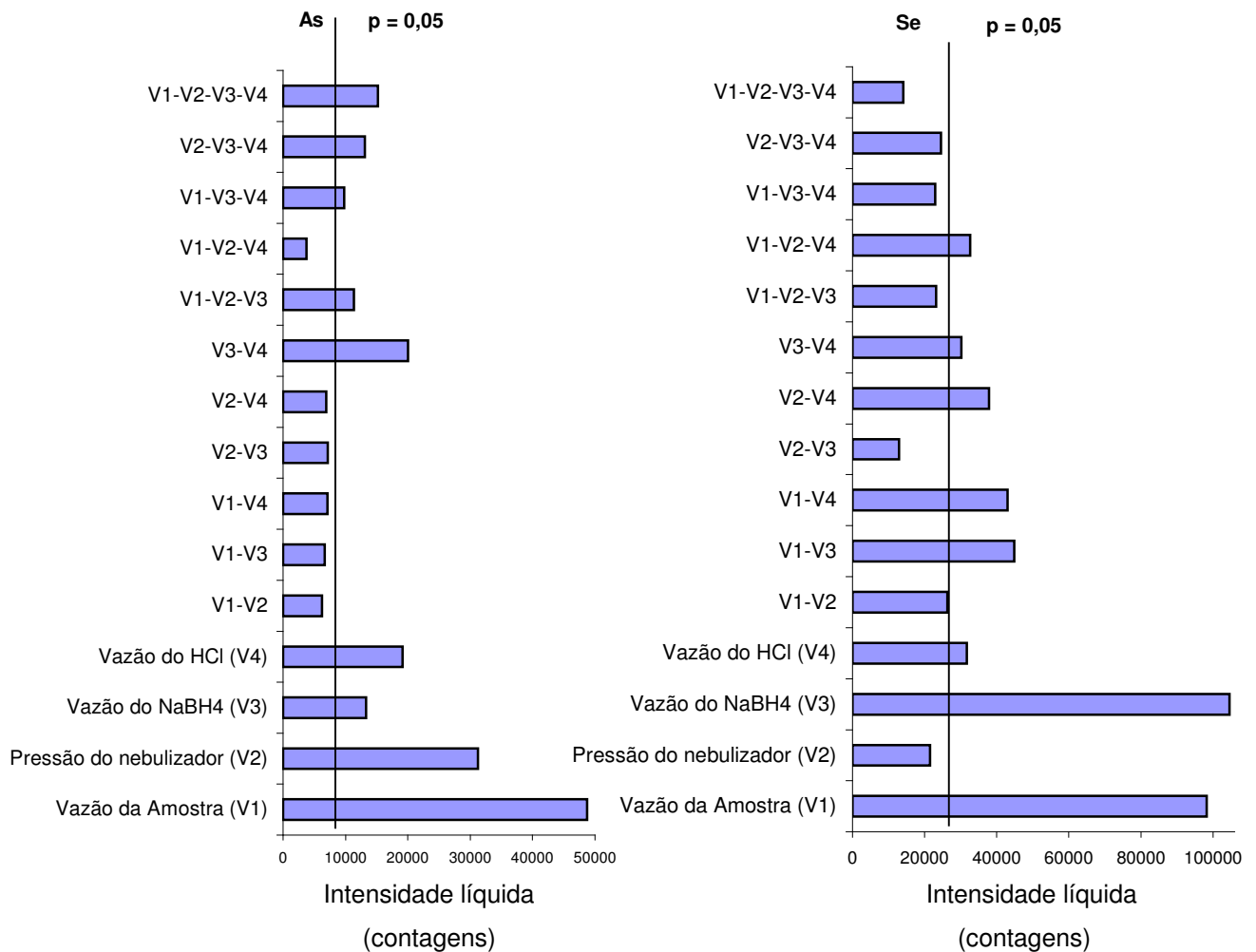
**Tabela 4 – Planejamento fatorial completo 2<sup>4</sup> e resultados obtidos na otimização dos sinais de As e Se com geração de hidretos, tendo como variáveis a vazão da amostra (ml min<sup>-1</sup>) – V1, Pressão do nebulizador (bar) - V2, vazão da solução do NaBH<sub>4</sub> (ml min<sup>-1</sup>) – V3 e vazão da solução do HCl (ml min<sup>-1</sup>)– V4**

<b>Arsênio</b>	<b>VARIÁVEL</b>				<b>Intensidade líquida (contagens)</b>	
	<b>ENSAIO</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>	<b>V4</b>	<b>1</b>
1	0,94(-)	2,1(-)	1,1(-)	0,46(-)	97876	81218
2	1,50 (+)	2,1(-)	1,1(-)	0,46(-)	155671	156092
3	0,94(-)	2,8(+)	1,1(-)	0,46(-)	96742	88704
4	1,50(+)	2,8(+)	1,1(-)	0,46(-)	116271	115499
5	0,94(-)	2,1(-)	1,8(+)	0,46(-)	110479	111523
6	1,50 (+)	2,1(-)	1,8(+)	0,46(-)	139787	126044
7	0,94(-)	2,8(+)	1,8(+)	0,46(-)	64502	63718
8	1,50 (+)	2,8(+)	1,8(+)	0,46(-)	126088	112306
9	0,94(-)	2,1(-)	1,1(-)	0,75(+)	116494	114254
10	1,50 (+)	2,1(-)	1,1(-)	0,75(+)	157578	149181
11	0,94(-)	2,8(+)	1,1(-)	0,75(+)	70690	70228
12	1,50 (+)	2,8(+)	1,1(-)	0,75(+)	112608	110007
13	0,94(-)	2,1(-)	1,8(+)	0,75(+)	115070	116139
14	1,50 (+)	2,1(-)	1,8(+)	0,75(+)	180866	177783
15	0,94(-)	2,8(+)	1,8(+)	0,75(+)	103612	104528
16	1,50(+)	2,8(+)	1,8(+)	0,75(+)	151146	159163

<b>Selênio</b>	<b>VARIÁVEL</b>				<b>Intensidade líquida (contagens)</b>	
	<b>ENSAIO</b>	<b>V1</b>	<b>V2</b>	<b>V3</b>	<b>V4</b>	<b>1</b>
1	0,94(-)	2,1(-)	1,1(-)	0,46(-)	135158	116648
2	1,50 (+)	2,1(-)	1,1(-)	0,46(-)	270073	269807
3	0,94(-)	2,8(+)	1,1(-)	0,46(-)	223703	176307
4	1,50(+)	2,8(+)	1,1(-)	0,46(-)	260899	242926
5	0,94(-)	2,1(-)	1,8(+)	0,46(-)	111755	124589
6	1,50 (+)	2,1(-)	1,8(+)	0,46(-)	151455	153207
7	0,94(-)	2,8(+)	1,8(+)	0,46(-)	143147	145905
8	1,50 (+)	2,8(+)	1,8(+)	0,46(-)	131733	138969
9	0,94(-)	2,1(-)	1,1(-)	0,75(+)	213908	189420
10	1,50 (+)	2,1(-)	1,1(-)	0,75(+)	357875	327175
11	0,94(-)	2,8(+)	1,1(-)	0,75(+)	143309	172275
12	1,50 (+)	2,8(+)	1,1(-)	0,75(+)	310552	275854
13	0,94(-)	2,1(-)	1,8(+)	0,75(+)	119987	101360
14	1,50 (+)	2,1(-)	1,8(+)	0,75(+)	191663	187158
15	0,94(-)	2,8(+)	1,8(+)	0,75(+)	77247	69269
16	1,50(+)	2,8(+)	1,8(+)	0,75(+)	155862	210018

Os gráficos de Pareto com os efeitos principais e combinações entre as variáveis estão mostrados na Figura 5. O teste *t*, para um nível de confiança de 95%, está representado por uma linha vertical neste gráfico, definindo assim quais as variáveis e suas combinações são significativas na determinação de arsênio e selênio usando o CMA como gerador de hidretos. A interação mais significativa para o elemento As foi a vazão do NaBH<sub>4</sub> com a vazão do HCl e a interação mais significativa para o Se foi a vazão da amostra com a vazão do NaBH<sub>4</sub>.



**Figura 5 – Gráficos de Pareto com os efeitos principais e combinações entre as variáveis utilizadas no planejamento fatorial completo.**

### 5.1.2.1 Efeito das vazões das soluções de NaBH<sub>4</sub> e HCl.

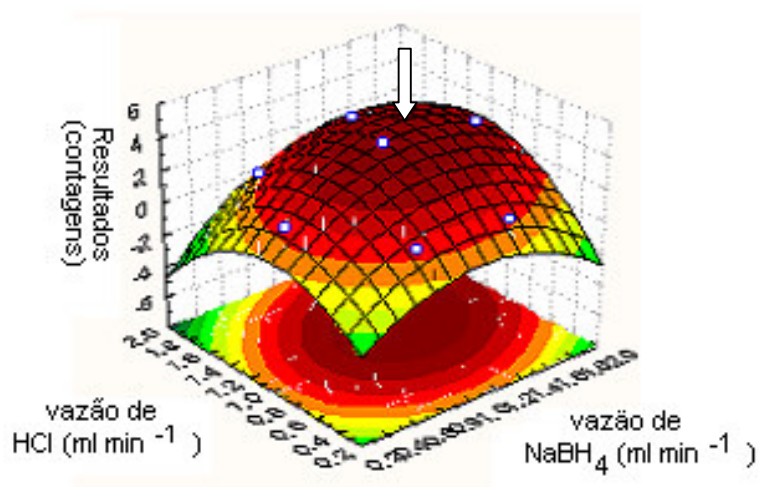
Técnicas envolvendo otimização multivariada, atualmente vem sendo preferencialmente aplicadas em química analítica por permitirem, dentre outras vantagens, a otimização simultânea de todos os fatores envolvidos no sistema com menor número de experimentos, maior rapidez e principalmente maior eficiência. Apesar destas múltiplas vantagens, somente nas últimas décadas houve uma utilização efetiva e crescente das técnicas multivariadas na otimização de métodos analíticos.

Entre estas técnicas, o modelo da matriz de Doehlert tem sido bastante utilizado nos últimos tempos. O modelo da matriz Doehlert descreve um esférico experimental. Embora esta matriz não é nem ortogonal nem rotativa. Para duas variáveis, modelo da matriz Doehlert consiste de um ponto central e seis pontos que formam um hexágono regular, situados em um círculo. Em três dimensões pode ser vista de modos diferentes e depende da estrutura geométrica selecionada (GARCIA-CAMPAÑA et al, 1997).

Foi estudado o efeito das vazões das soluções de NaBH<sub>4</sub> e HCl na sensibilidade do método através da matriz Doehlert. Utilizando vazões de soluções de NaBH<sub>4</sub> e HCl no intervalo entre 0,46 e 1,80 ml min<sup>-1</sup>, os efeitos nos sinais das soluções de As e Se de 200 µg l<sup>-1</sup>, foram determinados onde a Tabela 5 apresenta os dados com os resultados obtidos pela aplicação da matriz de planejamento Doehlert e a Figura 6 o gráfico de superfície de resposta. Os valores dos intervalos foram selecionados a partir dos dados de Tyler (2000). A melhor sensibilidade foi obtida nas vazões das soluções 1,3 e 1,2 ml min<sup>-1</sup>, para NaBH<sub>4</sub> e HCl, respectivamente.

**Tabela 5 – Dados com os resultados obtidos pela aplicação da matriz de planejamento Doehlert para o estudo do efeito das vazões das soluções de NaBH<sub>4</sub> e HCl na sensibilidade do método.**

ENSAIOS	VARIÁVEL		INTENSIDADE LÍQUIDA (CONTAGENS)			
	Vazão do NaBH <sub>4</sub>	Vazão do HCl	As	As(codificado)	Se	Se(codificado)
1	1,10	1,10	40153	1	40092	1
2	1,80	1,10	34569,5	0,838342164	32411	0,77424759
3	1,40	1,80	21016,5	0,445945163	21044,5	0,440174583
4	0,46	1,10	9131,5	0,101841397	9451,5	0,09944451
5	0,75	0,46	12292	0,193346652	10647	0,134581472
6	1,40	0,46	10373	0,137786271	6068	0
7	0,75	1,80	5614	0	6552,5	0,014239948
8	1,10	1,10	40153	1	40092	1



**Figura 6 – Gráfico de superfície de resposta dos sinais obtidos (somatório das intensidades codificadas) usando vazões das soluções de NaBH<sub>4</sub> e HCl empregando-se matriz de Doehlert.**

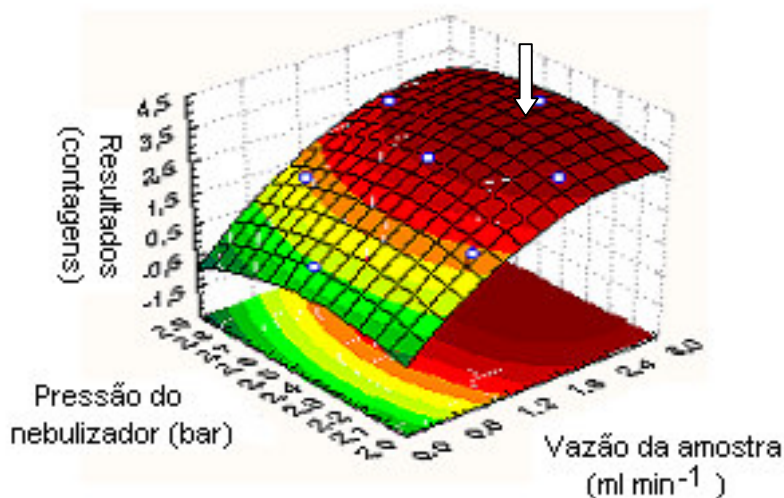
## 5.1.2.2 Efeito da vazão da amostra e pressão do nebulizador

A matriz de Doehlert também foi utilizada para otimizar a vazão da amostra e a pressão do nebulizador nas determinações de As e Se (ambos em concentrações de  $200 \mu\text{g l}^{-1}$ ) nas soluções padrão usadas neste estudo. Utilizando vazão da amostra no intervalo entre  $0,20$  e  $2,80 \text{ ml min}^{-1}$  e pressão do nebulizador no intervalo entre  $2,1$  e  $2,8$  bar, a Tabela 6 apresenta os dados com os resultados obtidos pela aplicação da matriz de planejamento Doehlert e a Figura 7 o gráfico de superfície de resposta. Os valores dos intervalos também foram selecionados a partir dos dados de Tyler (2000). A melhor sensibilidade foi obtida na vazão da amostra  $2,7 \text{ ml min}^{-1}$  e  $2,45$  bar para a pressão do nebulizador.

**Tabela 6 – Dados com os resultados obtidos pela aplicação da matriz de planejamento Doehlert para o estudo do efeito da vazão da amostra e pressão do nebulizador na sensibilidade do método.**

ENSAIOS	VARIÁVEL		INTENSIDADE LÍQUIDA (CONTAGENS)			
	Vazão da amostra	Pressão do nebulizador	As	As(codificado)	Se	Se(codificado)
1	1,50	2,45	82301,5	0,863102596	20004	0,160643827
2	2,80	2,45	94041	1	29238	0,286279899
3	2,00	2,80	78180,5	0,815046528	69086,5	0,828451114
4	0,20	2,45	8287	0	8197	0
5	1,03	2,10	42383	0,397602444	37221	0,394895099
6	2,00	2,10	80725	0,844718614	81695	1
7	1,03	2,80	34797	0,309140098	27456,5	0,262041144
8	1,50	2,45	82301,5	0,863102596	20004	0,160643827





**Figura 7 – Gráfico de superfície de resposta dos sinais obtidos (somatório das intensidades codificadas) usando vazão da amostra e pressão do nebulizador empregando-se matriz de Doehlert.**

## 5.2 ESTUDOS DE INTERFERENTES NA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO E SELÊNIO POR HG – ICP OES

Neste estudo foram avaliados os efeitos de 5 íons de metais de transição que poderiam causar interferências na fase líquida segundo Pohl e Zyrnicki (2002). As soluções de As e Se de concentrações igual a 200  $\mu\text{g l}^{-1}$  foram adicionadas quantidades conhecidas e crescentes do interferente, sempre na proporção do analito, nos valores de 1:10, 1:50, 1:100, 1:500 e 1:1000, em relação às concentrações de As e Se.

As condições utilizadas para este estudo foram as otimizadas neste trabalho, sendo concentração de  $\text{NaBH}_4$  2% (m/v) em 0,5 mol  $\text{l}^{-1}$  de NaOH, concentração de HCl 2,5 mol  $\text{l}^{-1}$ , pressão do nebulizador 2,45 bar e as vazões foram 12000; 200; 2,7; 1,3 e 1,2  $\text{ml min}^{-1}$  para gás do plasma, “gás de envoltório”, amostra,  $\text{NaBH}_4$  e HCl, respectivamente.

A Figura 8 mostra o efeito observado para o Cd(II). Foi observado que  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de Cd (II) proporciona uma queda de 5% para o sinal do As. Observa-se também uma interferência de Cd (II) mais intensa para o sinal do Se, pois  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de Cd (II) proporciona uma queda no sinal em 45%

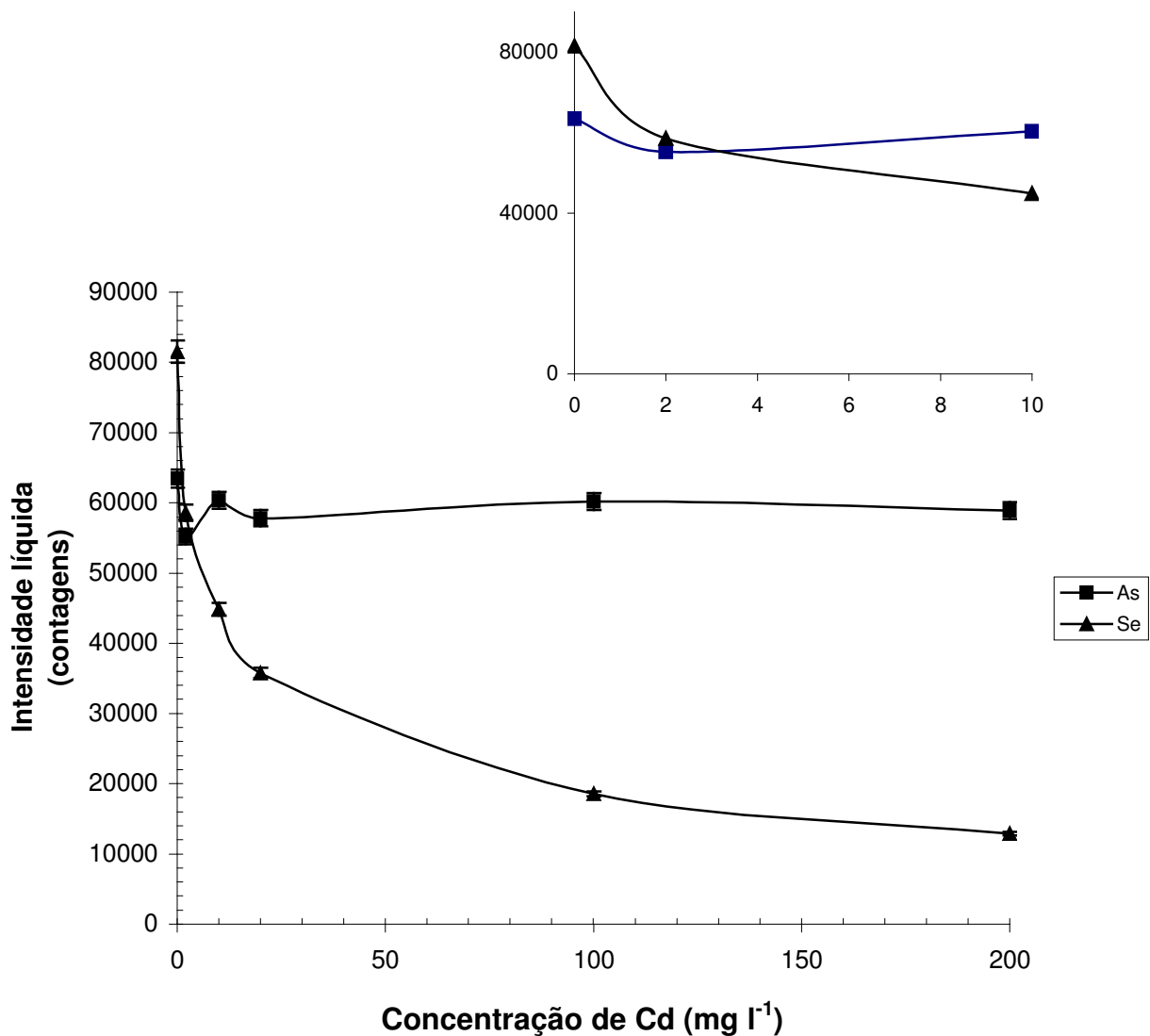


Figura 8 – Efeito da concentração de Cd(II) nos sinais de As e Se ( $200 \mu\text{g l}^{-1}$ ).

Na Figura 9 são mostrados os resultados utilizando cobalto(II) como interferente. Observa-se uma interferência de Co (II) severa para o sinal do As, pois 10 mg l<sup>-1</sup> de Co (II) proporciona uma queda no sinal em 55%. Foi observado que 10 mg l<sup>-1</sup> de Co não interfere no sinal do Se.

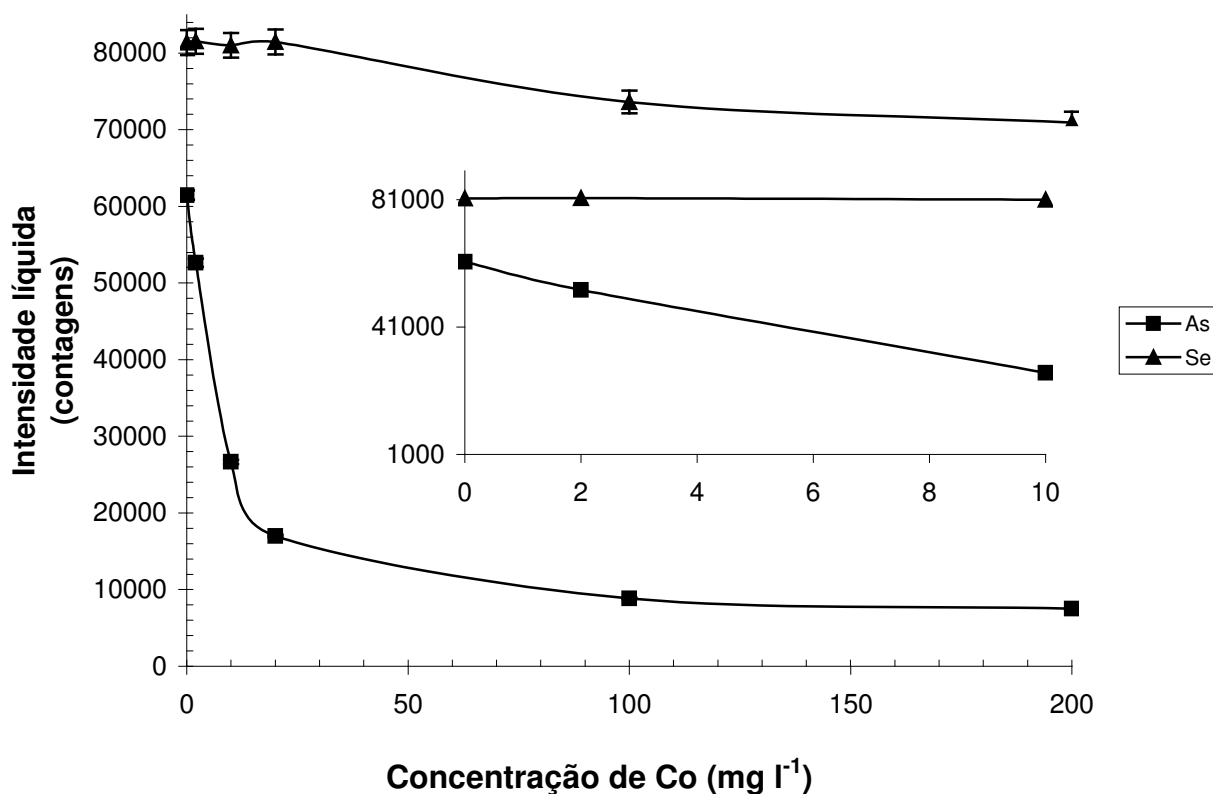


Figura 9 – Efeito da concentração de Co(II) nos sinais de As e Se (200 µg l<sup>-1</sup>).

Na Figura 10 são mostrados os resultados utilizando cobre(II) como interferente. Foi observado que 10 mg l<sup>-1</sup> de Cu (II) proporciona uma queda de 8% para o sinal do As. Observa-se também uma interferência de Cu (II) mais severa para o sinal do Se, pois 10 mg l<sup>-1</sup> de Cu (II) proporciona uma queda no sinal em 90%.

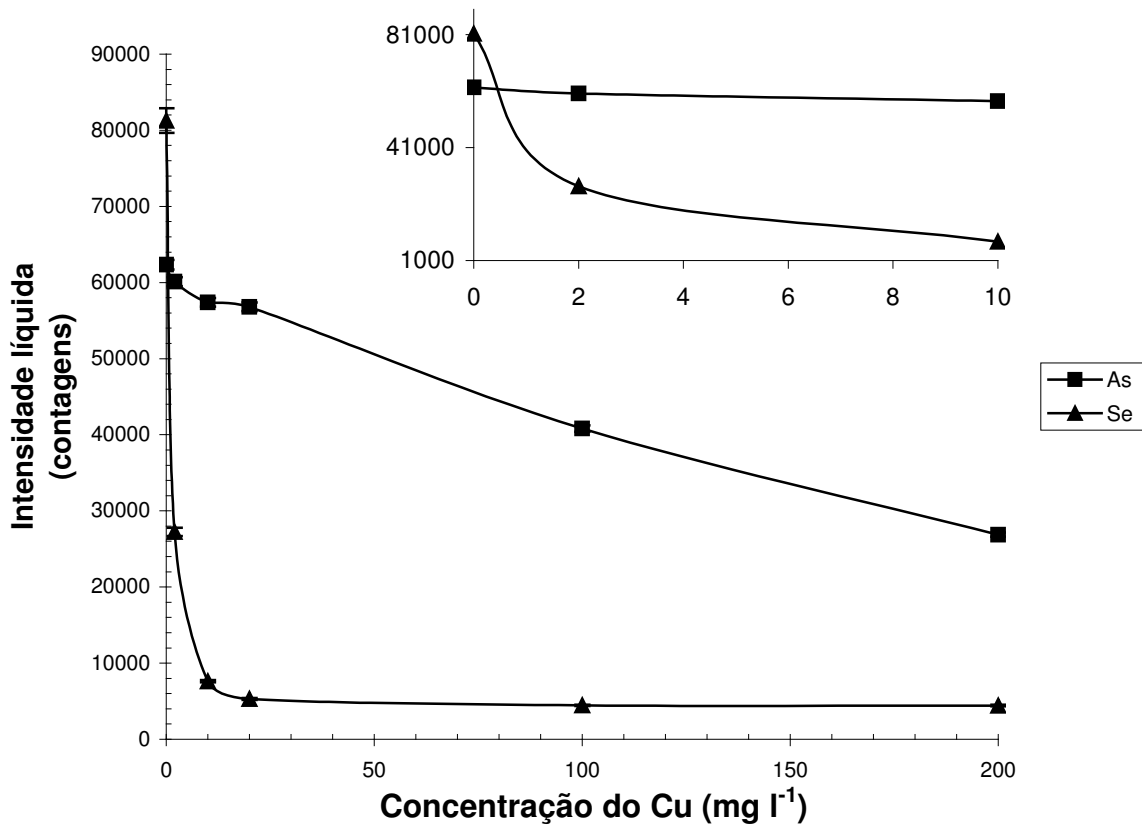


Figura 10 – Efeito da concentração de Cu(II) nos sinais de As e Se (200 µg l<sup>-1</sup>).

Na Figura 11 são mostrados os resultados utilizando ferro(III) como interferente. Foi observado que 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe proporciona uma queda de 20% para o sinal do As e como na maioria dos interferentes o sinal do Se sofre uma redução maior com queda de 66%.

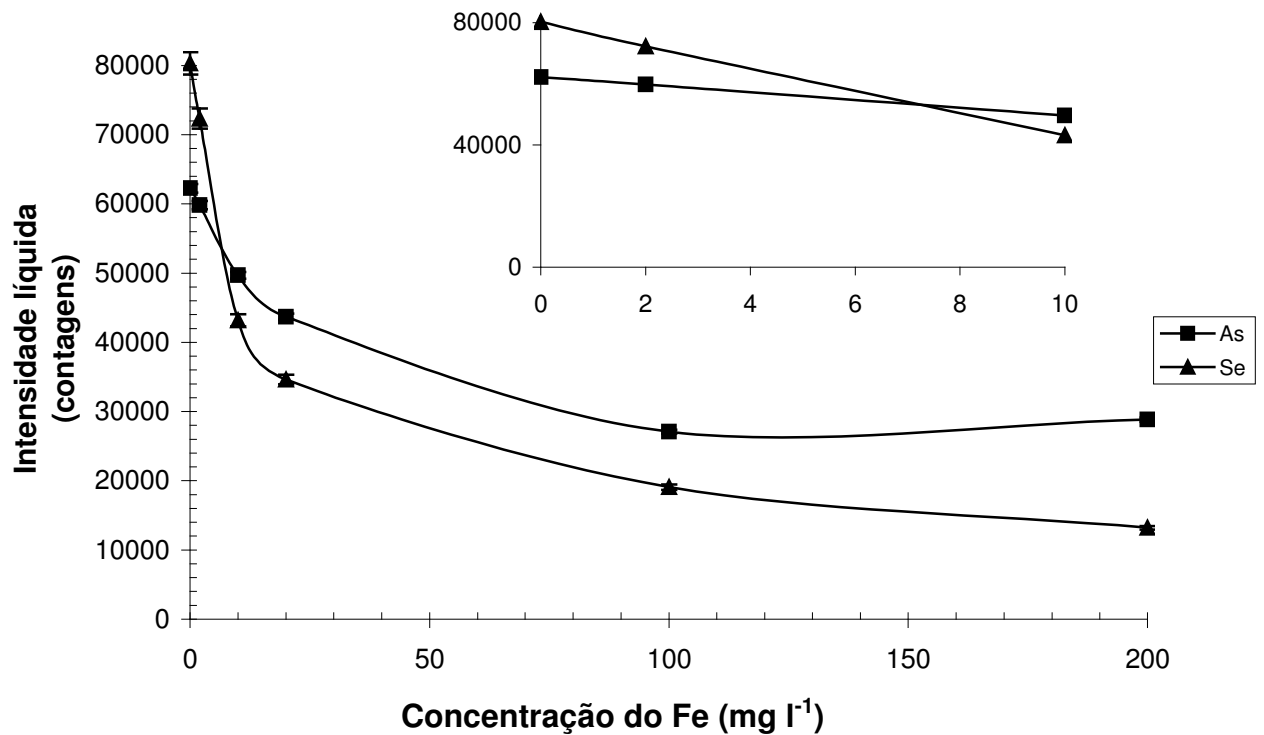
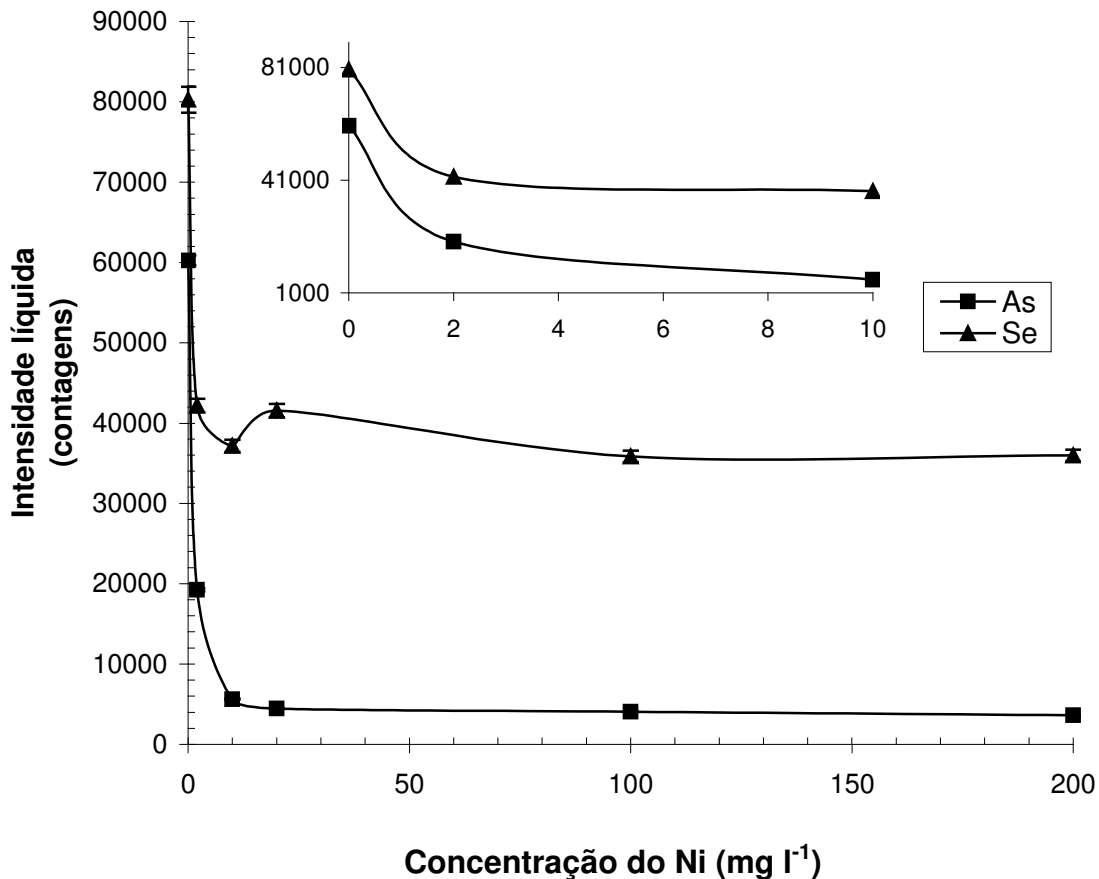


Figura 11 – Efeito da concentração de Fe(III) nos sinais de As e Se (200 µg l<sup>-1</sup>).

Na Figura 12 são mostrados os resultados utilizando níquel(II) como interferente. Foi observado que o níquel é o interferente mais severo, pois 10 mg l<sup>-1</sup> de Ni proporciona uma queda de 90% para o sinal do As e 53% para o sinal do Se.



**Figura 12 – Efeito da concentração de Ni(II) nos sinais de As e Se (200 µg l<sup>-1</sup>).**

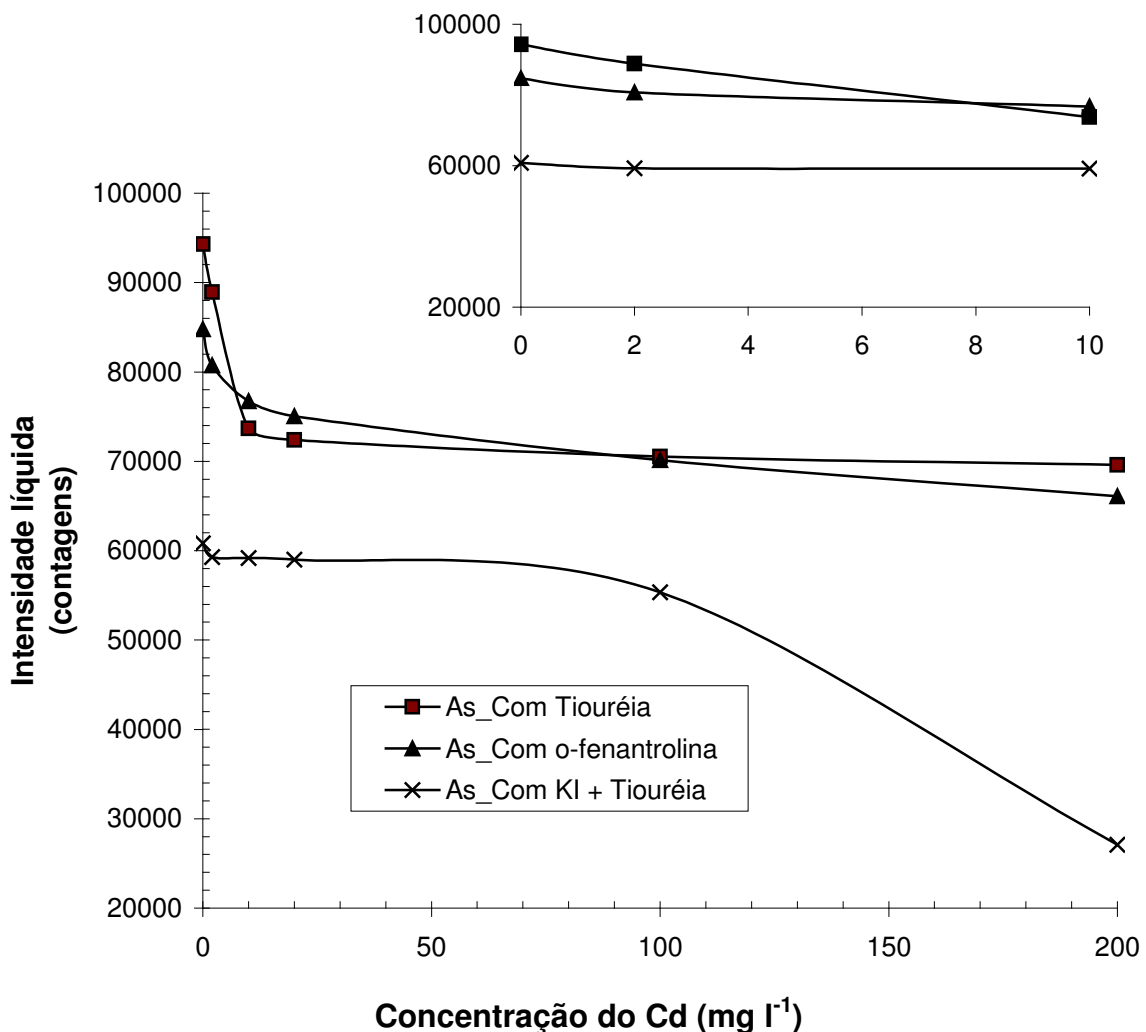
Pohl e Zyrnicki (2002) relatam que interferências na determinação simultânea de As, Se, Sn, Sb e Bi por HG-ICP OES são as decorrentes de Cd(II), Co(II), Cu(II) e Ni(II) enquanto que Fe(III) causou interferência significativa apenas na determinação de Se.

### 5.3 ESTUDO DOS POSSÍVEIS MASCARANTES PARA ELIMINAR OU MINIMIZAR A INTERFERÊNCIA

Com a finalidade de eliminar ou minimizar o efeito dos íons interferentes empregaram-se agentes complexantes como tiouréia ( $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ), *o*-fenantrolina ( $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ) e uma mistura de KI ( $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ ) e tiouréia ( $0,002 \text{ mol l}^{-1}$ ).

Os agentes complexantes utilizados neste trabalho provocaram redução do sinal analítico nas condições de reação em que foram empregados e não mostraram eficiência para eliminar ou minimizar as interferências de todos ou boa parte dos interferentes na determinação de arsênio nas condições utilizadas neste trabalho.

Na Figura 13 são mostrados os resultados utilizando cádmio como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Cd resultou em queda do sinal analítico do As de 15% utilizando tiouréia, 10% utilizando *o*-fenantrolina e 5% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do As diminuiu 5% em 10 mg l<sup>-1</sup> de Cd demonstrando assim nenhuma eficiência na utilização dos agentes complexantes. Os sinais iniciais distintos podem ser devidos as condições operacionais diárias diferentes do ICP OES, como variações na temperatura.



**Figura 13 – Efeito da concentração de Cd(II) no sinal analítico de As (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia**



Na Figura 14 são mostrados os resultados utilizando cobalto como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Co resultou em queda do sinal analítico do As de 15% utilizando tiouréia, 5% utilizando *o*-fenantrolina e 7% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do As diminuiu 55% em 10 mg l<sup>-1</sup> de Co demonstrando assim eficiência na utilização dos agentes complexantes.

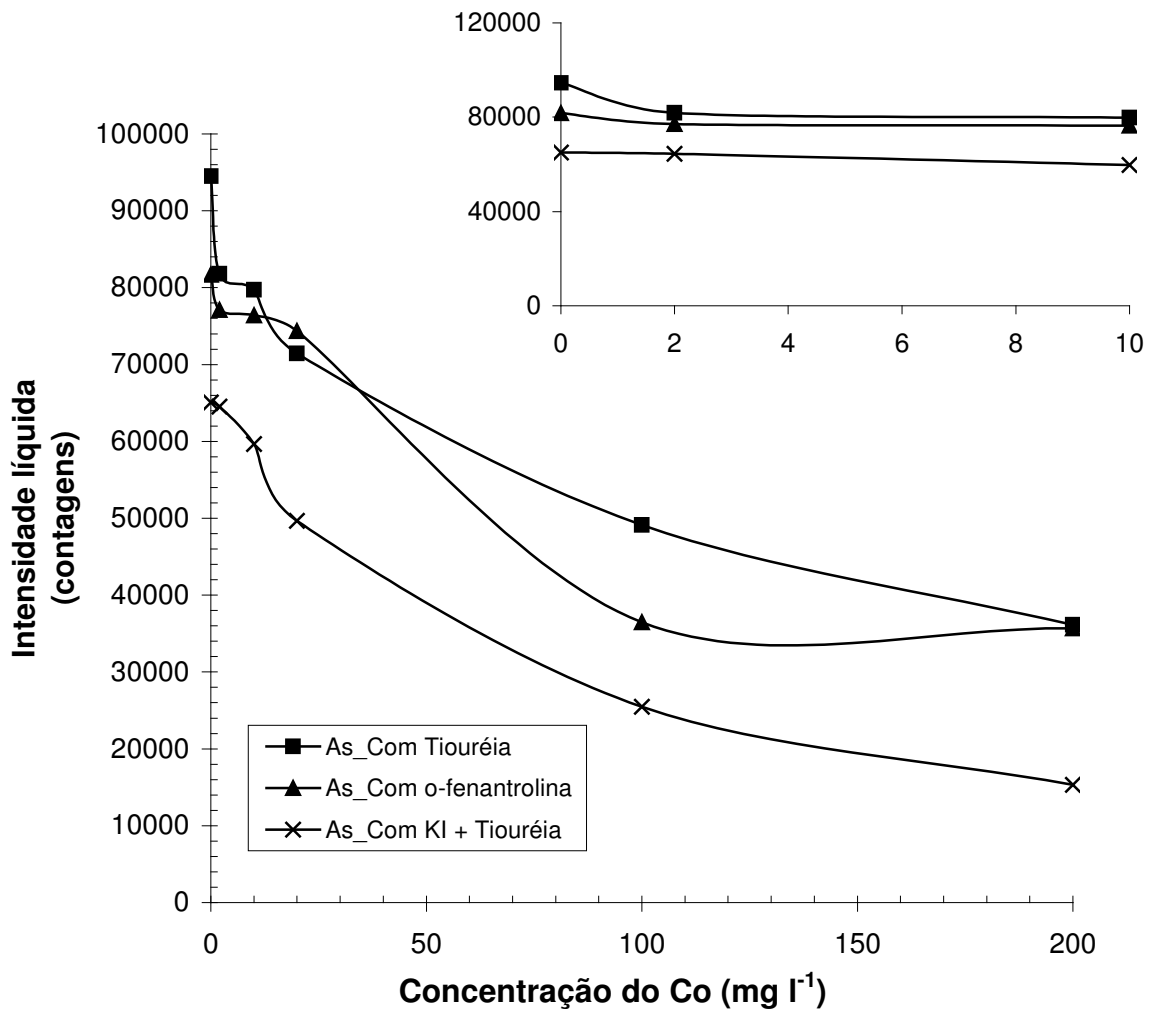


Figura 14 – Efeito da concentração de Co(II) no sinal analítico de As (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.

Na Figura 15 são mostrados os resultados utilizando cobre como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Cu resultou em queda do sinal analítico do As de 5% utilizando tiouréia, 5% utilizando *o*-fenantrolina e 3% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do As diminuiu 8% em 10 mg l<sup>-1</sup> de Cu demonstrando assim pequena eficiência na utilização dos agentes complexantes.

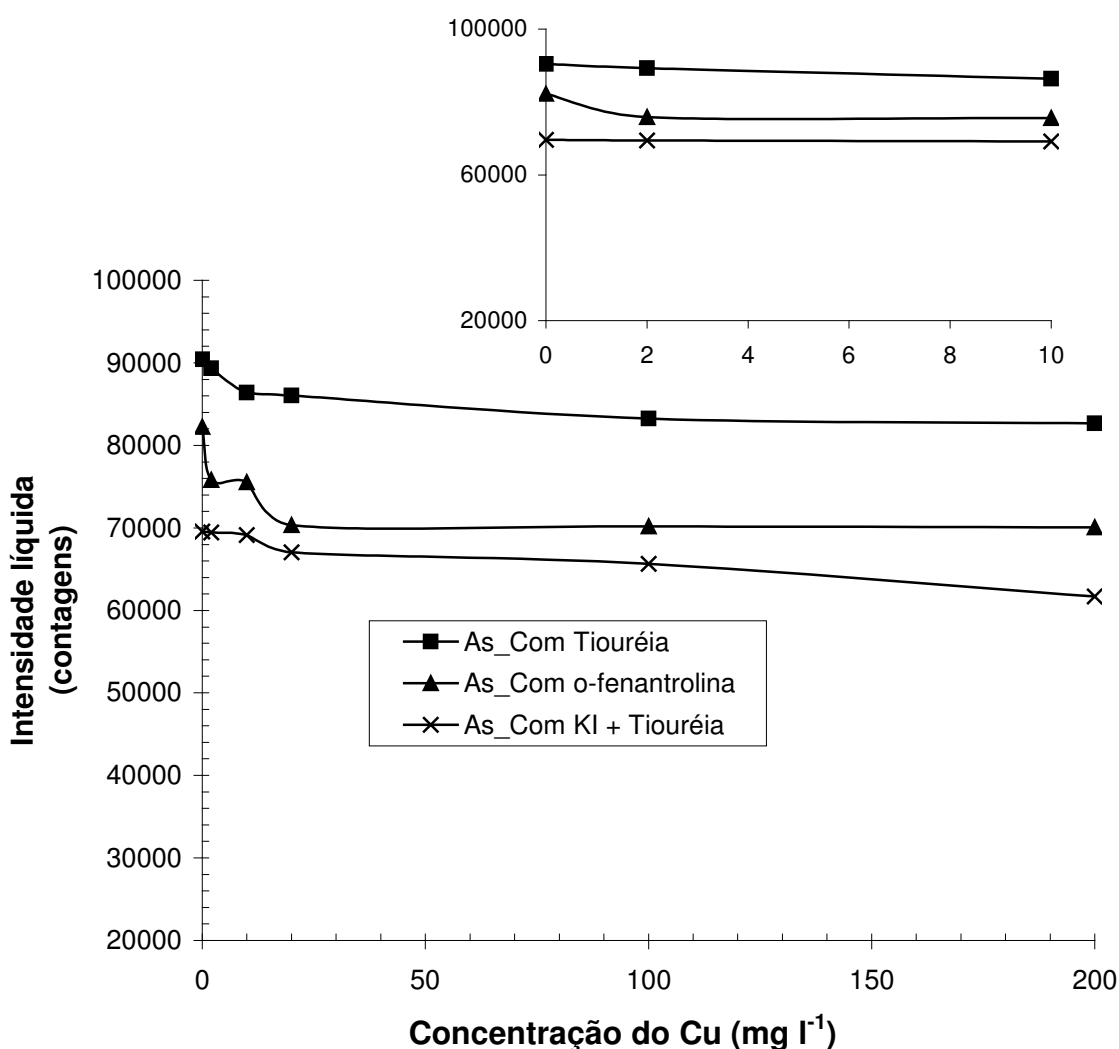


Figura 15 – Efeito da concentração de Cu(II) no sinal analítico de As (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.

Na Figura 16 são mostrados os resultados utilizando ferro como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe resultou em queda do sinal analítico do As de 2% utilizando tiouréia, 10% utilizando *o*-fenantrolina e 5% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do As diminuiu 20% em 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe demonstrando assim eficiência na utilização dos agentes complexantes.

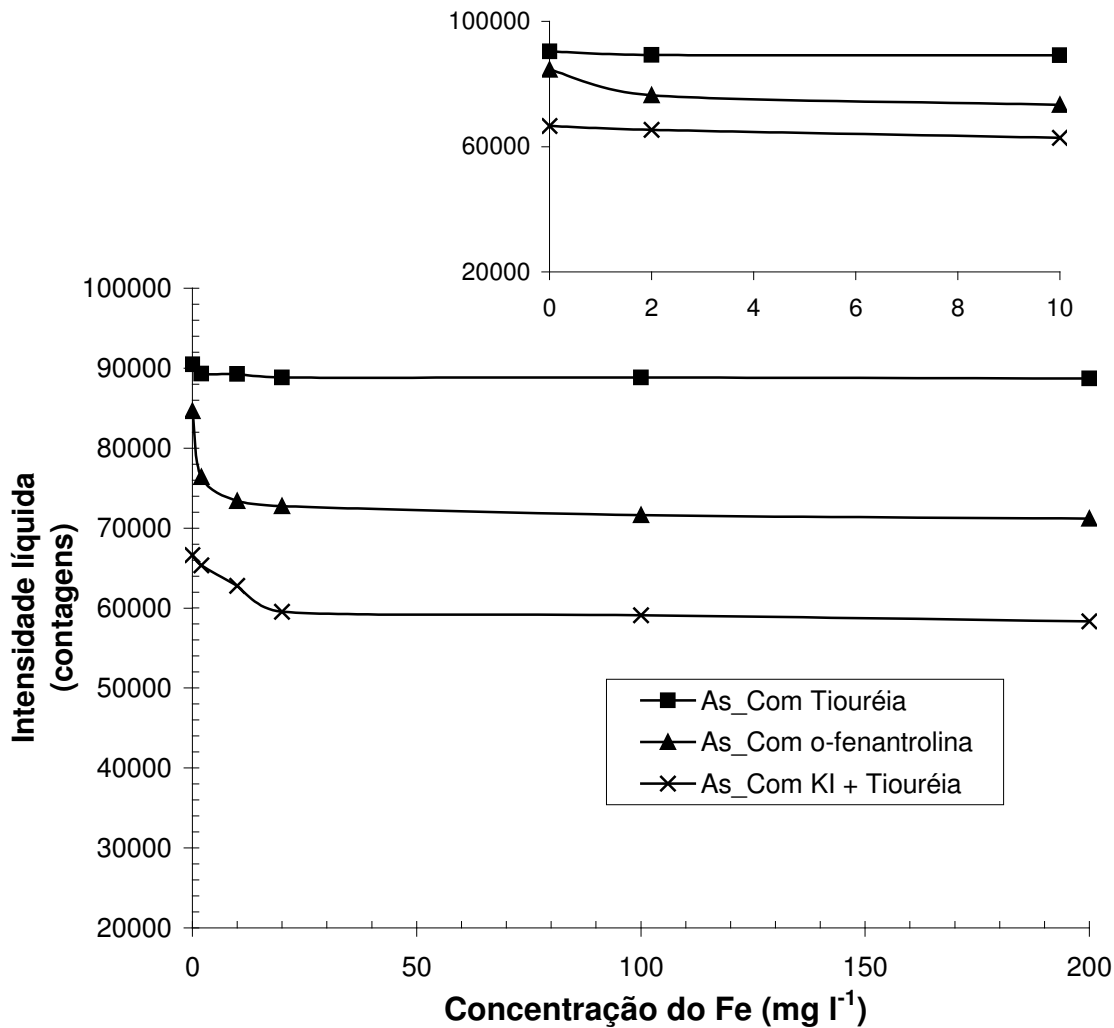


Figura 16 – Efeito da concentração de Fe(III) no sinal analítico de As (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.

Na Figura 17 são mostrados os resultados utilizando níquel como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Ni resultou em queda do sinal analítico do As de 20% utilizando tiouréia, 10% utilizando *o*-fenantrolina e 30% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do As diminuiu 90% em presença de 10 mg l<sup>-1</sup> de Ni demonstrando assim pequena eficiência da esperada na utilização dos agentes complexantes.

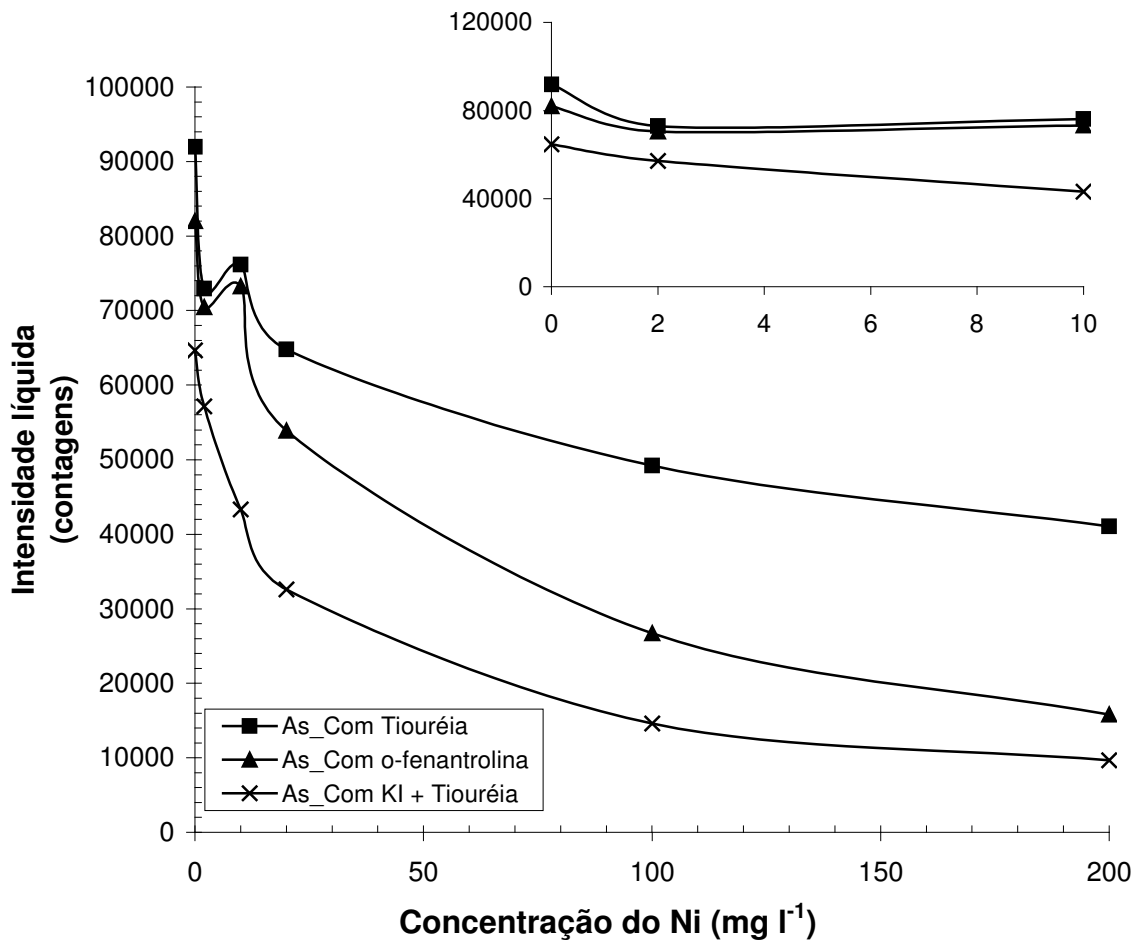


Figura 17 – Efeito da concentração de Ni(II) no sinal analítico de As (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.

Também os agentes complexantes não mostraram eficiência para eliminar ou minimizar as interferências de todos ou boa parte dos interferentes na determinação do selênio.

Na Figura 18 são mostrados os resultados utilizando cádmio como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de Cd resultou em queda do sinal analítico do Se de 50% utilizando tiouréia, 50% utilizando *o*-fenantrolina e 75% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do Se diminuiu 45% em presença de  $10 \text{ mg l}^{-1}$  de Cd demonstrando assim nenhuma eficiência na utilização dos agentes complexantes.

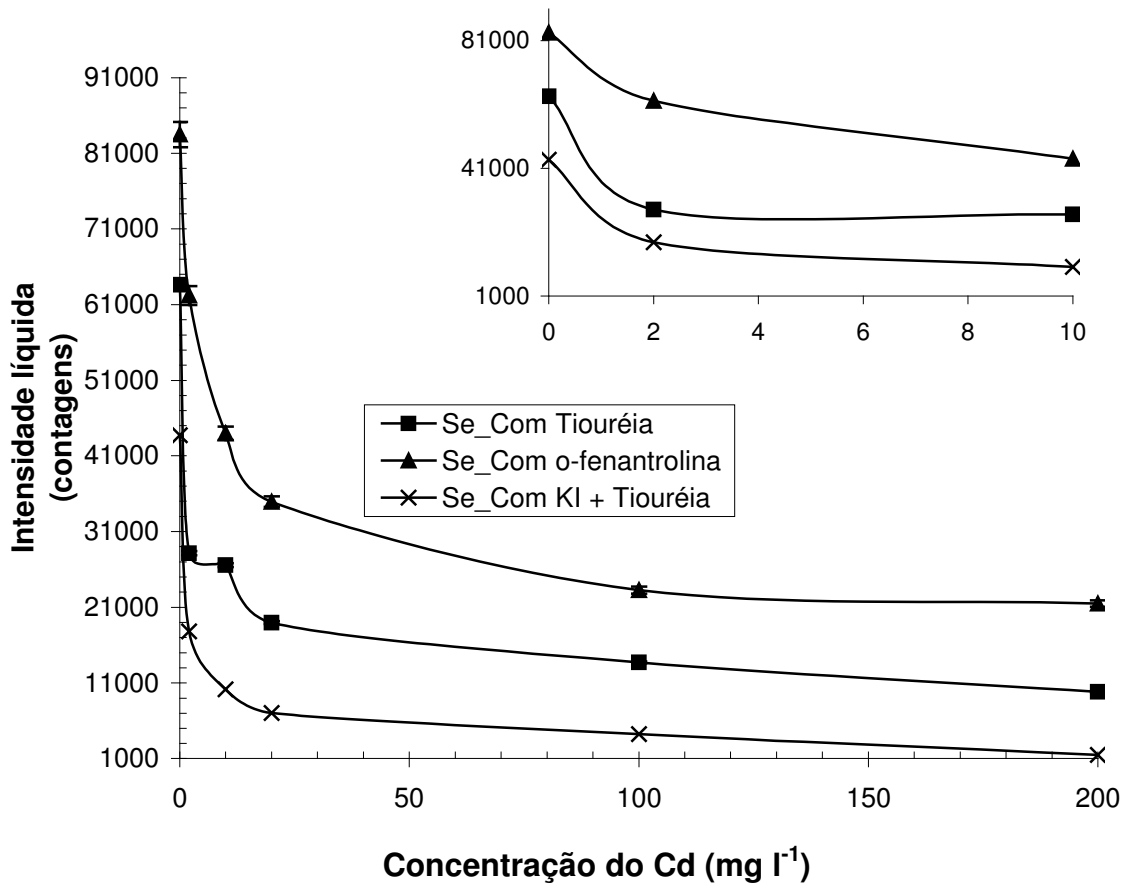


Figura 18 – Efeito da concentração de Cd(II) no sinal analítico de Se ( $200 \mu\text{g l}^{-1}$ ) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.

Na Figura 19 são mostrados os resultados utilizando cobalto como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Co resultou em queda do sinal analítico do Se de 5% utilizando tiouréia, 2% utilizando *o*-fenantrolina e 15% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do Se não diminuiu em presença de 10 mg l<sup>-1</sup> de Co demonstrando assim nenhuma eficiência na utilização dos agentes complexantes.

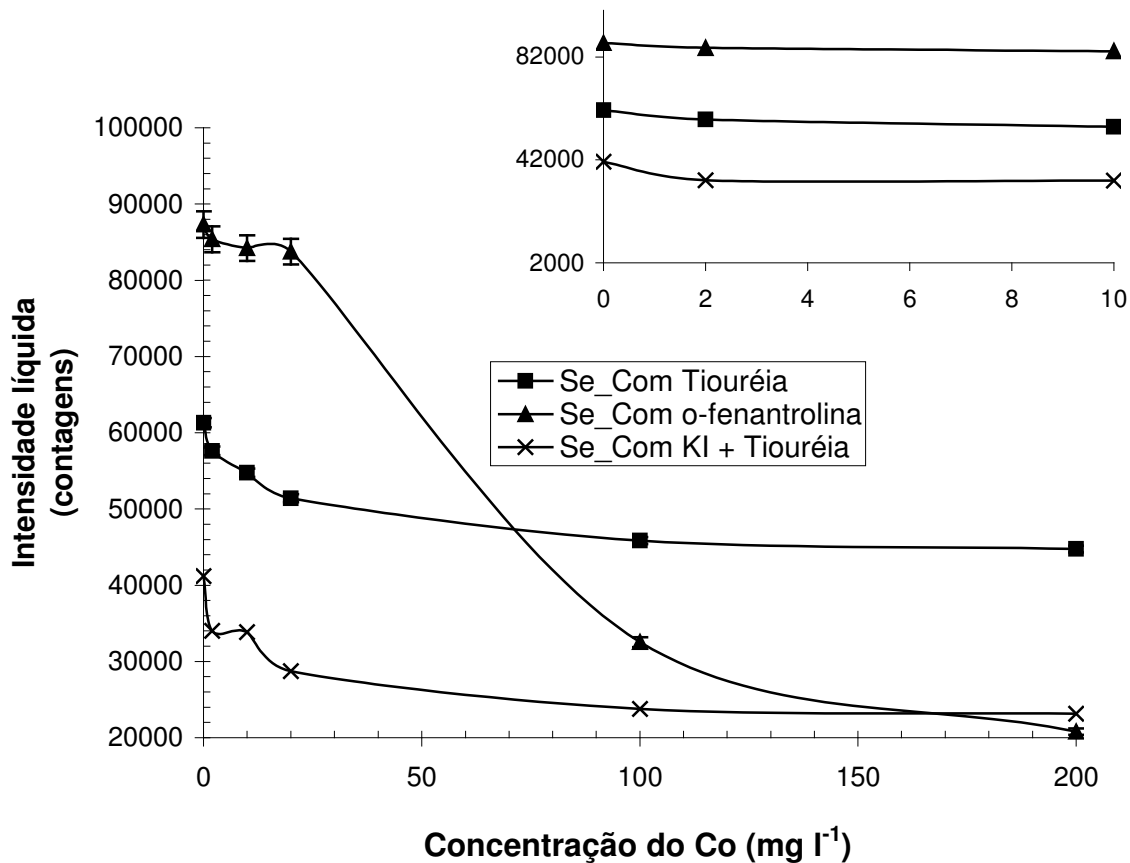


Figura 19 – Efeito da concentração de Co(II) no sinal analítico de Se (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.

Na Figura 20 são mostrados os resultados utilizando cobre como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Cu resultou em queda do sinal analítico do Se de 80% utilizando tiouréia, 85% utilizando *o*-fenantrolina e 75% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do Se diminuiu 90% em presença de 10 mg l<sup>-1</sup> de Cu demonstrando assim nenhuma eficiência na utilização dos agentes complexantes.

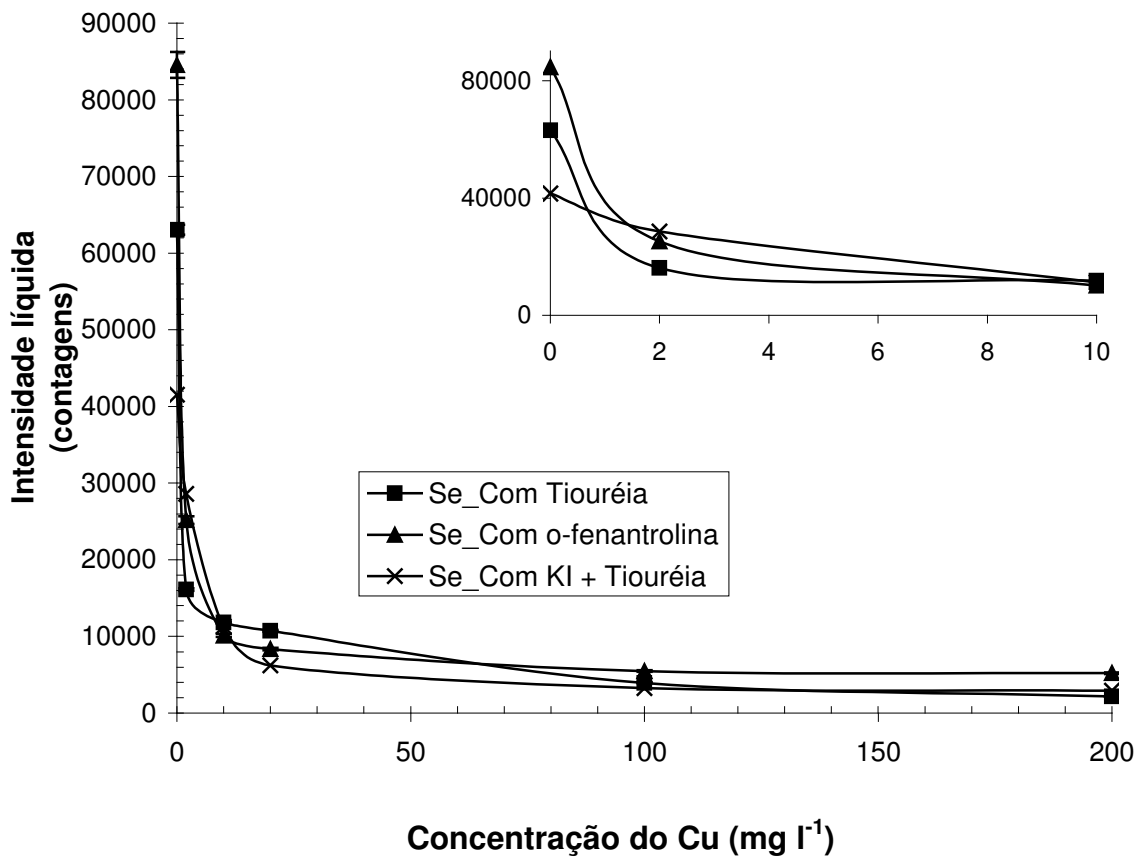
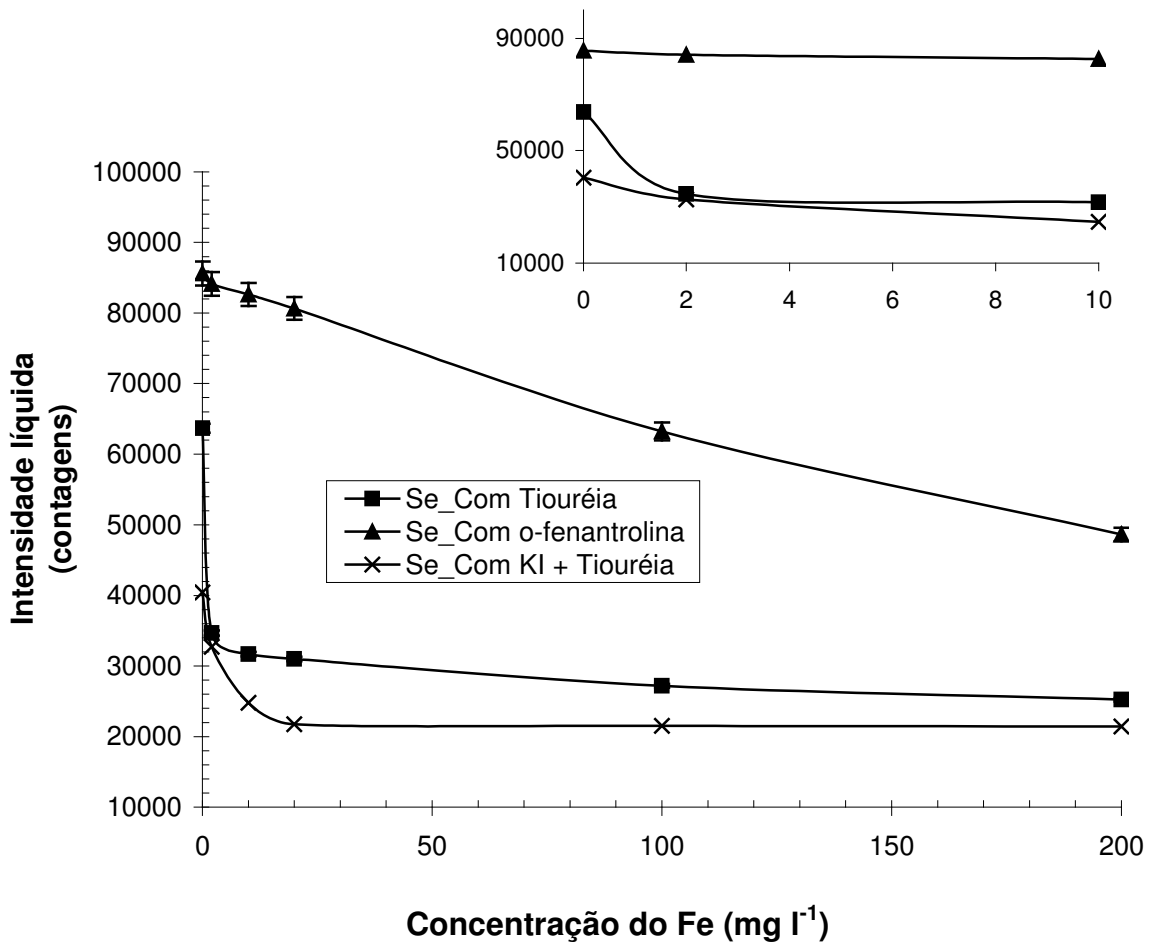


Figura 20 – Efeito da concentração de Cu(II) no sinal analítico de Se (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.

Na Figura 21 são mostrados os resultados utilizando ferro como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe resultou em queda do sinal analítico do Se de 50% utilizando tiouréia, 3% utilizando *o*-fenantrolina e 35% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do Se diminuiu 66% em presença de 10 mg l<sup>-1</sup> de Fe demonstrando assim eficiência na utilização do agente complexante *o*-fenantrolina.



**Figura 21 – Efeito da concentração de Fe(III) no sinal analítico de Se (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.**



Na Figura 22 são mostrados os resultados utilizando níquel como interferente em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e uma mistura de KI e tiouréia. Foi observado que o efeito de 10 mg l<sup>-1</sup> de Ni resultou em queda do sinal analítico do Se de 3% utilizando tiouréia, 30% utilizando *o*-fenantrolina e 3% utilizando KI+tiouréia. Como foi observado anteriormente sem mascarante o sinal do Se diminuiu 53% em presença de 10 mg l<sup>-1</sup> de Ni demonstrando assim eficiência na utilização dos agentes complexantes tiouréia e mistura de KI com tiouréia.

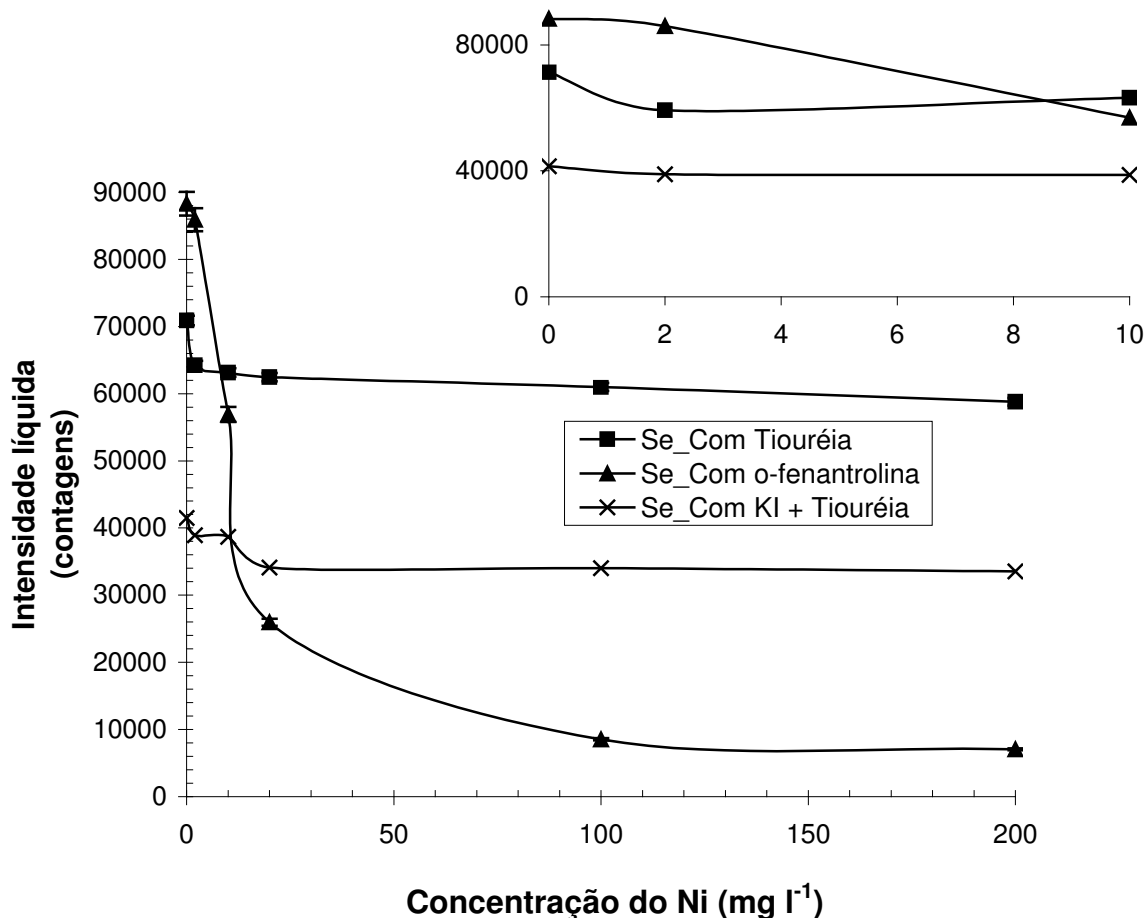


Figura 22 – Efeito da concentração de Ni(II) no sinal analítico de Se (200 µg l<sup>-1</sup>) em presença de tiouréia, *o*-fenantrolina e KI + tiouréia.

A literatura aponta para o emprego de tiouréia como agente complexante efetivo nas determinações de As, Se, Sb, Bi e Te conforme os trabalhos de Uggerud e Lund (1995), e Ek e Huldén (1987) que determinaram As e Se em presença de *o*-fenantrolina, mostrando que a eficiência desejada foi obtida e que Morrow et al. (1997) estudaram as determinações de As, Se, Sb, Bi, Ge e Te em presença de KI obtendo bons resultados.

Provavelmente, os resultados obtidos neste trabalho não foram satisfatórios devido às condições de reação, otimizadas neste trabalho, para o CMA como gerador de hidretos, pois os trabalhos citados foram realizados em condições diferentes.

#### 5.4 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO DE HCl PARA MINIMIZAR A INTERFERÊNCIA DOS METAIS DE TRANSIÇÃO.

Não obtendo resultados satisfatórios com a utilização dos agentes complexantes para eliminar ou minimizar a interferência dos íons de metais de transição, outro modo para evitar a ação dos interferentes foi estudado. Welz e Schubert-Jacobs (1986) citaram que para reduzir a interferência dos íons de metais de transição na determinação de arsênio e selênio, altas concentrações de HCl foram usadas, demonstrando que, elevando a concentração do HCl de 0,5 para 5 mol l<sup>-1</sup>, diminuiu a interferência de Ni, Co e Cu na determinação de As e Se e que a diminuição da concentração do NaBH<sub>4</sub> de 3 para 0,5% (m/v) também diminuiu a interferência destes elementos, com exceção da interferência do Cu no sinal do Se, onde o efeito é menor em concentrações maiores do NaBH<sub>4</sub>.

Neste trabalho foi observado que o sinal analítico dos elementos arsênio e selênio aumentaram até uma concentração de HCl igual a 2,5 mol l<sup>-1</sup>, para a geração de hidretos, tendo sido esta a concentração utilizada para as otimizações. Testes foram então realizados, em presença dos interferentes, verificando-se o sinal analítico de As e Se à medida que a concentração de HCl era aumentada. Provavelmente o aumento da concentração de HCl impede a redução dos íons de metais de transição permitindo assim a formação do hidreto do analito sem a sua conseqüente decomposição.

Na Figura 23 são mostrados os resultados utilizando ferro como interferente. Utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos. Foi observado que utilizando a concentração de HCl 6 mol l<sup>-1</sup> o efeito do Fe(III) foi eliminado na determinação do elemento As (200 µg l<sup>-1</sup>).

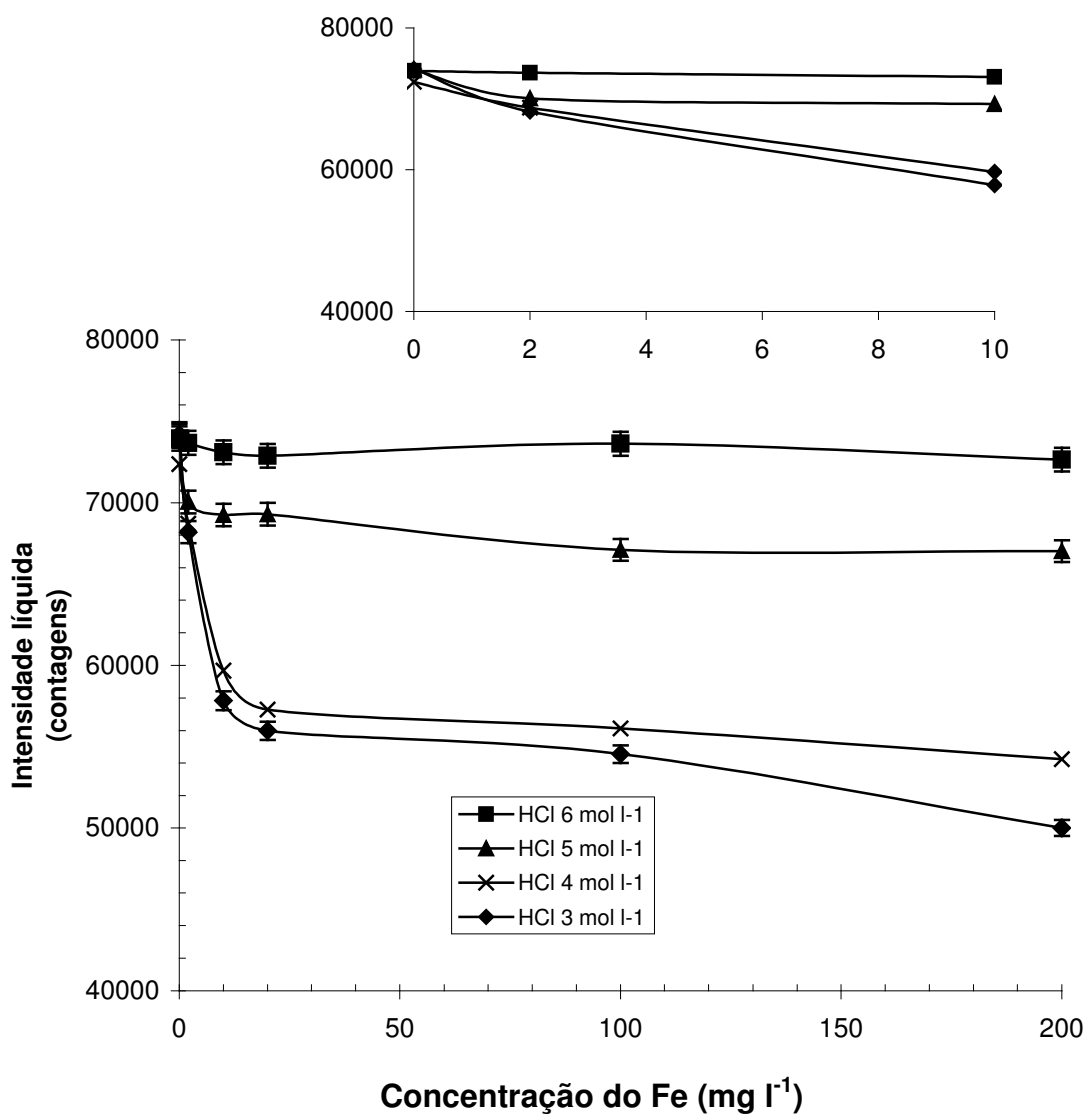


Figura 23 – Efeito da concentração de Fe(III) no sinal analítico de As (200 µg l<sup>-1</sup>) em meio de HNO<sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.

Na Figura 24 são mostrados os resultados utilizando cobre como interferente. Utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos. Foi observado que utilizando a concentração de HCl 6 mol l<sup>-1</sup> o efeito do Cu(II) foi eliminado na determinação do elemento As (200 µg l<sup>-1</sup>).

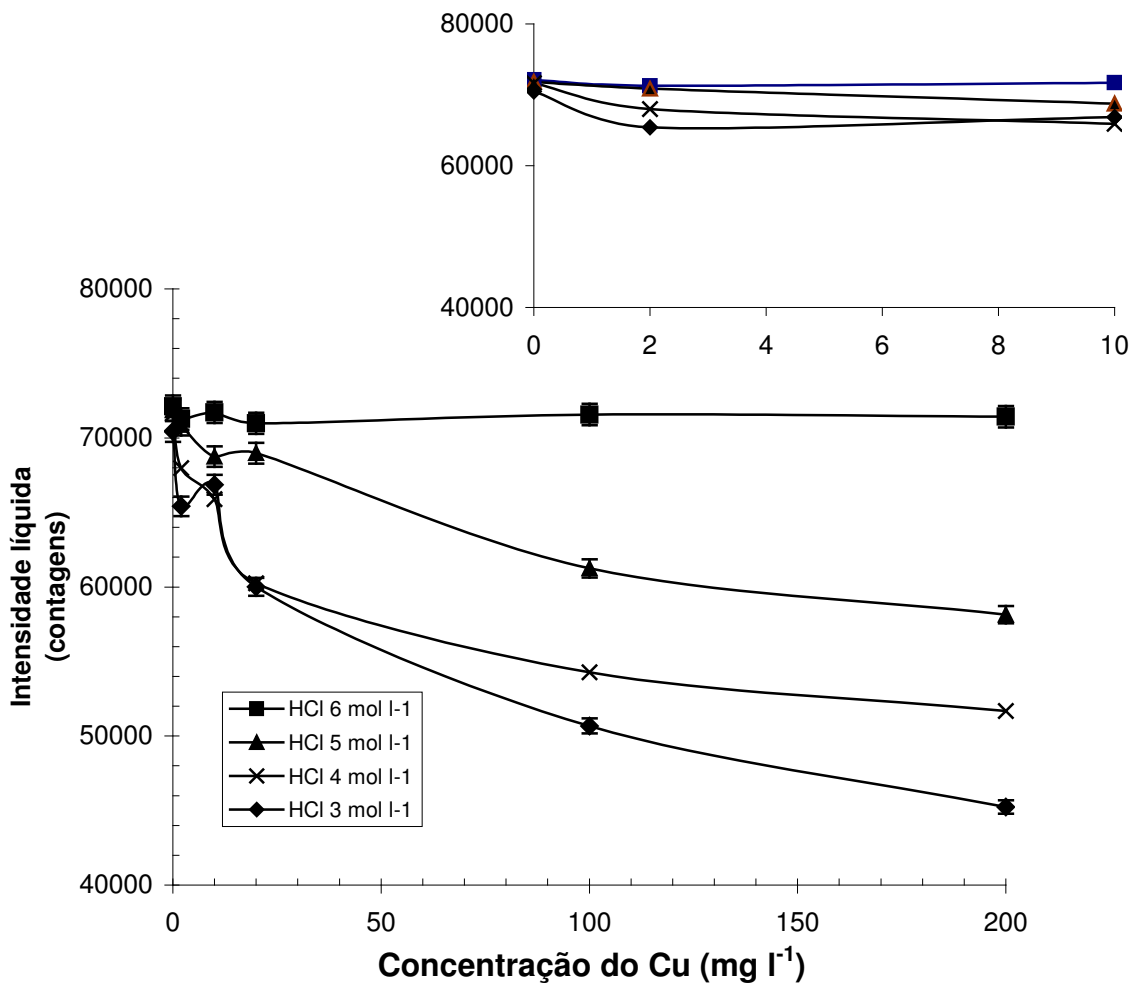
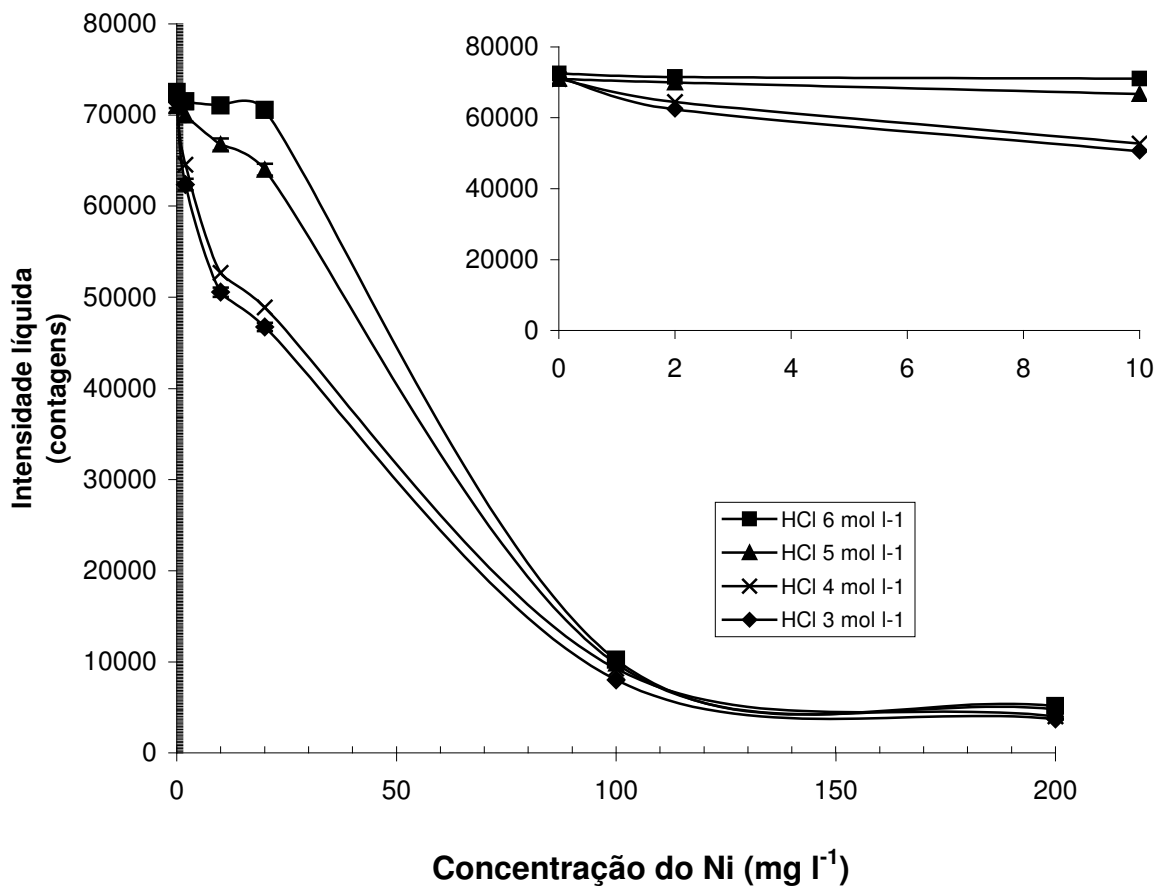


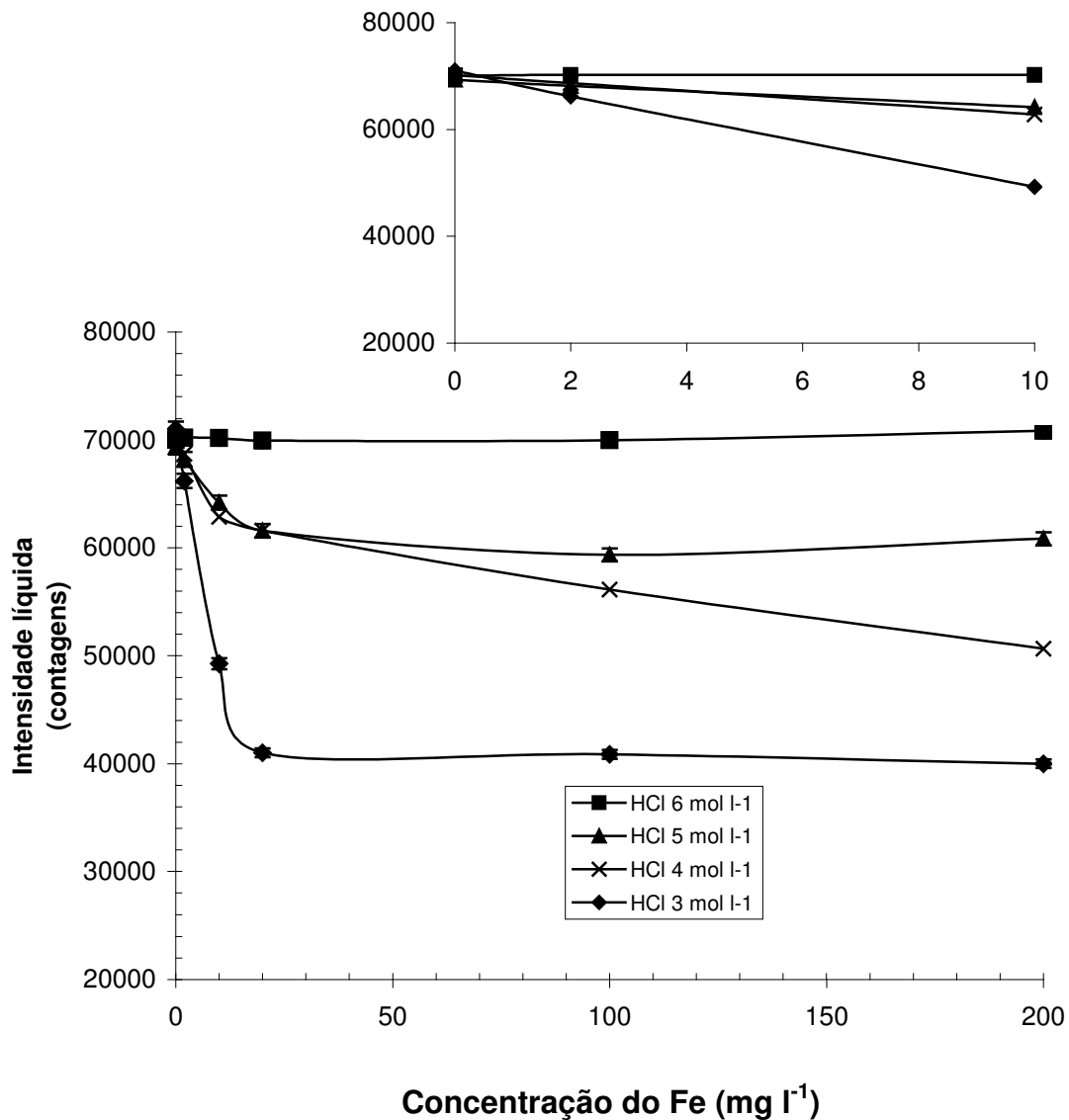
Figura 24 – Efeito da concentração de Cu(II) no sinal analítico de As (200 µg l<sup>-1</sup>) em meio de HNO<sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.

Na Figura 25 são mostrados os resultados utilizando níquel como interferente. Utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos. Foi observado que utilizando a concentração de HCl 6 mol l<sup>-1</sup> o efeito de 20 mg l<sup>-1</sup> Ni(II) foi eliminado na determinação do elemento As (200 µg l<sup>-1</sup>).



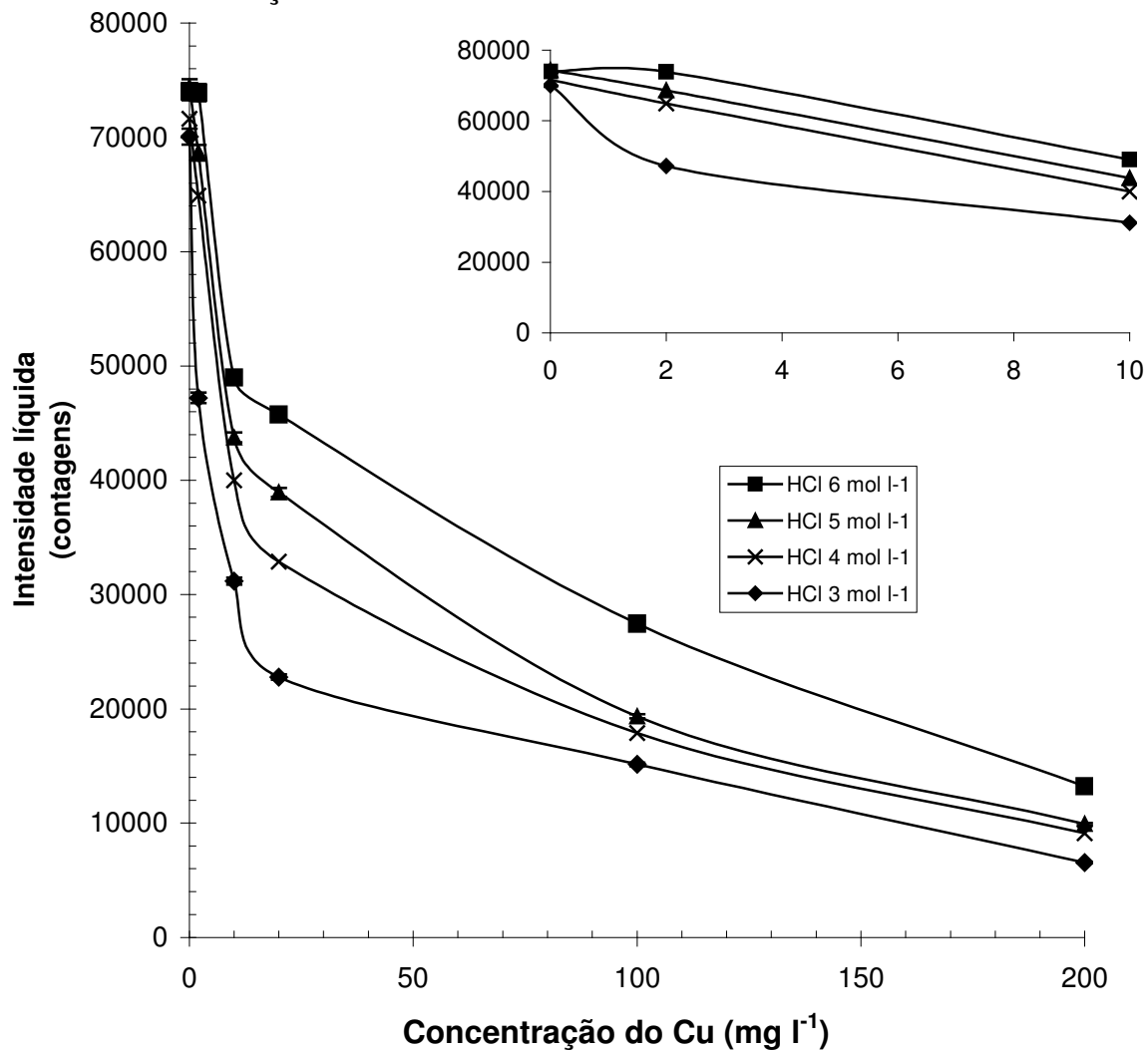
**Figura 25 – Efeito da concentração de Ni(II) no sinal analítico de As (200 µg l<sup>-1</sup>) em meio de HNO<sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.**

Na Figura 26 são mostrados os resultados utilizando ferro como interferente. Utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos. Foi observado que utilizando a concentração de HCl 6 mol l<sup>-1</sup> o efeito do Fe (III) foi eliminado na determinação do elemento Se (200 µg l<sup>-1</sup>).



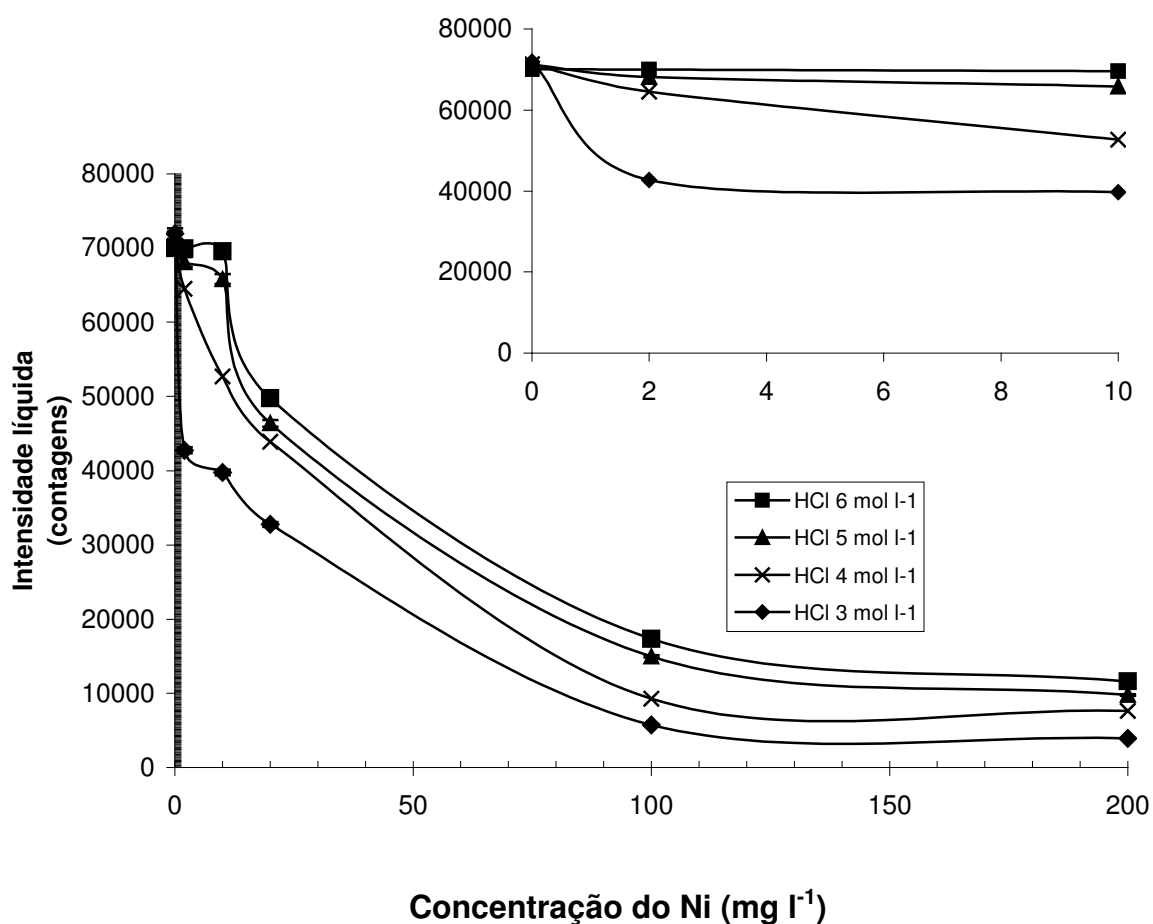
**Figura 26 – Efeito da concentração de Fe(III) no sinal analítico de Se (200 µg l<sup>-1</sup>) em meio de HNO<sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.**

Na Figura 27 são mostrados os resultados utilizando cobre como interferente. Utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos. Como foi observado anteriormente o sinal do Se diminuiu 90% em presença de 10 mg l<sup>-1</sup> de Cu nas condições otimizadas (HCl 2,5 mol l<sup>-1</sup>). Foi observado que utilizando a concentração de HCl 6 mol l<sup>-1</sup> o sinal do Se diminuiu 30% em presença de 10 mg l<sup>-1</sup> Cu (II) demonstrando assim o efeito na utilização desta concentração, para a geração de hidretos e minimização desta interferência.



**Figura 27 – Efeito da concentração de Cu(II) no sinal analítico de Se (200 µg l<sup>-1</sup>) em meio de HNO<sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.**

Na Figura 28 são mostrados os resultados utilizando níquel como interferente. Utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos. Foi observado que utilizando a concentração de HCl 6 mol l<sup>-1</sup> o efeito até 10 mg l<sup>-1</sup> Ni(II) foi eliminado na determinação do elemento Se (200 µg l<sup>-1</sup>).



**Figura 28 – Efeito da concentração de Ni(II) no sinal analítico de Se (200 µg l<sup>-1</sup>) em meio de HNO<sub>3</sub> 40% (v/v), utilizando concentrações 6, 5, 4 e 3 mol l<sup>-1</sup> de HCl, para a geração de hidretos.**



## 5.5 CARACTERÍSTICAS ANALÍTICAS DO MÉTODO

As características analíticas do método são apresentadas na Tabela 7. Os coeficientes de correlação foram maiores que 0,9990 para todos os analitos. O limite de detecção (LOD) foi obtido através da média de 10 medidas do branco somado a 3 vezes o desvio padrão destas medidas e o limite de quantificação (LOQ) foi obtido pela média de 10 medidas do branco somado a 10 vezes o desvio padrão. Todos os valores de LOD foram abaixo de  $2 \mu\text{g l}^{-1}$  e os valores de LOQ abaixo de  $3 \mu\text{g l}^{-1}$ . Os valores de LOD e LOQ foram adequados para as amostras analisadas.

**Tabela 7 – Figuras analíticas de mérito, para As e Se, usando extração através do método US EPA 3051, nas condições otimizadas.**

<b>Analitos</b>	<b>As</b>	<b>Se</b>
Coeficiente de correlação	0,99988	0,99976
Faixa dinâmica linear ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	2,5-200	2,7-200
Precisão (%)	0,2	0,2
LOD ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	1,1	1,2
LOQ ( $\mu\text{g l}^{-1}$ )	2,5	2,7

## 5.6 VALIDAÇÃO DOS MÉTODOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO E SELÊNIO EM SEDIMENTOS.

Os materiais de referência NIST-SRM 2782 (lama industrial) e NIST-SRM 8704 (sedimento) foram analisados para validar a metodologia proposta. A Tabela 8 mostra os resultados obtidos com o método proposto, estes são concordantes com os valores de referência. Não foi padronizado com a mesma extração, pois não existem valores certificados para os elementos As e Se no método US EPA 3051, mas nestes materiais de referência (NIST-SRM 2782 e NIST-SRM 8704 ) a disponibilidade do As e Se são totais devido a fraca interação ligante/substrato mineral por ser a matriz uma lama industrial.

**Tabela 8 – Concentração obtida, em mg l<sup>-1</sup>, para As e Se em materiais certificados usando extração total e extração através do método US EPA 3051, nas condições otimizadas.**

Material de referência	Valor certificado usando extração total		Valor obtido usando extração através do método US EPA 3051	
	As	Se	As	Se
NIST-SRM 2782 (lama industrial)	166 ± 20	0,44 ± 0,11	167,1 ± 1,2	0,48 ± 0,05
NIST-SRM 8704 (sedimento)	17*	-	17,2 ± 0,4	0,3 ± 0,04

\* Valor informado

## 5.7 CONCENTRAÇÕES BIODISPONÍVEIS DE ARSÊNIO E SELÊNIO EM SEDIMENTOS.

Com o método proposto, foram determinadas as concentrações biodisponíveis de As e Se em sedimentos. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos e estes foram confirmados pelo método da construção de curva analítica por adições de padrão dos analitos na amostra. O método das adições de padrão consiste em adições de quantidades conhecidas do elemento de interesse a uma alíquota constante da amostra.

Para a aplicação do método das adições de padrão, quatro alíquotas iguais da solução da amostra devem ser tomadas. Uma delas é o branco e não deve receber adição do padrão. Às outras três, quantidades crescentes do padrão deve ser adicionada de forma a se ter no final do processo uma curva analítica que permita o cálculo da concentração do analito por extrapolação dessa curva.

**Tabela 9 – Concentração obtida, em mg l<sup>-1</sup>, para As e Se em sedimentos usando extração através do método US EPA 3051, nas condições otimizadas.**

Amostra	Concentração total		Concentração biodisponível		Concentração biodisponível com adição de analitos		% biodisponível	
	As	Se	As	Se	As	Se	As	Se
NIST-SRM 1646a	6,23 ± 0,21	0,193 ± 0,028	2,8 ± 0,4	0,11 ± 0,01	2,9 ± 0,3	0,12 ± 0,02	45	57
SRM MESS-3	21,2 ± 1,1	0,72 ± 0,05	12,3 ± 0,5	0,31 ± 0,02	12,7 ± 0,2	0,28 ± 0,03	58	43
SRM PACS-2	26,2 ± 1,5	0,92 ± 0,22	11,8 ± 0,8	0,12 ± 0,03	12,2 ± 0,1	0,11 ± 0,01	45	13
NIST-SRM 2702	45,3 ± 1,8	4,95 ± 0,46*	22,2 ± 1,1	1,2 ± 0,3	22,6 ± 0,2	1,3 ± 0,1	49	24

\* Valor de referência

## 6 CONCLUSÃO

O sistema proposto utilizando o ICP OES e o CMA como gerador de hidretos demonstrou ótimo desempenho para a determinação dos elementos arsênio e selênio com boa sensibilidade e baixo ruído de fundo.

Em um estudo univariado, foram otimizadas as concentrações das soluções de HCl e NaBH<sub>4</sub>, vazão do gás do plasma e do “gás de envoltório”.

Levando-se em conta as interações entre as variáveis foi aplicado uma otimização multivariada. Dentre estas, as mais críticas são as vazões da amostra e da solução de NaBH<sub>4</sub>.

O estudo de interferentes para a metodologia apresentada mostrou que os íons de metais de transição (Cd<sup>+2</sup>, Co<sup>+2</sup>, Ni<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup>) afetam drasticamente a geração de hidretos dos analitos em questão. A utilização dos agentes complexantes não demonstrou resultados satisfatórios na eliminação ou minimização destes interferentes. A minimização dos interferentes, com resultados satisfatórios, foi obtida através da utilização de alta concentração de HCl (6 mol l<sup>-1</sup>) na geração de hidretos.

A acuracidade da metodologia foi verificada com análise de amostras de referência NIST-SRM 2782 (lama industrial) e NIST-SRM 8704 (sedimento) utilizando o método US EPA 3051 no pré-tratamento das amostras.

Foram determinadas as concentrações biodisponíveis de As e Se em sedimentos (NIST-SRM 1646a, SRM MESS-3, SRM PACS-2 e NIST-SRM 2702) utilizando no pré-tratamento o método US EPA 3051 e a confirmação dos valores foi realizada pelo método de obtenção de curva analítica por adições de padrão.

## 7 REFERÊNCIAS

AGTERDENBOS, J.; VAN EITEREN, J.T.; BAX, D.; TER HEEGE, J.P. The determination of selenium with hydride generation AAS-IV. Application to coal analysis, Spectrochimica Acta Part B, v.41, p.303-316, 1986.

ANGERER, J.; SCHALLER, K.H. Analyses of Hazardous Substances in Biological Materials. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1991. v.3

ASFAW, A.; WIBETOE, G. Simultaneous determination of hydride (Se) and non-hydride-forming (Ca, Mg, K, P, S and Zn) elements in various beverages (beer, coffee, and milk), with minimum sample preparation, by ICP–AES and use of a dual-mode sample-introduction system. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.382, p.173-179, 2005.

BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; DE LA GUARDIA, M. Arsenic speciation – A review. Química Nova, v.23, p.58-70, 2000.

BARROS NETO, B; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. Como fazer experimentos. 2.ed. Campinas: editora da UNICAMP, 2002. 401p.

BEAUCHEMIN, D.; LE BLAT, J.C.Y.; PETERS, G.R.; CRAIG, J.M. Plasma emission – spectrometry. Analytical Chemistry, v.64, p. R442-R467 , 1992.

BOAMPONG, C.; BRINDLE, I. D.; LE, X-C.; PIDWERBERSKY, L.; CECCARELLI PONZONI, C. M. Interference reduction by L-cistine in the determination of arsenic by hydride generation. Analytical Chemistry, v.60, p.1185-1188, 1988.

BORTOLETO, G.G.; CADORE, S. Determination of total inorganic arsenic in water using on-line pre-concentration and hydride-generation atomic absorption spectrometry, Talanta, v.67, p.169-174, 2005.

BRAMAN, R.S.; JUSTEN, L.L.; FOREBACK, C.C. Direct volatilization spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony. Analytical Chemistry, v.44, p.2195, 1972.

BRINDLE, I.D.; CECCARELLI PONZONI, C.M. Germanium determination by hydride generation atomic emission spectrometry: simultaneous signal enhancement and interference suppression, Analyst, v.112, p.1547-1550, 1987.

BRINDLE, I.D.; LE, X. Determination of trace amounts of tin by hydride generation direct current-plasma atomic emission spectrometry: interference reduction by Lcystine. Analyst, v.113, p.1377-1381, 1988.

BRINDLE, I.D.; LE, X. Reduction of interferences in the determination of germanium by hydride generation and atomic emission spectrometry. Analytica Chimica Acta, v.229, p.239-247, 1990.

BROEKAERT, J.A.C; BOUMANS, P.W.J.M.; IN BOUMANS, P.W.J.M. ICP Emission Spectroscopy. New York: Wiley, 1987.

BURGUERA, M.; BURGUERA, J.L. Flow-injection electrothermal atomic-absorption spectrometry for arsenic speciation using the fleitmann reaction . Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.8, p.229, 1993.

CAMPBELL, A.D. A critical survey of hydride generation techniques in atomic spectroscopy, Pure Application Chemistry, v.64, p. 227-244, 1992.

CAMPOS, R.C.; GRINBERG, P.; TAKASE, I.; LUNA, A.S. A geração química de vapor em espectrometria atômica, Química Nova, v.25, n.6b, p.1-31, 2002.

CARUSO, J.A.; WOLNIK, K.; FRICKE, F.L.; IN MONTASER, A.; GOLIGHTLY, D.W. ZCP in Analytical Atomic Spectrometry. Weinheim: VCH, 1987.

CHEN, H.; BRINDLE, I.D.; ZHENG, S. Combined generator/separators. Part 2. Stibine generation combined with flow injection for the determination of antimony in metal samples by atomic emission spectrometry. Analyst, v.117, p.1603-1608, 1992a.

CHEN, H.; BRINDLE, I.D.; LE, X. Prereduction of arsenic (V) to arsenic (III), enhancement of the signal, and reduction of interferences by L-Cysteine in the determination of arsenic by hydride generation. Analytical Chemistry, v.64, p.667-672, 1992b.

CHEN, H.W.; YAO, W.; WU, D.X.; BRINDLE, I.D. Determination of tin in steels by non-dispersive atomic fluorescence spectrometry coupled with flow-injection hydride generation in the presence of L-cysteine. Spectrochimica Acta Part B, v.51, p. 1829-1836, 1996.

CHEN, Y.W.; D'ULIVO, A. The determination of bismuth by hydride generation and non-dispersive atomic fluorescence detection. Analytical Letters, v.22, p.1609-1622, 1989.

D'ULIVO, A.; BRAMANTI, E.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. Improving the analytical performance of hydride generation non-dispersive atomic fluorescence Spectrometry. Combined effect of additives and optical filters. Spectrochimica Acta Part B, v.56, p.1893-1907, 2001.

D'ULIVO, A.; LAMPUGNANI, L.; PELLEGRINI, G.; ZAMBONI, R. Determination of antimony by continuous hydride generation coupled with non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.10, p.969-974, 1995.

D'ULIVO, A.; GIANFRANCESCHI, L.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. Masking agents in the determination of selenium by hydride generation technique. Spectrochimica Acta Part B, v.57, p. 2081-2094, 2002.

D'ULIVO, A.; MARCUCCI, K.; BRAMANTI, E.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 1. Self interference effect in hydrogen telluride generation and the effect of KI. Spectrochimica Acta Part B, v.55, p.1325-1336, 2000.

DEDINA, J. Interference of volatile hydride forming elements in selenium determination by atomic-absorption spectrometry with hydride generation. Analytical Chemistry, v.54, p.2097-2102, 1982.

DEDINA, J.; TSALEV, D.L. Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. New York: John Wiley & Sons, 1995. 247p.

DEREN, Q. Recent Advances in Fundamental Studies of Hydride Generation. Trends in Analytical Chemistry, v.14, n.2, p. 76-82, 1995.

DING, W.W.; STURGEON, R.E. Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of total antimony in natural waters by AAS with in situ concentration, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.11, p.225-230, 1996a.

DING, W.W.; STURGEON, R.E. Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic



absorption with in situ concentration, Spectrochimica Acta Part B, v.51, p.1325-1334, 1996b.

DING, W.W.; STURGEON, R.E. Interference of copper and nickel on electrochemical hydride generation, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.11, p.421-425, 1996c.

EK, P.; HULDEN, S.-T. A continuous hydride-generation system for DCP-AES. Determination of arsenic and selenium. Talanta, v.34, p.495-502, 1987.

ELSAYED, M.; BJÖRN, E.; FRECH, W. Optimisation of operating parameters for simultaneous multi-element determination of antimony, arsenic, bismuth and selenium by hydride generation, graphite atomiser sequestration atomic absorption spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.15, p.697-703, 2000

FENG, Y.L.; CAO, J.P. Simultaneous determination of arsenic (V) and arsenic (III) in water by inductively-coupled plasma-atomic emission-spectrometry using reduction of arsenic (V) by L-cysteine and a small co-centric hydride generator without a gas-liquid separator. Analytica Chimica Acta, v.293, p.211-218, 1994.

FENG, Y.L.; CHEN, H.W.; CHEN, H.Y.; TIAN, L.C. Sequential determination of tin, arsenic, bismuth and antimony in marine sediment material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a small concentric hydride generator and L-cysteine as prereductant. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.361, p.155-157, 1998.

FENG, Y.L.; NARASAKI, H.; CHEN, H.Y.; TIAN, L.C. Semi-automatic determination of tin in marine materials by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.357, p.822-826, 1997.

FRIBERG, L.; NORDBERG G.F., VOUK V.B. Handbook on the Toxicology of Metals in Specific metals. Amsterdam: Elsevier, 1982.

GANEM, B.; OSBY, J.O. Synthetically useful reactions with metal boride and aluminide catalysts. Chemical Reviews, v.86, p.764, 1986.

GARCIA-CAMPAÑA, A.M.; RODRIGUEZ, L.C.; GONZÁLEZ, A.L.; BARRETO, F.A.; CEBA, M.R. Sequential response surface methodology for multioptimization in analytical chemistry with three-variable Doehlert designs. Analytica Chimica Acta, v.348, p.237, 1997.

GINÉ, M.F. Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente. Piracicaba: CENA, 1998. 78p. (Série didática, v.3)

GREENFIELD, S.; JONES, I.L.I.; BERRY, T.C. High pressure plasmas as spectroscopy emission sources. Analyst, v.89, p.713-720, 1964.

GOULDEN, P.D.; ANTHONY, D.H.J.; AUSTEN, K.D. Determination of arsenic and selenium in water, fish, and sediments by inductively coupled argon plasma emission spectrometry. Analytical Chemistry, v.53, p.2027-2029, 1981.

HILL, S.J. Inductively coupled plasma spectrometry and its applications. England: Sheffield Academic Press, 1999.370p.

HOLAK, W. Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. Analytical Chemistry, v.41, p.1712, 1969.

IMAKITA, T.; INUI, M.; HAMADA, K.; TANIGUCHI, M.; NAKAHARA, T. Determination of trace amounts of arsenic, bismuth and antimony in iron and steel by continuous hydride generation and ICP-AES or ICP-MS. Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, v.85, n.10, p.724-727, 1999.

IPOLYI, I.; STEFANKA, Z.; FODOR, P. Speciation of Se(IV) and the selenoamino acids by high-performance liquid chromatography-direct hydride generation-atomic fluorescence spectrometry Analytica Chimica Acta, v.435, p.367-375, 2001.

JACKSON, K.W.; QIAO, H. Atomic-absorption, atomic emission, and flame emission-spectrometry. Analytical Chemistry, v.64, p.R50-R66, 1992.

JAMOUSSE, B.; ZAFZOUF, M.; BEN HASSINE, B. Interferences by transition metals and their elimination by cyanide as a complexing agent in the determination of arsenic using continuous flow HG-ICP-AES Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.356, p.331, 1996.

KOMAROMY-HILLER, G. Flame, flameless, and plasma spectroscopy. Analytical Chemistry, v.71, p.338R-342R, 1999.

LABORDA, F.; BOLEA, E.; CASTILLO, J.R. Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.15, p.103-107, 2000.

LEMES, M.J. de L. Avaliação de metais e elementos-traço em águas e sedimento das bacias hidrográficas dos rios Mogiguaçu e Pardo, São Paulo. São Paulo, 2001. 215p. Dissertação (Mestrado) – IPEN – Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares.

LU, Y.; SUN, H.; YUAN, C.; YAN, X. Simultaneous determination of trace cadmium and arsenic in biological samples by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry. Analytical Chemistry, v.74, p.1525-1529, 2002.

MANDAL, B. K.; OGRA, Y.; SUZUKI, K.T. Identification of dimethylarsinous and monomethylarsonous acids in human urine of the arsenic-affected areas in West Bengal, India. Chemical Research in Toxicology, v.14, p.371-378, 2001.

MARCUCCI, K.; ZAMBONI, R.; D'ULIVO, A. Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 2-effect of thiourea and thiols. Spectrochimica Acta Part B, v.56, p.393-407, 2001.

MARTINEZ, L.D.; SAIDMAN, E.; MARCHEVSKY, E.; OLSINA, R. Determination of selenium in geochemical samples by flow injection hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry following on-line removal of iron interference by anion exchange. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.12, p.487-489, 1997.

MASSART, D.L.; VANDEGINSTE, B.G.M.; BUYDENS, L.M.C.; DE JONG, S.; LEWI, P.J.; SMEYERS-VERBEKE, J. Handbook of Chemometrics and Qualimetrics Part A, Amsterdam: Elsevier, 2003. 473p.

MIANZHI, Z.; BARNES, R.M. Determination of trace elements in serum using inductively coupled plasma atomic spectroscopy with hydride generation and chelating resin preconcentration. Application Spectroscopy, v.38, p. 635-644, 1984.

MORETTO, A. L. Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de injeção em fluxo. Campinas, SP. [s.n.] 2001. 116p. Tese de Doutorado – UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas.

MORROW, A.; WILTSHIRE, G.; HURSTHOUSE, A. An improved method for the simultaneous determination of Sb, As, Bi, Ge, Se, and Te by hydride generation ICP-AES: Application to environmental samples. Atomic Spectroscopy, v.18, p.23-28, 1997.

NAKAHARA, T. Application of hydride generation to the determination of trace concentrations of arsenic by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry. Analytica Chimica Acta, v.131, p.73-82, 1981.

NAKAHARA, T. Applications of hydride generation techniques in atomic-absorption, atomic fluorescence and plasma atomic emission-spectroscopy. Progress in Analytical Atomic Spectroscopy, v.6, p.163-223, 1983.

NAKAHARA, T. Hydride generation techniques and their applications in inductively coupled plasma-atomic emission-spectrometry. Spectrochimica Acta Reviews, v.14, p.95-109, 1991.

NAKAHARA, T.; KIKUI, N. Determination of trace concentrations of selenium by continuous hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, v.40, p.21-28, 1985.

NARVÁEZ, J.; RICHTER, P.; TORAL, M.I. Arsenic speciation in water samples containing high levels of copper: removal of copper interference affecting arsine generation by continuous flow solid phase chelation. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.381, p.1483-1487, 2005.

NÉVE, J. Physiological and nutritional importance of selenium. Experientia, v.47, p.187-193, 1991.

OLESIK, J.W. Fundamental research in ICP OES and ICP MS. Analytical Chemistry, v.1, p.469, 1996.

OLIVEIRA, E. Apostila do Curso de Espectrometria de Emissão Atômica: ICP-AES. SP: Pós-Graduação (IQ-USP), 48p., 1998.

OVERDUIN, S.D.; BRINDLE, I.D. Determination of hydride-forming elements in high purity coppers by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.16, p.289-292, 2001.

POHL, P. Recent advances in chemical vapour generation via reaction with sodium tetrahydroborate. Trends in Analytical Chemistry, v.23, n.1, p.21-27, 2004a

POHL, P. Hydride generation recent advances in atomic emission spectrometry. Trends in Analytical Chemistry, v.23, n.2, p.87-101, 2004b.

POHL, P.; ZYRNICKI, W. Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; Analytica Chimica Acta, v.468, p.71-79, 2002.

REED, T. Induction-coupled plasma Torch. Journal of Applied Physics, v.32, p. 821-824, 1961.

RIGBY, C.; BRINDLE, I.D. Determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium and tellurium in 30% zinc sulfate solution by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.14, p.253-258, 1999.

RISNES, A.; LUND, W. Comparison of systems for eliminating interferences in the determination of arsenic and antimony by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.11, p.943-948, 1996.

ROBBINS, W. B.; CARUSO, J. A. Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. Analytical Chemistry, v.51, p.A889, 1979.

SALZBERG, H. W.; GOLDSCHMIDT, B. Arsine evolution and water reduction at an arsenic cathode, Journal Electrochemistry Society, v.107, p.348-353, 1960.

SANTOS, E.J.; HERRMANN, A.B.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.20, p.538-543, 2005a.

SANTOS, E.J.; HERRMANN, A.B.; FRESCURA, V.L.A.; CURTIUS, A.J. Evaluation of slurry preparation for the simultaneous determination of Hg and Se in biological samples by axial view ICP OES using on-line chemical vapor generation. Analytica Chimica Acta, v.548, p.166-173, 2005b.

SANZ ALAEJOS, M.; DIAZ ROMERO, C. Analysis of selenium in body fluids: a review. Chemistry Reviews, v.95, p.227-257, 1995.

SCHEELE, C. W.; MELLOR J. W.; A Comprehensive Treatment on Inorganic and Theoretical Chemistry. London: Longmans, 1960.

SCHEELE, C.W.; *Sven. Vet. Akad. Handl.*, v.36, p.265, 1775; described in Mellor, J. W.; A Comprehensive Treatment on Inorganic and Theoretical Chemistry. London: Longmans, 1960.

SCHRAMMEL, P.; XU, L.Q. Determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tin in biological and environmental-samples by continuous-flow hydride generation icp-aes without gas-liquid separator. Fresenius Journal of Analytical Chemistry, v.340, p.41-47, 1991.

SCHWARZ, K. Essentiality and metabolic functions of selenium. Medical Clinics of North America, v.60, p.745-758, 1976.

SHIOBARA, Y.; ORGA, Y.; SUZUKI, K.T. Animal species difference in the uptake of dimethylarsinous acid DMA(III) by red blood cells. Chemical Research in Toxicology, v.14, p.1446-1452, 2001.

STRIPEIKIS, J.; TUDINO, M.; TROCCOLI, O.; WUILLOUD, R.; OLSINA, R.; MARTINEZ, L. On-line copper and iron removal and selenium(VI) pre-reduction for the determination of total selenium by flow-injection hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Spectrochimica Acta Part B, v.56, p.93-100, 2001.

SUZUKI, K.T.; MANDAL, B.K.; ORGA, Y.S. Speciation of arsenic in body fluids, Talanta, v.58, p.111-119, 2002.

TAO, G. H., STURGEON, R.E. Sample nebulization for minimization of transition metal interferences with selenium hydride generation ICP-AES. Spectrochimica Acta Part B, v.54, n.3-4, p.481-489, 1999.

THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B.; WALTON, S.J.; KIRKBRIGHT, G.F. Simultaneous determination of trace concentration of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an ICP source for emission spectrometry Part II. Interference studies. Analyst, v.103, p.705-713, 1978.

THOMPSON, M.; WALSH, J.N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. New York: Glasgow:Blackie, 1983. 149p.

TYLER, G. Parameters e effects of operating a concomitant metals analyser (CMA) for both hydride forming e "normal" elements in ICP OES. France: Jobin Yvon, 2000.



UGGERUD, H.; LUND, W. Use of thiourea in the determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium by hydride generation ICP-AES. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.10, p.405-408, 1995.

WANG, Z.; GAO, Y.X.; BELZILE, N. Microwave digestion of environmental and natural waters for selenium speciation. Analytical Chemistry, v.73, p.4711-4716, 2001.

WELZ, B. Atomic Absorption Spectrometry. 2<sup>nd</sup>. Weinheim: Springer-Verlag, 1995. 243p.

WELZ, B.; MELCHER, M. Determination of selenium in nickel-based materials by hydride-generation atomic-absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, v.153, p.297-300, 1983.

WELZ, B.; SCHUBERT-JACOBS, M. Mechanisms of transition-metal interferences in hydride generation atomic-absorption spectrometry .4. influence of acid and tetrahydroborate concentrations on interferences in arsenic and selenium determinations. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.1, p.23-27, 1986.

WELZ, B.; SPERLING, M. Atomic Absorption Spectrometry. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.

WELZ, B.; SUCMANOVÁ, M. L-Cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry 1. Optimization of the Analytical Parameters. Analyst, v.118, p.1417-1423, 1993.

WENDT, R.H.; FASSEL, V.A. Induction-coupled plasma spectrometric excitation source. Analytical Chemistry, v.37, p.920-922, 1965.

WICKSTROM, T.; LUND, W.; BYE, R. Reduction of gaseous phase interference in hydride generation using inductively coupled plasma atomic emission instead of flame

heated quartz tube atomic absorption spectrometry: determination of selenium in nickel alloys and low alloy steels. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.10, p.809-813, 1995a.

WICKSTROM, T.; LUND, W.; BYE, R. Determination of arsenic and tellurium by hydride generation atomic spectrometry: minimizing interferences from nickel, cobalt and copper by using an alkaline sample solution. Analyst, v.120, p.2695-2698, 1995b.

WICKSTROM, T.; LUND, W.; BYE, R. Determination of selenium by hydride generation AAS: elimination of interferences from very high concentration of nickel, interferences from very high concentration of nickel, cobalt, iron and chromium by complexation. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.10, p.803-808, 1995c.

WICKSTROM, T.; LUND, W.; BYE, R. Hydride generation atomic-absorption spectrometry from alkaline-solutions - determination of selenium in copper and nickel materials. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.6, p.389-391, 1991.

YERSEL, M.; ERDEM, A.; EROGLU, A.E.; SHAHWAN, T. Separation of trace antimony and arsenic prior to hydride generation atomic absorption spectrometric determination. Analytica Chimica Acta, v.534, p.293-300, 2005.

YU, X., LIAO, Z.H.; JIANG, Z.C. Study of the simultaneous determination of trace arsenic and mercury by flow injection/hydride generation/ICP-AES. Analytical Letters, v.32, n.10, p. 2105-2114, 1999.

ZOLTAN, T.; BENZO, Z.; MURILLO, M. MARCANO, E.; GÓMEZ, C.; SALAS, J.; QUINTAL, M. Performance of a new nebulizer system for simultaneous determination of Sb, Sn (hydride generation), V, and Zn by ICP OES. Analytical and Bioanalytical Chemistry, v.382, p.1419-1430, 2005.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)