



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
GRUPO DE PESQUISA EM QUÍMICA ANALÍTICA**

REINALDO BARBOUR

**Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação
de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de
uma metalurgia de cobre**

Salvador

2007

REINALDO BARBOUR

**Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação
de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de
uma metalurgia de cobre**

Dissertação apresentada ao colegiado dos Cursos
de Pós-Graduação em Química como parte dos
requisitos para a obtenção do grau de Mestre em
Ciências. Área de concentração: Química Analítica

Profa. Dra. Maria das Graças Andrade Korn
(Orientadora)

Salvador, BA

2007

B239

Barbour, Reinaldo

Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de uma metalurgia de cobre / Reinaldo Barbour. – Salvador, 2007.

93 f. : il.

Orientador: Prof. Dr^a. Maria das Graças Andrade Korn.

Dissertação (mestrado) Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química, 2007.

1. Química analítica. 2. Espectroscopia de absorção atômica. 3. Arsênio. 4. Mercúrio
I. Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química. II. Korn, Maria das Graças
Andrade. II. Título.

CDU: 543.62

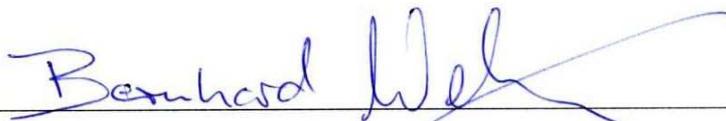
TERMO DE APROVAÇÃO

REINALDO BARBOUR

Avaliação crítica de métodos analíticos para determinação de arsênio e mercúrio em amostras de ácido sulfúrico de uma metalurgia de cobre

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof. Dr. Bernhard Welz



Doutorado em Anorganische Chemie. Technische Hochschule Stuttgart, T.H.S., Alemanha
Universidade Federal de Santa Catarina

Profª. Dra. Elisabeth de Oliveira



Livre-docência, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade de São Paulo

Profª. Dra. Maria das Graças Andrade Korn - Orientadora



Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)
Universidade Federal da Bahia

Salvador, 31 de outubro de 2007.

Dedico esta dissertação:

Aos meus pais, Eduardo (in memoriam) e Emília, pela orientação e carinho,

A minha esposa Antônia pela inestimável contribuição e paciência,

Aos meus colegas de trabalho pela colaboração e incentivo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela oportunidade da vida.

A minha orientadora, Professora Maria das Graças Andrade Korn pela ajuda, carinho e paciência.

Ao Professor Doutor Bernhard Welz, pelos artigos e contribuições em sala de aula.

À Professora Doutora Elisabeth Oliveira pelas contribuições e sugestões de melhoria do trabalho.

Um agradecimento especial aos colegas e amigos Antônio Baptista, Diva Ferlin Lopes, Karla C. S. Conceição e Zenaide Bianca, pela colaboração e entusiasmo.

A todos os colegas de trabalho que estiveram envolvidos, direta ou indiretamente, no desenvolvimento deste trabalho.

Muito obrigado a todos.

RESUMO

Foram avaliados os desempenhos de três métodos analíticos baseados em: (I) espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio/hidretos por injeção de fluxo (FI-HG-AAS); (II) espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com geração de vapor frio/hidretos em modo contínuo (HG-ICP OES) e, (III) espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por nebulização pneumática (PN-ICP OES) para determinação de As e Hg em amostras de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos indicaram que os três métodos avaliados podem ser utilizados para a determinação de As e Hg em ácido sulfúrico, com maior vantagem para o método (I), levando em conta o LOQ e o custo da análise. Os outros dois métodos possuem as vantagens da determinação simultânea dos dois analitos, a eliminação da etapa de pré-redução do arsênio e redução de dez vezes no volume final da amostra em relação ao método (I). O método (III) é o único que não utiliza geração de vapor frio/hidretos e portanto não consome NaBH_4 . Os limites de detecção para As e Hg, calculados como 3 vezes os desvios padrão do branco para os três métodos foram: método (I) As 0,07 e Hg 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$; método (II) As 0,30 e Hg 0,18 $\mu\text{g L}^{-1}$ e método (III) As 5 e Hg 3 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os desvios padrão relativos, RSD, para os três métodos foram, respectivamente, As 1,8 (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$); 1,5 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$); 4,0 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Hg 3,1 (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$); 4,3 (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$); 4,3 (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). As concentrações do NaBH_4 utilizadas nos métodos FI-HG-AAS e HG-ICP OES, foram respectivamente, 0,05 e 1,5 % m v⁻¹.

Palavras-chave: 1. Química Analítica; 2. Química, absorção atômica, geração de hidretos, geração de vapor frio; 3. Arsênio e mercúrio.

ABSTRACT

The performance of three analytical methods based in: (I) flow injection cold vapor/hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-HG-AAS); (II) cold vapor/hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (HG-ICP OES) and, pneumatic nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (III) (PN-ICP OES) for determination of As and Hg in sulfuric acid samples were assessed. The results indicated that the three assessed methods can be used for the determination of As and Hg in sulfuric acid, with larger advantage for the method (I), taking into account LOQ and the cost of the analyses. The other two methods have the advantages of the simultaneous determination of the two analytes, the elimination of the stage of pré-reduction of the arsenic and reduction of ten times in the end volume of sample in relation to the method (I). The method (III) it is the only that it doesn't use cold vapor/hydride generation and therefore it doesn't consume NaBH_4 . The detection limits for As and Hg, calculated as 3 times the standard deviation of the blank, for the three methods were: method (I) As 0,07 and Hg 0,09 $\mu\text{g L}^{-1}$; method (II) As 0,30 and Hg 0,18 $\mu\text{g L}^{-1}$ and method (III) As 5 and Hg 3 $\mu\text{g L}^{-1}$. The relative standard deviations, RSD, for the three methods were, respectively, As 1,8 (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$); 1,5 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) and 4,0% (50 $\mu\text{g L}^{-1}$) and Hg 3,1 (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$); 4,3 (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$) and 4,3% (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$). The concentrations of NaBH_4 used in the methods FI-HG-AAS and HG-ICP OES, were respectively, 0,05 and 1,5% m v^{-1} .

Key-words: 1. Analytical Chemistry; 2. Chemistry, Atomic absorption, Hydride generation, Cold vapour generation; 3. Arsenic and mercury.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gerador e absorvedor de arsina.	20
Figura 2 – Diagrama esquemático do sistema experimental.....	32
Figura 3 – Diagrama esquemático do sistema de geração de hidretos.....	33
Figura 4 – Diagrama esquemático do nebulizador de geração direta de hidretos (DHGN). 34	
Figura 5 – Sistema FIA-HG-AAS.....	39
Figura 6 – Diagrama do Sistema por Injeção em Fluxo.....	40
Figura 7 – Válvula rotatória de 5 vias.....	41
Figura 8 – Separador gás-líquido com membrana semipermeável.....	41
Figura 9 – Separador gás-líquido com pérolas de vidro.....	42
Figura 10 – Atomizador de tubo de quartzo (QTA) aquecido com manta térmica.....	42
Figura 11 – Diagrama do sistema CF-HG-ICP OES.....	43
Figura 12 – Sistema CF-HG-ICP OES.....	43
Figura 13 – Sistema PN-ICP OES.....	44
Figura 14 – Nebulizador GemCone®.....	45
Figura 15 – Nebulizador Mira Mist.....	45
Figura 16 – Nebulizador SeaSpray.....	46
Figura 17 – Nebulizador Meinhard TR-50-C1.....	46
Figura 18 – Efeito da concentração de HCl na determinação do mercúrio.....	50
Figura 19 – Efeito da concentração do NaBH ₄ na determinação do mercúrio..	51
Figura 20 – Efeito da vazão do gás de arraste na determinação do mercúrio.....	52
Figura 21 – Efeito do volume de injeção de amostra na determinação do mercúrio.....	52
Figura 22 – Efeito da concentração de HCl na determinação do arsênio (III).....	53
Figura 23 – Efeito da concentração de NaBH ₄ na determinação do arsênio..	54
Figura 24 – Efeito da vazão do gás de arraste na terminação do arsênio.....	54
Figura 25 – Efeito do volume de injeção de amostra na determinação do arsênio (III).....	55
Figura 26 – Efeito da temperatura do tubo de quartzo na determinação do arsênio.	55
Figura 27 – Influência da temperatura na reação de redução do As (V) para As (III).	56
Figura 28 – Curvas analíticas da L-cisteína x KHSO ₄	57
Figura 29 – Picos das soluções padrão de As (III) em L-cisteína.....	58
Figura 30 – Picos das soluções padrão de As (III) em KHSO ₄	58
Figura 31 – Picos da solução padrão de As (III) 10 µg L ⁻¹ em L-cisteína.....	58
Figura 32 – Redução do As (V) na presença de L-cisteína.....	60
Figura 33 – Influência da concentração do H ₂ SO ₄ no sinal analítico do As (V).	61
Figura 34 – Picos de soluções-padrão, contendo 10 µg L ⁻¹ de As (V) em L-cisteína.....	62
Figura 35 – Efeito da potência na determinação do mercúrio..	65
Figura 36 – Efeito da vazão de bombeamento da amostra na determinação do mercúrio..	66
Figura 37 – Efeito da vazão do gás de arraste na determinação do mercúrio.....	66
Figura 38 – Efeito do NaBH ₄ na determinação de mercúrio por CV-ICP OES.....	67
Figura 39 – Efeito da potência na determinação do arsênio.....	68
Figura 40 – Efeito da vazão de bombeamento da amostra na determinação do arsênio.	68
Figura 41 – Efeito da vazão do gás de arraste na determinação do arsênio.....	69
Figura 42 – Efeito do NaBH ₄ na determinação do arsênio.....	70
Figura 43 – Efeito do NaBH ₄ na determinação do arsênio.....	70
Figura 44 – Comparação de diferentes nebulizadores na determinação do mercúrio λ = 188,979 nm.....	72
Figura 45 – Comparação de diferentes nebulizadores na determinação do mercúrio λ = 193,696 nm.	73
Figura 46 – Efeito da potência na determinação do mercúrio 0,5ml min ⁻¹	73
Figura 47 – Efeito da potência na determinação do mercúrio 1ml min ⁻¹	74
Figura 48 – Efeito da potência na determinação do mercúrio 1,5ml min ⁻¹	74
Figura 49 – Efeito da vazão do nebulizador na determinação do mercúrio 0,5ml min ⁻¹	75
Figura 50 – Efeito da vazão do nebulizador na determinação do mercúrio 1ml min ⁻¹	75

Figura 51 – Efeito da vazão do nebulizador na determinação do mercúrio $1,5\text{ml min}^{-1}$	75
Figura 52 – Comparação de diferentes nebulizadores na determinação do arsênio ($\lambda = 188,979\text{ nm}$)..	76
Figura 53 – Comparação de diferentes nebulizadores na determinação do arsênio $\lambda = 193,696\text{ nm}$..	76
Figura 54 – Efeito da potência na determinação do arsênio $0,5\text{ml min}^{-1}$	77
Figura 55 – Efeito da potência na determinação do arsênio 1 ml min^{-1}	77
Figura 56 – Efeito da potência na determinação do arsênio $1,5\text{ min}^{-1}$	78
Figura 57 – Efeito da vazão do gás de nebulização na determinação do arsênio $0,5\text{ml min}^{-1}$	78
Figura 58 – Efeito da vazão do gás de nebulização na determinação do arsênio 1 ml min^{-1} ...	79
Figura 59 – Efeito da vazão do gás de nebulização na determinação do arsênio $1,5\text{ml min}^{-1}$	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compostos de arsênio de interesse em estudos de especiação	16
Tabela 2 – Formas inorgânicas e orgânicas do mercúrio	17
Tabela 3 – Sistemas para Geração de Hidretos.....	23
Tabela 4 – Comparação dos limites de detecção e linearidade: HG-ICPOESxHG-AAS	29
Tabela 5 – Comparação dos limites de detecção da nebulização convencional e geração de hidretos no ICP OES	31
Tabela 6 – Trabalhos publicados empregando sistemas por injeção em fluxo para determinação de hidretos	35
Tabela 7 – Métodos para determinação de mercúrio	36
Tabela 8 – Literatura para determinação de Hg	38
Tabela 9 – Estabilidade da solução de Hg (II) em diferentes meios.	50
Tabela 10 – Estabilidade das soluções padrão de As (III) em meio KHSO ₄	59
Tabela 11 – Estabilidade das soluções padrão de As (III) em meio L-cisteína.	59
Tabela 12 – Resultados da determinação do As total em amostras de H ₂ SO ₄	60
Tabela 13 – Parâmetros otimizados para o sistema FIA-HG AAS na determinação de As e Hg.....	63
Tabela 14 – Condições operacionais do AAS	64
Tabela 15 – Programação do FIAS-400.....	64
Tabela 16 – Determinação do mercúrio total em meios com ácidos de diferentes espécies e concentrações.	67
Tabela 17 – Determinação do arsênio total em meios com ácidos de diferentes espécies e concentrações..	71
Tabela 18 – Resultados obtidos na otimização dos parâmetros do sistema CF-HG-ICPOES para a determinação de As e Hg.	71
Tabela 19 – Resultados obtidos na determinação de As no ácido referência utilizando-se soluções padrão de As (III) e As (V).	72
Tabela 20 – Condições recomendadas para a determinação de As e Hg utilizando o sistema PN-ICP OES.....	79
Tabela 21 – Figuras de mérito para determinação de As em H ₂ SO ₄	80
Tabela 22 – Figuras de mérito para determinação de Hg em H ₂ SO ₄	80
Tabela 23 – Sistema FIA-HG AAS.....	81
Tabela 24 – Sistema CF-HG-ICP OES	81
Tabela 25 – Sistema PN-ICP OES.....	82
Tabela 26 – Resultados da determinação de As total e Hg total em amostras de H ₂ SO ₄	83

SUMÁRIO

RESUMO.....	5
ABSTRACT	6
LISTA DE FIGURAS.....	7
LISTA DE TABELAS.....	9
SUMÁRIO.....	10
1.INTRODUÇÃO.....	12
1.1. JUSTIFICATIVA	13
1.2. OBJETIVOS.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
2.1. ARSÊNIO: IDENTIFICAÇÃO, OCORRÊNCIA, APLICAÇÕES E TOXICIDADE.	15
2.2. MERCÚRIO: IDENTIFICAÇÃO, OCORRÊNCIA, APLICAÇÕES E TOXICIDADE....	17
2.3. ESPECTROMETRIA ATÔMICA PARA A DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO – A GERAÇÃO QUÍMICA DE VAPOR.....	19
2.4. ESPECTROMETRIA ATÔMICA PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO – A GERAÇÃO QUÍMICA DE VAPOR.....	36
3. PARTE EXPERIMENTAL	39
3.1. INSTRUMENTAÇÃO	39
3.1.1. Sistema FIA-HG AAS	39
3.1.2. Sistema por Injeção em Fluxo	39
3.1.3. Reator / Separador Gás-Líquido.....	41
3.1.4. Atomizador de Tubo de Quartzo (QTA)	42
3.1.5. Sistema CF-HG-ICP OES.....	42
3.1.6. Sistema PN-ICP OES.....	43
3.1.7. Nebulizadores Low-Flow GemCone®.....	44
3.2. REAGENTES E SOLUÇÕES.....	46
3.2.1. Soluções padrão de arsênio e mercúrio	46
3.2.2. Demais reagentes e soluções.....	47
3.2.3. Amostras	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
4.1. SISTEMA FIA-HG-AAS	49
4.1.1. Otimização dos parâmetros na determinação do mercúrio	49
4.1.2. Otimização dos parâmetros na determinação do arsênio.	53
4.2. SISTEMA CF-HG ICP OES.....	65
4.2.1. Otimização dos parâmetros para a determinação do mercúrio	65
4.2.2. Otimização dos parâmetros para a determinação do arsênio	67
4.3. SISTEMA PN-ICP OES.....	72
4.3.1. Otimização dos parâmetros na determinação do mercúrio	72
4.3.2. Otimização dos parâmetros na determinação do arsênio.	76
4.4. FIGURAS DE MÉRITO NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS	80
4.5. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS.....	80
5. CONCLUSÕES.....	84

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....86

1. INTRODUÇÃO

O arsênio é um elemento que está presente em grande quantidade nas metalurgias de cobre e tem origem nos concentrados de cobre utilizados como matéria prima nas metalurgias. Os concentrados são provenientes de processos físico-químicos de concentração do cobre presente em diferentes minerais sulfetados, tais como calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4), calcosita (Cu_2S), covelita (CuS) etc. Os minerais de arsênio também acompanham os minerais sulfetados de cobre devido à grande afinidade do arsênio com enxofre. O principal mineral de arsênio é a arsenopirita (FeAsS), presente em muitos minérios de cobre. A flotação é o processo físico-químico mais utilizado na concentração do cobre dos minérios, tendo como resultado um aumento de cerca de 1% para 30% (m m^{-1}). Os outros elementos presentes nos minérios de cobre, inclusive o arsênio, também são concentrados no processo de flotação. Alguns concentrados de cobre possuem teor de arsênio superior a 2000 ppm (g ton^{-1}). O mercúrio, em menor escala, também está presente em alguns concentrados, provenientes do mesmo processo de concentração do cobre descrito acima. O principal minério de mercúrio é o cinábrio (HgS), que participa da composição de alguns minérios de cobre. O arsênio e o mercúrio são transferidos durante o processo de produção do cobre para os subprodutos (ácido sulfúrico, lama anódica, escória granulada, etc.), para os resíduos sólidos (lama arseniacal, lama de gesso etc.) e efluentes.

O ácido sulfúrico é um importante subproduto das metalurgias de cobre devido sua utilização em inúmeras aplicações industriais (fertilizantes, ração animal, celulose, soda cáustica, detergentes, baterias, tratamento de efluentes, etc.). A produção de ácido sulfúrico em uma metalurgia de cobre, além do valor comercial, é essencial para que os gases de enxofre gerados no processo de fundição dos concentrados de cobre não sejam emitidos para a atmosfera, o que causaria um enorme impacto ambiental. Durante o processo de fundição dos concentrados de cobre os gases de enxofre liberados são direcionados para a planta de ácido sulfúrico, onde são lavados para retirar as partículas de poeira arrastadas pela corrente gasosa. Estas partículas possuem alto teor de arsênio e mercúrio e apesar do processo de lavagem não são completamente retiradas dos gases de enxofre. Este material particulado residual é suficiente para contaminar o ácido sulfúrico com arsênio e mercúrio, o que muitas vezes inviabiliza a certificação do ácido. Quanto

menor for a granulometria das partículas, maior é a concentração de arsênio. A concentração máxima de arsênio e mercúrio especificada no produto é de $1 \mu\text{g ml}^{-1}$. Este valor foi estabelecido para atender às normas de diferentes indústrias que utilizam ácido sulfúrico nas aplicações citadas. As técnicas de análise espectrométricas são as mais utilizadas na determinação de arsênio e mercúrio, sendo que a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS) e vapor frio (CV AAS) são respectivamente as técnicas analíticas mais amplamente empregadas para determinação destes elementos. Estas técnicas têm um custo relativamente baixo, são versáteis, facilmente automatizadas e muito sensíveis, devido à separação prévia do analito gasoso e da alta eficiência de introdução da amostra no sistema de atomização. A geração química de vapor também pode ser utilizada com a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), sendo que a vantagem desta técnica é a determinação simultânea dos analitos. A técnica ICP OES também pode ser utilizada com a introdução de amostra por meio de nebulizadores, sendo que os pneumáticos são os mais utilizados. Esta forma de introdução é menos sensível que a geração de hidretos e vapor frio, mas em muitas matrizes, dependendo do limite de quantificação desejado, pode ser utilizada.

1.1. JUSTIFICATIVA

A importância das determinações de As e Hg no ácido sulfúrico, devido a toxicidade destes elementos, levou à busca e desenvolvimento de metodologias alternativas que ofereçam exatidão e precisão necessárias para garantir a confiabilidade dos resultados analíticos.

1.2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo fazer uma avaliação crítica de diferentes procedimentos analíticos para determinação de arsênio total e mercúrio total em amostras de ácido sulfúrico, tais como, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos por injeção em fluxo (FI-HG AAS) e geração de vapor frio (FI-CV AAS); espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado com geração de hidretos em modo contínuo (HG-ICP OES) e geração de vapor frio (CV-

ICP OES) e espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente acoplado com injeção por nebulização pneumática (PN-ICP OES).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ARSÊNIO: IDENTIFICAÇÃO, OCORRÊNCIA, APLICAÇÕES E TOXICIDADE.

O arsênio é um semi-metal muito quebradiço e cristalino. Apresenta-se em duas formas alotrópicas, o cinza metálico e o amarelo. Pode ser ocasionalmente encontrado na forma livre, porém é mais comum na forma de minerais ligados ao enxofre, oxigênio e ferro. É usualmente encontrado em minérios de ouro, prata, cobalto, níquel, chumbo, cobre e antimônio. Na natureza, existem mais de 200 espécies minerais cujo componente principal é o arsênio. O mineral mais comum é a arsenopirita (FeAsS), que contém 46% em peso de arsênio¹. O arsênio pode existir em 4 estados de oxidação: arsenato (+5), arsenito (+3), arsina (-3) e metal (0). As espécies solúveis geralmente ocorrem nos estados de oxidação +3 e +5.

Comercialmente, o arsênio é obtido como subproduto do tratamento dos minérios de cobre, chumbo, cobalto, manganês e ouro. Os principais recursos mundiais de arsênio ocorrem nos minérios de cobre localizados no norte do Peru e nas Filipinas, nos minérios de cobre-ouro do Chile e nos minérios de ouro do Canadá. As principais fontes antropogênicas de contaminação do ar, água e solo devem-se à fundição de metais não-ferrosos, à produção de energia pela combustão de fósseis, ou carvão, e à produção e ao uso de pesticidas arseniais na preservação da madeira. Em algumas partes do mundo há ocorrência natural de arsênio na água, onde predominam compostos inorgânicos mais solúveis. A presença natural de arsênio na água está associada ao ambiente geoquímico, depósito vulcânico e rejeitos de mineração². Os fertilizantes fabricados com rochas fosfáticas podem conter arsênio como contaminante. O uso desse tipo de fertilizante tem aumentado os níveis de arsênio no solo, conseqüentemente contaminando os lençóis freáticos. No Brasil, no Vale do Ribeira, na região de Piririca (SP), localizam-se minerações auríferas associadas a veios de quartzo e sulfetos com teores de arsênio de até 9% no minério³. O consumo de arsênio metálico é limitado e cerca de 95% do arsênio é comercializado na forma de trióxido de arsênio. A China é o maior produtor mundial (2004)⁴ e produz arsênio metálico em todos os graus de pureza, para uso na indústria de semi-condutores. Os outros principais produtores são: Chile, México e França. Os compostos arseniais também são utilizados na preservação da madeira, nos herbicidas, como promotores do crescimento, bem como na fabricação de vidro e ligas não ferrosas.

Os compostos de arsênio apresentam diferentes toxicidades dependendo de sua forma química. A toxicidade dos compostos arseniais diminui da seguinte forma: arsina (-3) > derivados orgânicos da arsina > arsênio inorgânico (+3) > arsênio orgânico (+3) > arsênio inorgânico (+5) > compostos orgânicos pentavalentes (+5) > compostos de arsênio e arsênio elementar⁵. De acordo com essa escala, a toxicidade do arsênio (+3) é cerca de 10 vezes maior que a do As (+5). No monitoramento ambiental ou biológico é importante conhecer as espécies químicas presentes e para isso é necessária a análise de especiação. Análise de especiação é a determinação da concentração das diferentes formas químicas de um elemento na matriz, sendo que essas espécies juntas constituem a concentração total do elemento na amostra⁶. No caso de ingestão de água contaminada com arsênio, a análise de especiação é muito importante para se conhecer as formas químicas envolvidas no metabolismo, como o As (+3), As (+5), ácido monometilarsônico (MMAA) e ácido dimetilarsínico (DMAA). Outros outros compostos com baixa toxicidade como a arsenobetaina e arsenocolina estão presentes em peixes e frutos do mar. Portanto, a análise de especiação contribui para o conhecimento dos efeitos tóxicos do arsênio à saúde e os principais compostos do elemento, alvo de interesse nos estudos de especiação, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Compostos de arsênio de interesse em estudos de especiação (reprodução de Barra e outros⁶).

Composto	Fórmula estrutural	pKa
Arsina	AsH ₃	-
Ácido arsenioso As(III)	O=As-OH	9,3
Ácido arsênico As(V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2,3 6,9 11,4
Ácido monometilarsônico MMAA (V)	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3,6 8,2
Ácido Dimetilarsínico DMAA (V)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{As}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,6 6,2
Arsenobetaina (AsB)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	4,7
Arsenocolina (AsC)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{As}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-

2.2. MERCÚRIO: IDENTIFICAÇÃO, OCORRÊNCIA, APLICAÇÕES E TOXICIDADE

O mercúrio é um metal pesado de aspecto argênteo, inodoro, cujo símbolo Hg deriva do latim hydrargyrum. Na sua forma elementar é um líquido denso e prateado nas condições normais de pressão e temperatura. As formas em que pode ser encontrado são: mercúrio metálico (Hg^0), mercúrio (I) e mercúrio (II), nas quais os átomos perdem um ou dois elétrons, formando, respectivamente, o íon mercurioso (Hg_2^{++}) e o íon mercúrico (Hg^{++}). Estes íons formam diversos compostos orgânicos e inorgânicos, conforme mostrado na Tabela 2. Os compostos formados a partir do Hg (II) são mais abundantes que aqueles formados a partir do Hg (I) e são encontrados na forma de cloretos, nitratos e sulfatos⁷.

Tabela 2 - Formas inorgânicas e orgânicas do mercúrio (Queiroz⁸)

Formas orgânicas e inorgânicas do mercúrio	
Inorgânicas	
Metálico	Hg^0
Sais mercuriosos	Hg_2Cl_2
Sais mercúricos	HgCl_2
Orgânicas	
Compostos de alquil mercúrio	CH_3HgCl
Compostos de arilmercúrio	$\text{C}_6\text{H}_5\text{HgCl}$
Compostos de alcoxiarilmercúrio	$\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{HgCl}$

O mercúrio elementar é a forma mais volátil dos compostos mercuriais, mas o dimetilmercúrio também pode se volatilizar. Alguns complexos como o HgCl_2 e o CH_3HgCl podem se apresentar na forma gasosa, sendo raramente estáveis em água de chuva ou na neve, além de águas de rios. A forma mais frequentemente encontrada na água do mar é o HgCl_4^{2-} . A solubilidade dos compostos mercuriais aumenta na seguinte ordem: mercúrio elementar < cloreto mercurioso < cloreto de metilmercúrio e cloreto mercúrico. As propriedades físico-químicas dos compostos mercuriais inorgânicos estão intimamente relacionadas ao ânion ao qual se liga o metal, desta forma, o nitrato e sulfato de mercúrio possuem elevada hidrossolubilidade, enquanto o cloreto de mercúrio é bastante solúvel em solventes orgânicos. O Hg causa graves problemas de corrosão devido à alta mobilidade, tendência à dispersão e facilidade com que forma amalgâmas com a maioria dos

metais, exceto o ferro. Cuidados especiais devem ser tomados em relação ao cobre, porque o Hg têm alta reatividade com este metal e suas ligas⁷.

O Hg raramente é encontrado livre na natureza, e ocorre geralmente associado a outros elementos, sendo o mais comum o enxofre, com quem forma o minério cinabre (HgS) que contém cerca de 86,2% de Hg. Este minério é encontrado em rochas próximas de atividades vulcânicas recentes, em veios ou fraturas minerais e em áreas próximas à fontes de águas termais. O minério de cobre tetraedrita ($\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$), contém de 17,6 a 21% de Hg. As fontes naturais mais significativas de mercúrio são: a gaseificação da crosta terrestre, as emissões de vulcões e a evaporação de corpos aquáticos. As fontes antropogênicas são provenientes, na maior parte, das indústrias de cloro-álcali, de equipamentos elétricos e de pintura à base de compostos mercuriais. A crosta terrestre é fonte importante para a contaminação de corpos aquáticos naturais. Uma parte do mercúrio encontrado na água é de origem natural, embora possa parcialmente ser de origem atmosférica e ter sido gerado também por atividade antropogênica. Portanto, é difícil avaliar quantitativamente as contribuições relativas à atividade antropogênica e à natural em relação aos mercuriais que são lixiviados do solo para a água⁷.

As ligas de mercúrio são extraídas por processos de mineração de depósitos subterrâneos de baixa profundidade, normalmente inferiores a 800 metros, a partir de sulfeto do cinábrio. Os maiores produtores mundiais de mercúrio são a China, Cazaquistão, Rússia, Slovênia, Espanha e Ucrânia⁹. O mercúrio é usado principalmente como catalisador na produção eletrolítica do cloro e da soda cáustica na indústria de cloro álcali. Também é usado em baterias domésticas, em vários tipos de lâmpadas, incluindo as fluorescentes e as de descarga de alta densidade, componentes elétricos, instrumentos de pressão, tubos de RX, amálgamas dentários, pigmentos, explosivos, medicamentos, tratamento de minérios de ouro, etc. No Brasil, o maior uso do mercúrio ocorre no processo de produção de amálgama de ouro, nos garimpos. Estima-se que no mínimo 50 a 70 toneladas de mercúrio metálico sejam lançadas no ambiente garimpeiro anualmente, nos diversos locais de mineração do território brasileiro⁸.

O mercúrio e seus compostos podem causar vários danos à saúde tanto em situações de exposição aguda quanto crônica, devido a sua afinidade com grupamentos sulfidrilas presentes em sistemas enzimáticos dos diferentes órgãos e

tecidos. Existem estudos que avaliam os efeitos nocivos associados ao Hg nos sistemas nervoso, reprodutivo, digestivo, renal, cardíaco, imunológico, respiratório, entre outros. Do ponto de vista toxicológico é importante ressaltar que o mercúrio se apresenta em três formas químicas na natureza: (1) mercúrio inorgânico elementar, vapor ou líquido, (2) sais ou minerais mercuriais inorgânicos, e (3) mercuriais orgânicos. Os mercuriais inorgânicos incluem o cloreto de mercúrio, iodeto de mercúrio, óxido de mercúrio, sulfeto de mercúrio e cloreto mercurioso. Os compostos orgânicos mercuriais incluem o etilmercúrio, metilmercúrio, merbromina, mertiolate e sais fenilmercúricos. Todas estas formas de mercúrio se interconvertem no ambiente e o contato com qualquer dos tipos de mercuriais pode produzir toxicidade sistêmica. Às vezes, podem ser observados sinais mistos de intoxicação relacionados à conversão *in vivo* de compostos inorgânicos a orgânicos e vice-versa. Os compostos organomercuriais são os mais considerados do ponto de vista toxicológico, devido a sua alta toxicidade. Os compostos que causam maior preocupação são aqueles ligados aos radicais alquila de cadeia curta, onde o mercúrio se liga aos grupos metila, etila e propila⁷.

2.3. ESPECTROMETRIA ATÔMICA PARA A DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO – A GERAÇÃO QUÍMICA DE VAPOR

A técnica da geração de hidretos existe a mais de 160 anos, sendo Marsh¹⁰, o primeiro a sugerir a determinação de arsênio por esse procedimento. O ensaio de Gutzeit¹⁰, é uma simplificação do ensaio de Marsh. Cerca de 100 anos depois de Marsh, Vasak e Sedivec¹⁰, propuseram o uso do dietilditiocarbamato de prata (SDDC) dissolvido em piridina como solução absorvedora da arsina, gerada por meio da reação do zinco com ácido clorídrico. Devido as impurezas do zinco e à toxidez e odor desagradável da piridina, estudos sugeriram a troca do zinco por NaBH₄ e da piridina por outras aminas, conforme proposto por Pereira e outros¹⁰. Nesse trabalho se avaliou o uso da mistura trietanolamina / clorofórmio em substituição à piridina e, o KBH₄ em substituição ao zinco.

Outra modificação da metodologia, utilizada até alguns anos atrás na Caraíba Metais, é o uso da mistura efedrina / clorofórmio como solventes do SDDC.

O sistema consiste em um frasco gerador (*erlenmeyer*), um tubo lavador e um tubo absorvedor (Figura 1). No frasco gerador são adicionados a amostra, HCl, KI e SnCl₂ e deixados em repouso durante 15 minutos para reduzir o arsênio ao

estado trivalente. No tubo lavador é colocado um algodão umedecido com acetato de chumbo, para eliminar interferência de sulfetos. No tubo absorvedor é adicionada a solução de dietilditiocarbamato de prata (SDDC) em efedrina / clorofórmio. Após a



Figura 1 – Gerador e absorvedor de arsina.

montagem do sistema, o zinco é adicionado no frasco gerador e o tubo absorvedor é conectado imediatamente. A reação de geração da arsina e absorção na solução de SDDC se completa em aproximadamente 45 minutos. A seguir, mede-se a solução absorvedora (complexo avermelhado) por espectrofotometria molecular a 507 nm.

Podemos observar na Figura 1, o início da geração de H_2 no *erlenmeyer* central e o aparecimento da coloração levemente avermelhada do complexo do arsênio com a solução absorvedora. No *erlenmeyer* à direita, pode ser observado que a reação já está em fase final e o complexo apresenta uma coloração intensa.

Portanto, o uso da técnica da geração de hidretos na espectroscopia moderna começou com a determinação espectrofotométrica do arsênio.

Conforme descrito por Takase¹¹ e outros, o sucesso da espectrometria atômica depende, freqüentemente, do procedimento de introdução da amostra, sendo que o modo mais comum se baseia na formação de um aerossol líquido, por meio de nebulizadores pneumáticos. Tais dispositivos são de operação simples e conveniente, sendo, por isso mesmo, amplamente utilizados. Entretanto, menos de 10% da solução introduzida é transformada em aerossol útil e sua maior parte, portanto, é descartada. Além disso, dificuldades com esses nebulizadores surgem

quando são usadas soluções muito viscosas ou com alto teor salino ou, ainda, quando se dispõem tão somente de micro-volumes de amostra. Uma alternativa que se apresenta é a transformação da espécie de interesse em um composto volátil, e seu posterior transporte para a célula de atomização. Quando esta transformação se faz por meio de uma reação química, o processo é conhecido como geração química de vapor.

Entre as principais vantagens ^{11,14} e características da técnica de geração química de vapor estão: (I) como, geralmente, apenas o analito forma a espécie volátil, este passa a ser o único componente da amostra a ser transferido para a célula de atomização, ou seja, há sua separação prévia da matriz, ocorrendo a atomização em um ambiente mais livre de concomitantes, evitando as possíveis interferências que estes poderiam causar; (II) é um sistema de introdução de amostra mais eficiente do que aqueles baseados na nebulização pneumática convencional, sendo que o transporte da espécie volátil formada, embora dependendo do rendimento da reação, da eficiência da purga e do transporte ao atomizador, pode atingir cerca de 100%; (III) apresenta melhores limites de detecção, pois a maior eficiência de transporte leva à maior sensibilidade e daí a melhores limites de detecção; ao mesmo tempo, o confinamento do vapor atômico no volume definido pela célula de quartzo aumenta a densidade de átomos no caminho ótico, assim como seu tempo de residência e a eficiência de atomização pode alcançar 100%; (IV) a quantificação pode ser feita por qualquer um dos métodos de espectrometria atômica, tais como absorção, emissão atômica, ICP-MS; (V) pode ser acoplada a sistemas que permitem a especiação; (VI) com o uso do NaBH_4 como agente redutor, a geração é muito rápida (ms), o que permite a automação do sistema; (VII) dependendo do sistema utilizado, podemos fazer uma pré-concentração do analito; (VIII) podem ser produzidos todos os hidretos voláteis (As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn e Te) e Hg^0 com o uso do NaBH_4 ; (IX) apresenta a maior sensibilidade de todas as técnicas de absorção atômica. Entre as desvantagens ^{11,14} da técnica, podemos citar: (I) a suscetibilidade a interferências por concomitantes existentes na solução de leitura, que possam impedir a reação de geração de vapor, ou sua purga eficiente da solução; (II) a cinética de geração de vapor pode ser afetada por fatores físicos associados à solução (densidade, viscosidade, volume, etc), de tal modo que, em alguns casos, pode ser necessário um dispositivo de coleta antes da introdução das espécies voláteis na fonte, ou no

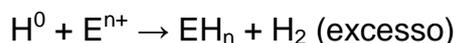
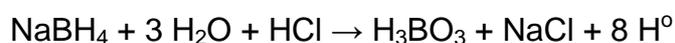
atomizador, para compensar essas influências; (III) o pH e as concentrações dos reagentes podem ser críticos para alguns elementos e (IV), os estados de oxidação ou a forma do analito podem ser críticos.

O processo de quantificação na geração química de vapor pode ser dividido em três etapas: a geração da espécie volátil, o processo de separação e transporte desta espécie para a célula de atomização e a atomização.

Na primeira etapa, o hidreto utilizado para fins analíticos é, na maioria das vezes, gerado de duas maneiras. A primeira, conforme descrito no processo espectrofotométrico, é genericamente classificada como reação metal / ácido e o reagente mais usado é o Zn / HCl, conforme se verifica na equação a seguir:

$$\text{Zn} + 2\text{HCl} \xrightarrow{\text{E}^{n+}} \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}^0 \xrightarrow{\text{excesso}} \text{EH}_n + \text{H}_2 \text{ (excesso)}, \text{ onde E é o elemento de interesse.}$$

A segunda maneira de gerar hidretos é por meio da reação NaBH₄ em meio ácido. As reações descritas a seguir, mostram a hipótese do hidrogênio nascente, proposta por varios autores.



A proposta atual do mecanismo desta reação é muito mais complexa⁹⁴., porque descreve a geração dos hidretos pela ação do hidrogênio ligado diretamente ao boro, através da formação de compostos intermediários chamados de hidroboranos. O processo pode ser descrito como:



A reação do NaBH₄ / ácido tem vantagens em relação à reação do metal / ácido, sendo a mais importante e significativa, a possibilidade de gerar todos os hidretos voláteis (As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn e Te). A reação metal / ácido gera apenas os hidretos de As, Bi, Sb e Se¹². O uso do NaBH₄ torna-se ainda mais vantajoso quando acoplamos a essa técnica um espectrômetro de detecção simultânea para análise multielementar, como um ICP OES, por exemplo. O rápido

desenvolvimento da técnica analítica de absorção atômica fez com que essa fosse largamente utilizada para análises elementares a partir da década de 60. Alguns problemas na determinação em chama dos elementos que absorviam na região do ultravioleta, como As e Se, só foram resolvidos com a técnica de geração de hidretos. A geração dos hidretos pode ser realizada por meio do sistema em batelada, em fluxo contínuo (CF) ou por injeção em fluxo (FI). Uma comparação destes três sistemas é mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Sistemas para Geração de Hidretos. Adaptado de Vieira e outros, 2004¹⁴.

Batelada	Fluxo Contínuo	Injeção em Fluxo
Amostra introduzida manualmente (1 a 50 ml). O volume da solução medida influencia a altura do sinal devido à cinética de liberação do hidreto. Consumo alto de reagentes e amostra.	Amostra e reagentes introduzidos continuamente por bombas peristálticas. Consumo alto de reagentes e amostra.	Injeção de pequeno volume de amostra no carreador (100 a 1000 µl). Menor consumo de reagentes e amostra. O sistema pode propiciar a introdução de reagentes rerealizar reações, preconcentração, separação, etc.
Adição de agente redutor ou reagente com bomba peristáltica ou manualmente.	Os reagentes são conduzidos a um separador gás-líquido provenientes de uma bobina de reação.	Os reagentes são conduzidos a um separador gás-líquido provenientes de um reator.
O sinal é transiente e depende da cinética de liberação do hidreto.	O sinal é contínuo e proporcional à concentração do analito.	O sinal é transiente e depende da dispersão da amostra na solução carregadora. A área integrada ou altura de pico é proporcional à massa do analito.
São sistemas manuais, com pouca possibilidade de automação e com baixa frequência analítica.	A automação é fácil, mais o equilíbrio do sinal é mais demorado. Maior frequência analítica que o sistema em batelada.	O sistema pode ser totalmente automatizado e possui frequência analítica maior que os sistemas em batelada e fluxo contínuo.
O hidreto é transportado para a célula de atomização/absorção por um gás de arraste.	O hidreto é transportado à célula de atomização por um gás inerte. A sensibilidade é menor que a dos sistemas em batelada e injeção em fluxo.	O hidreto é transportado à célula de atomização por um gás inerte. Sensibilidade semelhante ao sistema em batelada.

A segunda etapa consiste em transportar os vapores gerados para o atomizador. O processo de transporte pode ser dividido em dois modos¹³: a transferência direta e a coleta. No modo de transferência direta, as espécies voláteis são transferidas diretamente para o atomizador. No modo de coleta, os vapores gasosos são retidos em uma armadilha para depois serem liberados e transportados até o atomizador. Estes vapores podem ser coletados em um tubo fechado, tubo em

U imerso em nitrogênio líquido, solução absorvente e a técnica da coleta in situ. Nesta técnica, o forno de grafite é utilizado para reter somente as espécies do analito na sua superfície e decompor os hidretos voláteis.

Desta forma é possível separar o analito da amostra com uma etapa de pré-concentração¹⁴. No início do desenvolvimento da técnica de geração de hidretos, a reação metal-ácido utilizada era muito lenta e não permitia a transferência direta da espécie volátil para a célula de atomização e, portanto, era necessário primeiramente concentrar a espécie volátil para depois transportá-la para o atomizador. Desta forma o sinal obtido era maior e mais reprodutivo. Com o uso do NaBH_4 como redutor, a reação se processa rapidamente e torna desnecessária a coleta para compensar efeitos cinéticos de baixas velocidades de reação. A coleta passou a ser utilizada apenas em procedimentos de pré-concentração.

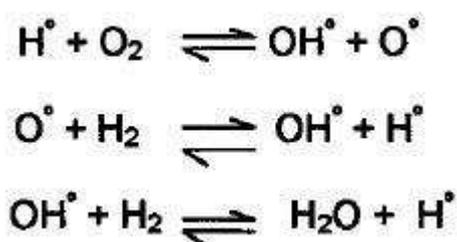
A terceira etapa é o processo de atomização e detecção, onde são formados os átomos da espécie de interesse. Diferentes técnicas de espectrometria atômica podem ser acopladas com a geração química de vapor, como AAS, ICP OES, espectrometria de fluorescência atômica (AFS), emissão óptica por plasma induzido por microondas (MIP OES), espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e atomização eletrotérmica com forno de grafite (GF AAS). As mais comuns também disponíveis na maioria dos laboratórios são a espectrometria de absorção atômica e o plasma indutivamente acoplado.

A primeira utilização da geração química de vapor na espectrometria atômica foi o trabalho de Holak¹⁵ em 1969, no qual relata que o arsênio é reduzido a arsina pela reação da amostra em meio ácido com Zn metálico. A arsina gerada foi, segundo o autor, transportada para uma chama ar / acetileno de um espectrômetro de absorção atômica. Em comparação com a nebulização pneumática, foi observada uma redução nas interferências e um ganho em sensibilidade resultante da maior eficiência de transporte do analito uma vez que toda a arsina formada pode, em princípio, alcançar o atomizador, carregada por um fluxo de argônio ou nitrogênio. Mesmo com essas vantagens, a atomização do arsênio usando chama convencional apresenta dificuldades devido à forte absorção da chama em comprimentos de onda abaixo de 200 nm, onde se encontram as linhas mais sensíveis do arsênio. Em substituição à atomização direta na chama, Chu e outros¹⁶ relataram, três anos depois (1972), um procedimento alternativo onde a arsina produzida era carregada pelo argônio não mais para a chama, mas para uma célula de absorção formada por

um tubo em T, de quartzo, eletricamente aquecido, postado ao longo do caminho óptico do equipamento de absorção atômica. Assim, a absorção de parte da radiação da fonte primária pela chama era evitada, aumentando a intensidade da radiação que alcançava o detector, contribuindo, junto com o maior tempo de residência do vapor na célula de absorção, para uma melhoria considerável no limite de detecção. Uma vez que a espécie volátil formada é uma molécula, esta deve ser ainda atomizada na célula de absorção e, daí, a importância de seu aquecimento. Em 1972, Braman e outros¹⁷ relataram o uso de soluções redutoras de NaBH_4 estabilizadas em meio alcalino, para a determinação de arsênio e antimônio. Os derivados de arsênio e antimônio eram convertidos a AsH_3 e SbH_3 , respectivamente, sendo a arsina e a estibina purgadas da solução pelo argônio, passadas através de um tubo dessecante com CaSO_4 , medindo-se, então, a emissão com um detector de descarga de corrente contínua. Limites de quantificação ao nível de $\mu\text{g L}^{-1}$ podem ser alcançados, normalmente suficientes para análise de amostras de interesse ambiental, clínico ou tecnológico.

Diferentes tipos de atomizadores podem ser utilizados com a geração de hidretos na espectrometria de absorção atômica, sendo que mais utilizado é o atomizador de quartzo (QTA) que foi desenvolvido por Chu e outros¹⁶. Esse é confeccionado na forma de um tubo em forma de T, posicionado no caminho óptico do espectrômetro de absorção atômica. O tubo pode ser aquecido em chama ar-acetileno ou por uma resistência elétrica, que leva a um aquecimento mais homogêneo e sem gradientes de temperatura, permitindo maior reprodutibilidade das leituras e controlando-se dessa forma a temperatura, ajustando-a de acordo com o analito. As temperaturas de aquecimento no tubo variam na faixa de 700 a 1000°C, tendo como limite o ponto de fusão do quartzo que é aproximadamente 1665°C¹⁸. Para a técnica CV AAS, utiliza-se um tubo de quartzo ou de vidro sem aquecimento. O atomizador de quartzo fornece uma alta sensibilidade, baixo ruído de fundo e limites de detecção excelentes, devido ao elevado tempo de residência dos átomos no caminho óptico. Nessa técnica podem-se citar como desvantagens: (I) susceptibilidade de interferência durante a etapa de atomização; (II) a faixa linear das curvas de calibração nem sempre é satisfatória e apresenta instabilidade ao longo do tempo de funcionamento com perda na sensibilidade; (III) as reações de atomização ocorrem na confluência do "T" do tubo óptico e, (IV) a sensibilidade é diretamente controlada pela qualidade da superfície interna do atomizador¹⁸.

Welz e Melcher⁷⁷ investigaram o mecanismo de atomização da arsina em um tubo de quartzo aquecido eletricamente, e concluíram que não pode ser devido à dissociação térmica porque nenhum dos elementos formadores de hidretos pode existir como átomos gasosos em temperaturas menores que 1000° C. Foi constatado que em temperaturas mais baixas (~600° C) já é possível medir sinal de absorção atômica, e que a atomização é causada por colisões dos hidretos com radicais livres do hidrogênio, gerados numa mini-chama de H₂ + O₂ na entrada do tubo de quartzo^{75,94}. É necessária uma concentração mínima de O₂ para que ocorra atomização. O mecanismo pode ser descrito pelos equilíbrios:



O número de radicais de H não é decisivo para que haja uma efetiva atomização, o importante é a densidade da nuvem de radicais na seção transversal do tubo de quartzo. O diâmetro do tubo de entrada e o fluxo do gás são parâmetros decisivos que também dependem do sistema utilizado⁹⁴.

O desempenho ótimo do atomizador de quartzo pode ser mantido pela lavagem periódica com solução de HF concentrado (40%) por 20 minutos²⁵.

Uma outra modificação proposta consiste em não aquecer o tubo de quartzo e utilizar o excesso de hidrogênio gerado para carrear os hidretos e suportar uma chama O₂-H₂ formada na confluência da haste com a parte principal do tubo T, com o auxílio de uma pequena quantidade de oxigênio introduzido por um braço lateral. A atomização dos hidretos ocorre nesta chama interna¹¹.

Recentemente foi desenvolvido por Ribeiro e outros¹⁸⁻²⁰, um atomizador de quartzo com filamento de tungstênio (QTAW) para espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em sistema de fluxo. Com este atomizador obtêm-se temperaturas maiores que as do QTA convencional, com aquecimento interno de até 2600°C. Atomizadores que operam com esta elevada temperatura, segundo Luna e colaboradores²¹, tornariam possível determinar com boa sensibilidade, metais como Ag, Au, Cu, Zn e Cd. Outras vantagens são: (I) baixo custo do filamento de tungstênio; (II) baixo consumo de energia (150 ou 250 W); (III) não tem efeito memória, pois a superfície do filamento não é porosa; (IV) não necessita de

sistema de refrigeração; (V) dispensa o uso de amostrador automático e (VI) não ocorre a formação de carbetos refratários¹⁸, comparado com o tubo de grafite.

Outra possibilidade de atomização é a retenção dos hidretos voláteis na superfície de tubos de grafite recobertos com modificadores permanentes pertencentes ao grupo da platina (Pd, Pt, Ru e Rh)²². O uso do modificador permanente no tubo de grafite para a coleta das espécies voláteis tem as seguintes vantagens: (I) melhora significativa nos limites de detecção; (II) baixos sinais para o branco por causa da purificação *in situ* do modificador durante o aquecimento do tubo; (III) baixas temperaturas de retenção e (IV) eficiente retenção dos hidretos^{23,24}. Essa técnica vem sendo utilizada na determinação de vários elementos em diferentes matrizes, podendo ser abreviada por CVG-GF AAS e considerada como uma técnica de coleta *in situ*²².

A técnica da geração de hidretos acoplada ao ICP OES (HG-ICP OES) vem sendo muito utilizada, o que é uma grande vantagem devido à possibilidade de realizar determinações multielementares. A introdução de gases aumenta a quantidade de amostra que é transportada até o plasma e elimina os efeitos causados pelos concomitantes na nebulização pneumática, resultando numa atomização e excitação mais eficientes e na redução das interferências espectrais e não espectrais. Os estágios de desolvatação e evaporação do solvente se tornam desnecessários. Portanto, a energia consumida nestas etapas se torna disponível para as fases de atomização e excitação, aumentando o sinal de emissão e melhorando os limites de detecção²⁶.

A geração de hidretos acoplada ao espectrômetro de plasma foi proposta, inicialmente, por Lichte e Skogerboe²⁷ em 1972. Em 1978, Thompson e outros²⁸⁻²⁹ fizeram um estudo detalhado sobre a determinação simultânea de traços de As, Bi, Sb, Se e Te em solução aquosa, utilizando um gerador de fluxo contínuo.

Na parte 1 do trabalho, as condições operacionais do sistema foram otimizadas para a determinação simultânea desses elementos e na parte 2, se desenvolveu um estudo sobre as interferências interelementares de diversos metais. A técnica foi aplicada à análise de materiais geológicos. Após o trabalho de Thompson diversos estudos foram publicados, utilizando-se o sistema HG-ICP OES para diferentes matrizes, tais como águas, solos, materiais biológicos, aços, metais e outros³⁰⁻³⁸.

Conforme pesquisa bibliográfica observou-se que vários autores se referiram à identificação das interferências e das influências que as diferentes condições analíticas provocam durante o processo de geração dos hidretos, especificamente no fato de que o estado de oxidação do analito influencia na geração do hidreto^{31,33,39}, e que o tratamento da amostra é uma etapa importante no processo analítico para que as curvas de calibração sejam geradas a partir dos referidos estados de oxidação das amostras.

A concentração e o tipo de ácido também são fatores importantes de interferência na geração de hidretos. Agget e Aspell⁴⁰ propuseram um método para a determinação seletiva de As (III) e As total, por meio do controle do pH da solução. Fernandez⁴¹ estudou a influência da concentração do HCl na formação dos hidretos de As, Bi, Sb, Se, Sn, Ge e Te, observando que são pouco sensíveis às variações de concentração deste ácido, com exceção do Sn, que gera o hidreto em concentrações ácidas mais baixas, na faixa de 0,1 a 0,5 mol L⁻¹. No trabalho citado, Thompson²⁸ e outros também estudaram os efeitos de diferentes concentrações do HCl, H₂SO₄, HClO₄, H₃PO₄, HBr e HNO₃ na formação dos hidretos de As, Sb, Bi, Se e Te, concluindo que o HCl 5 mol L⁻¹ foi o melhor meio para desenvolver as reações de geração destes hidretos. Também foi observado que o sinal analítico gerado nos meios H₂SO₄ e H₃PO₄ foi sensivelmente menor do que o obtido no HCl.

A influência da concentração do NaBH₄ também foi estudada, concluindo-se que próximo a 1% (m/v) a resposta para todos os elementos foi maior. Acima deste valor, havia uma redução do sinal, provavelmente devido à diluição ou mudanças nas condições do plasma causadas pela introdução de mais hidrogênio. Em concentrações maiores que 1,5% (m/v) o plasma tornava-se instável e se extinguia facilmente.

Outro aspecto estudado foi o efeito do fluxo do gás de arraste, onde a melhor resposta foi obtida com a vazão de 0,8 L min⁻¹.

Os efeitos de especiação também foram investigados, obtendo-se as seguintes relações para os dois estados de oxidação dos elementos:

As (V) / As (III) = 0,92; Sb (V) / Sb (III) = 0,12; Se (VI) / Se (IV) = 0,00; e Te (VI) / Te (IV) = 1,00.

Os limites de detecção e a linearidade foram comparados com a técnica de HG AAS e os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 – Comparação dos limites de detecção e linearidade: HG-ICP OES x HG-AAS¹⁸

Elemento λ (nm)	HG-ICP OES		HG-AAS	
	Limite de detecção ng ml ⁻¹	Limite de linearidade ng ml ⁻¹	Limite de detecção ng ml ⁻¹	Limite de linearidade ng ml ⁻¹
As 228,81	0,8	800	0,8	20
Sb 231,15	1	1500	0,5	50
Bi 306,77	0,8	500	0,2	50
Se 196,10	0,8	800	2	200
Te 238,58	1	250	2	200

Huang e outros⁴² desenvolveram um novo sistema de nebulizador-gerador de hidretos, que consiste de um nebulizador concêntrico de vidro tipo Meinhard^R e um gerador de hidreto no formato de cachimbo, ambos montados dentro de uma câmara de nebulização de vidro por meio de um “*end cap*” de teflon. O aerossol da amostra acidificada introduzido pelo nebulizador se choca com o gerador e as gotículas maiores, que iriam para o dreno em um sistema de nebulização convencional, são trapeadas pela parede e coletadas pelo gerador, onde reagem com a solução de KBH_4 introduzida por uma bomba peristáltica. Os produtos gasosos resultantes (hidrogênio, hidretos, etc.) se misturam com o aerossol da amostra e são introduzidos na tocha do ICP OES. Esse sistema permite a determinação simultânea dos elementos formadores de hidretos e daqueles que não formam hidretos. Os efluentes da amostra e do redutor, provenientes do gerador, são lavados na saída do dreno da câmara de nebulização para evitar evolução de gases. Os limites de detecção do As, Bi, Sb, Se, Te, Cd, Co, Fe, Mn, Ni, V e Zn foram comparados por três métodos diferentes: (1) com geração de hidretos usando o sistema nebulizador-gerador de hidretos; (2) sem geração de hidretos usando o sistema nebulizador-gerador de hidretos e (3) sem geração de hidretos com câmara de nebulização de duplo passo. Para os elementos que formam hidretos (As, Bi, Sb, Se e Te), os limites de detecção alcançados com o método (1) foram cerca de 20 vezes maior quando comparados com o sistema de nebulização convencional do método (3). Para os outros elementos que não formam hidretos, os limites permaneceram praticamente inalterados. Foram estudados os efeitos da potência nos limites de detecção, na precisão e o efeito do fluxo e da concentração do KBH_4 na potência refletida. Os parâmetros operacionais estabelecidos para a potência,

fluxo do gás no nebulizador, concentração do KBH_4 e acidez da amostra foram respectivamente, 1,4 kW; $0,85 \text{ L min}^{-1}$; $1\% \text{ m v}^{-1}$ e $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$.

Anderson e outros⁴³ estudaram a especiação de As (III), As (V), MMAA e DMAA em um sistema de geração de hidretos em fluxo contínuo (CF), com separador gás-líquido, acoplado a um ICP OES. Na parte 1 do trabalho, foram investigados os efeitos de meios reacionais contendo ácidos inorgânicos (HCl , HNO_3 e H_2SO_4) e ácidos orgânicos (oxálico, cítrico, tartárico, mercaptoacético e acético). Os resultados obtidos com o ácido sulfúrico mostraram que as respostas para as espécies As (III), MMAA e DMAA aumentaram rapidamente com a concentração deste ácido, até alcançar um valor máximo em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Acima desta concentração as respostas caíram consideravelmente para todas as espécies. As razões para este comportamento não foram compreendidas, mas há, possivelmente, uma combinação de fatores, tais como, uma rápida decomposição do redutor, interferência do íon sulfato, ou características desconhecidas de desgaseificação. Investigaram-se as interferências dos íons metálicos Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} e Fe^{3+} em concentrações de até $100 \mu\text{g ml}^{-1}$. Foi mostrado claramente que não é só o pH que afeta a redução das espécies individuais de arsênio, mas outros fatores como controle cinético e complexação também estão envolvidos. A concentração do NaBH_4 utilizado foi de $1\% \text{ m v}^{-1}$. Os meios reacionais selecionados para especiação do arsênio em águas naturais foram: (1) HCl 5 mol L^{-1} com KI $0,1\% \text{ m v}^{-1}$ para a determinação do arsênio inorgânico total As (III) + As (V), com uma pequena resposta para o MMAA; (2) ácido cítrico-citrato de sódio ($0,4 \text{ mol L}^{-1}$ em citrato de sódio, pH 6.0) para a determinação do As (III), sendo adicionada tiouréia $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ para prevenir interferência do Cu^{2+} ; (3) ácido acético ($0,16 \text{ mol/L}$) para a determinação do As (III) e DMAA ou apenas DMAA após oxidação do As (III) a As (V) com permanganato de potássio $0,5 \mu\text{g ml}^{-1}$, sendo adicionado tiouréia $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e Na_2EDTA $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ para prevenir interferências dos metais e (4) ácido mercaptoacético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para a determinação do arsênio total As (V) + As (III) + MMAA + DMAA, sendo adicionado Na_2EDTA $0,02 \text{ mol L}^{-1}$, tiouréia $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e 1,10-phenanthroline $0,005 \text{ mol L}^{-1}$ para prevenir interferência dos metais. Na parte 2 do trabalho, esses procedimentos foram validados para aplicação em águas naturais⁴⁴.

Schramel e Li⁴⁵, determinaram As, Sb, Bi, Se e Sn em amostras biológicas e ambientais com um sistema de geração de hidretos em fluxo contínuo (CF), sem separador gás-líquido, acoplado a um ICP OES. Foi utilizado um disco de PTFE, no qual as diferentes soluções foram misturadas em um tubo no formato de

Y. Os hidretos formados foram introduzidos na câmara de nebulização e conduzidos até a tocha por meio do gás de arraste (argônio), proveniente de um nebulizador modificado tipo Babington. Uma das vantagens deste procedimento foi que o sistema desenvolvido permite a mudança do modo de nebulização, para o de geração de hidretos, sem interromper o plasma. Foram estudados os efeitos das concentrações de HCl e da mistura HCl + HNO₃ nas intensidades dos elementos citados, constatando-se que o Sn foi o único elemento que teve a intensidade severamente reduzida (cerca de 40%, na mistura de 20% HNO₃ em 30% HCl) pelo aumento da acidez. Também foram investigadas as interferências do Ni e do Cu na geração dos hidretos e o efeito do KI (2% m v⁻¹ adicionado na solução de NaBH₄ 3% em 1% de NaOH) como mascarante.

Foram comparados os limites de detecção da nebulização pneumática convencional com a geração de hidretos no ICP OES, obtidos na literatura. Os resultados encontrados por Schramel e Li são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Comparação dos limites de detecção da nebulização convencional e geração de hidretos no ICP OES, ng ml⁻¹.

Elemento	1 KW Nebulização (2 σ)	1 KW Geração de Hidreto Hwang ⁴² (2 σ)	2.7 KW Geração de Hidreto Thompson ²⁸ (2 σ)	2.7 KW Geração de Hidreto Schramel ⁴⁵ (3 σ)
As	70	0,2	0,8	0,2
Bi	20	1,4	0,8	0,9
Sb	50	0,6	1,0	0,8
Se	70	0,3	0,8	0,5
Sn	30	1,0	0,2	0,2

Lund e Uggerud⁴⁶ estudaram o uso da tiouréia como agente de pré-redução e mascarante de interferências para determinação de As, Sb, Bi, Se e Te. Utilizou-se um sistema de geração de hidretos por fluxo contínuo acoplado a um ICP OES. A geração dos hidretos ocorre em uma junção tipo T, onde são misturados o NaBH₄ e a amostra acidificada. Após passarem em um separador gás-líquido tipo U, os hidretos são arrastados pelo fluxo de argônio e introduzidos na tocha do plasma por meio de um adaptador, que permite a introdução sem desconectar a câmara de nebulização. Com esse sistema, é possível a introdução simultânea da amostra por nebulização e geração de hidretos. Tiouréia 0,02 mol L⁻¹ em meio HCl 5 mL L⁻¹ foi utilizada como pré-redutor e mascarante para Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Cd²⁺

e Pb^{2+} . A tiouréia foi eficaz como pré-redutor e mascarante para determinar As na presença de Fe^{3+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} . A intensidade do sinal do As na presença dos outros interferentes foi a mesma, com ou sem adição da tiouréia.

Lee e Choi⁴⁷ verificaram a influência da concentração do HCl na eficiência da geração dos hidretos de As, Bi, Ge, Sb e Sn em um sistema de fluxo contínuo com um ICP OES. Para todos os hidretos, a faixa de 0,3 a 0,4 mol L⁻¹ de HCl em NaOH 0,1% resulta na melhor resposta. Quando se utiliza NaOH 2,5%, a faixa aumenta para 0,6 a 0,8 mol L⁻¹. As principais conclusões do trabalho são que: (1) a quantidade de NaOH na solução redutora é importante e que a neutralização do NaOH pelo HCl é a reação preferencial para a geração dos hidretos e, (2) a máxima eficiência na formação dos hidretos é alcançada quando os milimoles de HCl começam a exceder a soma dos milimoles do NaBH_4 mais o NaOH.

Tao e Sturgeon⁴⁸ modificaram um nebulizador Meinhard inserindo um tubo capilar no canal de introdução da amostra. A amostra acidificada (HCl 4,8 mol L⁻¹) é aspirada para o capilar inserido e a solução de NaBH_4 (0,5% m v⁻¹) por meio do canal normal de introdução da amostra do nebulizador. As duas soluções são misturadas pouco antes da nebulização e logo a seguir ocorre a formação do hidreto (Figura 2). A separação gás-líquido é realizada em uma câmara de nebulização convencional de duplo passo Scott, com o auxílio do gás de nebulização. Devido à reação e separação gás-líquido extremamente rápidas, 50 g L⁻¹ de Ni^{2+} ; 25 g L⁻¹ de Co^{2+} e 20 mg L⁻¹ de Cu^{2+} são toleradas sem que ocorra interferência na formação do hidreto de selênio.

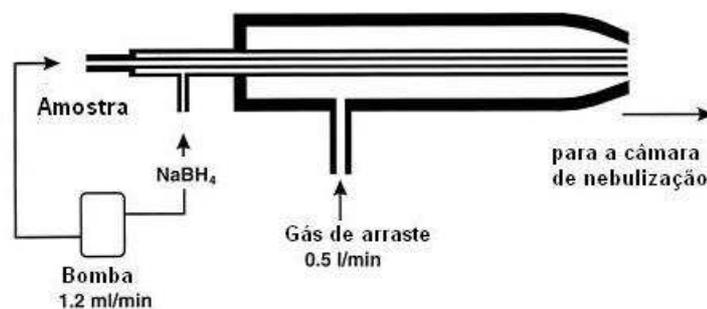


Figura 2 – Diagrama esquemático do sistema experimental

Pohl e Zyrnicki⁴⁹ investigaram interferências de Cd (II), Co (II), Cu (II), Fe (III) e Ni (II) na determinação simultânea de As, Bi, Sb, Se e Sn em um sistema de geração de hidretos por fluxo contínuo acoplado a um ICP OES. Foram estudados os efeitos da interferência destes metais (de 10 a 1000 $\mu\text{g ml}^{-1}$) nas intensidades dos analitos em matriz HCl 6,0 mol L⁻¹ com uso de NaBH₄ 1,0% m v⁻¹. Os compostos EDTA, tiouréia, KCN e KI foram utilizados como agentes mascarantes para minimizar as interferências dos íons metálicos na formação dos hidretos gasosos. Mostra-se o diagrama do sistema de geração de hidretos na Figura 3. A tiouréia foi o agente mais efetivo para minimizar as interferências na geração da arsina.

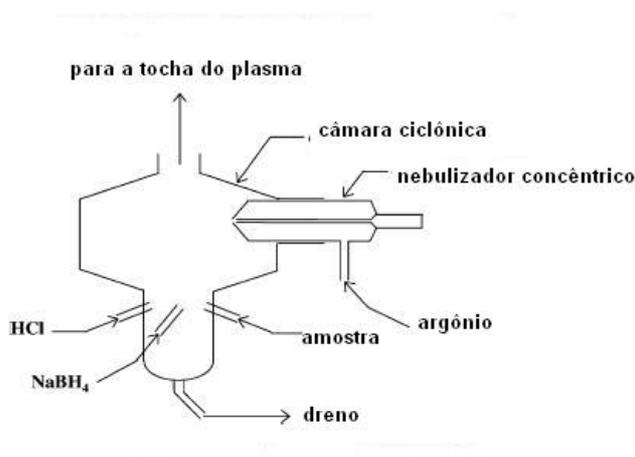


Figura 3 – Diagrama esquemático do sistema de geração de hidretos

Rojas e outros⁵⁰ desenvolveram um sistema para geração direta de hidretos (Figura 4) e introdução no ICP OES que consiste em um nebulizador tipo V-groove com dois canais de solução. Um canal é utilizado para introdução da amostra acidificada (HCl 2,3 mol L⁻¹) e outro para a solução de NaBH₄ 0,3% m v⁻¹. Os limites de detecção para o As, Sb e Se, foram respectivamente, 112, 25 e 630 vezes menores com o novo sistema (DHGN) quando comparados com um nebulizador pneumático convencional tipo cross-flow. Foram testados, como agentes redutores e mascarantes, L-cisteína, KI, EDTA e tiouréia, sendo este último o único que apresentou total recuperação do sinal para todos os analitos na presença de 100 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de cobre.

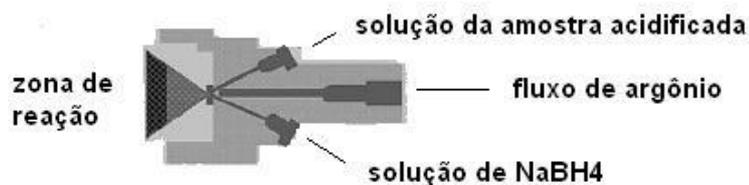


Figura 4 – Diagrama esquemático do nebulizador de geração direta de hidretos (DHGN)

A análise química por injeção em fluxo contínuo pode ser definida como um processo de automatização de procedimentos analíticos, no qual a amostra é introduzida em um fluido carreador que a transporta em direção ao detector. Durante o transporte, a amostra pode receber reagentes, reagir quimicamente e passar por etapas de separação, concentração, etc⁵¹. Este processo foi proposto em 1975⁵⁴ e introduzido no Brasil em 1976 por pesquisadores do CENA/USP⁵⁵⁻⁵⁷. De forma geral, o processo de análise química por injeção em fluxo contínuo pode ser dividido em quatro partes: propulsão dos fluidos, injeção da amostra, reação e detecção. A propulsão dos fluidos pode ser à vazão constante ou a pressão constante. Quando o sistema de análise trabalha à vazão constante, o meio mais empregado para movimentar o fluido carreador e as soluções dos reagentes é a bomba peristáltica. A bomba deve possuir torque suficiente para manter a vazão constante, mesmo que ocorram variações na impedância hidrodinâmica do sistema. A impedância hidrodinâmica aumenta com o comprimento do percurso analítico, com a viscosidade das soluções e com a diminuição do diâmetro interno da tubulação. Defini-se como percurso analítico o espaço por onde o fluido carreador transporta a amostra para o detector. O injetor é o dispositivo fundamental do sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo. Vários tipos de injetores tem sido apresentados na literatura, sendo os mais comuns o de válvula rotatória, desenvolvido por Ruzicka e Hansen, e o injetor proporcional desenvolvido pelos pesquisadores do CENA/USP. O percurso analítico é onde ocorrem as reações químicas necessárias à detecção da espécie de interesse. Assim, o dimensionamento do mesmo deve levar em conta o tempo de residência da amostra e portanto as vazões do carreador e dos reagentes. O aumento do percurso analítico implica em diminuição do sinal analítico, o que ocorre devido ao processo de dispersão. Uma característica importante da análise em fluxo contínuo à vazão constante, é que o tempo de trânsito entre o injetor e o detector é exatamente o mesmo para padrões e amostras, o que implica que as leituras podem ser feitas sem a reação se completar. Como detectores, tem sido empregados quase todos aqueles

que são usuais em química analítica: espectrofotômetros UV-VIS, espectrômetros de absorção atômica, potenciômetros, condutivímetros, ICP OES, ICP-MS, etc. Os sistemas por injeção em fluxo contínuo podem ter as seguintes configurações: sistema de linha única, em confluência, com zonas coalescentes (*merging zones*), com reamostragem (*sampling zones*), monosegmentado, etc. São características importantes da análise química por injeção em fluxo contínuo, a velocidade analítica e a reprodutibilidade das medidas. O sistema FIA (análise por injeção em fluxo) é uma modalidade de análise em fluxo com amostragem intermitente⁵¹⁻⁵³. A Tabela 6 mostra alguns trabalhos publicados de sistemas de análise por injeção em fluxo, usados para gerar hidretos.

Tabela 6 – Trabalhos publicados empregando sistemas por injeção em fluxo para determinação de hidretos

Matriz	Elemento	Comentários	Técnica	Referência
Água de rio	As	Determinação de As(III) e As total com pré-redução <i>on-line</i> do As(V) e uso de KI.	HG AAS	58
Urina	As	Especiação de As(III), As(V), MMAA e DMAA com uso de L-cisteína.	HG AAS	59
Urina	As	Especiação de As(III), As(V), MMAA e DMAA com uso de L-cisteína e KI.	HG AAS	60
Água mineral	As	Determinação de As(III) e As total com pré-redução <i>on-line</i> do As(V) e uso de KI.	HG AAS	61
Amostras ambientais (água)	As	Especiação de As(III), As(V), MMAA e DMAA com uso de L-cisteína e diferentes concentrações de HCl e NaBH ₄ .	HG AAS	62
Água de rio	As	Determinação de As(III) e As total sem pré-redução do As(V). Uso de NaBH ₄ 3,0% m v ⁻¹ . Estudo das interferências de metais.	HG AAS	63
Águas subterrâneas	As	Determinação de espécies inorgânicas de As variando a concentração de NaBH ₄ . Estudo da interferência de espécies metiladas (MMAA e DMAA).	HG AAS	64
Amostras ambientais e biológicas	As e Se	Avaliação e otimização dos parâmetros de um sistema por injeção em fluxo (FIAS-200 [®]).	HG AAS	71
Soluções ácidas	As e Sb	Determinação de As e Sb com uso de L-cisteína - Otimização dos parâmetros analíticos de um sistema por injeção em fluxo (FIAS-200 [®]).	HG AAS	78
Soluções ácidas	As	Estudo de viabilidade na determinação de As com uso de L-cisteína e KI. Sistema por injeção em fluxo (FIAS-200 [®]).	HG AAS	85

Até o ano de 2005 foram publicados 15.000 artigos, 16 livros e 150 dissertações e teses sobre sistemas de análise por injeção em fluxo⁸⁶.

2.4. ESPECTROMETRIA ATÔMICA PARA A DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO – A GERAÇÃO QUÍMICA DE VAPOR

O desenvolvimento de métodos analíticos para determinação do mercúrio, surgiu da necessidade de avaliar o seu impacto no meio ambiente, principalmente para o sistema aquático, a vegetação e os seres humanos. A sua alta toxicidade aliada a baixa concentração em algumas amostras resultou na necessidade de desenvolver técnicas sensíveis e precisas para a sua determinação em diferentes matrizes. Os métodos analíticos para determinação de mercúrio são selecionados de acordo com a natureza da amostra e o nível de concentração de mercúrio esperado. A Tabela 7 mostra as técnicas analíticas mais utilizadas na determinação do mercúrio em compostos orgânicos e inorgânicos⁸⁷.

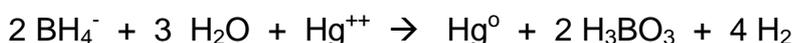
Tabela 7 - Métodos para determinação de mercúrio⁸⁷

Método	Limite de Detecção Relatado
Método Colorimétrico	0,01-0,1 µg/g
Espectrometria de Absorção Atômica - Forno de grafite (GF AAS)	1 ng/g
- Vapor frio (CVAAS)	0,01-1 ng/g
Espectrometria de Fluorescência Atômica - Vapor frio (CVAFS)	0,001-0,01 ng/g
Análise por Ativação com Nêutrons - Instrumental (INAA)	1-10 ng/g
- Radioquímica (RNAA)	0,01-1 ng/g
Cromatografia Gasosa - Detector de Captura Eletrônica	0,01-0,05 ng/g
- Detector de Emissão Atômica	~ 0,05 ng/g
- Espectrometria de Massa	0,1 ng/g
- CVAAS / CVAFS	0,01-0,05 ng/g
Cromatografia Líquida de Alta Eficiência - Detector de Ultra-violeta	1 ng/mL
- CVAAS	0,5 ng/mL
- CVAFS	0,08 ng/mL
- Eletroquímico	0,1-1 ng/mL
Plasma Acoplado Indutivamente - Espectrometria de Massa (ICP MS)	0,01 ng/mL
- Espectrometria de Emissão Atômica (ICP AES)	2 ng/mL
Espectrometria Foto-Acústica	0,05 ng
Fluorescência de Raio X	5 ng/g - 1 µg/g
Métodos Eletroquímicos	0,1-1 µg/g
Analisador de Filme de Ouro	0,05 µg/g

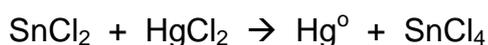
O método colorimétrico é o mais tradicional para determinação de mercúrio, e é muito utilizado devido a sua simplicidade, baixo custo e rapidez. A desvantagem é que este método sofre interferência de vários elementos, exigindo muitas etapas de separação. O agente colorimétrico mais utilizado é a ditizona, que reage com o mercúrio para formar um complexo colorido que absorve na região do visível (490 nm). Os métodos cromatográficos são os mais utilizados para a análise de organomercuriais, os quais são os compostos mais difíceis de serem detectados.

Em uma revisão das técnicas para determinação de mercúrio feita por Chilov, em 1975⁹⁰, já havia sido constatada a substituição dos métodos colorimétricos pelos de absorção atômica. Os métodos colorimétricos continuam sendo utilizados para determinação de Hg em água potável, com teor acima de 2 µg L⁻¹. Devido a volatilidade do Hg⁰, este pode ser determinado por espectrometria de absorção atômica sem a necessidade de utilização de chama. Este método foi denominado de espectrometria de absorção atômica por vapor frio (CV AAS) e foi descrito inicialmente por Poluektov e Vitkun em 1963⁹¹ e mais tarde popularizado por Hatch and Ott⁹², sendo atualmente o método mais comum de análise de Hg e o recomendado oficialmente para análise de águas e efluentes⁹³. Na técnica do vapor frio, o íon mercúrico contido na solução da amostra é reduzido a mercúrio elementar e carregado por uma corrente de gás (ar, N₂ ou Ar), borbulhada através da solução, para a célula de absorção de forma que, o vapor formado pela reação já é o próprio vapor atômico. Atualmente o NaBH₄ e o SnCl₂ são os reagentes normalmente utilizados na geração do vapor frio do mercúrio. As reações químicas são descritas a seguir:

(1) NaBH₄



(2) SnCl₂



Quando o SnCl₂ é utilizado, existe necessidade de um gás de arraste para transportar o vapor atômico de Hg⁰ até a célula de absorção, porque não temos formação de H₂. As principais diferenças no uso do SnCl₂ em relação ao NaBH₄ são: (1) como o SnCl₂ pode reduzir apenas o Hg (II) inorgânico, existe possibilidade de especiação e, (2) o SnCl₂ não reduz os metais de transição que interferem na formação do vapor de Hg⁰ e portanto elimina esta interferência⁹⁴. Estes metais são reduzidos pelo borohidreto e precipitam numa forma finamente dispersa e reativa, que pode formar amálgamas com Hg⁰.

As vantagens do uso da técnica de vapor frio na determinação do mercúrio são: (1) não existe necessidade de atomizador; (2) a formação do Hg⁰ é rápida e quantitativa; (3) o analito é separado da matriz; (4) pode ser utilizado um grande volume de solução; (5) é possível a pré-concentração in situ do mercúrio; (6)

é a que possui a maior sensibilidade de todas as técnicas de absorção atômica e, (7) praticamente só o Hg fica na fase de vapor. As maiores desvantagens e interferências são: (1) a primeira etapa é uma reação química, e portanto está sujeita à interferências; (2) a forma (composto) na qual se encontra o analito é crítica; (3) os concomitantes presentes na solução podem impedir a liberação do Hg⁰; (4) a cinética de reação e liberação podem ser afetadas por fatores como viscosidade e volume e, (5) o mercúrio é particularmente sensível à reações de troca, o que implica em fácil contaminação e perdas. As interferências por concomitantes na solução podem ser eliminadas por: (1) aumento da concentração do ácido; (2) redução da concentração do NaBH₄; (3) adição de agente complexante e, (4) uso de discriminação cinética com um sistema de injeção em fluxo (a geração do vapor é mais rápida em relação ao sistema de batelada)⁹⁴. A Tabela 8 apresenta alguns trabalhos para determinação de mercúrio com vapor frio e outras técnicas.

Tabela 8 - Literatura para determinação de Hg.

Matriz	Elemento	Comentários	Técnica	Referência
Materiais certificados de peixe e sedimento marinho	Hg	Avaliação de procedimentos de preparação de amostras em suspensão e quantificação com um sistema de geração contínuo de vapor acoplado a um ICP OES axial.	CV-ICP OES	82
Água e Peixe	Hg	Sistema por injeção em fluxo com adição de reagentes e amostra on-line.	CV AAS	95
Solo e semolina	Hg	Otimização dos parâmetros de um sistema de espectrometria de fluorescência atômica.	CV AFS	96
Água	Hg	Desenvolvimento e otimização de um separador gás-líquido para quantificação de Hg com um sistema FI-ICP OES.	FI-ICP OES	97
Amostras ambientais	Hg	Revisão de metodologias analíticas para especiação de Hg em amostras ambientais.	Diversas	98
Água	Hg	Eliminação do efeito memória do Hg, Au e Ag por adição de agentes complexantes em PN-ICP OES	PN-ICP OES	99
Peixe	Hg	Determinação de Hg em peixes com um analisador automático comercial (HG-5000 [®])	HG AAS	100

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. INSTRUMENTAÇÃO

3.1.1. Sistema FIA-HG AAS

O sistema FIA-HG AAS utilizado é constituído pelos equipamentos FIAS 400[®] e Absorção atômica 5100[®] da Perkin Elmer (Figura - 5). O FIAS 400[®] é um sistema de geração de vapor frio/hidretos, descrito a seguir. O 5100[®] é um espectrômetro de absorção atômica de duplo feixe com capacidade para 6 lâmpadas, equipado com um atomizador de tubo de quartzo (QTA) aquecido com uma manta elétrica.



Figura 5 - Sistema FIA-HG-AAS

3.1.2. Sistema por Injeção em Fluxo

O sistema por injeção em fluxo (Figura 6) é formado por duas bombas peristálticas com magazines para 13 tubos de tygon[®], sendo que uma (P1) é utilizada para introduzir a amostra e a outra (P2) para o redutor (NaBH_4), solução carreadora (HCl) e também para bombear o descarte do separador gás-líquido para o dreno. Tubos de tygon[®] com 1,52 (solução carreadora); 1,14 (NaBH_4) e 3,18mm (descarte) de diâmetro interno e condutores de teflon são utilizados no sistema.

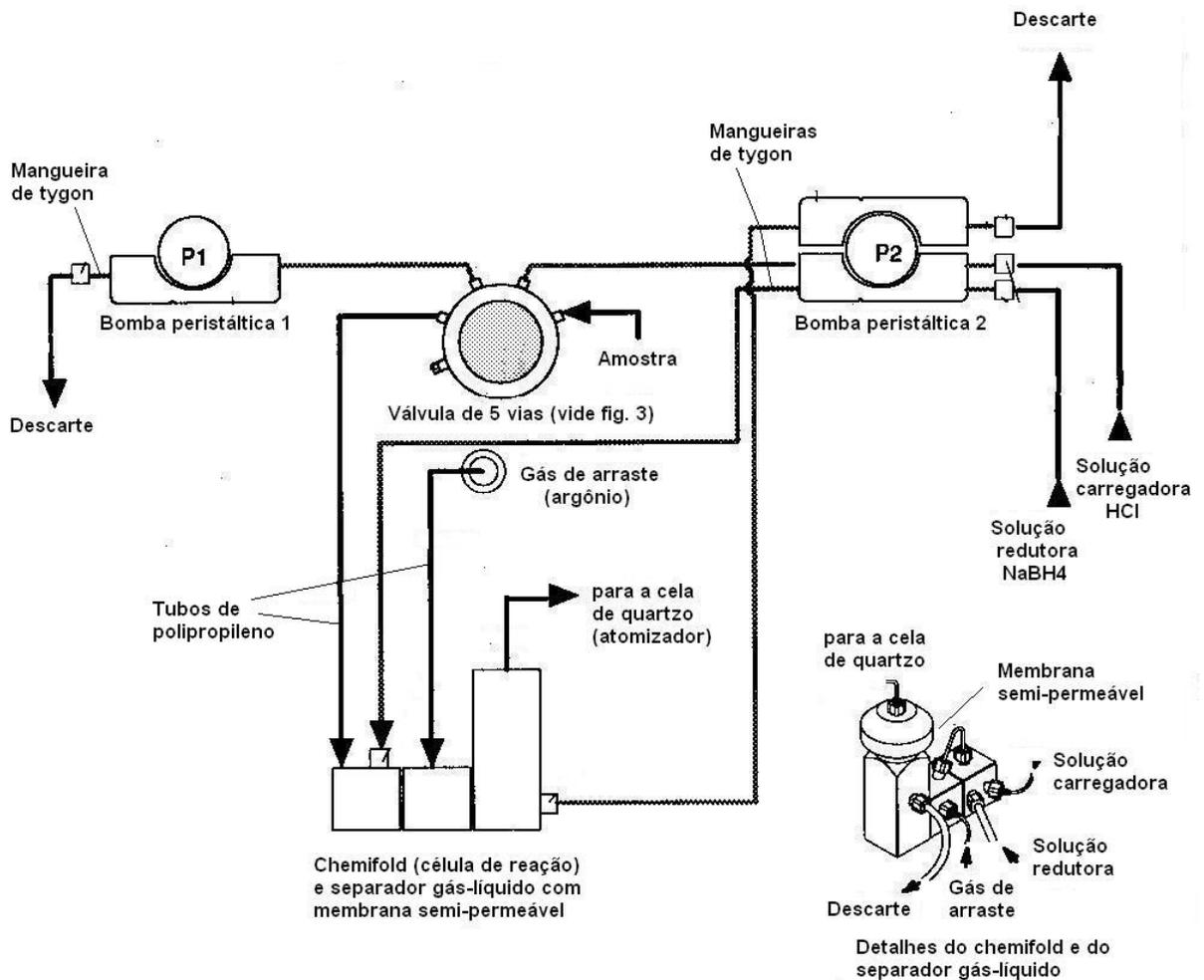


Figura 6 - Diagrama do Sistema por Injeção em Fluxo

Uma válvula rotatória de 5 vias (Figura 7) é utilizada como unidade de comutação para preencher a alça de amostragem com a amostra e depois injetar a mesma no reator (chemifold) onde ocorre a mistura com os reagentes e a formação do vapor/hidreto. Quando a válvula está na posição de preenchimento, a amostra é bombeada continuamente (P1), passando pela alça de amostragem e sendo descartada a seguir. A solução carregadora e a solução redutora também são bombeadas continuamente (P2), para a célula de reação, e os gases resultantes do processo são conduzidos até o QTA. Quando a válvula é comutada para a posição de injeção, a amostra deixa de ser injetada pela bomba P1 e a solução carregadora passa pela alça de amostragem conduzindo a amostra até a célula de reação, onde é misturada com a solução redutora e as espécies voláteis formadas são conduzidas para o atomizador de tubo de quartzo.

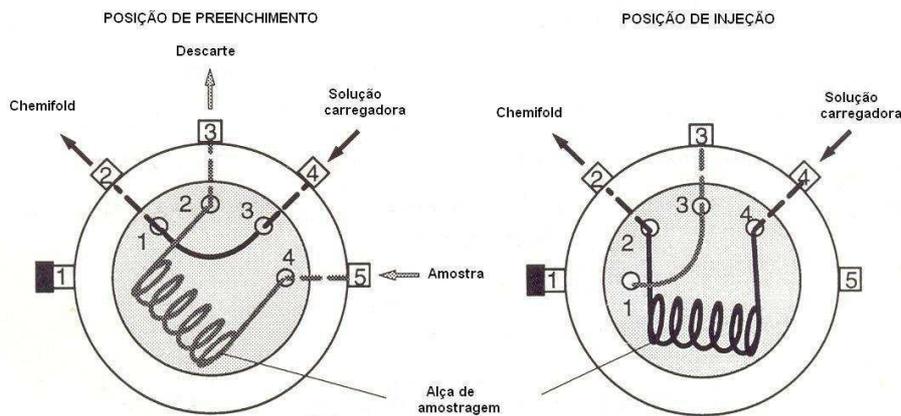


Figura 7 - Válvula rotatória de 5 vias

3.1.3. Reator / Separador Gás-Líquido

Um separador gás-líquido com membrana semipermeável (Figura 8) ou um separador com pérolas de vidro (Figura 9) foram utilizados para separar a fase líquida do vapor frio/hidreto gerados na reação da amostra com o redutor NaBH_4 . O sinal analítico obtido com estes dois tipos de separadores é muito próximo. A diferença é que no separador com membrana é necessário substituí-la com freqüência, porque essa fica umedecida pela fase líquida e pelo aerossol, levando à perda quase total do sinal. No separador com pérolas de vidro não é necessário o uso de membrana semipermeável.



Figura 8 – Separador gás-líquido com membrana semipermeável

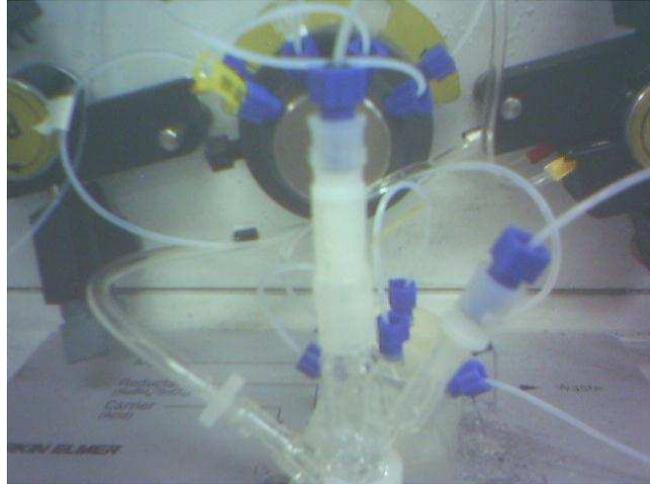


Figura 9 - Separador gás-líquido com pérolas de vidro

3.1.4. Atomizador de Tubo de Quartzo (QTA)

O atomizador de quartzo, mostrado na Figura 10 necessita de limpeza e tratamento sempre que sua superfície estiver impregnada de NaBH_4 , proveniente do aerossol arrastado pelo fluxo de argônio que transporta as espécies voláteis até o atomizador. Conseqüentemente, o sinal analítico é comprometido porque a superfície do quartzo tem papel importante na atomização.



Figura 10 – Atomizador de tubo de quartzo (QTA) aquecido com manta térmica

3.1.5. Sistema CF-HG-ICP OES

Este sistema, mostrado nas Figuras 11 e 12, consiste de um gerador de vapor frio/hidretos (*Trace Plasma Hydride Device T-PHD*[®]) com fluxo contínuo e de um ICP OES com vista axial (*Iris AP*[®]), ambos da Thermo Jarrell Ash (TJA). Uma bomba peristáltica de três vias é utilizada para bombear continuamente a amostra

acidificada (mangueira tygon[®] vermelho-vermelho DI 1,14 mm) e a solução redutora de NaBH₄ (mangueira tygon[®] laranja-laranja DI 0,89 mm). Essas soluções são misturadas em um tubo com formato de Y, onde o vapor frio / hidreto e excesso de gás hidrogênio são formados. Após a conexão em Y, um tubo enrolado de polipropileno, com cerca de 1000 cm de comprimento e 2,01 mm de diâmetro interno, é usado como bobina de reação. A mistura é conduzida para um separador gás-líquido em formato de U, onde as espécies voláteis são separadas da fase líquida pelo gás de arraste (argônio) e introduzidas na tocha do plasma. A fase líquida é carregada para o descarte.

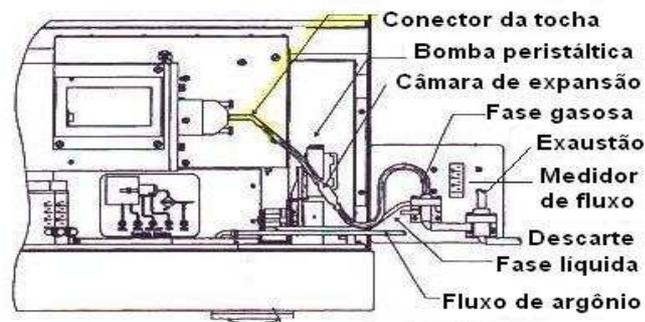


Figura 11 - Diagrama do sistema CF-HG-ICP OES



Figura 12 - Sistema CF-HG-ICP OES

3.1.6. Sistema PN-ICP OES

O sistema, mostrado na figura 13, é formado por um ICP OES com visão axial e radial (Optima 4300 DV[®]) da Perkin Elmer. Uma bomba peristáltica de três vias é utilizada para introduzir a amostra em um nebulizador pneumático. Os

nebulizadores utilizados neste trabalho estão descritos a seguir. O aerossol produzido no nebulizador é introduzido em uma câmara de nebulização ciclônica, onde as gotículas maiores são drenadas.



Figura 13 – Sistema PN-ICP OES

3.1.7. Nebulizadores Low-Flow GemCone®

O nebulizador pneumático de baixo fluxo GemCone® (Perkin Elmer), mostrado na Figura 14, permite a utilização de um fluxo de gás menor que 1 L min^{-1} . A extremidade desse nebulizador é baseada no projeto original conespray descrito por Barry Sharp⁶⁸. Portanto este nebulizador pode ser classificado como um tipo Babington, cuja principal característica é minimizar as chances de bloqueio no capilar de introdução da amostra. Sua eficiência de transporte^{101,102} (razão entre a massa de analito que chega ao plasma e a massa do analito aspirada pelo nebulizador por segundo) é de aproximadamente 1,2%. Ivaldi e outros⁶⁹ avaliaram o desempenho desse nebulizador com relação às figuras de mérito (precisão a curto e longo termo, sensibilidade e limite de detecção) e à habilidade em nebulizar soluções com alto teor de sólidos (10%). Concluíram que a precisão a curto termo, para soluções aquosas e contendo NaCl 10%, foi melhor que 1% RSD. A precisão a longo termo, para soluções aquosas em um período de 8 horas, foi em torno de 1%. Portanto, a precisão e estabilidade do sinal analítico, com ambas as soluções, foram indistintas. A sensibilidade e limites de detecção (fluxo de amostra igual a 2 ml min^{-1}), comparados com um nebulizador *cross-flow* (1 ml min^{-1}), foram similares para essas

figuras de mérito. Esse nebulizador está sendo usado há 6 anos na rotina analítica da Caraíba Metais e ainda hoje apresenta a mesma *performance* analítica.

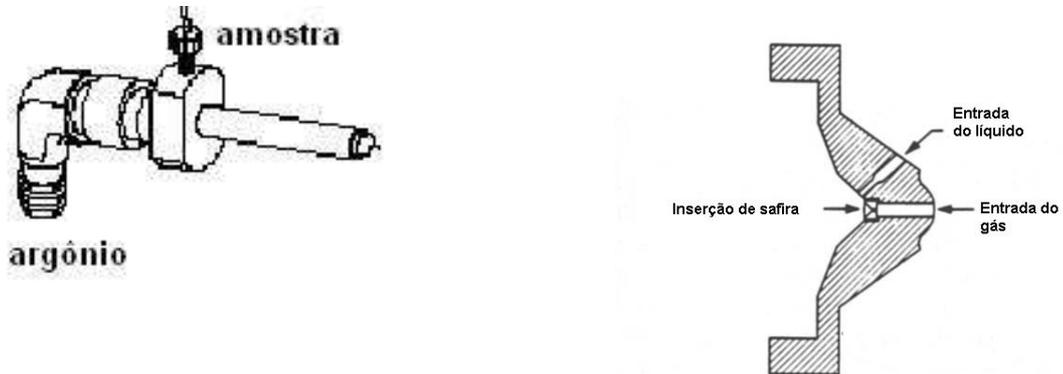


Figura 14– Nebulizador *GemCone*®

Peek Mira Mist®

O *Mira Mist* (Figura 15) é um nebulizador pneumático de fluxo paralelo com corpo em *peek*® e capilar de teflon, fabricado pela *Burgener Research Inc.* e comercializado pela *Perkin Elmer*. Pode ser utilizado com HF e é muito robusto em relação aos problemas de entupimento, possibilitando o uso com soluções contendo alto teor de sólidos dissolvidos (~20%). Utiliza um fluxo de gás menor que 1 L min^{-1} , pressão nominal de 35 psi e fluxo de amostra na faixa de 0,5 a $0,8 \text{ ml min}^{-1}$. Sua eficiência de transporte^{101,102} é de aproximadamente 3%.

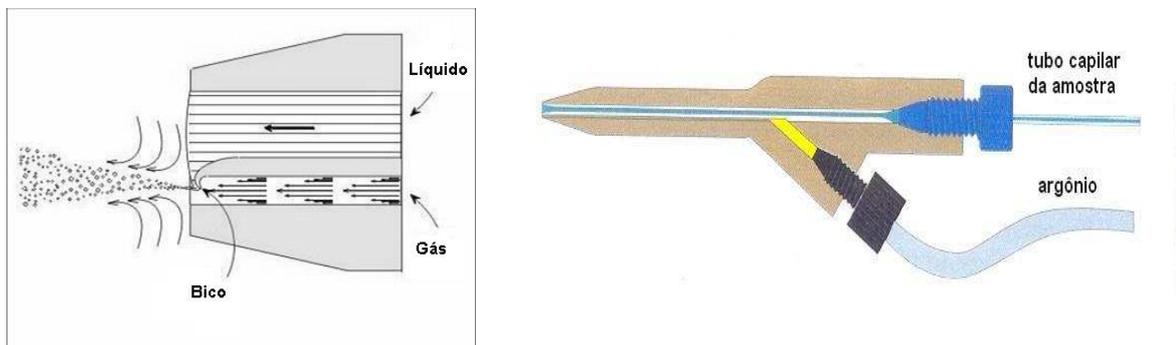


Figura 15 – Nebulizador *Mira Mist*.

SeaSpray

O modelo *SeaSpray*®, mostrado na Figura 16, é um nebulizador pneumático cônico com corpo de vidro, que suporta teores de sais dissolvidos de até

aproximadamente 20%. Cano e outros⁷⁰ avaliaram o desempenho deste nebulizador. É fabricado pela *Glass Expansion* e trabalha com fluxo de amostra de aproximadamente 2 ml min^{-1} e pressão nominal de 30 psi.

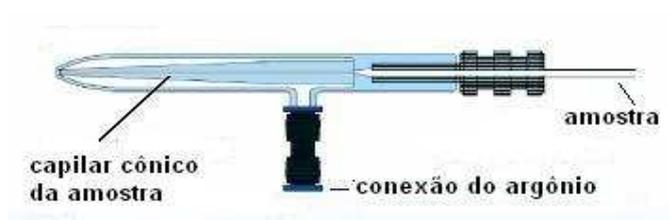


Figura 16 – Nebulizador *SeaSpray*

Meinhard

O TR-50-C1[®] (Figura 17) é um nebulizador pneumático concêntrico de vidro, que suporta um teor de sólidos dissolvidos de aproximadamente 20%. É fabricado pela *Meinhard Glass Products* e opera com pressão nominal de 30 psi e fluxo de amostra de 1 ml min^{-1} . Sua eficiência de transporte^{101,102} é de aproximadamente 2,6%.

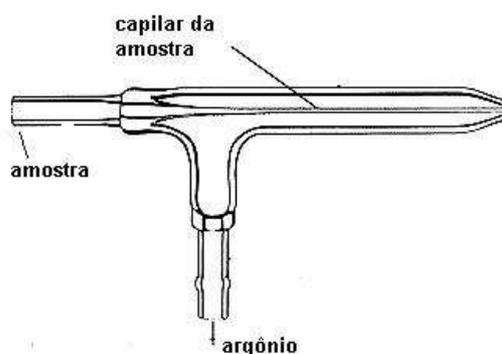


Figura 17 – Nebulizador *Meinhard* TR-50-C1

3.2. REAGENTES E SOLUÇÕES

3.2.1. Soluções de trabalho de arsênio e mercúrio

Solução de As (III), 1000 mg L^{-1} , preparada com As_2O_3 (99,8%, Merck) em 25ml de NaOH 20% (m v^{-1}) seguida da adição de 2 gotas de fenolftaleína e neutralização com H_2SO_4 20% (v v^{-1}). O volume foi completado para 1000 ml com

H₂SO₄ 1% (m v⁻¹). Esta solução foi aferida por titulação e estocada em frasco de polietileno sob refrigeração.

A solução de As (V) 1000 mg L⁻¹, foi preparada pela diluição de uma ampola Titrisol (Merck) em um balão volumétrico e o volume completado para 1000ml com HCl 10 %.

A solução de Hg (II), 1000 mg L⁻¹ foi adquirida já preparada para AAS (Merck) em meio HNO₃ 5% (v v⁻¹).

As soluções de trabalho foram preparadas por diluição das soluções padrão de arsênio e mercúrio com micropipetas Eppendorf.

3.2.2. Demais reagentes e soluções

As soluções de borohidreto de sódio (NaBH₄ 96%, Merck) foram preparadas com concentrações de 0,05 (NaOH 0,5% m v⁻¹); 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 (NaOH 0,05% m v⁻¹); 1,0 e 1,5 % (NaOH 0,1% m v⁻¹) Estas soluções foram armazenadas em frascos de polietileno e estocadas em geladeira, mantendo-se estáveis por 7 dias.

As soluções de ácido clorídrico foram preparadas a partir do ácido clorídrico concentrado (HCl 37%, d=1,19 g/cm³, Merck) e diluídas com água deionizada para se obter concentrações de 1, 2, 5, 10 e 25% (v v⁻¹).

As soluções de ácido nítrico foram preparadas a partir do ácido nítrico concentrado (65%, Merck) e diluídas com água deionizada para se obter concentrações de 2, 5 e 10% (v v⁻¹).

A solução de ácido sulfúrico 10% (m v⁻¹) foi preparada a partir do ácido sulfúrico concentrado (98%, Merck) e diluída com água deionizada.

As soluções de ácido sulfúrico 10% (m v⁻¹) + ácido nítrico 10% (v v⁻¹) foram preparadas a partir da mistura dos respectivos ácidos concentrados (em banho de gelo) e posterior diluição com água deionizada.

Como reagentes de pré-redução de As (V) para As (III) foram utilizadas as seguintes soluções:

- KHSO₄ 10% m v⁻¹ preparado em água deionizada
- L-cisteína 10% m v⁻¹ preparada em HCl 0,02 mol L⁻¹

3.2.3. Amostras

Conforme objetivo deste trabalho foi determinado As total e Hg total em amostras de ácido sulfúrico da Caraíba Metais. Também foi preparada uma amostra

referência de H_2SO_4 , 98% contendo $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ de As (V), Hg, Cr, Ni e 10 mg L^{-1} de Fe. Esta amostra referência foi preparada do seguinte modo: (1) pesar 500g de H_2SO_4 , 98% Merck em cinco diferentes *erlenmeyers*; (2) adicionar uma alíquota de 2,5 ml de soluções padrão 1000 mg L^{-1} (10.000 mg L^{-1} para o Fe) dos analitos As, Hg, Fe, Cr e Ni em cada um dos *erlenmeyers*; (3) transferir o conteúdo dos *erlenmeyers* para um frasco de vidro de 2500 ml, com tampa de vidro esmerilhada e (4) colocar o frasco em um agitador mecânico e homogeneizar a solução por duas horas. Foi necessário adicionar as alíquotas separadamente, em cada *erlenmeyer*, para evitar a volatilização dos analitos no momento do contato com o ácido sulfúrico. Essa amostra referência se mostrou estável até ser totalmente consumida (cerca de 6 meses). O Fe, Cr e Ni foram adicionados para compor a matriz da amostra real de ácido sulfúrico e porque estes elementos também são analisados para certificação do ácido.

Na determinação de As total, foi necessário o pré-tratamento das amostras com KHSO_4 ou L-cisteína, com o objetivo de reduzir o As (V) para As (III). O procedimento para o KHSO_4 10% m v^{-1} , consiste em pesar 1,00 g da amostra em um béquer de vidro, adicionar 10 ml deste reagente e aquecer na placa até aproximadamente 80°C , por cerca de 10 minutos. Em seguida a amostra é resfriada, transferida para balão volumétrico de 100 ml e avolumada com HCl 10% (m v^{-1}). No tratamento com o uso da L-cisteína, 0,125 g da amostra é pesada diretamente em frasco plástico de 50ml (*Sarstedt*), adiciona-se 5ml da solução 10% (m v^{-1}) da L-cisteína e completa-se o volume com água deionizada. A L-cisteína dispensa o aquecimento, porque a redução do As (V) ocorre na temperatura ambiente poucos minutos após a adição do reagente.

A preparação das amostras para determinação de As e Hg usando os métodos CF-HG-ICP OES e PN-ICP OES é exatamente a mesma, e consiste em pesar 1,00 g de amostra e avolumar para 10 ml com HNO_3 10% v v^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sucesso do método analítico a ser utilizado para a determinação de mercúrio e arsênio depende do conjunto das melhores condições para geração e transporte do vapor frio/hidreto e atomização da arsina. A seguir são apresentados os resultados obtidos visando a otimização destes parâmetros operacionais.

4.1. SISTEMA FIA-HG-AAS

4.1.1. Otimização dos parâmetros na determinação do mercúrio

Os estudos para otimização do método para determinação de Hg (II) foram realizados em três níveis de concentrações (2, 5 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) e as medidas dos sinais analíticos em triplicata.

As vazões utilizadas com tubos novos foram: carreador HCl (7,2 ml min^{-1} 120 rpm, tubo de DI 1,52 mm), solução redutora de NaBH₄ (4,1 ml min^{-1} , 120 rpm, tubo de DI 1,14 mm), amostra (2,2ml min^{-1} , 100 rpm, tubo de DI 1,52 mm) e descarte (14 ml min^{-1} , 120 rpm, tubo de DI 3,18 mm). O efluente líquido gerado para descarte foi de 11,5 ml / medida. O tempo necessário para uma medida é de 46 s. Todas as medidas foram realizadas no modo altura de pico, recomendado pelo manual do equipamento²⁵.

Efeito da concentração do HCl na determinação do Mercúrio

O efeito da concentração do HCl foi estudado, buscando as condições mais brandas de acidez, sem comprometer a sensibilidade na geração do vapor frio de mercúrio. Condições brandas protegem o analista dos efeitos danosos dos vapores ácidos e evitam a corrosão do equipamento. A concentração do HCl recomendada no manual do equipamento²⁵ é descrita como levemente ácida na solução da amostra e 3% v v⁻¹ na solução carreadora. Também é recomendada a adição de gotas de KMnO₄ 5% m v⁻¹ para evitar a adsorção do mercúrio (< 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) nas paredes dos frascos das amostras. Foi realizado um teste para verificar a estabilidade de uma solução de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (II) em diferentes meios. Os resultados são mostrados na Tabela 9. Foram utilizados frascos de polipropileno de 50 ml da *Sarstedt* para o preparo das soluções de trabalho. Podemos concluir,

avaliando os resultados obtidos, que as absorvâncias das soluções em todos os meios estudados praticamente não se alteraram no período de 11 dias. Em função desse estudo, não foi adicionado KMnO_4 nas soluções padrão estudadas.

Tabela 9 – Estabilidade da solução de Hg (II) em diferentes meios.

Meio	Absorvância $2 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg (II)			Solução Carregadora
	31/3/2006	7/4/2006	11/4/2006	
HCl 10% v v ⁻¹	0,013	0,013	0,014	HCl 10% v v ⁻¹
HNO ₃ 2% v v ⁻¹	0,010	0,014	0,014	HNO ₃ 2% v v ⁻¹
HNO ₃ 5% v v ⁻¹	0,012	0,014	0,013	HNO ₃ 5% v v ⁻¹
HNO ₃ 10% v v ⁻¹	0,013	0,015	0,012	HNO ₃ 10% v v ⁻¹
H ₂ SO ₄ 2% em HNO ₃ 2% c/ KMnO ₄ 5%	****	0,015	0,014	H ₂ SO ₄ 2% em HNO ₃ 2%

A figura 18 mostra o efeito das concentrações de 1, 2, 5 e 10% v v⁻¹ de HCl no sinal analítico das soluções padrão de Hg (II) de concentrações 2, 5 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$. Estas soluções foram matrizadas em meio HCl + H₂SO₄ 1% m v⁻¹, para simular a composição das amostras.

Podemos observar que a maior variação ocorreu para concentração superior a 5%. O valor de 10% v v⁻¹ de HCl vinha sendo utilizado desde o início de operação do equipamento, porque esse era o valor recomendado pelo manual²⁵ para a determinação do arsênio. Desta forma, a mesma concentração de ácido era utilizada na determinação do mercúrio e do arsênio. Como o aumento do sinal foi significativo, acima de 5%, foi mantida a concentração de 10% v v⁻¹ de HCl como condição otimizada para a determinação do mercúrio. Essa influência da concentração do ácido deve ser novamente investigada, porque era esperado pouco ou nenhum efeito sobre o sinal do mercúrio, o que permitiria a redução da concentração do HCl.

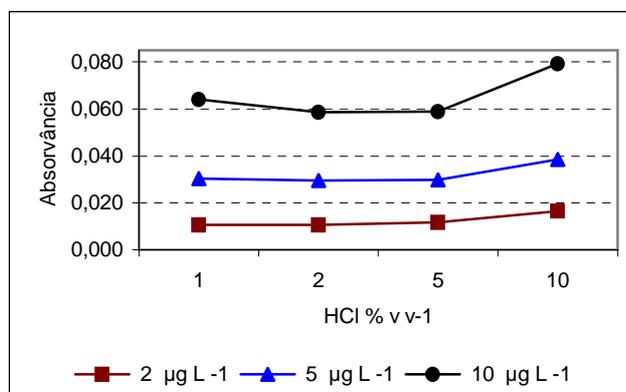


Figura 18 - Efeito da concentração de HCl na determinação do mercúrio. $\lambda = 253,7 \text{ nm}$. Soluções padrão em meio HCl + H₂SO₄ 1% m v⁻¹. Foram utilizadas soluções carregadoras com HCl 1, 2, 5 e 10% v v⁻¹, sem o uso de H₂SO₄. NaBH₄ (0,3% m v⁻¹ em NaOH 0,05% m v⁻¹), Fluxo do argônio (100ml min⁻¹).

Efeito da concentração do NaBH₄ na determinação do mercúrio

O efeito da concentração do NaBH₄ na determinação do mercúrio também foi estudado de forma a conciliar condição branda com sensibilidade adequada, porque concentrações acima de 0,5% m v⁻¹ produzem grande quantidade de gás hidrogênio, aumentando o sinal do branco e podem maximizar as interferências. A faixa de concentração do NaBH₄ tipicamente usada⁷¹ nos sistemas FIA é de 0,2 a 0,5% m v⁻¹.

O manual do equipamento²⁵ recomenda o uso de uma solução 0,2% m v⁻¹ de NaBH₄ em NaOH 0,05% m v⁻¹. Podemos observar na Figura 19, que o sinal do mercúrio é pouco influenciado pela concentração do NaBH₄ na faixa de 0,1 a 0,4% m v⁻¹. Somente a partir de 0,5% podemos notar uma discreta redução nas absorvâncias medidas, mais acentuada para a concentração de 10 µg L⁻¹, sendo este o valor limite sugerido para os sistemas FIA⁷¹. O valor de 0,3% m v⁻¹ de NaBH₄ em NaOH 0,05% m v⁻¹ foi escolhido como condição otimizada para a determinação do mercúrio.

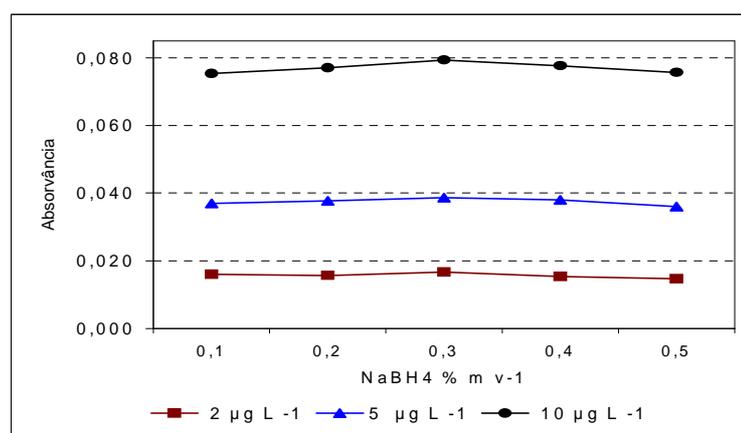


Figura 19 - Efeito da concentração do NaBH₄ na determinação do mercúrio. $\lambda = 253,7$ nm. Soluções padrão (em HCl 10% v v⁻¹ e H₂SO₄ 1% m v⁻¹), Solução carreadora (HCl 10% m v⁻¹), Fluxo do argônio (100ml min⁻¹).

Efeito do fluxo do gás de arraste na determinação do mercúrio

O fluxo do gás de arraste é o fator que mais influencia no sinal analítico do mercúrio, devido à diluição do vapor atômico. A faixa recomendada pelo manual²⁵ é de 70 a 100 ml min⁻¹. Pelo estudo realizado, mostrado na Figura 20, pode-se concluir que o máximo de absorvância é obtido com a vazão de 75ml min⁻¹, mas como a diferença no sinal obtido para a vazão de 50ml min⁻¹ é pequena (6 e 7% menor para as concentrações de 5 e 10 µg L⁻¹, respectivamente), foi escolhido o valor de 50 ml min⁻¹ como valor ótimo para a determinação do mercúrio. Este fluxo também é melhor para o arsênio e minimiza os efeitos deletérios que as partículas

líquidas, introduzidas pelo gás de arraste, provocam na superfície do tubo de quartzo.

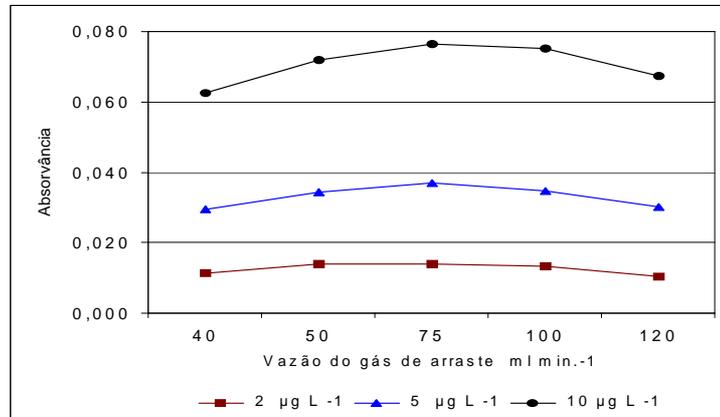


Figura 20 Efeito da vazão do gás de arraste na determinação do mercúrio. $\lambda = 253,7$ nm. Soluções padrão (em HCl 10% v v⁻¹ e H₂SO₄ 1% m v⁻¹), Solução carreadora (HCl 10% m v⁻¹), NaBH₄ (0,3% m v⁻¹ em NaOH 0,05% m v⁻¹).

Efeito do volume de injeção da amostra na determinação do mercúrio.

O volume injetado da amostra depende da alça de amostragem utilizada. Foram comparados os sinais obtidos com alças de 200 e 500 µl de amostra. Analisando os resultados mostrados na Figura 21, concluímos que a injeção de um volume de 500 µl da amostra resulta em um sinal duas vezes maior que um volume de 200 µl. Esta redução na sensibilidade é útil quando a concentração do analito for muito alta, mas como a absorvância do mercúrio é baixa, comparada à resposta do arsênio, o volume de 500 µl da amostra é mais adequado. Portanto, foi selecionada a alça de amostragem de 500 µl para a determinação do mercúrio.

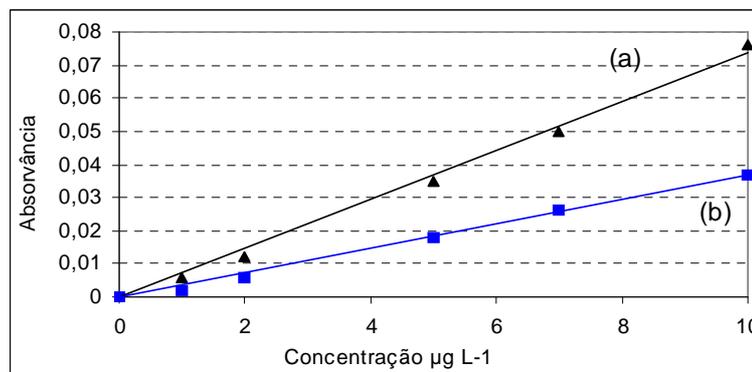


Figura 21 – Efeito do volume de injeção de amostra na determinação do mercúrio ($\lambda = 253,7$ nm.). (a) Alça de amostragem de 500 µl ($y = 0,0076x - 0,0019$ R= 0,9986); (b) Alça de amostragem de 200 µl ($y = 0,0038x - 0,0010$ R= 0,9989). Soluções padrão (em HCl 10% v v⁻¹ e H₂SO₄ 1% m v⁻¹), Solução carreadora (HCl 10% m v⁻¹), NaBH₄ (0,3% m v⁻¹ em NaOH 0,05% m v⁻¹).

4.1.2. Otimização dos parâmetros na determinação do arsênio.

Os estudos para otimização do método para determinação de As (III) foram realizados em três níveis de concentração (2, 5 e 10 $\mu\text{g L}^{-1}$) e as medidas dos sinais analíticos em triplicata. Os fluxos selecionados foram os mesmos utilizados na determinação do mercúrio. Os reagentes usados na pré-redução do As (V) para As (III) nas amostras, constaram de KHSO_4 10% m v^{-1} e da L-cisteína 10% m v^{-1} . Os mesmos reagentes foram adicionados às amostras e às soluções-padrão, de forma a se obter concentração final de 1% m v^{-1} .

Efeito da concentração do HCl na determinação do arsênio.

A concentração do HCl recomendada pelo manual²⁵ do equipamento é de 10% v v^{-1} (aproximadamente 1,2 mol L^{-1}). O estudo realizado, mostrado na Figura 22, indica que o aumento da concentração do HCl resulta em acréscimo contínuo do sinal analítico. Na literatura^{71,72}, foram encontrados valores de 1 mol L^{-1} e 2,0 mol L^{-1} . O valor de 10% v v^{-1} foi estabelecido como condição ótima para a determinação do arsênio, seguindo o mesmo conceito de condições brandas do mercúrio.

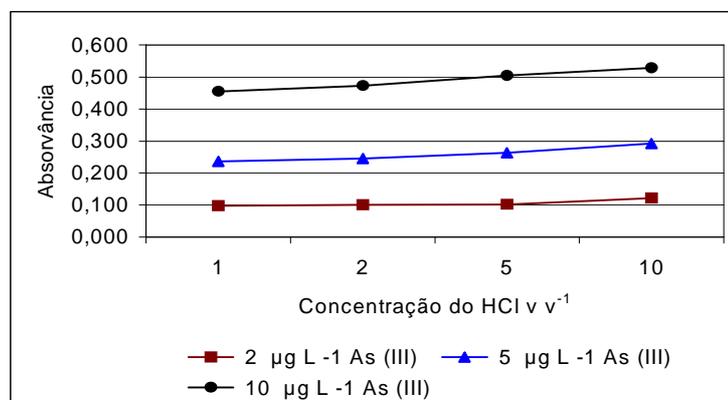


Figura 22 - Efeito da concentração de HCl na determinação do arsênio (III). $\lambda = 193,7 \text{ nm}$. Soluções-padrão (em HCl 10% v v^{-1} , H_2SO_4 1% m v^{-1} e KHSO_4 1% m v^{-1}), Solução carreadora (HCl 10% m v^{-1}), NaBH_4 (0,3% m v^{-1} em NaOH 0,05% m v^{-1}), Fluxo do argônio (50 ml min^{-1}).

Efeito da concentração do NaBH_4 na determinação do arsênio

Analisando o gráfico da figura 23 podemos concluir que, principalmente para a solução padrão de 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, o sinal do As (III) se estabiliza com o NaBH_4 0,4% m v^{-1} . Para as soluções de 2 e 5 $\mu\text{g L}^{-1}$, a concentração de 0,3% m v^{-1} NaBH_4 é suficiente para estabilizar o sinal. Portanto, foi estabelecido que 0,3% m v^{-1} de NaBH_4 é suficiente para a geração da arsina. O valor recomendado pelo manual do equipamento²⁵ é NaBH_4 0,2% m v^{-1} em NaOH 0,05% m v^{-1} e a literatura⁷¹ também

cita o mesmo valor para a solução de NaBH_4 em NaOH 0,1% m v^{-1} . Analogamente ao mercúrio, uma concentração maior de NaBH_4 gera uma grande quantidade de gases e conseqüentemente causa todos os efeitos indesejáveis citados.

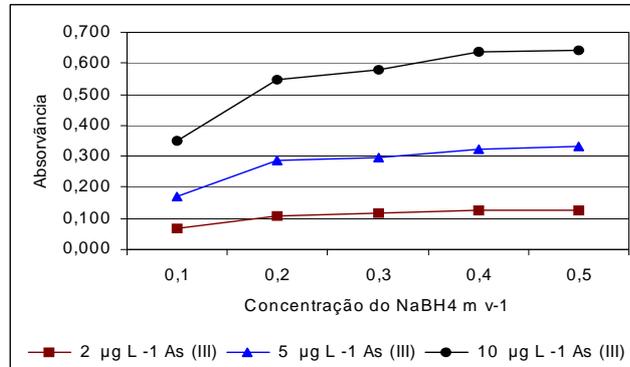


Figura 23 - Efeito da concentração de NaBH_4 na determinação do arsênio. $\lambda = 193,7$ nm. Soluções de NaBH_4 em NaOH 0,05% m v^{-1} , Soluções padrão (em HCl 10% v v^{-1} e H_2SO_4 1% m v^{-1}), Solução carreadora (HCl 10% m v^{-1}), Fluxo do argônio (50 ml min^{-1}).

Efeito da vazão do gás de arraste na determinação do arsênio

O efeito da variação da vazão do gás de arraste para a determinação de arsênio, mostrado na Figura 24, é ainda mais crítico do que para o mercúrio, devido a diluição da nuvem de radicais de hidrogênio⁷³. Podemos concluir facilmente, analisando o gráfico da Figura 22, que acima do fluxo de 50 ml min^{-1} o sinal de absorvância decresce para as três concentrações investigadas, portanto este valor foi selecionado como condição otimizada.

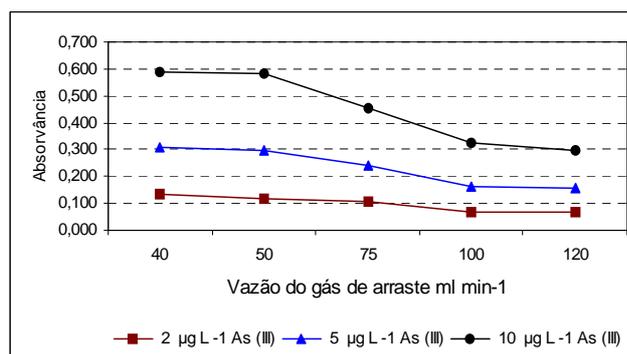


Figura 24 – Efeito da vazão do gás de arraste na terminação do arsênio. $\lambda = 193,7$ nm. Soluções padrão (em HCl 10% v v^{-1} e H_2SO_4 1% m v^{-1}), Solução carreadora (HCl 10% m v^{-1}), NaBH_4 (0,3% m v^{-1} em NaOH 0,05% m v^{-1}).

Efeito do volume de injeção da amostra na determinação do arsênio

Foram realizados testes com alças de amostragem de volumes 200 e 500 μl de amostra, conforme mostrado na Figura 25. Os resultados foram semelhantes aos obtidos com o mercúrio. Podemos concluir, analisando as inclinações das duas curvas, que a utilização da alça de 500 μl resulta no dobro da sensibilidade em

relação à alça de 200 µl. Como o objetivo é determinar baixas concentrações de arsênio, a alça de maior volume foi selecionada como condição ótima.

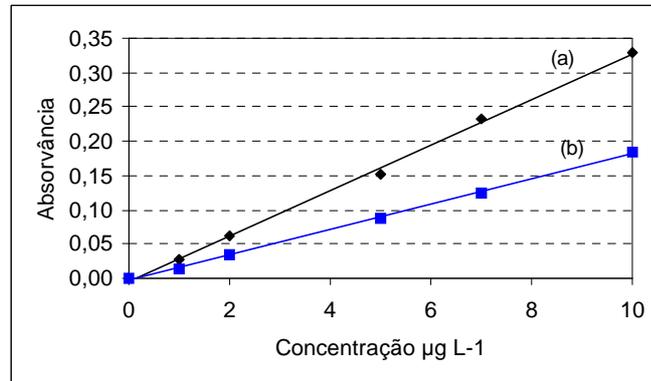


Figura 25 – Efeito do volume de injeção de amostra na determinação do arsênio (III), $\lambda = 193,7$ nm. (a) Alça de amostragem de 500 µl ($y = 0,0332x - 0,0038$ $R = 0,99925$); (b) Alça de amostragem de 200 µl ($y = 0,0184x - 0,0026$ $R = 0,9995$).

Efeito da temperatura do tubo de quartzo

Os estudos descritos na literatura^{71,74-76} mostram que a temperatura do tubo de quartzo, necessária para gerar os radicais de hidrogênio que vão permitir a etapa de atomização da arsina, tem início na faixa de 650-700°C e se completa em 900°C.

Conforme mostrado na Figura 26, foi selecionada a faixa de 600 a 900°C para o estudo da influência da temperatura do tubo de quartzo. Podemos concluir que a partir de 825°C ocorre a estabilização do sinal analítico, embora a atomização da arsina já ocorra de forma incompleta a partir de 725°C. Moretto⁴⁹ encontrou um valor de 730°C para o início da atomização. O valor recomendado pelo manual²² de 900°C, foi escolhido para a determinação do arsênio.

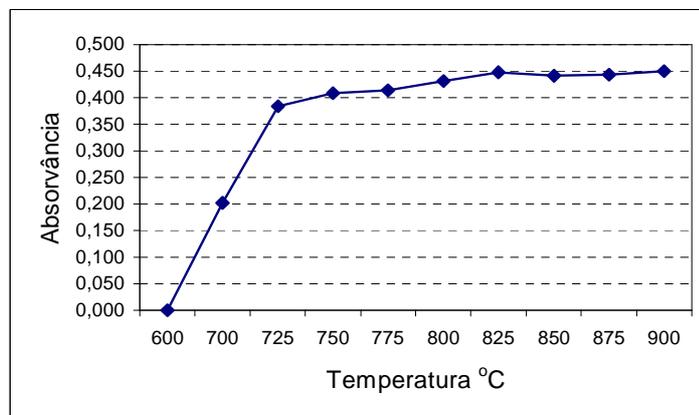


Figura 26 – Efeito da temperatura do tubo de quartzo na determinação do arsênio. $\lambda = 193,7$ nm, Solução padrão 8 µg L⁻¹ (em HCl 10% v⁻¹ e H₂SO₄ 1% m v⁻¹), Solução carreadora (HCl 10% m v⁻¹), NaBH₄ (0,3% m v⁻¹ em NaOH 0,05% m v⁻¹). Fluxo do argônio (50 ml min⁻¹), Alça de amostragem de 500 µl

Redução de As(V) para As(III): Avaliação do KHSO₄ e da L-cisteína como agentes redutores.

O KHSO₄ foi utilizado durante anos na rotina analítica de pré-redução do As (V) para As (III) nas amostras de ácido sulfúrico. O problema é que para que a pré-redução com KHSO₄ seja efetiva se faz necessário que a solução seja submetida a aquecimento. A Figura 27 mostra um estudo da influência da temperatura e do tempo de aquecimento na determinação do arsênio total em uma amostra de ácido sulfúrico. Todos os dados foram obtidos com três replicatas da amostra. Analisando os dados obtidos, podemos concluir que a temperatura de aproximadamente 86°C é a mais indicada para que ocorra a reação de redução do As (V) para As (III) na amostra de ácido sulfúrico. Esta condição foi padronizada para o tratamento de pré-redução das amostras com o KHSO₄.

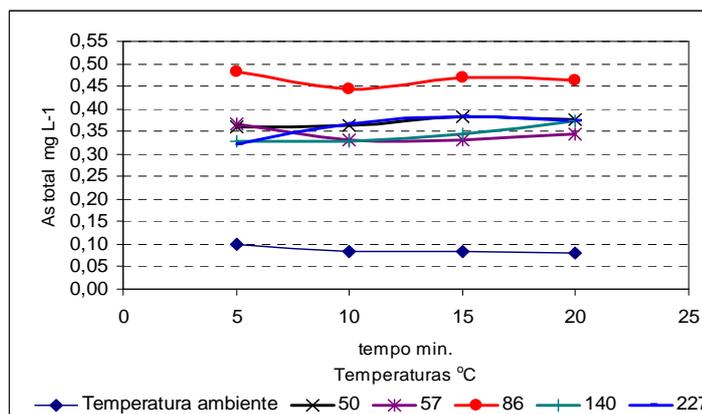


Figura 27 – Influência da temperatura na reação de redução do As (V) para As (III) com KHSO₄. $\lambda = 193,7$ nm; Solução carreadora (HCl 10% m v⁻¹); NaBH₄ (0,3% m v⁻¹ em NaOH 0,05% m v⁻¹); Fluxo do argônio (50 ml min⁻¹).

A L-cisteína⁷⁸⁻⁷⁹ foi selecionada como agente redutor, porque possui as seguintes vantagens em relação ao KHSO₄: (I) a concentração do ácido clorídrico utilizado nas amostras e nas soluções padrão é 24 vezes menor (0,05 para 1,2 mol L⁻¹ no KHSO₄); (II) não existe a necessidade de aquecimento para que ocorra a redução do arsênio, porque a reação ocorre à temperatura ambiente em cerca de 5 minutos, evitando com isso a possibilidade de perda do analito por volatilização na placa; (III) a concentração do NaBH₄ é 6 vezes menor (0,05 para 0,3% m v⁻¹ no KHSO₄) e (IV) a L-cisteína atua como reagente mascarante, evitando a interferência de íons na geração da arsina. A maior desvantagem no uso da L-cisteína é a necessidade de diluir a amostra de ácido sulfúrico 400 vezes (100 vezes para o KHSO₄), o que resulta em uma redução de 4 vezes na massa (0,125 para 0,5 g no KHSO₄, considerando um volume final de 50 ml) e na necessidade de trabalhar

próximo ao limite de quantificação da técnica. Esta diluição é para adequar a concentração do ácido sulfúrico da amostra com a baixa acidez necessária para atuação da L-cisteína como agente redutor^{78,80}. Outra desvantagem é o custo mais alto, o que implica em reduzir ainda mais a massa de amostra para adequar a um volume menor, minimizando a quantidade do reagente

. A Figura 28 mostra uma comparação dos resultados obtidos com o uso da L-cisteína e do KHSO₄. Podemos observar que a inclinação das curvas analíticas é muito próxima, portanto a sensibilidade obtida na determinação do arsênio é praticamente a mesma.

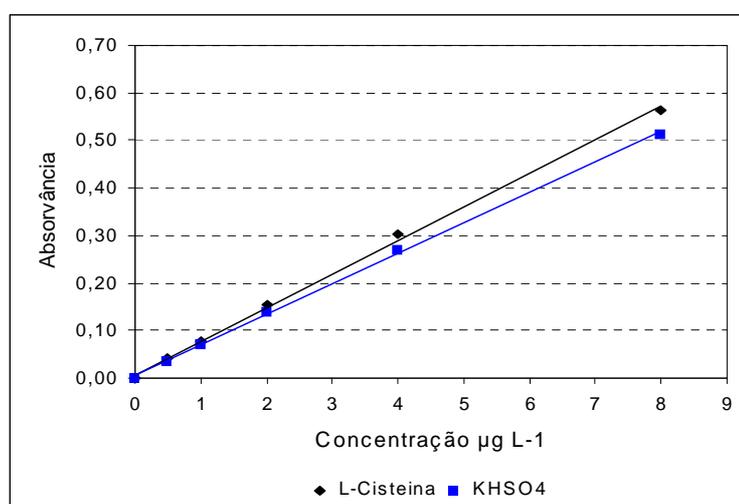


Figura 28 – Curvas analíticas da L-cisteína x KHSO₄: soluções padrão de As (III) em L-cisteína 1% m v⁻¹ e H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹, NaBH₄ 0,05% m v⁻¹ em NaOH 0,5% m v⁻¹. Solução carreadora com HCl 0,05 mol L⁻¹. (Slope = 0,07286 e R = 0,99977) e soluções padrão em KHSO₄ 1% m v⁻¹ e HCl 1,2 mol L⁻¹, NaBH₄ 0,3% m v⁻¹ em NaOH 0,05% m v⁻¹. Solução carreadora com HCl 1,2 mol L⁻¹. (Slope = 0,06518 e R = 0,99901). λ = 193,7 nm.

Nas figuras 29 e 30, são mostrados os picos das soluções padrão utilizados na construção da curva analítica da Figura 28. Podemos observar que os picos resultantes das soluções que utilizaram a L-cisteína como agente redutor (Figura 29), principalmente o pico da solução de 8 µg L⁻¹, são mais distorcidos do que os picos obtidos com KHSO₄ (Figura 30). Provavelmente, esta distorção ocorre porque a influência do ácido sulfúrico na redução com L-cisteína é muito maior do que a que ocorre no KHSO₄.

A Figura 31 mostra os picos obtidos com uma solução padrão de As(III) 10 µg L⁻¹ com L-Cisteína 1%, utilizando-se H₂O, HCl 0,01 e HCl 0,05 mol L⁻¹ como soluções carreadoras. O maior sinal, e com menor distorção, é obtido com o uso da solução 0,05 mol L⁻¹ de HCl, portanto, esta foi selecionada para a determinação do arsênio.

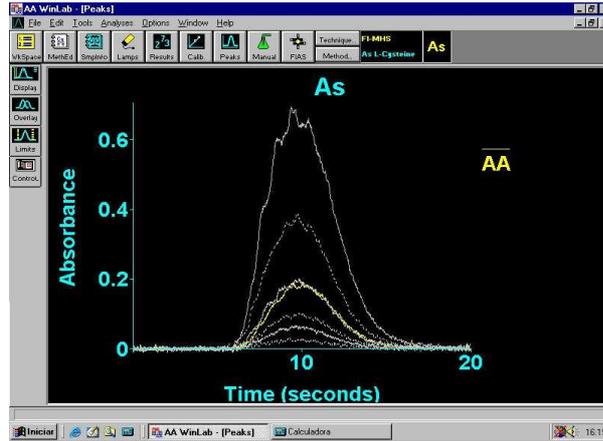


Figura 29 - Picos das soluções padrão de As (III) em L-cisteína 1% e H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹. NaBH_4 0,05% m v-1 NaOH 0,5% (m/v). Solução carreadora com HCl 0,05 mol L⁻¹. Em ordem crescente de absorvância: branco; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 e 8,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. O espectro amarelo é da amostra de ácido sulfúrico. $\lambda = 193,7 \text{ nm}$

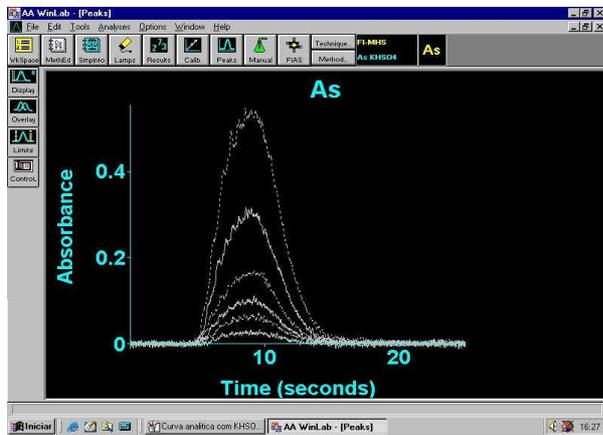


Figura 30 - Picos das soluções padrão de As (III) em KHSO_4 1% e HCl 1,2 mol L⁻¹. NaBH_4 0,3% (m/v) em NaOH 0,05 % (m/v). Solução carreadora com HCl 1,2 mol L⁻¹. Em ordem crescente de absorvância: branco; 0,50; 1,00; 2,00; 4,00 e 8,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. $\lambda = 193,7 \text{ nm}$.

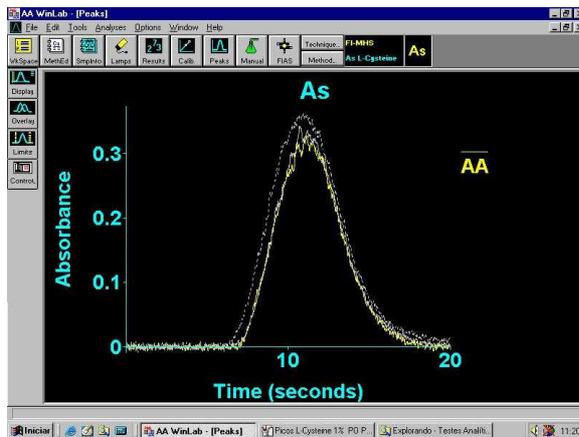


Figura 31 – Picos da solução padrão de As (III) 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ em L-cisteína 1% e H_2SO_4 0,05 mol L⁻¹. NaBH_4 0,05% (m/v) em NaOH 0,5% (m/v). Solução carreadora (em ordem crescente a partir do espectro amarelo): H_2O , HCl 0,01 mol L⁻¹ e HCl 0,05 mol L⁻¹. $\lambda = 193,7 \text{ nm}$.

As Tabelas 10 e 11 mostram um estudo da estabilidade das soluções padrão de As (III) com adição de KHSO_4 e L-cisteína. Podemos concluir que as soluções com KHSO_4 são estáveis durante o período estudado de 8 dias enquanto que para as soluções com L-cisteína foi observado decréscimo do sinal analítico, a partir do quarto dia.

Tabela 10 - Estabilidade das soluções padrão de As (III) em meio HCl 10% v v⁻¹, H₂SO₄ 0,18 mol L⁻¹ e KHSO₄ 1% m v⁻¹. NaBH₄ 0,3% m v⁻¹ em NaOH 0,05 m v⁻¹. Solução carreadora com HCl 10% v v⁻¹. Fluxo do argônio 50 ml min⁻¹.

Soluções padrão µg L ⁻¹	Absorvância	
	4/9/2007	12/9/2007
2	0,121	0,141
5	0,292	0,255
10	0,529	0,542

Tabela 11 - Estabilidade das soluções padrão de As (III) em meio L-cisteína 1% e H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. NaBH₄ 0,05% m v⁻¹ em NaOH 0,5% m v⁻¹. Solução carreadora com HCl 0,05 mol L⁻¹. Fluxo do argônio 50 ml min⁻¹.

Soluções-padrão de As (III) em L-cisteína 1%, e H ₂ SO ₄ 0,026 mol L ⁻¹ µg L ⁻¹	Absorvância				
	14/8/2007	15/8/2007	16/8/2007	17/8/2007	20/8/2007
1	0,094	0,090	0,088	0,081	0,064
2	0,188	0,186	0,189	0,171	0,166
5	0,464	0,426	0,425	0,351	0,318

A Tabela 12 mostra os resultados da determinação de As total em duas amostras de ácido sulfúrico, onde foi utilizado L-cisteína ou KHSO_4 como agentes redutores. Não foi possível determinar a concentração de arsênio da amostra referência de H₂SO₄ quando se utilizou KHSO_4 . Isto ocorre porque, provavelmente houve perda do analito por volatilização durante o aquecimento na placa, ou o KHSO_4 não consegue reduzir o As (V) na forma em que ele se encontra na solução. O resultado do As total na TR 1104, que é uma amostra de rotina, pode ser avaliado para os dois procedimentos. A concentração de As total com o uso do KHSO_4 é menor do que o valor encontrado com a L-cisteína, o que indica que a pré-redução é

mais eficiente com esse reagente, ou existe perda por volatilização durante o aquecimento na placa.

Tabela 12 – Resultados da determinação do As total em amostras de H₂SO₄.

Agente redutor	Amostra Referência mg kg ⁻¹ (n = 3)	TR 1104 mg kg ⁻¹ (n = 3)
L-cisteína	1,09 ± 0,02	0,77 ± 0,03
KHSO ₄	NA	0,65 ± 0,01

A Figura 32 mostra os resultados de absorvância de soluções contendo 10 µg L⁻¹ de As (III) e As (V), quando utilizamos a L-cisteína como agente de pré-redução. Podemos concluir que após 25 minutos de reação, praticamente ocorre a redução total do As (V) na temperatura ambiente. Este valor está em concordância com aqueles encontrados por Welz⁷⁸ e Chen⁸⁰.

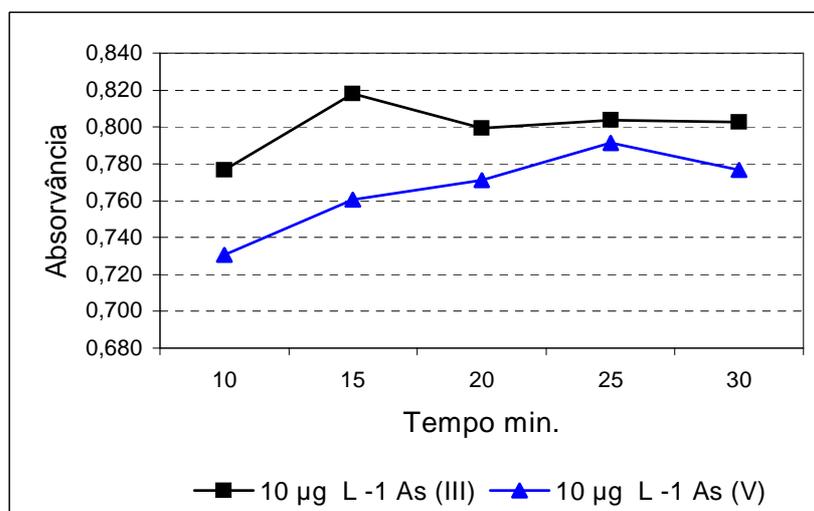


Figura 32 – Redução do As (V) na presença de L-cisteína 1% m v⁻¹. Soluções padrão de As (III) e As (V) em meio L-cisteína 1% e H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹. NaBH₄ 0,05% m v⁻¹ em NaOH 0,5% m v⁻¹. Solução carreadora com HCl 0,05 mol L⁻¹. Fluxo do argônio 50 ml min⁻¹. λ = 193,7 nm.

A Figura 33 mostra a influência da concentração do ácido sulfúrico no sinal analítico de soluções padrão contendo 10 µg L⁻¹ de As (V) e L-cisteína 1% m v⁻¹. O estudo foi realizado com três diferentes soluções carreadoras. Podemos concluir, que a concentração de 0,03 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (que corresponde a uma diluição de aproximadamente 400 vezes da amostra) com solução carreadora de

HCl 0,05 mol L⁻¹ foi o sistema que apresentou melhor resposta, embora o uso da H₂O como solução carreadora também pode ser uma opção adequada e mais limpa.

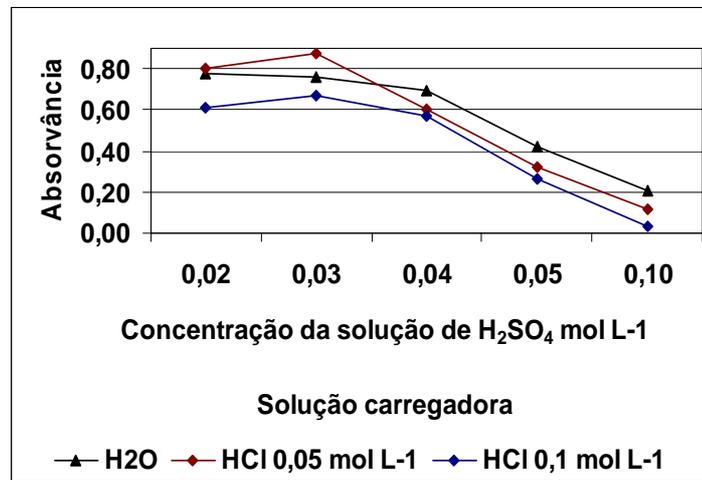


Figura 33 – Influência da concentração do H₂SO₄ no sinal analítico do As (V). Soluções padrão com 10 µg L⁻¹ de As (V), L-cisteína 1% m v⁻¹, NaBH₄ 0,05% m v⁻¹ em NaOH 0,5% m v⁻¹ com diferentes soluções carreadoras.

A Figura 34 mostra os picos referentes às soluções soluções-padrão de 10 µg L⁻¹ de As (V) utilizadas na Figura 33. Podemos observar a presença de picos duplos e a redução de 50% no sinal de absorvância a partir da concentração de 0,05 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Anderson e outros⁴³ relataram que o sinal de uma solução de 10 µg L⁻¹ de As (V) na presença de H₂SO₄, diminui sensivelmente a partir de uma concentração de 0,1 mol L⁻¹, em um sistema de geração de hidretos em fluxo contínuo. O experimento mostra que um sistema FIA é muito mais sensível à concentração do ácido sulfúrico que o sistema de fluxo contínuo. Isto provavelmente ocorre devido a influência da densidade do H₂SO₄ no efeito de dispersão, que é o fenômeno físico que mais influencia o sinal transiente no sistema de injeção em fluxo.

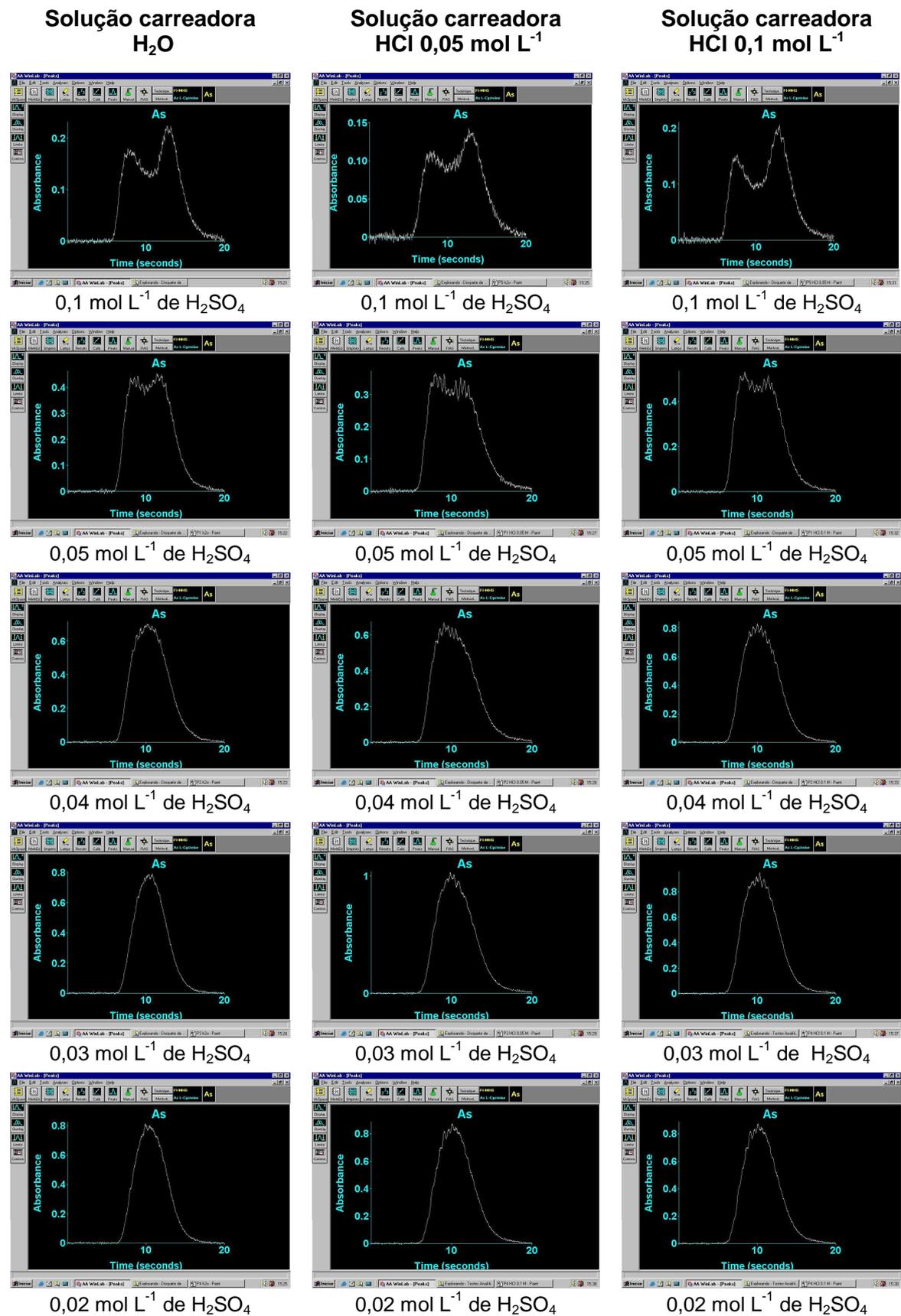


Figura 34 - Picos de soluções-padrão, contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (V) em L-cisteína $1\% \text{ m v}^{-1}$, NaBH_4 $0,05\% \text{ m v}^{-1}$ em $\text{NaOH } 0,5\% \text{ m v}^{-1}$ com diferentes concentrações de ácido sulfúrico ($0,10$; $0,05$; $0,04$; $0,03$; $0,02 \text{ mol L}^{-1}$).

Parâmetros Otimizados para o Sistema FIA-HG AAS

A Tabela 13 apresenta os parâmetros otimizados para determinação de arsênio e mercúrio, utilizando o Sistema FIA-HG AAS, para a determinação de As e Hg.

Tabela 13 – Parâmetros otimizados para o sistema FIA-HG AAS na determinação de As e Hg.

Parâmetro	Intervalo estudado	Condição selecionada	Critério de seleção
Concentração de HCl na solução e no carregador (% v v ⁻¹)	1 a 10	10	Melhor sensibilidade
Concentração do NaBH ₄ (% m v ⁻¹)	0,1 a 0,5	0,3	Boa sensibilidade sem excesso na geração de H ₂
Concentração do NaOH (% m v-1)	NA	0,5	Literatura ⁷⁸
Vazão de argônio (ml min. ⁻¹)	40 a 120	50	Boa sensibilidade com mínimo arraste de gotículas para o atomizador
Volume de injeção da amostra (µl)	200 e 500	500	Melhor sensibilidade
Temperatura do tubo de quartzo (°C) (só para o As)	600 a 900	900	Melhor sensibilidade
Pré-redutor (só para o As)	NA	L-cisteína	Menor concentração de HCl, pré-redução a frio e menor concentração de NaBH ₄ comparado ao KHSO ₄
Comprimento de onda (nm) para o arsênio	NA	193,7	Recomendado pelo manual ²⁵
Comprimento de onda (nm) para o mercúrio	NA	253,7	Recomendado pelo manual ²⁵

Tabela 14 - Condições operacionais do AAS

Tempo de integração (s)	20
Processamento de dados	Altura de pico, 19 pontos de integração (smoothing)
Lâmpada	EDL
Slit (nm)	0,7
Comprimento de onda para o As (nm)	193,7
Comprimento de onda para o Hg (nm)	253,7
Curva de calibração	linear

Tabela 15 - Programação do FIAS-400

Etapa	Tempo (s)	Bomba 1 (rpm)	Bomba 2 (rpm)	Posição da válvula	Etapa de leitura
Prefill	15	100	120	Preenchimento	Não
1	10	100	120	Preenchimento	Não
2	15	0	120	Injeção	Sim
3	1	0	0	Preenchimento	Não

4.2. SISTEMA CF-HG ICP OES

4.2.1. Otimização dos parâmetros para a determinação do mercúrio

A otimização dos parâmetros operacionais (potência de radiofrequência, vazões de bombeamento da amostra e do gás de arraste) e das variáveis químicas (concentração de NaBH_4 e tipo e concentração de ácido) para a determinação de mercúrio foi desenvolvida para as linhas de emissão mais sensíveis, Hg II 184,950(140) e Hg II 194,227(133) nm, sendo que os valores entre parênteses correspondem às ordens de difração da rede.

Efeito da Potência da Radiofrequência

Os resultados obtidos para as intensidades de emissão de Hg com a variação da potência da radiofrequência estão mostrados na Figura 35. Podemos concluir que, para os dois comprimentos de onda estudados, a intensidade líquida aumenta gradativamente até a potência de 1350 W, diminuindo a partir deste valor. O aumento da intensidade ocorre porque o plasma se torna mais energético, a população de átomos excitados aumenta, o que provoca aumento da emissão de radiação e da intensidade do sinal⁵⁸. O decréscimo do sinal que acontece acima de 1350 W é devido ao aumento do sinal de fundo.

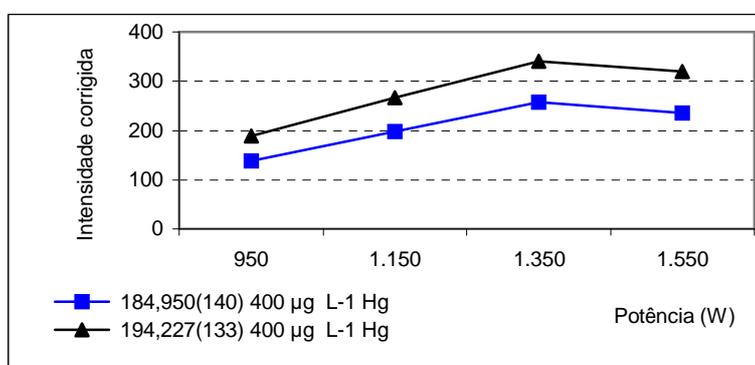


Figura 35– Efeito da potência na determinação do mercúrio. $\lambda = 184,950(140)$ e $194,227(133)$ nm. Vazões: gás de arraste ($0,85 \text{ L min}^{-1}$); amostra ($3,0 \text{ ml min}^{-1}$); Plasma (15 L min^{-1}) e auxiliar ($1,0 \text{ L min}^{-1}$). Solução padrão em meio $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ 10% m v^{-1} .

Efeito da Vazão de Bombeamento da Amostra

O efeito da vazão de bombeamento da amostra, mostrado na Figura 36, indica que o aumento na vazão resulta na constante elevação da intensidade líquida, para os dois comprimentos de onda estudados. O valor selecionado para os estudos subsequentes foi de 3 ml min^{-1} . Não é adequado utilizar um valor mais alto porque, além do elevado consumo da amostra e das soluções padrão, o plasma se torna

instável devido à grande quantidade de H_2 introduzido na tocha. Essa instabilidade pode extinguir o plasma.

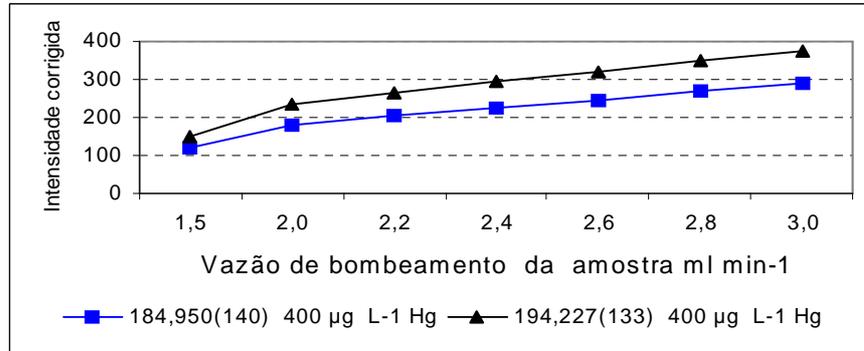


Figura 36 – Efeito da vazão de bombeamento da amostra na determinação do mercúrio. $\lambda = 184,950(140)$ e $194,227(133)$ nm. Vazões: gás de arraste ($0,85 \text{ L min}^{-1}$); Plasma (15 L min^{-1}) e auxiliar ($1,0 \text{ L min}^{-1}$). Potência (1350 W). Solução padrão em meio $H_2SO_4 + HNO_3$ 10% m v^{-1} .

Efeito da Vazão do Gás de Arraste

O efeito do aumento da vazão do gás de arraste, mostrado na Figura 37, indica um decréscimo das intensidades líquidas para as duas linhas de emissão estudadas, o que pode ser atribuído à diluição do vapor. A vazão de aproximadamente $0,85 \text{ L min}^{-1}$ foi selecionada para os estudos subseqüentes.

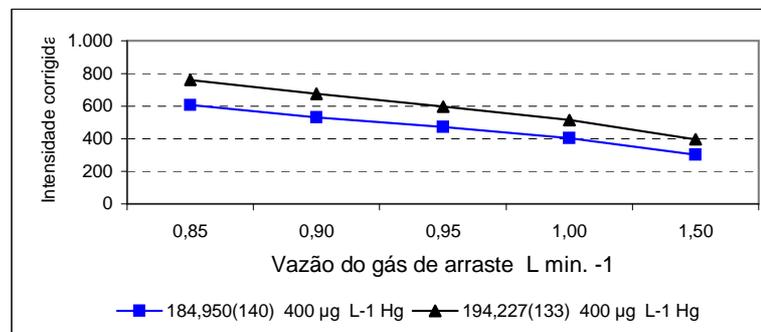


Figura 37 – Efeito da vazão do gás de arraste na determinação do mercúrio. $\lambda = 184,950(140)$ e $194,227(133)$ nm. Vazões: amostra ($3,0 \text{ ml min}^{-1}$); Plasma (15 L min^{-1}) e auxiliar ($1,0 \text{ L min}^{-1}$). Potência (1350 W). Solução padrão em meio $H_2SO_4 + HNO_3$ 10% m v^{-1} .

Efeito da concentração de $NaBH_4$

O efeito da concentração do redutor $NaBH_4$, investigado para a faixa de 0,5 a 2,0% m v^{-1} , está mostrado na Figura 38. Para a linha de emissão Hg II 184,950 (140) nm, observa-se um aumento da intensidade líquida para maiores concentrações de $NaBH_4$ (em 0,1% NaOH) até 1,5% m v^{-1} . Os sinais obtidos para a linha Hg II 194,227(133) nm apresentam um comportamento diferente, ocorrendo um

aumento da intensidade até o valor de 1,0%, estabilizando na faixa de 1,0 a 1,5% e, a partir deste ponto, aumentando novamente. A concentração de 1,5% foi selecionada como condição otimizada porque essa quantidade é suficiente para promover a geração do vapor frio de mercúrio e manter o plasma estável.

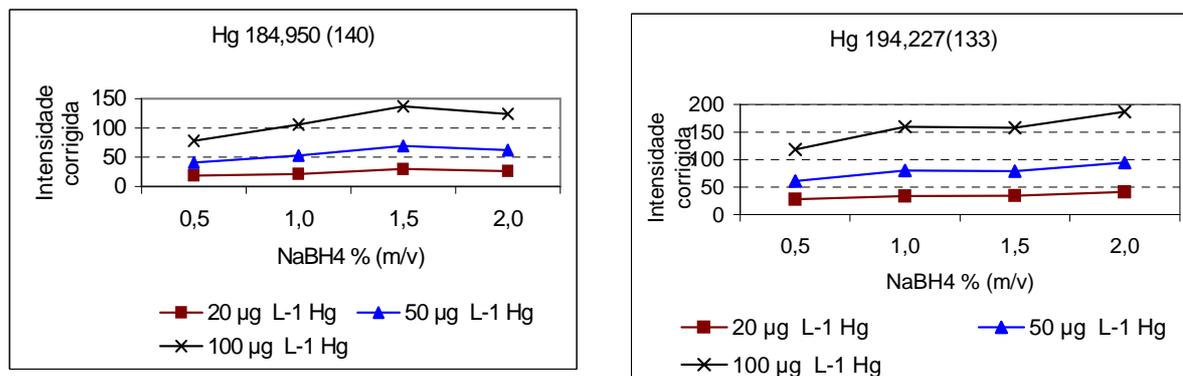


Figura 38 – Efeito do NaBH₄ na determinação de mercúrio por CV-ICP OES. Vazões: gás de arraste (0,85 L min⁻¹); (amostra (3,0 ml min⁻¹); Plasma (15 L min⁻¹) e auxiliar (1,0 L min⁻¹). Potência (1350 W). Soluções padrão em meio H₂SO₄ + HNO₃ 10% m v⁻¹.

Efeito do tipo e da concentração de ácido

A influência do tipo e da concentração de ácido sobre a determinação do Hg é mostrada na Tabela 16. Em todos os meios estudados, com exceção do H₂SO₄ 10%, os resultados da amostra referência foram satisfatórios. A condição mais branda de trabalho seria o meio H₂SO₄ 10%, porque desta forma a amostra seria avolumada com água. Entretanto optou-se pela utilização de HNO₃ 10% considerando que o meio favorece a preservação do mercúrio, evitando sua adsorção e mobilidade nas paredes do recipiente da amostra.

Tabela 16 - Determinação do mercúrio total em meios com ácidos de diferentes espécies e concentrações. $\lambda = 184,950$ (140) e $\lambda = 194,227$ (133) nm.

Meio da Amostra	NaBH ₄ % m v ⁻¹	Amostra	Conc. mg kg ⁻¹
H ₂ SO ₄ 10% m v ⁻¹	1,5	H ₂ SO ₄ Referência	0,74 ± 0,05
H ₂ SO ₄ 10% m v ⁻¹ + HNO ₃ 10% v v ⁻¹		1,00 mg kg ⁻¹	1,08 ± 0,03
H ₂ SO ₄ 10% m v ⁻¹ + HNO ₃ 25% v v ⁻¹		Hg (II)	1,08 ± 0,04
H ₂ SO ₄ 10% m v ⁻¹ + HCl 25% v v ⁻¹			0,94 ± 0,02

4.2.2. Otimização dos parâmetros para a determinação do arsênio

Os parâmetros operacionais e as variáveis químicas avaliados para a determinação de As (III), utilizando o sistema CF-HG ICP OES, foram estudados

para os comprimentos de onda As I 189,042(137) e As I 193,759(133) nm, que são as linhas de emissão mais sensíveis para este elemento.

Efeito da Potência de Radiofreqüência

Os resultados obtidos para as intensidades de emissão de As com a variação da potência da radiofreqüência estão mostrados na Figura 39. Podemos concluir que, para os dois comprimentos de onda estudados, a intensidade líquida também aumenta gradativamente até a potência de 1350 W, diminuindo a partir deste valor.

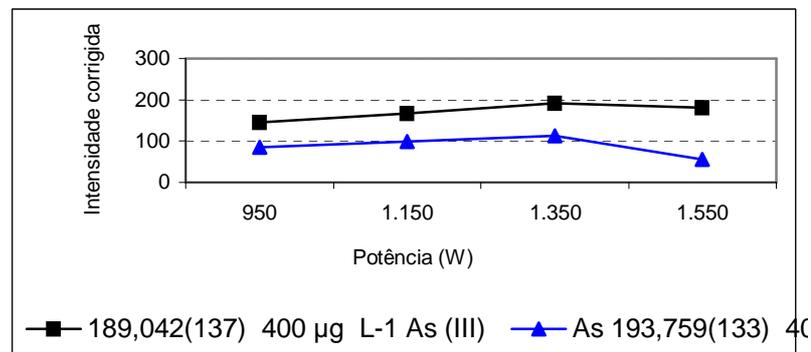


Figura 39 – Efeito da potência na determinação do arsênio. $\lambda = 189,042(137)$ e $193,759(133)$ nm. Vazões: gás de arraste ($0,85 \text{ L min}^{-1}$); amostra ($3,0 \text{ ml min}^{-1}$); Plasma (15 L min^{-1}) e auxiliar ($1,0 \text{ L min}^{-1}$).

Efeito da Vazão de Bombeamento da Amostra

O efeito da vazão de bombeamento da amostra, mostrado na Figura 40 foi similar ao encontrado para Hg. Maiores valores foram obtidos para as intensidades líquidas com o aumento da vazão, para duas linhas de emissão utilizadas. O valor selecionado foi de $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, devido às mesmas razões descritas para o mercúrio.

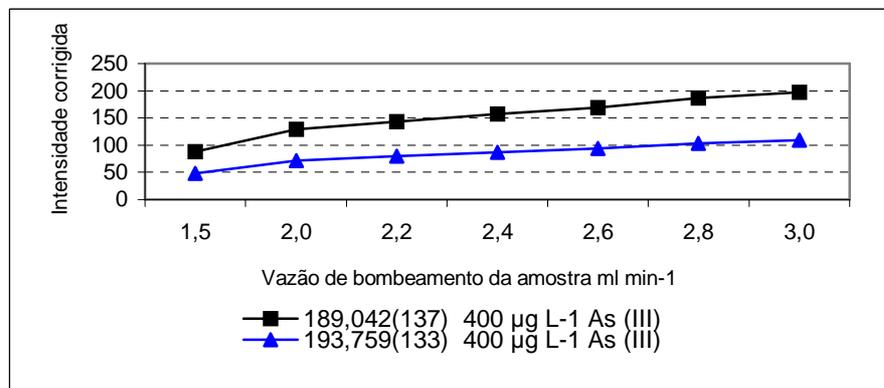


Figura 40 – Efeito da vazão de bombeamento da amostra na determinação do arsênio. $\lambda = 189,042(137)$ e $193,759(133)$ nm. Vazões: gás de arraste ($0,85 \text{ L min}^{-1}$); Plasma (15 L min^{-1}) e auxiliar ($1,0 \text{ L min}^{-1}$). Potência (1350 W).

Efeito da Vazão do Gás de Arraste

A Figura 41 mostra o efeito da vazão do gás de arraste na determinação do arsênio. Para os dois comprimentos de onda analisados, as intensidades líquidas diminuem com o aumento da vazão do argônio, o que também pode ser atribuído à diluição do vapor. O fluxo de aproximadamente $0,85 \text{ L min}^{-1}$ foi selecionado para os experimentos subseqüentes.

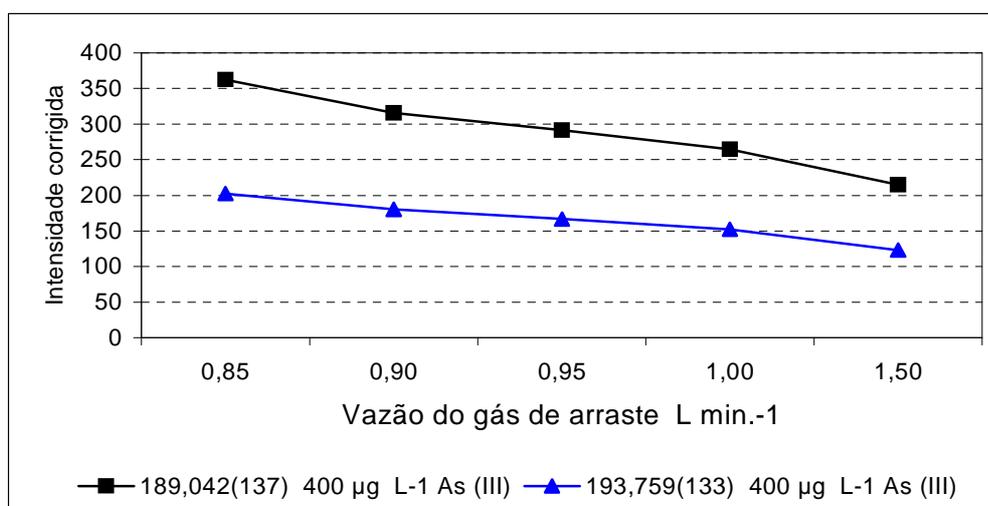


Figura 41 – Efeito da vazão do gás de arraste na determinação do arsênio. $\lambda = 189,042(137)$ e $193,759(133)$ nm. Fluxos: amostra ($3,0 \text{ ml min}^{-1}$); Plasma (15 L min^{-1}) e auxiliar ($1,0 \text{ L min}^{-1}$). Potência (1.350 W).

Efeito da Concentração de NaBH_4

O comportamento da intensidade líquida com o aumento da concentração do NaBH_4 está mostrado na Figura 42. Foram obtidos maiores valores para a intensidade líquida para a linha de emissão As I $189.042 (137)$ até a concentração de NaBH_4 $1,5\% \text{ m v}^{-1}$ (em $0,1\% \text{ NaOH}$) e depois praticamente ocorre estabilização do sinal analítico.

Para a linha de emissão As I $193,759(133)$, mostrada na Figura 43, foi observado um comportamento diferente, ocorrendo um aumento da intensidade até o valor de $1,0\%$, estabilizando na faixa de $1,0$ a $1,5\%$ e diminuindo a partir desse ponto. Assim, similarmente a condição otimizada para a determinação de Hg, a concentração de NaBH_4 $1,5\% (\text{m/v})$ foi selecionada para As, sendo esta quantidade

suficiente para promover a redução do As (V) para As (III) e manter o plasma estável.

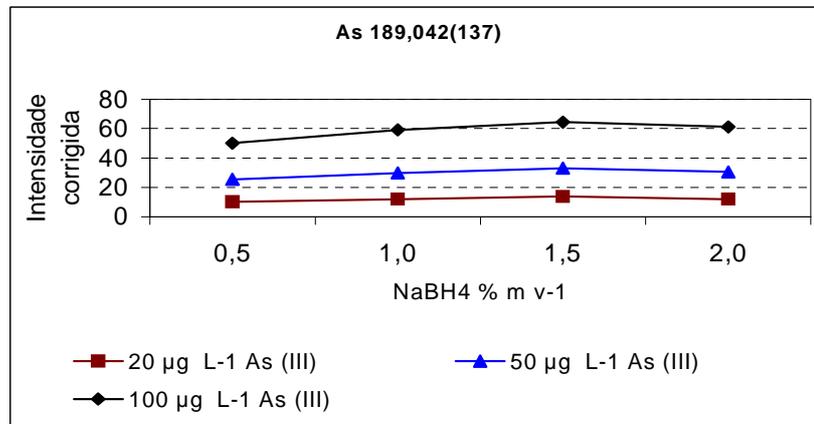


Figura 42 – Efeito do NaBH₄ na determinação do arsênio $\lambda = 189,042$ (137) por HG-ICP OES. Fluxos: gás de arraste (0,85 L min⁻¹); (amostra (3,0 ml min⁻¹); Plasma (15 L min⁻¹) e auxiliar (1,0 L min⁻¹). Potência (1350 W). Meio H₂SO₄ – HNO₃ 10% .

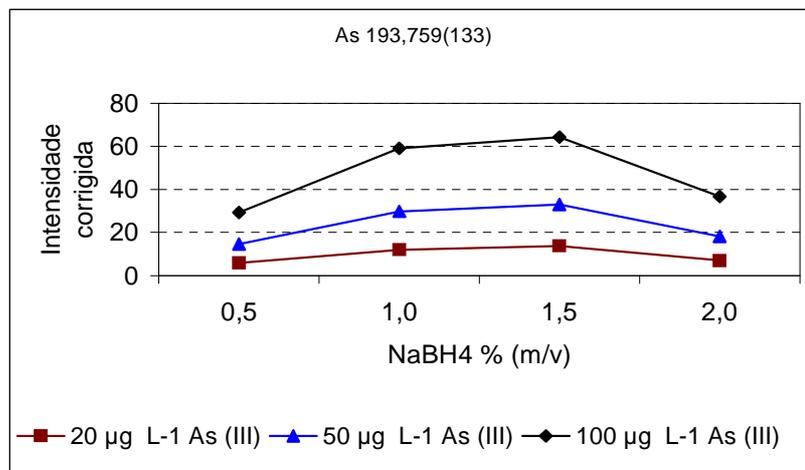


Figura 43 – Efeito do NaBH₄ na determinação do arsênio $\lambda = 193,759$ (133) por HG-ICP OES. Fluxos: gás de arraste (0,85 L min⁻¹); (amostra (3,0 ml min⁻¹); Plasma (15 L min⁻¹) e auxiliar (1,0 L min⁻¹). Potência (1350 W). Meio H₂SO₄ – HNO₃ 10% .

Efeito do tipo e da concentração de ácido

A influência do tipo e da concentração de ácido na determinação do As é mostrada na Tabela 17. Assim como nos estudos para a determinação de Hg, os resultados da amostra referência foram satisfatórios para todos os meios estudados, com exceção do H₂SO₄ 10%. A execução dos experimentos em meio de H₂SO₄ 10% seria ideal uma vez que seria necessário avolumar a amostra apenas com água,

mas este meio não foi adequado para reduzir completamente o As (V) da amostra. Assim, a solução de HNO₃ 10% foi escolhida, conforme citado, porque o meio favorece a preservação do mercúrio e não interfere na geração da arsina.

Tabela 17 – Determinação do arsênio total em meios com ácidos de diferentes espécies e concentrações. $\lambda = 189,042(137)$. λ de maior sensibilidade.

Ácido % m v ⁻¹	NaBH ₄ % m v ⁻¹	Amostra	Conc. mg kg ⁻¹
H ₂ SO ₄ 10%	1,5	H ₂ SO ₄ Referência 1,00 mg kg ⁻¹ As (V)	0,78 ± 0,04
H ₂ SO ₄ 10% + HNO ₃ 10%			0,94 ± 0,02
H ₂ SO ₄ 10% + HNO ₃ 25%			0,95 ± 0,01
H ₂ SO ₄ 10% + HCl 25%			0,96 ± 0,01

Parâmetros Otimizados para o Sistema CF-HG-ICP OES

A Tabela 18 apresenta os parâmetros otimizados utilizando o sistema CF-HG-ICP OES para a determinação de As e Hg.

Tabela 18 – Resultados obtidos na otimização dos parâmetros do sistema CF-HG-ICP OES para a determinação de As e Hg.

Parâmetro	Intervalo estudado	Condição selecionada	Critério de seleção
Tipo e concentração de ácido	NA	HNO ₃ 10 % (v v ⁻¹)	Condição branda e preservação do Hg
Concentração do NaBH ₄ (% m v ⁻¹)	0,5 a 2,0	1,5	Boa sensibilidade, estabilidade do plasma e redução do As (V)
Vazão de argônio (L min. ⁻¹)	0,85 a 1,50	0,85	Melhor sensibilidade
Potência de radiofrequência (W)	950 a 1550	1350	Melhor sensibilidade
Vazão de bombeamento da amostra e do NaBH ₄ (ml min. ⁻¹)	1,5 A 3,0	3	Melhor sensibilidade
Comprimento de onda para o arsênio (nm)	NA	189,042 (137) 193,759 (133)	Melhor sensibilidade
Comprimento de onda para o mercúrio (nm)	NA	184,950 (140) 194,227 (133)	Melhor sensibilidade
Coolant (L min. ⁻¹)	NA	16	Condição padrão do equipamento
Auxiliar (L min. ⁻¹)	NA	1,0	Recomendado pelo manual

Arsênio no ácido referência com curvas de calibração de As (III) e As (V)

Neste estudo, foram comparados os resultados de arsênio determinado no ácido sulfúrico referência com curvas de calibração de As (III) e As (v), obtidas

nas condições otimizadas citadas na Tabela 18. Podemos observar que (Tabela 19) os resultados foram muito próximos nas duas curvas analíticas.

Tabela 19 – Resultados obtidos na determinação de As no ácido referência utilizando-se soluções padrão de As (III) e As (V).

Amostra	Soluções padrão As (III) mg kg ⁻¹ (n=3)	Soluções padrão As (V) mg kg ⁻¹ (n=3)
H ₂ SO ₄ Referência 1,00 mg kg ⁻¹ As	0,94 ± 0,02	0,90 ± 0,01

4.3. SISTEMA PN-ICP OES

4.3.1. Otimização dos parâmetros na determinação do mercúrio

Os parâmetros de otimização do mercúrio foram estudados para os comprimentos de onda Hg II 184,886 e Hg II 194,168 nm porque estas são as linhas de emissão mais sensíveis para este elemento.

Comparação de diferentes nebulizadores

Foram testados quatro diferentes nebulizadores: Peek Mira Mist (N1), Low-Flow GemCone (N2), Meinhard TR-50-C1(N3) e Seaspray (N4), mostrados nas Figuras 44 e 45. Analisando esses gráficos podemos concluir que o nebulizador Mira Mist apresenta cerca de 20 a 40% maior sensibilidade que os outros nebulizadores, para os dois comprimentos de onda avaliados. Portanto, esse foi o nebulizador selecionado para testar os parâmetros de otimização da determinação de Hg utilizando o sistema PN-ICP OES. As soluções padrão foram preparadas em meio H₂SO₄ 10% + HNO₃ 10%.

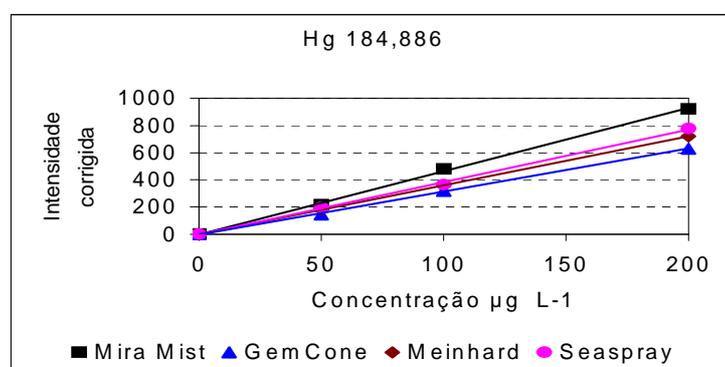


Figura 44 – Comparação de diferentes nebulizadores na determinação do mercúrio ($\lambda = 184,886$ nm). N1 (slope = 4.639; R = 0,9997); N2 (slope = 3.148; R = 0,9998); N3 (slope = 3.613; R = 0,9999); N4 (slope = 3.847; R = 0,9996).

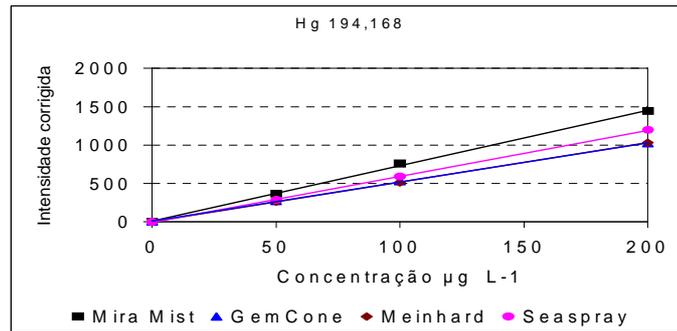


Figura 45 – Comparação de diferentes nebulizadores na determinação do mercúrio ($\lambda = 194,168$ nm N1 (slope = 7282; R = 0,9997); N2 (slope = 5158 R = 0,9998); N3 (slope = 5.168; R = 0,9999); N4 (slope = 5948; R = 0,9999)).

Efeito da Potência de Radiofreqüência

As Figuras 46, 47 e 48 mostram a influência da potência da radiofreqüência nas intensidades das linhas de emissão 184,886 e 194,168 nm do Hg. Podemos concluir que para os dois comprimentos de onda estudados as intensidades apresentam pouca variação a partir de 1300 W, indicando um discreto acréscimo a partir de 1450 W. Como a concentração do Hg na amostra é próxima ao limite de quantificação da técnica (diluição de 10 vezes), a potência de 1450 W foi escolhida como condição otimizada. Todos os estudos foram realizados com vazões de bombeamento da amostra de 0,5; 1,0 e 1,5 ml min⁻¹. As maiores intensidades foram obtidas com a vazão de aspiração da amostra de 1,5 ml min⁻¹.

O manual do equipamento⁸³ recomenda o valor de 1500 W para o uso do nebulizador Low Flow GemCone com câmara ciclônica. Silva e outros⁸⁴ encontraram valores crescentes das intensidades da razão Mg II / Mg I com o aumento da potência aplicada. O estudo foi realizado para soluções de HNO₃ 1% v v⁻¹ em um ICP OES modelo Optima 3000 DV da Perkin Elmer.

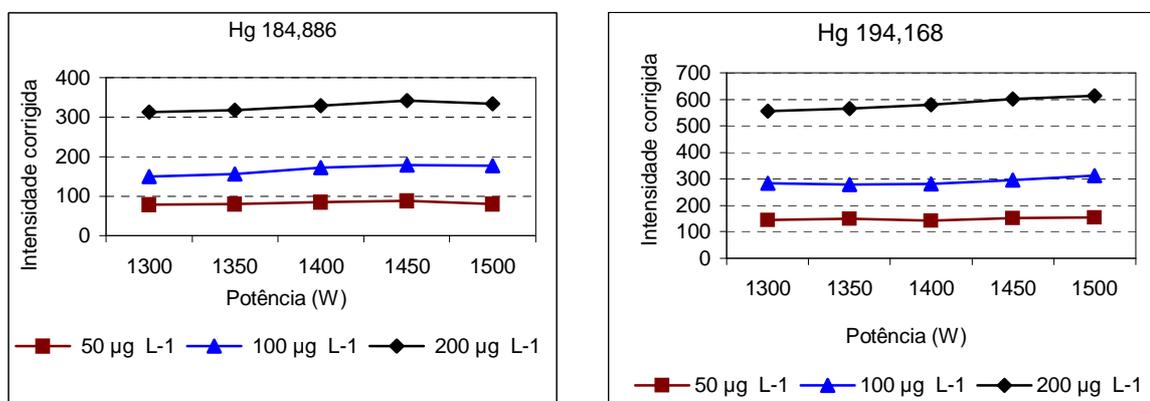


Figura 46 – Efeito da potência na determinação do mercúrio ($\lambda = 184,886$ e 194,169 nm). Vazões: nebulizador (0,6 L min⁻¹), amostra (0,5 ml min⁻¹), Plasma (16 L min⁻¹) e auxiliar (0,5 L min⁻¹).

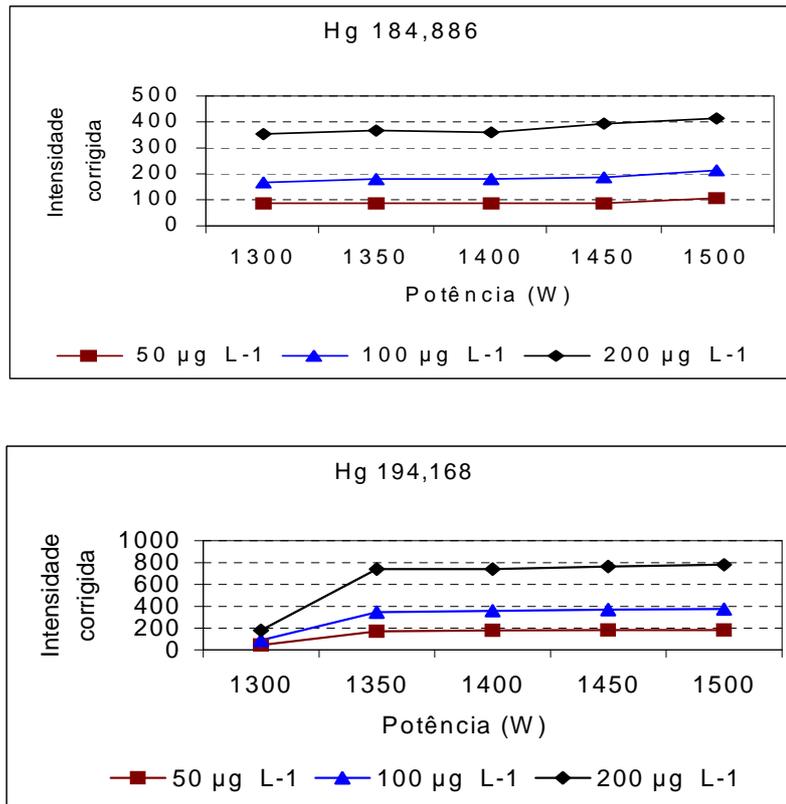


Figura 47 – Efeito da potência na determinação do mercúrio ($\lambda = 184,886$ e $194,169$ nm). Vazões: nebulizador ($0,6 \text{ L min}^{-1}$), amostra ($1,0 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$).

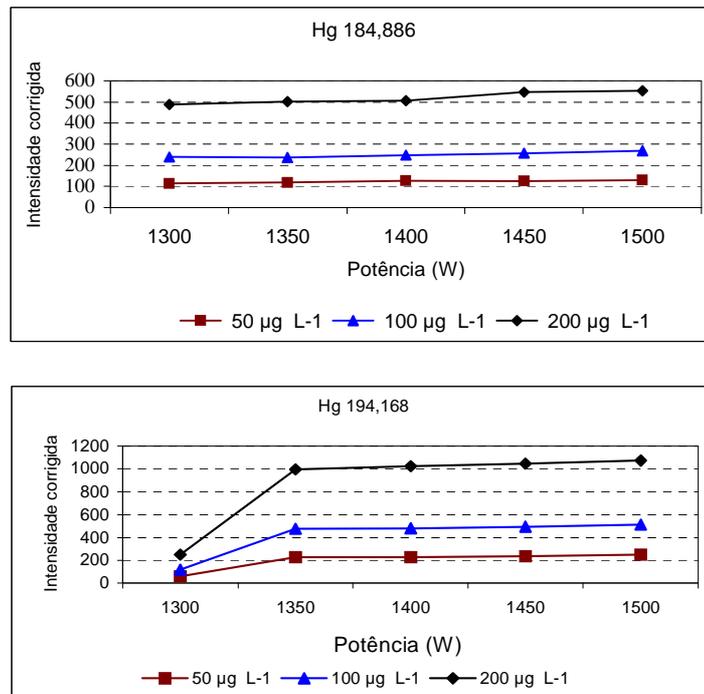


Figura 48 – Efeito da potência na determinação do mercúrio ($\lambda = 184,886$ e $194,169$ nm). Vazões: nebulizador ($0,6 \text{ L min}^{-1}$), amostra ($1,5 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$).

Efeito da Vazão do Gás de Nebulização

Analisando as Figuras 49, 50 e 51 podemos concluir que as intensidades líquidas, para os dois comprimentos de onda analisados do Hg, alcançam o valor máximo na vazão do gás de nebulização de $0,5 \text{ L min}^{-1}$, para todas as vazões de bombeamento da amostra estudados. Esta vazão está de acordo com o valor obtido por Silva e outros⁸⁴ na otimização da razão Mg II / Mg I.

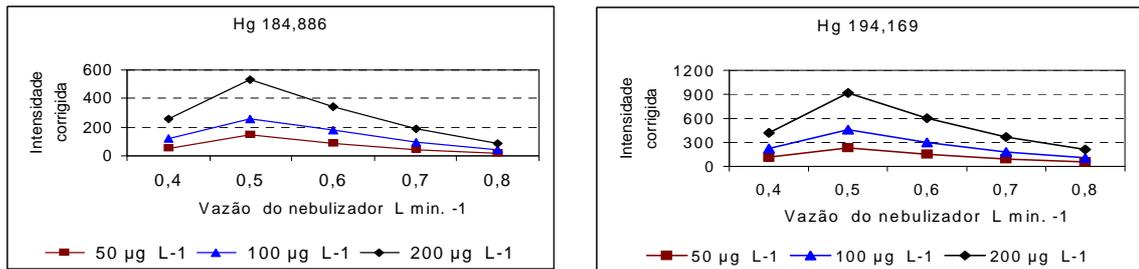


Figura 49 – Efeito da vazão do nebulizador na determinação do mercúrio ($\lambda = 184,886$ e $194,169 \text{ nm}$). Vazões: amostra ($0,5 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$). Potência (1450 W).

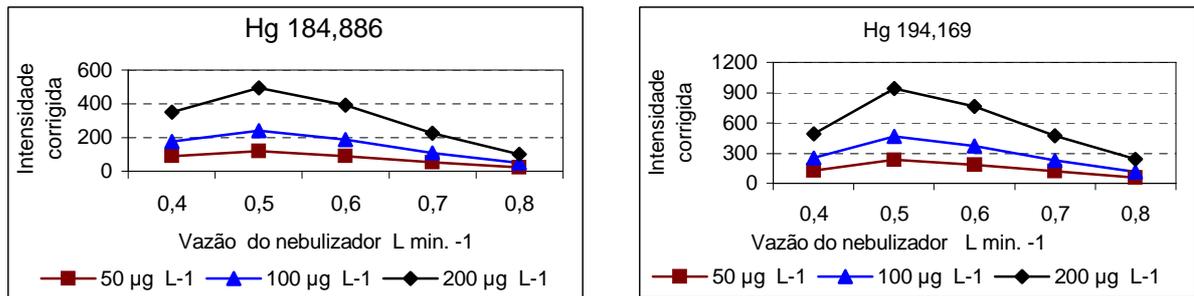


Figura 50 – Efeito da vazão do nebulizador na determinação do mercúrio ($\lambda = 184,886$ e $194,169 \text{ nm}$). Vazões: amostra ($1,0 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$). Potência (1450 W).

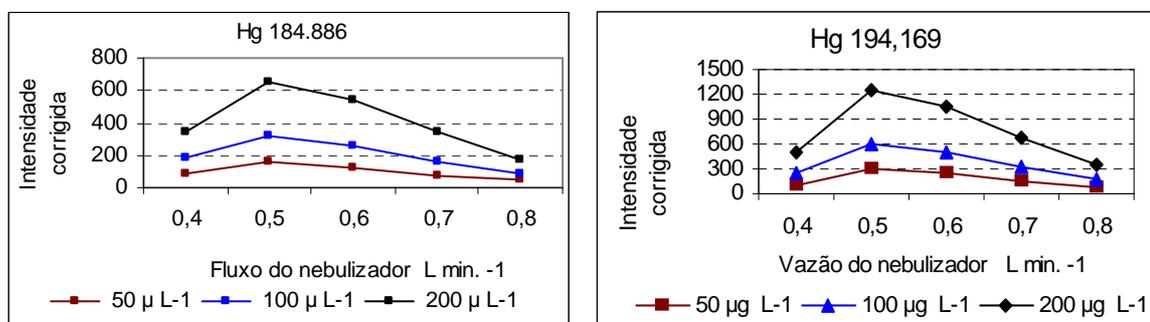


Figura 51 – Efeito da vazão do nebulizador na determinação do mercúrio ($\lambda = 184,886$ e $194,169 \text{ nm}$). Vazões: amostra ($1,5 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$). Potência (1450 W).

4.3.2. Otimização dos parâmetros na determinação do arsênio.

Similarmente aos estudos desenvolvidos para Hg, os parâmetros operacionais estudados para o sistema PN-ICP OES, visando otimização da determinação de arsênio para os comprimentos de onda As I 188,979 e As I 193,696, foram tipo de nebulizador, potência de radiofrequência, vazões de bombeamento da amostra e do gás de nebulização.

Comparação de diferentes nebulizadores

As Figuras 52 e 53 mostram os resultados obtidos para a intensidade líquida das duas linhas de As, para diferentes nebulizadores. Pode-se concluir que o desempenho do nebulizador Mira Mist é melhor (ganho do sinal de 50 a 300%). Os menores valores de intensidade foram resultantes da utilização do nebulizador Seaspray, provavelmente devido a alguma obstrução parcial, ou à baixa eficiência na geração de aerossol que afetou de forma mais acentuada a determinação de As comparativamente à do Hg.

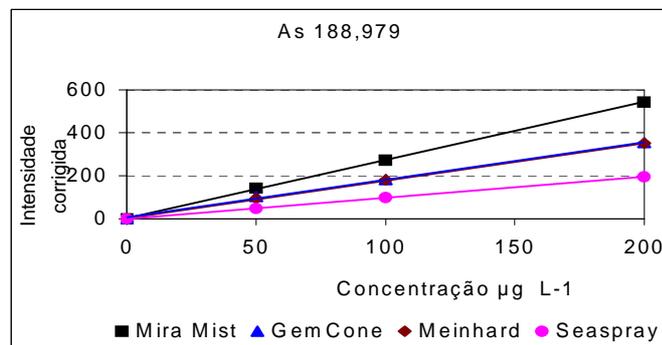


Figura 52 - Comparação de diferentes nebulizadores na determinação do arsênio ($\lambda = 188,979$ nm). N1 (slope = 2737; R = 0,9999); N2 (slope = 1794; R = 0,9994); N3 (slope = 1769; R = 0,9998); N4 (slope = 982; R = 0,9999).

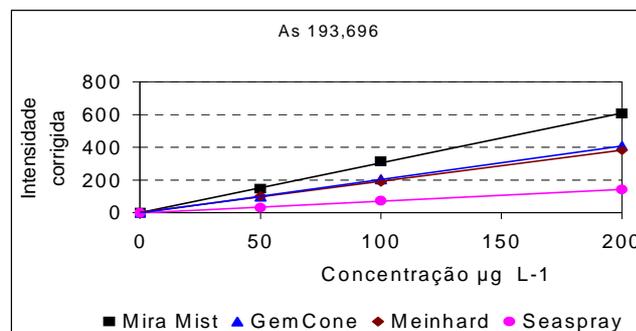


Figura 53 – Comparação de diferentes nebulizadores na determinação do arsênio ($\lambda = 193,696$ nm). N1 (slope = 3047; R = 0,9998); N2 (slope = 2034; R = 0,9999); N3 (slope = 1914; R = 0,9998); N4 (slope = 0,716; R = 0,9987).

Efeito da Potência de Radiofreqüência

As Figuras 54, 55 e 56 mostram a influência da potência da radiofreqüência nas intensidades das linhas de emissão 188,979 e 193,696 nm do As. O comportamento é semelhante ao Hg para o comprimento de onda 188,979, ou seja, as intensidades apresentam pouca variação a partir de 1300 W, indicando um discreto acréscimo a partir de 1450 W. Para o comprimento de onda 193,696, com vazões de bombeamento da amostra de 1,0 e 1,5 ml min⁻¹, o comportamento é anômalo porque diminui e aumenta alternadamente com o acréscimo da potência. Como a concentração do As também é próxima ao limite de quantificação da técnica, a potência de 1450 W e vazão de bombeamento da amostra 1,5 ml min.⁻¹ foram escolhidas como condição otimizada, tendo como referência a linha de emissão 188,979.

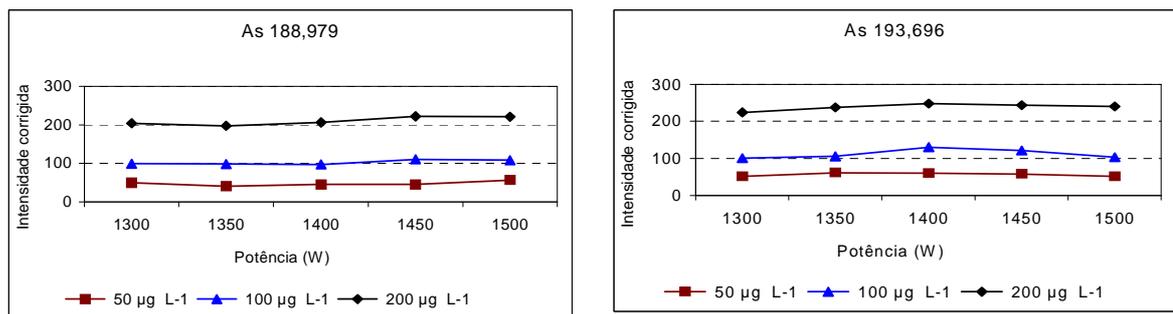


Figura 54 - Efeito da potência na determinação do arsênio ($\lambda = 188,979$ e $193,696$). Vazões: nebulizador ($0,6 \text{ L min}^{-1}$), amostra ($0,5 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$).

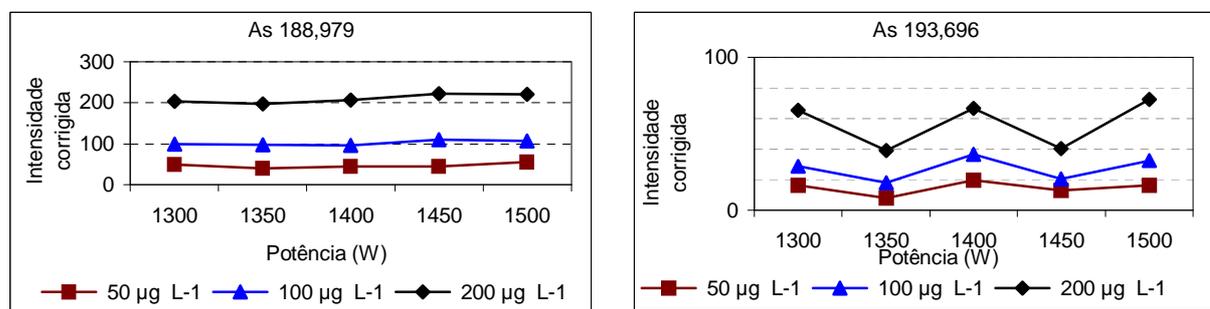


Figura 55 – Efeito da potência na determinação do arsênio ($\lambda = 188,979$ e $193,696$). Vazões: nebulizador ($0,6 \text{ L min}^{-1}$), amostra ($1,0 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$).

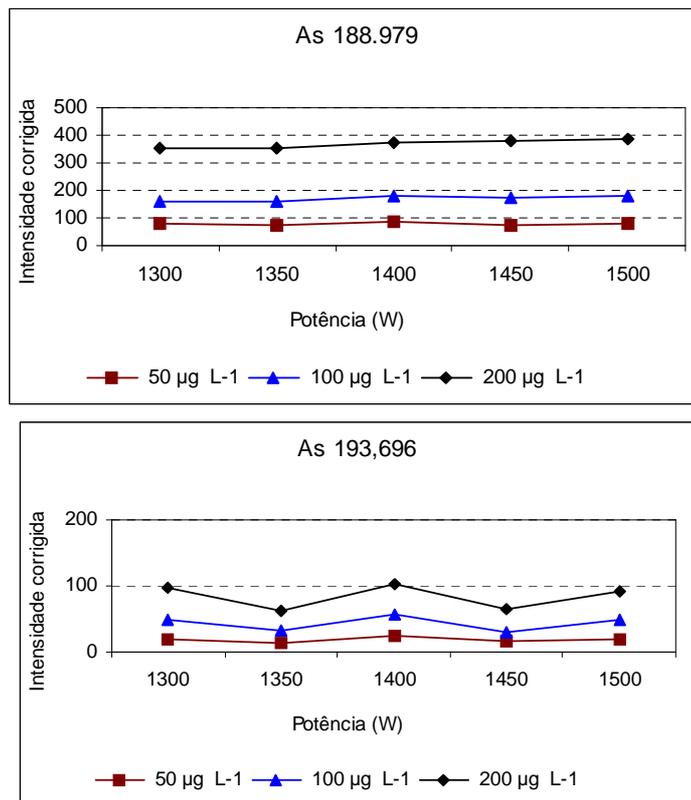


Figura 56 – Efeito da potência na determinação do arsênio ($\lambda = 188,979$ e $193,696$). Vazões: nebulizador ($0,6 \text{ L min}^{-1}$), amostra ($1,5 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$).

Efeito da Vazão do Gás de Nebulização

As intensidades mostradas nas Figuras 57, 58 e 59, para os dois comprimentos de onda estudados do As, também alcançam o valor máximo na vazão do gás de nebulização de $0,5 \text{ L min}^{-1}$ para todas as vazões de aspiração da amostra avaliadas.

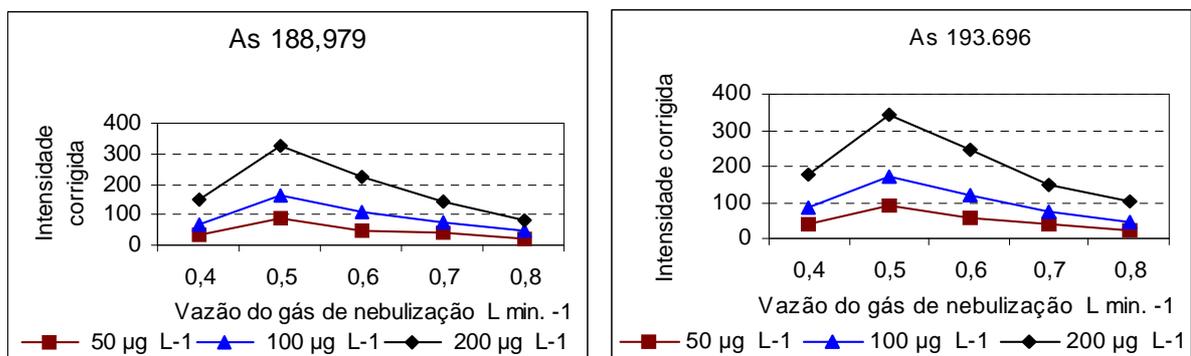


Figura 57 – Efeito da vazão do gás de nebulização na determinação do arsênio ($\lambda = 188,979$ e $193,696 \text{ nm}$). Vazões: amostra ($0,5 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$). Potência 1450 W .

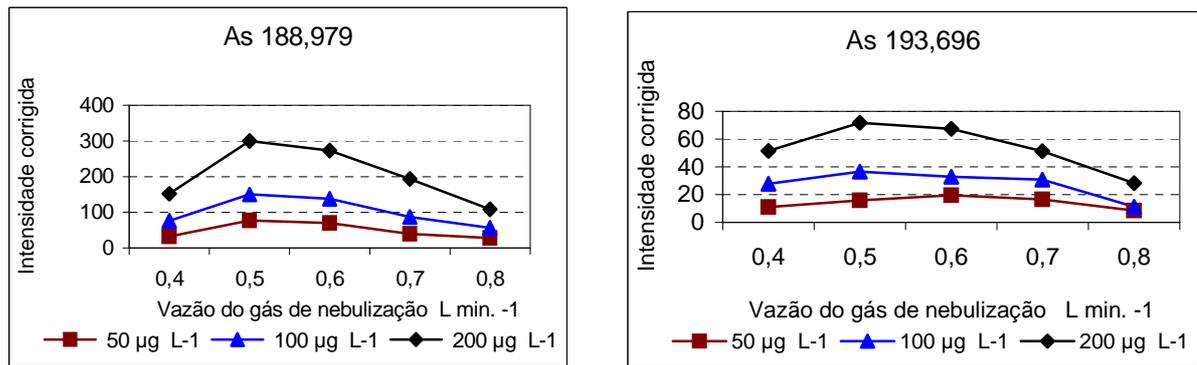


Figura 58 – Efeito da vazão do gás de nebulização na determinação do arsênio ($\lambda = 188,979$ e $193,696$ nm). Vazões: amostra ($1,0 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$). Potência 1450 W .

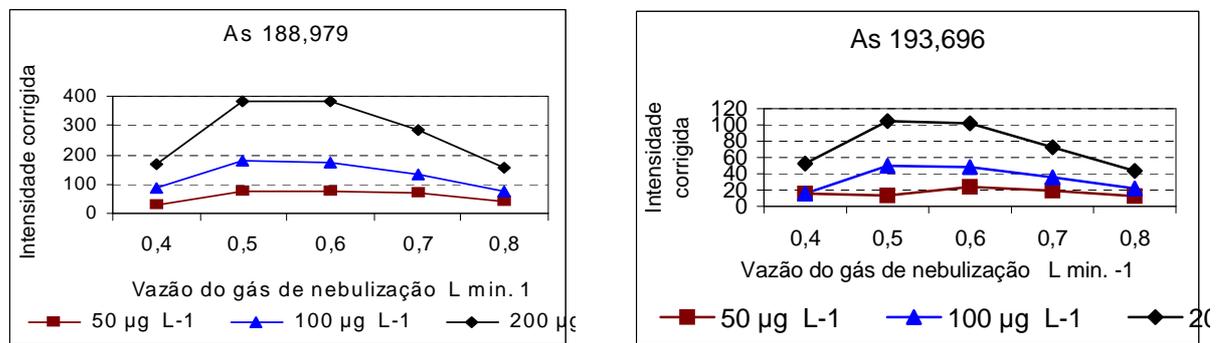


Figura 59 – Efeito da vazão do gás de nebulização na determinação do arsênio ($\lambda = 188,979$ e $193,696$ nm). Vazões: amostra ($1,5 \text{ ml min}^{-1}$), Plasma (16 L min^{-1}) e auxiliar ($0,5 \text{ L min}^{-1}$). Potência 1450 W .

Parâmetros Otimizados para o Sistema PN-ICP OES

A Tabela 17 apresenta os parâmetros otimizados utilizando o sistema PN-ICP OES para a determinação de As e Hg, levando em conta a sensibilidade.

Tabela 20 – Condições recomendadas para a determinação de As e Hg utilizando o sistema PN-ICP OES.

Parâmetro	Intervalo estudado	Condição selecionada	Critério de seleção
Tipo de Nebulizador	NA	Mira Mist	Melhor sensibilidade
Vazão de bombeamento da amostra (ml min^{-1})	0,5 a 1,5	1,5	Melhor sensibilidade
Potência (W)	1300 a 1500	1450	Melhor sensibilidade
Vazão de gás do nebulizador (L min^{-1})	0,4 a 0,8	0,5	Melhor sensibilidade
Coolant (L min^{-1})	NA	16	Condição padrão do equipamento
Auxiliar (L min^{-1})	NA	0,5	Condição padrão do equipamento
Comprimento de onda (nm) para o arsênio	NA	188,979 193,696	Melhor sensibilidade
Comprimento de onda para o mercúrio (nm)	NA	184,886 194,169	Melhor sensibilidade

4.4. FIGURAS DE MÉRITO NAS CONDIÇÕES OTIMIZADAS

Os três métodos foram otimizados e avaliados utilizando as seguintes figuras de mérito: limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ), faixa linear de trabalho (FLT), coeficiente de correlação (R), comprimento de onda (λ), sensibilidade ou inclinação da curva (S), precisão (%RSD) e concentração equivalente à radiação de fundo, sendo os resultados obtidos mostrados nas Tabelas 20 e 21. O LOD foi calculado como 3 vezes o desvio padrão do branco e o LOQ como 10 vezes o desvio padrão do branco. A faixa linear de trabalho foi considerada levando-se em conta o valor mínimo e máximo dos padrões da curva analítica. O R e S foram calculados pelo programa estatístico dos equipamentos. O BEC foi calculado pela relação entre a intensidade do branco e a inclinação da curva analítica. Para as metodologias CF-HG CP OES e PN-ICP OES os comprimentos de onda avaliados foram os mais sensíveis para cada metodologia, ou seja, respectivamente, Hg II 194,227(133) e 194,169 nm e As I 189,042 (137) e 188,979 nm.

Tabela 21 - Figuras de mérito para determinação de As em H₂SO₄.

Metodologia	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) n = 11	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) n = 11	FLT ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R	λ nm	S	BEC $\mu\text{g L}^{-1}$	% RSD n=11	SBR	BEC $\mu\text{g L}^{-1}$
FI-HG-AAS (Pré-redução com L-cisteína)	0,07	0,22	0,5 - 10	0,9998	193,7	0,07286	0,13	1,8 (5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$)	37,75	0,11
CF-HG-ICP OES	0,3	0,99	10 - 400	1,0000	189,042 (137)	0,587	0,36	1,5 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$)	55,53	0,35
PN-ICP OES	5	16	20 - 400	0,9999	188,979	1,635	15,96	4,0 (50 $\mu\text{g L}^{-1}$)	3,13	21,22

Tabela 22 - Figuras de mérito para determinação de Hg em H₂SO₄.

Metodologia	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$) n = 11	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$) n = 11	FLT ($\mu\text{g L}^{-1}$)	R	λ nm	S	BEC $\mu\text{g L}^{-1}$	% RSD 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ n = 11	SBR	BEC $\mu\text{g L}^{-1}$
FI-HG-AAS	0,09	0,29	0,5 - 10	0,9998	253,7	0,00756	0,16	3,1	31,00	0,13
CF-HG-ICP OES	0,18	0,6	10 - 400	0,9990	194,227 (133)	1,649	10,71	4,3	1,87	8,73
PN-ICP OES	3	9	20 - 400	1,0000	194,169	4,062	7,86	4,3	6,36	12,31

4.5. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

A comparação dos três métodos analíticos foi feita por meio do teste t de Student, comparando-se as médias com o valor da amostra referência, conforme mostrado nas tabelas 23, 24 e 25. Esta comparação dos valores de um conjunto de

resultados com um valor referência permite verificar a exatidão e a precisão do método analítico, ou se ele é melhor do que outro¹⁰³. O valor de t é calculado pela equação a seguir:

$$t = \frac{(\bar{x} - \mu) \sqrt{n}}{s}$$

Onde μ é o valor considerado verdadeiro (amostra referência), n é o número de determinações, \bar{X} é a média dos resultados e s é a estimativa do desvio padrão.

Tabela 23 - Sistema FIA-HG AAS

Parâmetros	As	Hg
	FI-HG AAS	FI-HG AAS
n	11	11
μ	1,00	1,00
\bar{X}	0,98	0,92
s	0,022	0,020
t _{calc.}	3,02	13,27
t _{tab. 95%}	2,23	2,23

Para o As o valor calculado (3,02) é maior do que o valor tabelado para 95% de probabilidade, Isto mostra que existe diferença significativa entre os resultados medidos e o valor referência, sugerindo a presença de erros sistemáticos no procedimento.

Para o Hg o valor calculado (13,27) é maior do que os valor tabelado para 95% de probabilidade. Isto mostra que existe diferença significativa entre os resultados medidos e o valor referência, sugerindo a presença de erros sistemáticos no procedimento.

Tabela 24 - Sistema CF-HG-ICP OES

Parâmetros	As	Hg
	HG-ICP OES	HG-ICP OES
n	11	11
μ	1,00	1,00
\bar{X}	0,99	1,01
s	0,067	0,062
t _{calc.}	0,50	0,53
t _{tab. 95%}	2,23	2,23

Para o As valor calculado (0,50) é menor do que o valor tabelado para 95% de probabilidade. Isto mostra que não existe diferença significativa entre os resultados medidos e o valor referência, sugerindo que não foi verificada a existência de erros sistemáticos no procedimento.

Para o Hg valor calculado (0,53) é menor do que o valores tabelado para 95% de probabilidade. Isto mostra que não existe diferença significativa entre os resultados medidos e o valor referência, sugerindo que não foi verificada a existência de erros sistemáticos no procedimento.

Tabela 25 - Sistema PN-ICP OES

Parâmetros	As	Hg
	PN-ICP OES	PN-ICP OES
n	11	11
μ	1,00	1,00
\bar{X}	0,94	1,02
s	0,036	0,042
t _{calc.}	5,53	1,58
t _{tab. 95%}	2,23	2,23

Para o As o valor calculado (5,53) é maior do que o valor tabelado para 95% de probabilidade. Isto mostra que existe diferença significativa entre os resultados medidos e o valor referência, sugerindo a presença de erros sistemáticos no procedimento.

Para o Hg valor calculado (1,58) é menor do que o valores tabelado para 95% de probabilidade. Isto mostra que não existe diferença significativa entre os resultados medidos e o valor referência, sugerindo que não foi verificada a existência de erros sistemáticos no procedimento.

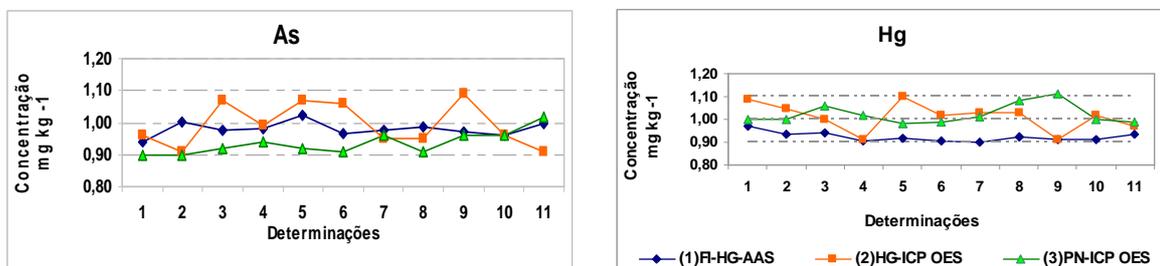


Figura 60 – Gráfico sequencial das determinações de As e Hg com as três metodologias

Na figura 60, foram plotadas as 11 determinações de As e Hg da amostra de referência em um gráfico sequencial, para cada metodologia. Foram estabelecidos como limites superior e inferior os valores de 1,10 e 0,90 mg kg⁻¹,

respectivamente. Podemos observar que todos os valores para as três metodologias atendem este critério.

A Tabela 26 apresenta os resultados obtidos para duas amostras de rotina (TR 1104) e para a amostra referência de H₂SO₄, aplicando os três métodos analíticos otimizados.

Tabela 26 - Resultados da determinação de As total e Hg total em amostras de H₂SO₄

Metodologia	Amostra Referência mg kg⁻¹ (n = 3)	TR 1104 (16/03/06) mg kg⁻¹ (n = 3)	TR 1104 (20/03/06) mg kg⁻¹ (n = 3)
FI-HG-AAS L-cisteína (Método 1)	As 1,09 ± 0,02	As 0,63 ± 0,04	As 0,77 ± 0,03
	Hg 1,01 ± 0,06	Hg 0,51 ± 0,02	Hg 0,066 ± 0,005
CF-HG-ICP OES (Método 2)	As 0,94 ± 0,02	As 0,77 ± 0,01	As 0,71 ± 0,01
	Hg 1,08 ± 0,03	Hg 0,52 ± 0,02	Hg 0,084 ± 0,014
PN-ICP OES (Método 3)	As 1,01 ± 0,04	As 0,75 ± 0,05	As 0,68 ± 0,03
	Hg 1,01 ± 0,06	Hg 0,53 ± 0,02	Hg 0,072 ± 0,008

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos indicaram que os três métodos avaliados podem ser utilizados para a determinação de As e Hg em ácido sulfúrico, com maior vantagem para o método FI-HG AAS, levando em conta o LOQ e o custo da análise. Os outros dois métodos têm como vantagem a quantificação simultânea dos dois analitos, a eliminação da etapa de pré-redução do arsênio e redução de 10 vezes no volume em relação ao FI-HG AAS (pré-redução com KHSO_4). O método PN-ICP OES é o único que não utiliza geração de vapor frio / hidretos e, portanto, não consome NaBH_4 .

Avaliando os resultados da amostra referência, mostrados na Tabela 20, podemos concluir que os três métodos atendem os critérios de precisão e exatidão necessários para a utilização na rotina de determinação de As e Hg em ácido sulfúrico, porque os desvios padrão e os erros relativos de cada método são inferiores a 10%, o que é perfeitamente aceitável em função da variabilidade do processo. O desvio padrão relativo do método FI-HG AAS é semelhante aos dois outros métodos para uma concentração 10 vezes menor ($5,0 \times 50 \mu\text{g L}^{-1}$) de As e Hg, o que confirma a alta precisão do método por injeção em fluxo.

As frequências analíticas, em amostras/hora, e as quantidades de amostra consumida, em ml, para os métodos estudados são: FI-HG AAS 40 e 2,2; CV-HG ICP OES 60 e 3,0; e PN-ICP OES, 60 e 2,0. Como FI-HG AAS não determina simultaneamente As e Hg, o consumo de amostra para os dois analitos é de 4,4 ml. Os resíduos gerados por determinação de As e Hg pelos métodos investigados são 23; 6 e 3,5 ml, para FI-HG AAS, CV-HG ICP OES e PN-ICP OES, respectivamente. Portanto, podemos concluir que uma menor geração de resíduo é obtida quando se utiliza o método PN-ICP OES, sendo que a proporção dos três métodos citados é de aproximadamente 7: 2: 1.

Para o método FI-HG AAS, os parâmetros que mais afetam a resposta analítica são: a concentração de NaBH_4 e a vazão do gás de arraste. Para o método CV-HG ICP OES todas as variáveis estudadas foram significativas. Vale lembrar que a concentração do NaBH_4 é crítica para promover a redução do As (V) para As (III) na amostra. Para o método PN-ICP OES, os parâmetros que mais influenciam na sensibilidade são a vazão de nebulização e o tipo de nebulizador utilizado.

O uso da L-cisteína como agente pré-redutor no método FI-HG AAS, traz as seguintes vantagens em relação à utilização do KHSO_4 : (1) dispensa a necessidade de aquecimento em placa; (2) reduz a concentração do ácido na amostra e na solução carreadora em cerca de 24 vezes (de 1,2 para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$); (3)

reduz a concentração do NaBH_4 de 0,3 para 0,05% m v^{-1} e (4) atua como agente mascarante de íons metálicos, evitando interferências na geração química de vapor. A vantagem da redução na concentração do ácido tem efeito deletério no limite de detecção, porque é necessário efetuar uma diluição de 400 vezes na amostra para que a L-cisteína possa atuar como agente pré-redutor.

Além de As e Hg, as amostras de ácido sulfúrico contém impurezas de Fe que se encontram aproximadamente na faixa de 5 a 20 mg kg^{-1} e Cr e Ni que raramente alcançam o valor de 1 mg L^{-1} . A amostra referência de ácido sulfúrico contém 10 mg kg^{-1} de Fe (III) e 1 mg kg^{-1} de Cr (III) e Ni (II), que foram adicionados na solução porque estes elementos são necessários para certificação do ácido sulfúrico e também para compor a matriz da amostra real, o que nos permite verificar a possível interferência na determinação das espécies voláteis de As e Hg. Podemos verificar, pelos resultados obtidos na amostra referência (Figura 60 e Tabela 26), que não existe interferência do Fe (III), Cr (III) e Ni (II) nesta faixa de concentração, em nenhuma das metodologias estudadas. A único método analítico que não apresentou diferença significativa para os dois analitos, entre os resultados medidos e o valor referência, segundo o teste t para 95% de probabilidade, foi o sistema CV-HG ICP OES.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. DE CAPITANI, E. M.; SAKUMA, A. M.; TIGLEA, P.; Ecotoxicologia do arsênio e seus compostos; Salvador, Centro de Recursos Ambientais – CRA, 2002.
2. JAIN, C. K.; ALI, I. Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Wat. Res.* v. 34, n.17, p.4304-4312, 2000.
3. DE LA ROSA, R. T. Arsênio e metais associados na região aurífera do Piririca, Vale do Ribeira, São Paulo, Brasil. 1999. Tese de Mestrado. Departamento de Metalogênese e Geoquímica – Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
4. [USGS] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. Minerals information. Mineral Commodity Statistics and Information: Arsenic. Disponível em < <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/arsenic/arsenmcs06.pdf> >. Acesso em 05 ago.2007.
5. VIRARAGHAVAN, T.; SUBRAMANIAN, K. S.; ARULDOSS, J. A. Arsenic in drinking water: problems and solutions. *Wat. Sci. Tech.*, v. 40, n.2, p. 69 a 76, 1999.
6. BARRA, C. M.; SANTELLI, R. E.; ABRÃO, F. J. e DE LA GUARDIA, M., Especificação de arsênio – Uma revisão. *Química Nova*, 23, 58-70, 2000.
7. NASCIMENTO, E.S. e CHASIN, A.A.M. **Ecotoxicologia do mercúrio e seus compostos**. Centro de Recursos Ambientais (CRA), 2001.
8. QUEIROZ, I.R. Determinação de metilmercúrio em peixes de região de garimpo. 1995. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, SP.
9. [USGS] UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY. Minerals information. Mineral Commodity Statistics and Information: Mercury. <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/mercury/mercumcs06.pdf>. Acesso em 14 out. 2007.
10. PEREIRA, S. F. P.; FERREIRA, S. L. C.; COSTA, A. C. S.; SARAIVA, A. C. F.; SILVA, A. K. F. Determinação espectrofotométrica do arsênio em cabelo usando o método do dietilditiocarbamato de prata (SDDC) e trietanolamina/CHCl₃ como solvente. *Eclética Química*, 27, p. 1-15, 2002
11. TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; Patrícia, G.; CAMPOS, R. C.; A geração química de vapor em espectrometria atômica. *Química Nova*, v.25, n. 6B, p.1132-1144, 2002.
12. ROBBINS, W. B.; CARUSO, J. A. Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. *Analytical Chemistry*, 51(08), pg. 889A-899A, 1979.
13. DEDINA, J.; TSALEV, L., **Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**, JohnWiley & Sons, New York, 1995.
14. VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S. e CURTIUS, A. J. Geração química de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, *Revista Analytica*, ano 3, nº 7, 2004.

15. HOLAK, Walter; Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry; *Anal. Chem.*; 41(12); 1712-1713, 1969.
16. CHU, Richard C.; BARRON, George P.; BAUMGARNER, Paul A. W.; Arsenic determination at submicrogram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrophotometric technique *Anal. Chem.*; 1972; 44(8); 1476-1479.
17. BRAMAN, Robert S.; JUSTEN, Lewis L.; FOREBACK, Craig C.; Direct volatilization-spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony; *Analytical Chemistry*, 44(13), 2195-2199. 1972
18. RIBEIRO, A. S.; Desenvolvimento de um atomizador de quartzo com filamento de tungstênio para espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em sistema de fluxo, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)/São Paulo, 2003.
19. RIBEIRO, A.S.; ARRUDA, M.A.Z.; CADORE, S. A quartz tube atomizer with tungsten coil: a new system for vapor atomization in atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, p. 1516-1522, 2002.
20. RIBEIRO, A.S.; ARRUDA, M.A.Z.; CADORE, S. Determination of bismuth in metallurgical materials using a quartz tube atomizer with tungsten coil and flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, 57, p. 2113-2120, 2002.
21. LUNA, A.S.; STURGEON, S.E.; CAMPOS, R.C. Chemical vapor generation: atomic absorption of Ag, Au, Cu and Zn following reduction of aquo ions with tetrahydroborate (III), *Analytical Chemistry*, 72, p. 3523-3531, 2000.
22. STURGEON, R.E.; WILLIE, S.N.; SPROULE, G.I.; ROBINSON, P.T.; BERMAN, S.S. Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption *Spectrochimica Acta Part B*, 44, p. 667-682, 1989.
23. TSALEV, D.L.; SLAVEYCOVA, V.I.; LAMPUGNANI, L.; D'ULIVO, A.; GEORGIEVA, R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. *Spectrochimica Acta Part B*, 55. p. 473-490, 2000.
24. MATUSIEWICZ, H.; STURGEON, R.E. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B*, 51, p. 377-397, 1996.
25. PERKIN ELMER, Flow Injection Mercury / Hydride Analyses – Recommended Analytical Conditions and General Information, Part number BO50-1820, publication B3505, release 3.0, fev. 94.
26. OZAKI, E. A.; Determinação simultânea de arsênio, selênio, bismuto, antimônio e estanho em aços e ligas de níquel por espectrometria de emissão com plasma de argônio induzido acoplado à geração de hidretos (ICP-HG). Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo (USP), 1990.
27. LICHTER, F. E.; SKOGERBOE, R. K. Emission spectrometric determination of arsenic. *Analytical Chemistry*, 44 (08), p. 1480 – 1482, 1972.
28. THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B. and WALTON, S.J. Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source

for emission spectrometry. Part I. Preliminary studies. *Analyst*, 103, p. 568-579, 1978.

29. THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B. and WALTON, S.J. Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solution by introduction of the gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry. Part II. Interference studies. *Analyst*, 103, p. 705-713, 1978.

30. PAHLAVANPOUR, B.; THOMPSON, M. and THORNE, L. Simultaneous determination of trace concentration of arsenic, antimony and bismuth in soil and sediments by volatile hydride generation and inductively coupled plasma emission spectrometry. *Analyst*, 105, p. 765-761, 1980.

31. OLIVEIRA, E.; MCLAREN, J.W.; BEMAN, S.S. Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in marine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, 55, 13, p. 2047-2050, 1983.

32. NAKAHARA, T.; The determination of trace amounts of tin by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry with volatile hydride method. *Applied Spectroscopy*. 37, 06, p. 539-545, 1983.

33. FODOR, P.; BARNES, R.M. Determination of some hydride forming elements in urine by resin complexation and inductively coupled plasma atomic spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, 38B (1/2), p. 229-243, 1983.

34. LIVERSAGE R.R.; VAN LOON, J.C. A flow injection hydride generation system for the determination of arsenic by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 161, p. 275-283, 1984.

35. NAKAHARA, T.; KIKUI N. Determination of trace concentration of antimony by the introduction of stibine into an inductively coupled plasma for atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 172, p. 127-138, 1985.

36. NAKAHARA, T.; KIKUI N. Determination of trace concentration of selenium by continuous hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 40B (1/2), p. 21-28, 1985.

37. WALTON, J.S. Sequential determination of arsenic, antimony and bismuth in low-alloy steels by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analyst*, 111, p. 225-226, 1986.

38. NAKAHARA, T.; NAKANISHI, K.; WASA, T. Determination of trace concentration of bismuth by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with hydride generation. *Spectrochimica Acta*, 42 B 1/2), p. 119-128, 1987.

39. WELZ, B.; MELCHER, M. Determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium, tellurium and tin in metallurgical samples using the hydride AA technique-I. Analysis of low-alloy steels. *Spectrochimica Acta*, 36B, 05, p. 439-462, 1981.

40. AGGETT, J.; ASPELL, A.C. The determination of arsenic (III) and total arsenic by atomic-absorption spectroscopy. *Analyst*, 101, p. 341-347, 1976.

41. FERNANDEZ, F.J. Atomic absorption determination of gaseous hydride utilizing sodium borohydride reduction. *Atomic Absorption Newsletter*, 12, 04, p. 93-97, 1973.

42. HUANG, B.; ZHANG, Z.; ZENG, X. A new nebulizer-hydride generator system for simultaneous multielement inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry;

Spectrochimica Acta, 42B, p.129-137, 1987.

43. ANDERSON, R. K.; THOMPSON, M. and CULBARD, E. Selective Reduction of Arsenic Species by Continuous Hydride Generation Part 1. Reaction Media. Analyst, 111, 1986.

44. ANDERSON, R. K.; THOMPSON, M. and CULBARD, E. Selective Reduction of Arsenic Species by Continuous Hydride Generation Part 2. Validation of Methods for Application to Natural Waters. Analyst, 111, 1986.

45. SCHARAMEL, P. and XU, LI-QIANG. 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 Analytical Chemistry, 340, p. 41-47, 1991.

46. UGGERUD, H. and LUND, W. Use of thiourea in the determination of arsenic, bismuth, selenium and tellurium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, v.10, p. 405-408, 1995.

47. LEE, D. K. and CHOI, B. S. Effect of hydrochloric acid concentrations on the hydride generation efficiencies ICP-AES. Bull Korean Chem. Soc. 17, 10, p. 964-966, 1996.

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

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

50. ROJAS, I.; MURILLO, M.; CARRIÓN, N. and CHIRINOS, J. Investigation of the hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 376, p. 110-117, 2003.

51. REIS, B.F.; GUINÉ, M.F. and KRONKA, E.A.M. A análise química por injeção em fluxo contínuo. Química Nova, 12, 1, p. 82-91, 1989.

52. REIS, B.F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. Química Nova, 19, 1, p. 51 a 57, 1996.

53. ZAGATTO, E.A.G. e OLIVEIRA, C.C. Classificação e definição dos métodos de análises em fluxo. Química Nova, 22, 1, p. 143-146, 1999.

54. RUZICKA, J. and HANSEN, E. H. Flow injection analyses: Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Analytica Chimica Acta, 78, 1, p. 145-157, 1975.

55. STEWART, J. W. B. ; RUZICKA, J. ; FILHO, H. B. and ZAGATTO, E. A. G. Flow injection analysis : Part III. Comparison of continuous flow spectrophotometry and potentiometry for the rapid determination of the total nitrogen content in plant digests. Analytica Chimica Acta, 81, 2, p. 371-386, 1976.

56. RUZICKA, J.; STEWART, J. W. B and ZAGATTO, E.A.G. Flow injection analysis: Part IV. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters. Analytica Chimica Acta, 81, 2, p. 387-396, 1976.

57. BERGAMIN, F.; REIS, B.F. and ZAGATTO, E. A.G. A new device for improving sensitivity and stabilization in flow-injection analysis. Analytica Chimica Acta, 97, 2, p. 427-

431, 1978.

58. DRIEHAUS, W. and JEKEL, M. Determination of As (III) and total inorganic arsenic by on-line pretreatment in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fresenius J. Analytical Chemistry*, 343, p. 352-356, 1992.

59. CHUN LE, X.; CULLEN, W.R. and REIMER, K.J. Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 285, p. 277-285, 1994.

60. GUO, T.; BAASNER, J. and TSALEV, D.L. Fast automated determination of toxicologically relevant arsenic in urine by flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 349, p. 313-318, 1997.

61. NIELSEN, S. and HANSEN, E.H. Determination of As (V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As (V) by KI. *Analytica Chimica Acta*, 343, p. 5-17, 1997.

62. SHRAIM, A.; CHISWELL, B. and OLSZOWY, H. SHRAIM. Speciation of arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium, *Talanta*, 50, p. 1109-1127. 1999.

63. COELHO, N.M.M.; SILVA, A. C. and SILVA C. M. Determination of As (III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 460, p. 227- 233, 2002.

64. SIGRIST, M.E. and BELDOMÉNICO, H.R. Determination of inorganic arsenic species by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry with variable sodium tetrahydroborate concentrations. *Spectrochimica Acta Part B*, 59, p. 1041-1045, 2004.

65. FANG, Z. **Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry**. John Wiley & Sons, Chichester, 1995.

66. LEE, D. K. and CHOI, B. S. Effect of hydrochloric acid concentrations on the hydride generation efficiencies in ICP-AES. *Bull Korean Chem. Soc.* v. 17, 10, p. 964-966, 1996.

67. HWANG, J. D.; GUENTHER, G. D. and DIOMIGUARDI, J. P. A hydride generator system for a 1-kW inductively coupled plasma. *Analytical Chemistry* 61, 3, p. 285 – 288, 1989.

68. SHARP, B. L. Pneumatic Nebulisers and Spray Chambers for Inductively Coupled Plasma Spectrometry. A Review Part I. Nebulisers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3, p. 613-652, 1988.

69. IVALDI, J.C.; VOLLMER, J. and SLAVIN, W. The conespray nebulizer for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Spectrochimica Acta*, 46B, p. 1063-1072, 1991.

70. CANO J. M.; TODOLI, J. L.; HERNANDI, V. and MORA, J. The role of the nebulizer on the sodium interferent effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17, p. 57-63, 2002.

71. WELZ, B.; JACOBS-SCHUBERT, M.; Evaluation of a Flow Injection System and Optimization of Parameters for Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry; *Atomic Spectroscopy*, v.12, 4, p. 91-104, 1991.

72. COELHO, N.M.M.; SILVA, A. C. da; SILVA, C. M. da. Determination of As (III) and total inorganic arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 460, p. 227- 233, 2002.

73. MORETTO, A. L. Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de injeção em fluxo. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2001.
74. WELZ, B. and JACOBS-SCHUBERT, M.; Investigations on atomization mechanisms in hydride-generation atomic absorption spectrometry, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 324, p. 832-838, 1986.
75. WELZ, B. ; JACOBS-SCHUBERT, M. and SPERLING, M. Investigations of reactions and atomization of arsine in a heated quartz tube using atomic absorption and mass spectrometry, *Spectrochimica Acta*, 45B, p. 1235-1256, 1990.
76. WELZ, B. and GUO, T. Formation and interpretation of double peaks in flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta*, 47B, p. 645-658, 1992.
77. WELZ, B.; MELCHER, M. Investigations on Atomisation Mechanisms of Volatile Hydride-Forming Elements in a Heated Quartz Cell Part 1. Gas-phase and Surface Effects; Decomposition and Atomisation of arsine. *Analyst*, 108, p. 213-224, 1983.
78. WELZ, B. and 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. Part 1: Optimization of the Analytical Parameters. *Analyst*, 118, p. 1417-1423, 1993.
79. WELZ, B. and 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. Part 2: Interference Studies and the Analysis of Copper and Steel. *Analyst*, 118, p. 1425-1432, 1993.
80. CHEN, H.; BRINDLE, I. D. AND LE, Xiao-Chun. 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*, 64, p. 667-672, 1992.
81. LE, X-C; CULLEN, W. R. and REIMER, K. J. Effect of cysteine on the speciation of arsenic by using hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 285, Amsterdam, Elsevier Science, p. 277-285, 1994.
82. SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; VIEIRA, M. A.; FRESCURA, V. L. A. and CURTIUS, A. J. Evaluation of slurry preparation procedures for the determination of mercury by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line cold vapor generation. *Spectrochimica Acta*, 60 B, p. 659-665, 2005.
83. PERKIN ELMER, Optima 4000 Series - Hardware Guide, Part number 0993-6373, release A, jan. 2000.
84. SILVA, J. C. J.; BACCAN, N.; NÓBREGA, J. A. Analytical Performance of an Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry with Dual View Configuration, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 14, n. 2, p. 310-315, 2003.
85. WELZ, B.; HE, Y. and SPERLING, M. Flow injection on-line digestion and pre-reduction of arsenic for hydride generation atomic absorption spectrometry – A feasibility study. *Talanta*, 40, 12, p. 1917-1926, 1993.

86. RIBEIRO, A.S. 3º Curso Básico e Tópicos Avançados em Espectrometria de Absorção Atômica e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 23 a 28 de abril de 2007.
87. MICARONI, R. C. C. M.; Bueno, M. I. M. S. e JARDIM, W. F. Compostos de mercúrio. Revisão de métodos de determinação, tratamento e descarte. Química. Nova, 23, 4, p.487-495, 2000.
88. CANELA, M. C.; Determinação de Mercúrio, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), SP, 1995.
89. HORVAT, M.; **In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances**, Baeyens, W. et al., 1996, p 1.
90. CHILOV, S. DETERMINATION OF SMALL AMOUNTS OF MERCURY. TALANTA, 22, 3, p. 205-232, 1975.
91. POLUEKTOV, N. S.; VITKUN, R. A. and ZELYUKOVA, Y. V. Determination of milligram amounts of mercury by atomic absorption in the gaseous phase. Zhurnal Analiticheskoi Khimii, 19, 8, p. 937-42, 1964.
92. HATCH W. R. and OTT, W.L. Determination of Sub-Microgram Quantities of Mercury by Atomic Absorption Spectrophotometry. Analytical Chemistry, 40, 14, p. 2085-2087, 1968.
93. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, seventeenth edition, APHA/ AWWA/ WPCF Washington, USA, p. 3-118, 3-28, 1989.
94. WELZ, B. 3º Curso Básico e Tópicos Avançados em Espectrometria de Absorção Atômica e Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 23 a 28 de abril de 2007.
95. LEAL, L.O; ELSHOLZ, O.; Forteza, R. and CERDA, V. Determination of mercury by multisyringe flow injection system with cold-vapor atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 573–574, p.399–405, 2006.
96. KHVOSTIKOV, V. A.; TELEGIN, G. F. and GRAZHULENE, S.S. Determination of Mercury by Nondispersive Atomic Fluorescence Spectrometry. Journal of Analytical Chemistry, 58, 6, p. 519–523, 2003.
97. WUILLOUD, J.C.; R. G. WUILLOUD, R.G.; SALONIA, J.A.; OLSINA, R.A. and MARTINEZ, L.D. Modified Gas–Liquid Separator for the Determination of Mercury with Cold Vapor Flow Injection-Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. Journal of Analytical Chemistry, 57, 9, p. 799–801, 2002.
98. URÍA, S.J.E. and SANZ-MEDEL, A. Review - Inorganic and methylmercury speciation in environmental Samples. Talanta, 47, p. 509–524,1998.
99. CHEN, W.; WEE, P. and BRINDLE, I.D. Elimination of the memory effects of gold, mercury and silver in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. Journal of Analytical. Atomic Spectrometry, 15, p. 409-413, 2000.
100. Voegborlo, R.B. and Akagi, H. Determination of mercury in fish by cold vapour atomic absorption spectrometry using an automatic mercury analyzer. Food Chemistry, 100, p. 853–858, 2007.

101. COLEMAN, G. N. Adventures in Sample Introduction for ICP-OES and ICP-MS. Meinhard Glass Products. A Division of Analytical Reference Materials, www.armi.com/News/Presentations/2003/MGP_SampleIntro.pps.

102. FARINO, J.; MILLER, J. R.; SMITH, D. D. and BROWNER, R. F. Influence of Solution Uptake Rate on Signals and Interferences in Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 59, p. 2303-2309, 1987.

103. VOGEL A.I. *Análise Inorgânica Quantitativa*, 6 ed. LTC Editora, Rio de Janeiro, 2002 462p.