



## **Dissertação de Mestrado**

**DETERMINAÇÃO DE As, Bi, Sb, Se, Sn E Te EM LIGA DE CHUMBO POR  
INJEÇÃO EM FLUXO COM GERAÇÃO DE HIDRETOS ACOPLADA A  
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

**Jocelene Soares**

**PPGQ**

**Santa Maria, RS – Brasil**

**2010**

**DETERMINAÇÃO DE As, Bi, Sb, Se, Sn e Te POR INJEÇÃO  
EM FLUXO COM GERAÇÃO DE HIDRETOS ACOPLADO A  
ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA  
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

por

**Jocelene Soares**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química,  
Área de Concentração em Química Analítica, da Universidade Federal  
de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do  
grau de **Mestre em Química**

**Orientador: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**

**Santa Maria, RS – Brasil**

**2010**

**Universidade Federal de Santa Maria  
Centro de Ciências Naturais e Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Química  
Departamento de Química**

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Dissertação de Mestrado

**DETERMINAÇÃO DE As, Bi, Sb, Se, Sn e Te POR INJEÇÃO EM FLUXO  
COM GERAÇÃO DE HIDRETOS ACOPLADO A ESPECTROMETRIA DE MASSA  
COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

elaborada por

**Jocelene Soares**

Como requisito parcial para a obtenção do grau de

**Mestre em Química**

**Comissão Examinadora:**

---

**Dr. Valderi Luiz Dressler - Orientador (UFSM-RS)**

---

**Dr. Adilson Ben da Costa (UNISC-RS)**

---

**Dr. Juliano Smanioto Barin (UFSM-RS)**

Santa Maria, 23 julho de 2010.

## **AGRADECIMENTOS**

---

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler, amigo e orientador, pela dedicação durante o desenvolvimento deste trabalho, pelo crescimento profissional, pessoal e exemplo de dedicação a pesquisa científica.

Ao Prof. Dr. Juliano Smanioto Barin, pela contribuição e participação na banca examinadora da Prova de Dissertação de Mestrado e pelo exemplo de dedicação a pesquisa científica.

Ao Prof. Dr. Edson I. Müller, pela participação da banca examinadora do Exame de Qualificação, pelas sugestões para o aperfeiçoamento deste trabalho e pelo exemplo de dedicação a pesquisa científica.

Ao Prof. Dr. Érico M. M. Flores, pela amizade, ensinamentos e exemplo de professor e dedicação a pesquisa científica.

Ao Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz, pela amizade e exemplo de professor e dedicação a pesquisa científica.

Ao amigo e Prof. Dr. Adilson Ben da Costa, pela atenção e valiosa contribuição para o enriquecimento deste trabalho, pelo incentivo a pesquisa e exemplo de professor e pesquisador.

Em especial, aos meus pais, Wilmar e Sueli, e à Jucenara e Jairon, pelo carinho, incentivo aos estudos e aos momentos de alegria.

Aos amigos do Laboratório de Análises Químicas Industriais e Ambientais, pela amizade e apoio durante esta etapa.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de estudo concedida.

Aos funcionários do Programa de Pós-Graduação em Química, Ademir e Valéria, pela disposição demonstrada durante a execução deste trabalho.

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>xiv</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>xv</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>xvii</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>xiii</b>
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Chumbo.....</b>	<b>22</b>
2.1.2 Bateria de chumbo-ácido.....	23
2.1.3 Características das ligas de chumbo.....	24
<b>2.2 Geração de hidretos.....</b>	<b>27</b>
<b>2.3 Fontes e tipos de interferências na técnica de geração de hidretos....</b>	<b>28</b>
2.3.1 Interferências na fase líquida.....	31
2.3.2 Mecanismos de ação dos agentes mascarantes.....	34
<b>2.4 Minimização de interferências na técnica de geração de hidretos.....</b>	<b>36</b>
<b>2.5 Técnicas de Detecção.....</b>	<b>37</b>
2.5.1 Espectrometria de Absorção Atômica.....	38
2.5.2 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado.	39

2.5.3 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.....	39
<b>2.6 Injeção em Fluxo.....</b>	<b>41</b>
2.6.1 Configurações dos sistemas de análise por injeção em fluxo.....	43
<b>3. OBJETIVO.....</b>	<b>49</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>50</b>
4.1 Instrumentação.....	51
4.2 Reagentes.....	53
4.3 Materiais Diversos.....	54
4.4 Preparo da Amostra.....	54
4.5 Sistema de FI para a geração de hidretos.....	55
4.6 Determinação da composição química das amostras.....	57
4.7 Exatidão do método proposto.....	57
<b>5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....</b>	<b>59</b>
5.1 Escolha do tipo e concentração da solução carregadora da amostra.	60
5.2 Efeito da concentração de NaBH <sub>4</sub> .....	63
5.3 Efeito do volume de amostra.....	65
5.4 Escolha do comprimento do percurso analítico.....	67
5.5 Avaliação do efeito do ácido bórico na solução carregadora HCl 0,1 mol L <sup>-1</sup> para a geração dos hidretos de Sb e Sn.....	70
5.6 Avaliação do efeito da Ag, Cu, Sb e Bi na geração de hidretos utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS proposto.....	72

<b>5.7 Determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te em liga de chumbo utilizando os sistemas de FI-HG-ICP-MS propostos.....</b>	<b>81</b>
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
<b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

<b>Figura 1.</b> Principais componentes da bateria chumbo-ácido.....	24
<b>Figura 2.</b> Diagrama do sistema FI em linha única. A: amostra; C <sub>A</sub> : carregador da amostra; P: bomba peristáltica; D: sistema de detecção; B: bobina de reação; W: descarte.....	44
<b>Figura 3.</b> Diagrama do sistema FI com confluência. A: amostra; C <sub>A</sub> : carregador da amostra; R: reagente; B: bobina de reação; D: sistema de detecção; W: descarte.....	44
<b>Figura 4.</b> Diagrama do sistema FI com zonas coalescentes. A: amostra; C <sub>A</sub> : carregador da amostra; R: reagente; B: bobina de reação; D: sistema de detecção; W: descarte.....	45
<b>Figura 5.</b> Diagrama do sistema FI com reamostragem. A: amostra; C <sub>A</sub> : carregador da amostra; R: reagente; B: bobina de reação; D: sistema de detecção; W: descarte.....	46
<b>Figura 6.</b> Diagrama do sistema FI com zonas coalescentes. A: amostra; C <sub>A</sub> : carregador da amostra; R: reagente; B: bobina de reação; D: sistema de detecção; W: descarte.....	48
<b>Figura 7.</b> Diagramas dos sistemas FI para determinação simultânea. Injeção simultânea com detectores paralelos (a); Injeção com fluxo dividido (b); Detecção simultânea em série(c); injeção simultânea em série(d). A: amostra; C <sub>A</sub> : carregador da amostra; R <sub>1</sub> e R <sub>2</sub> : reagente; P: bomba peristáltica; B <sub>1</sub> e B <sub>2</sub> : bobina de reação; D: sistema de detecção.....	49



- Figura 8.** Diagrama dos sistemas FI utilizando um canal de reação (a), dois canais de reação com um separador G/L (b) e com dois separadores G/L (c) para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te em liga de chumbo. A: amostra; C<sub>A</sub>: carregador da amostra; R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub>: bobina de reação; L<sub>A</sub>: alça de amostragem; D: descarte; Ar: gás de arraste (argônio)..... 56
- Figura 9.** Fluxograma das etapas envolvidas para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te utilizando os sistemas FI-HG-ICP-MS e demais elementos por ICP OES..... 58
- Figura 10.** Influência da concentração de HCl na solução carregadora da amostra sobre a intensidade do sinal de (a) As(III), (b) Bi(III), (c) Se(IV) e (d) Te(IV) na ausência e presença de Pb (n=3). Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>; Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6 % (m/v) (2,6 mL min<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>. ..... 61
- Figura 11.** Influência da concentração de HCl na solução carregadora da amostra sobre a intensidade do sinal de (a) Sb(III) e (b) Sn(IV) na ausência e presença de Pb (n =3). Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> Sn(IV) e Sb(III) em água; Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v; 2,6 mL min<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>.<sup>1</sup>..... 63

**Figura 12.** Influência da concentração de  $\text{NaBH}_4$  sobre a intensidade do sinal de (a) As(III), (b) Bi(III), (c) Te(IV), (d) Se(IV), (e) Sn(IV) e (f) Sb(III) ( $n=3$ ). (a), (b), (c), (d): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra:  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); (e), (f): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sn(IV) e Sb(III) em água na presença e ausência de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ ..... 65

**Figura 13.** Influência do volume de amostra sobre a intensidade do sinal de (a) As(III), (b) Bi(III), (c) Se(IV), (d) Te(IV), (e) Sb(III) e (f) Sn(IV) ( $n=3$ ). (a), (b), (c), (d): Solução referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra:  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); (e), (f): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sn(IV) e Sb(III) em água na presença de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v) ( $2,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ .<sup>1</sup> ..... 68

**Figura 14.** Influência do comprimento do percurso analítico sobre a intensidade do sinal de (a) As(III), (b) Bi(III), (c) Se(IV), (d) Te(IV), (e) Sn(IV) e (f) Sb(III) ( $n = 3$ ). (a), (b), (c), (d): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  Pb; Carregador da amostra:  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$  ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); (e), (f): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sb(III) e Sn(IV) em água na presença de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v) ( $2,6 \text{ mL min}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ ..... 70

**Figura 15.** Efeito da solução carregadora HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturado com ácido bórico sobre Sb(III) e Sn(IV). (a): solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> Sn(IV) e Sb(III) em água na presença e ausência de 2000 mg L<sup>-1</sup> Pb; Carregador da amostra: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em ácido bórico saturado (7,4 mL min<sup>-1</sup>); (b): solução de referência 5,0 µg L<sup>-1</sup> Sn(IV) e Sb(III) em água na presença e ausência de 2000 mg L<sup>-1</sup> Pb; Carregador da amostra: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (7,4 mL min<sup>-1</sup>); Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v) (2,4 mL min<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>.. 72

**Figura 16.** Influência da Ag sobre a intensidade do sinal de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) (n=3). Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, Carregador da amostra: HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>) Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v) (2,6 mL min<sup>-1</sup>) Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>. As intensidades dos sinais do Bi foram divididas por 10..... 75

**Figura 17.** Influência da Ag sobre Sb(III) e Sn(IV) (n=3). Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Sb(III) e Sn(IV) em água; Carregador da amostra: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (7,4 mL min<sup>-1</sup>); Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v), (2,6 mL min<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio) 1,25 L min<sup>-1</sup>..... 76

**Figura 18.** Influência do Cu sobre a intensidade do sinal de As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sn(IV) e Sb(III) (n=3). (a): Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>; Carregador da amostra: HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>); (b): Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Sb(III) e Sn(IV) em água; Carregador da amostra: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>); Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v), (2,6 mL<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>. (As intensidades dos sinais do Bi foram divididas por 10)..... 77

- Figura 19.** Influência da Ag, Cu + 2000 mg L<sup>-1</sup> de Pb sobre a intensidade do sinal de As(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) (n=3). (a): Solução de referência 5,0 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>; Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> + Pb 2000 mg L<sup>-1</sup>; Carregador: HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>); (b): Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Sn(IV) e Sb(III) em água; Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Sn(IV) e Sb(III) em água + Pb 2000 mg L<sup>-1</sup>; Carregador: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>); Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v), (2,6 mL min<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>..... 78
- Figura 20.** Influência do Sb(III) e Bi(III) sobre a intensidade do sinal de As(III), Se(IV), Te(IV) e Sn(IV) (n=3). (a) (b): Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Se(IV) e Te(IV); Carregador da amostra: HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>); Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v), (2,6 mL<sup>-1</sup>); (c): Solução de referência 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Sn(IV); Carregador da amostra: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>); Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v),(2,6 mL<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>. As intensidades para Se foram multiplicadas por 10..... 80
- Figura 21.** Diagrama do sistema FI-HG-ICP-MS com um canal de reação..... 81
- Figura 22.** Perfil dos sinais obtidos para soluções de referência contendo 1 a 15 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS com um canal de reação..... 82
- Figura 23.** Diagrama do sistema FI-HG-ICP-MS com dois canais de reação..... 83
- Figura 24.** Perfil dos sinais obtidos para solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS com dois canais de reação..... 83

- Figura 25.** Diagrama do sistema FI-HG-ICP-MS com dois canais de reação e dois separadores G/L..... 84
- Figura 26.** Perfil dos sinais obtidos para solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS com dois canais de reação e dois separadores G/L..... 85

## LISTA DE TABELAS

---

---

<b>Tabela 1.</b> Condições operacionais do instrumento de ICP-MS.....	52
<b>Tabela 2.</b> Condições operacionais para a determinação de Ag, Ca, Cu, Fe, Ni e Zn por ICP OES.....	53
<b>Tabela 3.</b> Parâmetros operacionais para a técnica de geração de hidretos utilizando os sistemas FI de um e dois canais de reação.....	70
<b>Tabela 4.</b> Concentração de Ag, Ca, Cd, Cu, Fe, Ni, Zn ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em liga de chumbo determinado por ICP OES.....	72
<b>Tabela 5.</b> Concentração de As(III), Bi(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(IV) ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) em três amostras de liga de chumbo determinado por FI-HG-ICP-MS.....	86
<b>Tabela 6.</b> Testes de recuperação para Bi(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(IV) utilizando os sistemas FI- HG- ICP-MS propostos.....	87
<b>Tabela 7.</b> Parâmetros do método proposto utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te em liga de chumbo...	87
<b>Tabela 8.</b> Comparação da composição química de quatro classes de ligas de chumbo com as amostras analisadas.....	89

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

---

1. AAS, espectrometria de absorção atômica, do inglês *atomic absorption spectrometry*
2. AFS, espectrometria de fluorescência atômica, do inglês *atomic fluorescence spectrometry*
3. ASTM, *American Society for Tests and Material*
4. d.i., diâmetro interno
5. DPTA, ácido dietilenotetraaminopentaacético
6. EDTA, ácido etilenodiaminotetraacético
7. FAAS, espectrômetro de absorção atômica com chama, do inglês *flame atomic absorption spectrometry*
8. FIA, análise por injeção em fluxo, do inglês *analysis flow injection*
9. FI, injeção em fluxo, do inglês *flow injection*
10. FI-HG-ICP-MS, injeção em fluxo com geração de hidretos acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *flow injection-hydride generation-inductively coupled plasma mass spectrometry*
11. HG AFS, geração de hidretos com espectrometria de fluorescência atômica, do inglês *flow injection-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry*
12. HG, geração de hidretos, do inglês *hydride generation*
13. HG-AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês *hydride generation atomic absorption spectrometry*
14. HG-ICP OES, geração de hidretos acoplada à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry*
15. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma atomic emission spectrometry*
16. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *inductively coupled plasma mass spectrometry*
17. LD, limite de detecção
18. LQ, limite de quantificação

19. m/v, massa por volume

20. m/z, massa/carga

21. QT, tubo de quartzo, do inglês *quartz tube*

22. SS-OES, espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha, do inglês *spark source optical emission spectrometry*

23. TU, tiouréia

24. XRF, fluorescência de raios-X, do inglês *X-ray fluorescence*



### **Determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te por injeção em fluxo com geração de hidretos acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

Neste trabalho foram desenvolvidos sistemas de injeção em fluxo (FI) para a geração de hidretos (HG) acoplados a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (FI-HG-ICP-MS), para a determinação de elementos traço em liga de chumbo empregada em baterias automotivas. Devido às características da matriz da amostra, principalmente devido a presença de Pb, foi feita uma investigação detalhada dos parâmetros físicos e químicos da HG como, a concentração da solução carregadora (HCl), concentração do redutor, comprimento do reator e o volume de amostra injetado. Para a eficiente geração dos hidretos voláteis foi necessário estabelecer uma condição de compromisso. Desta forma, para As, Bi, Se e Te foi usada como solução carregadora da amostra HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para Sb e Sn. A concentração de NaBH<sub>4</sub>, vazão do gás de arraste (Ar), volume de amostra injetado e o comprimento do reator foram 0,6% (m/v), 1,25 L min<sup>-1</sup>, 87 µL e 50 cm, respectivamente, para ambos os grupos de elementos. Após estabelecidas as condições reacionais para a geração de hidretos, foram desenvolvidos três sistemas FI. Um sistema FI com um canal de reação e dois sistemas com dois canais de reação, com um e dois separadores gás-líquido. Os sistemas com dois canais de reação permitem a determinação simultânea dos dois grupos de elementos. Forte supressão de sinal foi observada na presença de Pb, Ag, Bi e Cu porém, estas foram contornadas, particularmente, pelas condições reacionais da geração de hidretos e o reduzido volume de amostra injetado. Desta forma, utilizando os sistemas propostos foi possível a determinação de concentrações relativamente baixas para Bi, Sb, Se, Sn e Te em amostras de liga de chumbo. Os limites de detecção obtidos foram de 0,34, 0,01, 0,01, 0,01, 0,01, 0,01 µg g<sup>-1</sup> para As, Bi, Sb, Se, Sn e Te, respectivamente. A exatidão do método proposto foi avaliada através de teste de recuperação dos analitos, sendo que os mesmos ficaram na faixa entre 94 e 103%.

## ABSTRACT

---

In this work it is proposed the development of flow injection systems for hydride generation coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry (FI-HG-ICP-MS) for determination of trace elements (As, Bi, Sb, Se, Sn and Te) in lead alloys employed in automotive battery. Due to the characteristics of the sample matrix, mainly the presence of high concentrations of lead that can interfere in hydride generation technique, a detailed investigation of the influence of the physical and chemical parameters was made. The carrier solution concentration (HCl) reductant concentration ( $\text{NaBH}_4$  solution), reaction coil length and sample volume were evaluated. As the ICP-MS is a multi-elemental technique, the parameters were optimized in order to determine simultaneously the highest number of elements. Three different configurations of FI systems were tested: a) a single channel system; b) a two channel system with one gas/liquid separator; and, c) a two channel system with two gas/liquid separators. According to the characteristics of the elements, two groups were separated: one group containing As, Bi, Se and Te where  $6.0 \text{ mol l}^{-1}$  HCl is necessary as sample carrier solution and another group containing Sb and Sn where  $0.1 \text{ mol l}^{-1}$  HCl is used as sample carrier. The compromise conditions of  $\text{NaBH}_4$  concentration, carrier gas (Ar) flow rate, sample volume and reactor coil length were 0.6% (m/v),  $1.25 \text{ L min}^{-1}$ ,  $87 \mu\text{L}$  and 50 cm, respectively, for both groups of elements. Both systems with two reaction channels allow the simultaneous determination of the two groups of elements. Strong analyte signal suppression in presence of Pb, Ag, Bi and Cu was observed. However, the interference could be overcome by using the optimized conditions for hydride generation. By using the proposed FI-HG-ICP-MS systems it was possible to determine relatively low concentrations of Bi, Sb, Se, Sn and Te in lead alloys. The limits of detection were 0.34, 0.01, 0.01, 0.01, 0.01,  $0.01 \mu\text{g g}^{-1}$  of As, Bi, Sb, Se, Sn and Te, respectively. The accuracy of the developed method was evaluated by using analyte recovery tests where the results were in range 94 to 103%.

Key-words: Flow injection, Hydride generation, lead alloy

## 1. INTRODUÇÃO

---

As propriedades químicas, particularmente, a resistência à corrosão, tem grande influência no valor e na aplicabilidade dos metais e das ligas. O chumbo é amplamente empregado na forma de liga, associado a outros elementos como a Ag, As, Bi, Ca, Sb, Se, Sn e Te, os quais proporcionam uma microestrutura mais homogênea e altamente resistente à corrosão.<sup>1</sup>

O emprego de ligas de chumbo é diversificado, mas uma grande quantidade é destinada a fabricação de acumuladores elétricos para diferentes finalidades, como por exemplo, as baterias chumbo-ácido, as quais são amplamente utilizadas como fonte de energia em veículos automotores, em sistemas de fornecimento de energia, entre outros.

Os principais avanços tecnológicos deste setor referem-se à apropriada composição química das ligas de chumbo utilizadas na produção das grades de baterias chumbo-ácido, cujas propriedades mecânicas e eletroquímicas, estão diretamente relacionadas com a resistência à corrosão e durabilidade da mesma.

Desta forma, é de grande relevância o controle da concentração dos elementos na liga, tais como os mencionados anteriormente, os quais são adicionados para conferir desempenho e durabilidade ou que estejam presentes como impurezas naturalmente presentes no chumbo.<sup>3</sup> Conforme a *American Society of Testing and Materials (ASTM)* as ligas de chumbo são classificadas em diferentes classes como, Chumbo puro (baixo conteúdo de Bi e Ag), Chumbo puro refinado, Chumbo puro e Chumbo-cobre, as quais se diferem principalmente no conteúdo de Cu, Ag e Bi. Sendo que para a pureza do chumbo tem sido estabelecida uma faixa de 99,90 a 99,99%.<sup>4,5</sup>

Dentre as técnicas disponíveis para o controle de qualidade de ligas metálicas destacam-se, a fluorescência de raios-X (XRF)<sup>6</sup> e a espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha (SS-OES),<sup>7</sup> as quais, possuem características como, a determinação direta dos elementos, rapidez na análise e menos etapas de preparo de amostra são requeridas. Por outro lado, as técnicas de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)<sup>8-10</sup> e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)<sup>11-13</sup> estão cada vez mais eminentes devido à rapidez na análise e relativa boa sensibilidade. Porém, dependendo da matriz da amostra, a determinação direta dos analitos pode ser prejudicada devido às interferências espectrais e não-espectrais.

Em vista disso, a técnica de geração de hidretos (HG) possibilita o fácil acoplamento com várias técnicas de espectrometria atômica, particularmente, com a ICP-MS, permitindo a determinação de elementos formadores de hidretos voláteis em diferentes ligas. Além disso, a técnica de HG, em consequência da separação do analito da matriz da amostra, contorna algumas interferências, bem como permite obter melhores limites de detecção (LD) devido à maior eficiência de introdução do analito no plasma.<sup>14</sup>

No entanto, a maioria dos estudos que visam a determinação simultânea de elementos formadores de hidretos voláteis ainda necessitam do desenvolvimento de protocolos analíticos, tais como, para o pré-tratamento das amostras e otimização dos parâmetros experimentais, devido às diferentes condições reacionais da geração de hidretos voláteis.<sup>15-17</sup> Desta forma, sistemas de injeção em fluxo (FI) são amplamente utilizados para a manipulação de amostras e devido a sua versatilidade pode ser associado a diferentes técnicas instrumentais, possibilitando a automação das etapas de otimização, elevada frequência de análise, minimização das interferências na fase líquida da geração de hidretos e a redução do consumo de reagentes.<sup>18</sup>

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

---

---

Na revisão da literatura serão abordados aspectos gerais sobre o chumbo e suas principais ligas utilizadas em baterias automotivas, bem como, a importância da concentração de elementos traço, como o As, Bi, Sb, Se, Sn e Te nestas ligas. Também, é abordada a técnica de geração de hidretos, com ênfase, sobre as interferências que ocorrem na fase líquida e gasosa. Finalmente será feita uma abordagem sobre a análise por injeção em fluxo como um sistema de manipulação de amostra para minimizar interferências na geração de hidretos voláteis acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

## 2.1 Chumbo

O chumbo ocorre em uma variedade de minérios, sendo a galena (PbS) a mais importante fonte primária de Pb e a principal fonte comercial. A galena geralmente é encontrada em associação com outros elementos como, a Ag, Zn, Co e Sb. Desta forma, para obtenção do Pb é necessário transformar os sulfuretos (PbS, Cu<sub>2</sub>S, FeS, ZnS) em óxidos, através do processo preliminar denominado de ustulação. Este processo emprega um pequeno forno de insuflação operando a cerca de 900°C para posterior redução com carbono.<sup>1</sup>

O chumbo assim produzido sofre uma primeira refinação mediante aquecimento ao ar (400°C) com a agitação simultânea, formando óxidos insolúveis e outros compostos que permanecem à superfície e após serão eliminados. Algumas vezes, procede-se a adição de enxofre a fim de facilitar a eliminação do Cu sob a forma de sulfureto. Posteriormente, através de uma oxidação seletiva, são removidas as impurezas de Sn, Sb e As.<sup>1</sup>

A etapa seguinte consiste na remoção da Ag. Para tal, é empregado o processo de Parkes, o qual se baseia em alguns fatores como:

- o Pb e Zn fundidos são praticamente insolúveis, permanecendo o Zn sobre o Pb;
- a Ag dissolve-se melhor no Zn líquido do que no Pb;
- o Zn entra facilmente em ebulição (ponto de ebulição: 907°C), mas, a Ag não.

Desta forma, a separação entre a Ag e o Pb é feita num recipiente, cujas metades superior e inferior contêm, respectivamente, Zn e Pb. A base do recipiente é mantida a temperatura de fusão do Pb (327°C) e a extremidade superior a 600°C. Um sifão extrai da base do recipiente o Pb isento de Ag, restando, uma liga de Zn e Ag parcialmente contaminada com Pb. Esta liga é retirada e posteriormente, o Pb é separado por copelação.<sup>1</sup>

O Pb poderá conter Bi como impureza, o qual pode ser eliminado por refinação eletrolítica ou pela adição de liga de cálcio-magnésio ao chumbo fundido, a qual forma com o Bi um composto intermediário sólido.<sup>1</sup>

A importância comercial e industrial do Pb é devido às propriedades de maleabilidade, baixo ponto de fusão, resistência à corrosão, alta densidade, reação

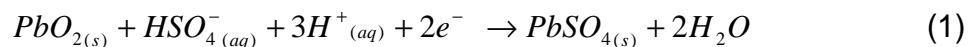
eletroquímica com ácido sulfúrico, resistência à radiações ionizantes e boa condutividade elétrica.<sup>19</sup>

Pode ser utilizado na forma de metal puro ou ligado a outros metais ou compostos químicos, contudo, cerca de 70% do consumo do chumbo está representado pela manufatura de baterias automotivas e o restante é destinado ao setor elétrico, em revestimentos de cabos elétricos, na indústria química é usado na forma de canos e lâminas onde a flexibilidade e a resistência à corrosão são características requeridas, na construção civil, como um ingrediente na solda e no setor bélico, no revestimento de munições.<sup>1,19,20</sup>

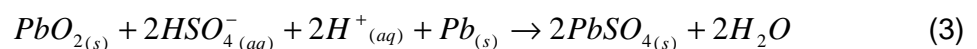
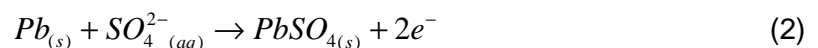
Os óxidos de chumbo são utilizados em grades de baterias automotivas e acumuladores (PbO e 2PbO.PbO<sub>2</sub>), na manufatura da borracha (PbO), pigmento de tintas (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), constituintes de vitrificados e esmaltes.<sup>19,20</sup>

### 2.1.2 Bateria de chumbo-ácido

A bateria de chumbo-ácido apresenta características eletroquímicas que fornece energia elétrica mediante o uso controlado de reações químicas. No estado totalmente carregado da bateria, o material ativo no cátodo é o dióxido de chumbo (PbO<sub>2</sub>), no ânodo é o chumbo metálico (Pb) e o eletrólito é o ácido sulfúrico diluído. Quando a bateria está produzindo corrente, ocorre a redução do Pb(IV) no cátodo, sob forma de PbO<sub>2</sub>, formando o Pb(II). Na presença de ácido sulfúrico, deposita-se como PbSO<sub>4</sub> insolúvel no eletrodo, conforme a equação (1):<sup>20</sup>



No ânodo, o chumbo é oxidado a Pb(II), o qual é depositado como sulfato, equação (2) e a reação global, na equação (3), é:<sup>20</sup>



As ligas de chumbo são empregadas para a confecção das grades da bateria chumbo-ácido, as quais possuem duas principais funções: como suporte do material ativo e armazenamento ou liberação da corrente durante as reações de carga e

descarga. Desta forma, a liga de chumbo deve apresentar propriedades mecânicas suficientes para garantir uma estrutura estável e sem deformação durante as tensões de carga e descarga, melhor condutividade e menor corrosão entre a grade e a interface do material ativo, corroborando para o aumento da vida útil da bateria.<sup>21</sup>

O conjunto formado pela grade e o material ativo forma as placas positivas e negativas, contendo o  $\text{PbO}_2$  e  $\text{Pb}$ , respectivamente. Estas placas permanecem intercaladas no bloco de placas e são separadas através de um material isolante denominado separador. Na Figura 1 podem ser visualizados os principais componentes da bateria chumbo-ácido.<sup>22</sup>

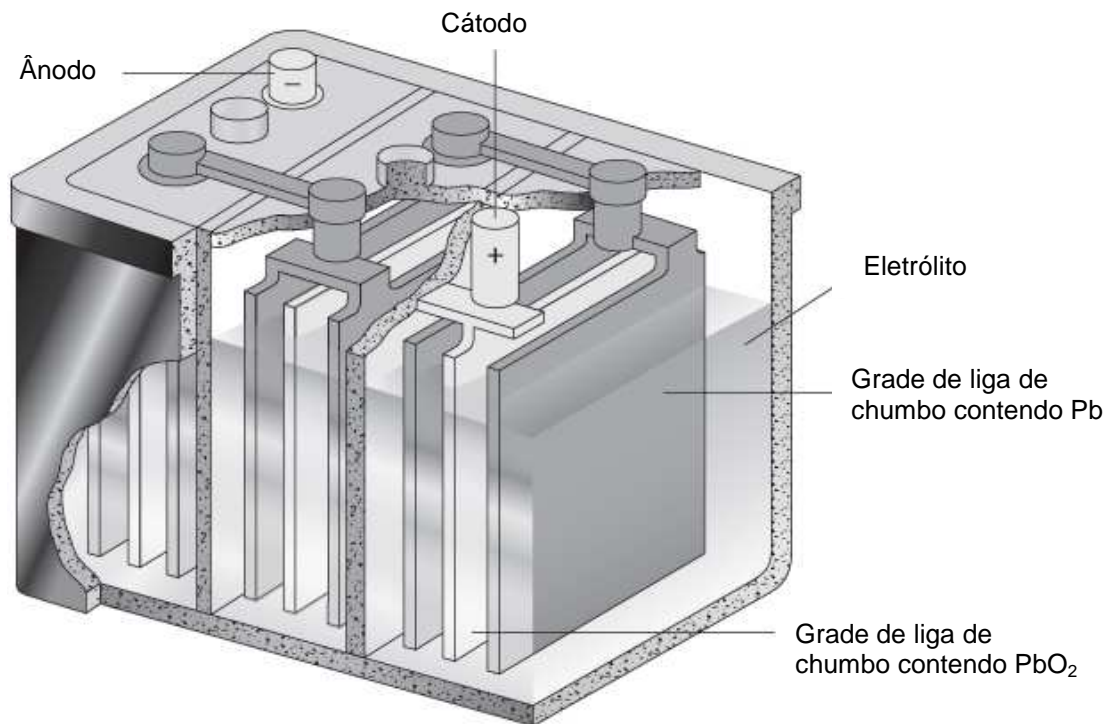


Figura 1. Principais componentes da bateria chumbo-ácido (adaptado da ref. 22)

### 2.1.3 Características das ligas de chumbo

Para a fabricação de grades de baterias chumbo-ácido têm sido amplamente utilizado ligas de  $\text{Pb-Sb}$ , as quais apresentam elevada rigidez, resistência e estabilidade em ambientes de constantes reações de carga e descarga.<sup>23</sup>

O antimônio é adicionado ao chumbo puro com a finalidade de produzir uma liga com propriedades mecânicas adequadas, como dureza, resistência e



durabilidade. Entretanto, estudos têm demonstrado que o Sb pode afetar a microestrutura e as características eletroquímicas do material ativo e a camada de corrosão no eletrodo. Desta forma, durante a operação da bateria, a grade positiva é oxidada e o Sb é liberado como produto de corrosão da grade dissolvendo-se no eletrólito, seguido pelo depósito de Sb metálico no eletrodo negativo. Assim, o potencial do eletrodo negativo é modificado durante o carregamento, levando à hidrólise da água no eletrólito e, conseqüentemente, à geração de hidrogênio.<sup>23,24</sup>

A formação de gases geralmente provoca a perda de água nas baterias, as quais são aceleradas a temperaturas mais elevadas. Para contornar este problema, as ligas de chumbo começaram a ser produzidas com conteúdo relativamente baixo de Sb, da ordem de 1,6 e 1,7% para a confecção de grades de baterias e, desta forma, reduzir o custo de manutenção das baterias. Porém, com a redução do conteúdo de Sb, houve a necessidade de melhorar as propriedades mecânicas dessas ligas.<sup>25,26</sup>

Neste sentido, estudos voltados para o refino da granulometria das ligas de chumbo com baixo conteúdo de Sb demonstraram que com a adição de elementos como o Se, Cu e S, melhoraram as propriedades mecânicas, bem como, a redução da corrosão durante os ciclos de operação da bateria. Cabe ressaltar, que o Se está entre os aditivos mais efetivos e amplamente utilizados em ligas de chumbo para uso em baterias. Além do Se, Cu e S pode ser destacada a adição de As em ligas de chumbo, o qual confere dureza e maior durabilidade da grade, principalmente, durante a operação da bateria.<sup>3,27</sup>

A partir da década de 70, novas tecnologias foram desenvolvidas visando atender as necessidades do mercado automotivo e industrial, voltadas à produção de baterias chumbo-ácido com pouca manutenção e seladas (isentas de manutenção). Para isto, a tradicional liga de Pb-Sb tem sido substituída por ligas de Pb-Ca-Sn. A adição de 0,1% de Ca na liga de chumbo é suficiente para reduzir a liberação de gases da bateria a níveis que a mesma pode ser selada sem a necessidade da reposição de água.<sup>25,26</sup>

A influência do Ca e Sn foram estudadas extensivamente e, pode ser destacado, que a adição de baixo conteúdo de Ca tem sido recomendada, uma vez que, este elemento é facilmente oxidado e pode precipitar na forma de  $Pb_3Ca$ , tornando a liga com granulometria irregular e propensa à corrosão. Desta forma, Sn tem sido comumente adicionado na ordem de 0,3 a 1,5%, com a principal função de

reagir com o Ca presente na liga produzindo  $\text{Sn}_3\text{Ca}$ , o qual possui maior estabilidade que o composto  $\text{Pb}_3\text{Ca}$ , e assim, mantendo as qualidades desejáveis para a liga.<sup>26,28</sup>

Entretanto, uma característica indesejável desse tipo de liga foi a sua rápida deterioração, devido ao ambiente corrosivo, associado à temperatura relativamente elevada da bateria. Este problema pode ser contornado com a adição de Ag na ordem de 0,02 a 0,05% em ligas de Pb-Ca-Sn e os resultados demonstram a redução da taxa de corrosão, particularmente, em ambientes com elevada temperatura.<sup>28,29</sup> Em suma, quantidades relativamente baixas de Ca (0,02 – 0,05%), com adequado conteúdo de Sn (0,3 – 1,5%) e Ag (0,02 – 0,05%), demonstram ser o material mais adequado na produção de grades para baterias automotivas.

Além destes elementos, o Te tem sido comumente adicionado em ligas de chumbo para o refino da granulometria. Estudos recentes demonstraram a adição de diferentes quantidades de Te (0,03, 0,1 e 0,3%) em ligas de chumbo as quais, foram submetidas a testes de corrosão. Nestas ligas foi observada uma camada porosa na liga de chumbo sem adição de Te, devido ao processo de corrosão do eletrólito, entretanto, com a adição de 0,3% Te, foi observado uma camada mais compacta, na qual, os efeitos da corrosão foram contornados com maior eficiência.<sup>30</sup>

Contudo, alguns dos elementos adicionados as ligas de chumbo também podem influenciar nas reações entre hidrogênio e oxigênio, os quais são formados durante a operação da bateria.

Maja e Penazzi demonstram que a presença de Bi inibe a formação de hidrogênio e aumenta a redução do oxigênio, favorecendo a recombinação dos gases em baterias reguladas por válvula.<sup>31</sup>

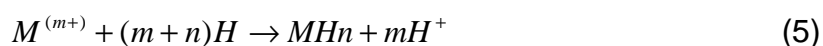
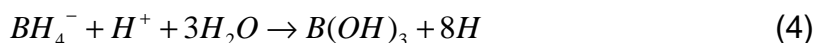
Li et al., investigaram as reações de formação de oxigênio em ligas de chumbo com diferentes concentrações de Bi, usando voltametria linear e espectroscopia de impedância linear. Nenhum efeito foi observado sobre as ligas de chumbo com a utilização de concentrações de Bi inferiores a 0,1%. Entretanto, os autores destacaram um aumento da taxa de formação de oxigênio com o aumento da quantidade de Bi, em virtude da dissolução deste elemento no eletrólito e a adsorção dos íons na superfície do eletrodo ( $\text{PbO}_2$ ).<sup>32</sup>

## 2.2 Geração de hidretos

A geração de hidretos possibilita o processo de derivatização química de espécies em soluções aquosas, particularmente com a utilização de sais de tetraidroborato ( $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{KBH}_4$ )<sup>14</sup> e outros complexos de boranas como, aminoboranas,<sup>33</sup> em meio ácido, para a determinação de As, Bi, Ge, Sb, Se, Pb e Te. Contudo, a disseminação desta técnica para a determinação e especiação de elementos traço ocorre devido as suas características, as quais estão voltadas ao princípio do método:

- permitir a separação do analito da matriz da amostra.
- ser relativamente livre de interferências, em virtude da separação do analito da amostra.
- apresentar elevada eficiência de introdução da amostra, podendo chegar a 100%. Consequentemente podem ser alcançados limites de detecção (LD) de cerca de 100 vezes melhores aos obtidos em técnicas que empregam a nebulização pneumática.

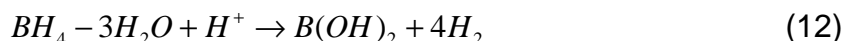
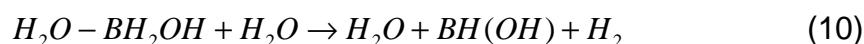
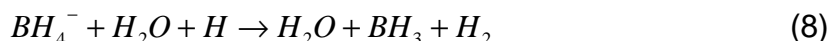
Para a geração de hidretos voláteis inicialmente foi postulado que a espécie ativa no processo de derivatização é a formação de hidrogênio atômico ou nascente, o qual pode ser formado durante a hidrólise ácida do tetraidroborato, conforme demonstrado nas equações (4) e (5), onde  $m$  representa o estado de oxidação do analito e  $n$  o número de coordenação do hidreto. O excesso de hidrogênio atômico que não reage formaria hidrogênio molecular, o qual seria um dos produtos finais da hidrólise ácida do tetraidroborato, através das equações (6) e (7):<sup>34,35</sup>



No entanto, este modelo vem sendo questionado e através de evidências experimentais novos mecanismos da hidrólise ácida do tetraidroborato e de outros complexos de boranas vêm sendo propostos.<sup>36,37</sup>

Desta forma, sob condições moderadamente ácidas a alcalinas ( $4,7 < \text{pH} < 12,7$ ) a formação de  $\text{SnH}_4$ ,  $\text{SbH}_3$  e  $\text{BiH}_3$  pode ser obtida pela direta ação do  $\text{X-BH}_3$  ( $\text{X} = \text{NH}_3$ , ter-butil,  $\text{NH}_2$ ) sobre as espécies do analito.<sup>38</sup> Além disso, a utilização de reagente deuterado como,  $\text{NaBD}_4$ , indicou que a reação de geração em meio ácido é devido a transferência direta do hidrogênio ligado ao boro,<sup>37</sup> durante a geração da  $\text{AsH}_3$ <sup>39</sup> e  $\text{CH}_3\text{HgH}$ .<sup>40</sup> Desta forma, a hidrólise ácida do tetraidroborato e a formação de espécies intermediárias reativas como, por exemplo, o hidrogênio nascente não foram observadas.

O mecanismo sugerido para a hidrólise do tetraidroborato para a geração química de hidretos voláteis, sob condições elevadas de ácido ( $-1 < \text{pH} < 2$ ) pode ser demonstrado através das equações 8 à 12. Contudo, a melhor compreensão das reações envolvidas, facilitará a elucidação de outros mecanismos da geração de hidretos, voltados às interferências na fase líquida e a ação de agentes mascarantes, os quais são relevantes para a completa compreensão desta técnica.<sup>38</sup>



### 2.3 Fontes e tipos de interferências na técnica de geração de hidretos

A HG pode ser combinada a várias técnicas de espectrometria atômica e tende a ser um método de introdução de amostra que minimiza interferências espectrais, devido à separação do analito da matriz, entretanto, interferências não-espectrais podem existir e estão relacionadas às diferentes fases do processo, as quais estão sumarizadas no quadro 1.<sup>14,41,42</sup>

<b>Etapas</b>	<b>Fonte de erro</b>
Preparo de amostra	Valência e forma química do analito
Geração de hidretos (fase líquida)	Interferência de matriz, eficiência da geração e liberação
Transporte do hidreto	Perda do hidreto na superfície das tubulações
Atomização em tubo de quartzo (QT)	Interferência de hidretos de outros elementos

Quadro 1. Interferências na técnica de geração de hidretos (adaptado da ref. 42).

As interferências podem ocorrer principalmente na fase líquida durante a formação ou transferência do hidreto da solução para a fase gasosa. As principais fontes desta interferência estão relacionadas ao estado de oxidação dos elementos formadores de hidretos voláteis, a formação de espuma e a presença de metais de transição.

Na técnica de HG os estados de oxidação dos elementos formadores de hidretos voláteis possuem influência direta sobre a cinética de reação. Os elementos formadores de hidretos voláteis como, o Sn, Ge, Pb, As, Sb, Se e Te podem existir em solução em diferentes estados de oxidação: Sn(II) e Sn(IV); Pb(II) e Pb(IV); As(III) e As(V); e Sb(III) e Sb(V); Se(IV) e Se(VI); Te(IV) e Te(VI), para os quais, o estado de oxidação mais alto apresenta cinética de reação mais lenta, exceto para Pb(IV) e Sn(IV), para os quais, a geração de hidretos é favorecida.<sup>43</sup> Bismuto existe praticamente na forma trivalente e, neste caso, apresenta pouca interferência.<sup>43</sup>

A diferença entre os estados de oxidação é menos evidenciada para os elementos Se e Te e, conseqüentemente, são menos propensos as interferências.<sup>43</sup>

Para os elementos As e Sb, o estado pentavalente leva a sinais menores que o estado trivalente. Entretanto, estudos demonstram que, ambos os estados de oxidação de As e Sb apresentaram a mesma sensibilidade utilizando a integração do sinal em área. Além disso, sob determinadas condições reacionais como, concentrações mais elevada de ácido e agente redutor, foi observada uma menor sensibilidade para o estado de oxidação mais alto, contornando assim, a diferença na sensibilidade.<sup>43,44</sup>

Porém, para Se e Te, a diferença do estado de oxidação é mais pronunciado, uma vez que, praticamente não há formação de hidretos a partir do estado hexavalente. Portanto, a pré-redução com HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> sob aquecimento, é

recomendada para a maioria dos procedimentos, a fim de fazer a pré-redução do elemento.<sup>14,43</sup>

Para amostras que necessitam ser decompostas, os elementos podem ser oxidados ao seu estado de maior valência, principalmente quando são usados meios oxidantes como  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , entre outros. Além disso, a presença residual dos oxidantes e possíveis formas gasosas pode causar severas interferências.<sup>45</sup>

Neste caso, a maioria dos trabalhos procede com uma etapa de pré-redução do analito utilizando uma mistura de iodeto de potássio e ácido ascórbico, iodeto de potássio em meio ácido ou  $\text{HCl}$ . Ainda, alguns autores recomendam trabalhar com o estado de oxidação mais alto, a fim de minimizar as diferenças entre as amostras e soluções de referência.<sup>43</sup>

As interferências químicas na geração de hidretos estão relacionadas principalmente, pela presença de metais de transição na matriz da amostra. O provável mecanismo desta interferência está relacionado às reações dos metais de transição com o redutor, ocasionando a formação de precipitados, os quais interferem na eficiência da geração e liberação do hidreto. Entretanto, a elucidação dos mecanismos de interferência na fase líquida tem sido discutida na literatura e serão detalhados posteriormente (*item 2.3.1*).

As interferências na fase gasosa ocorrem principalmente devido a presença de outros elementos formadores de hidretos voláteis ou pelo aerossol produzido no frasco de geração do hidreto e pode ocorrer de duas maneiras:<sup>14,46</sup>

- ✓ durante o transporte, devido à perda do analito na superfície ou no volume morto do frasco de reação e na linha de transferência do hidreto para o atomizador;
- ✓ no atomizador, neste caso, são dependentes do mecanismo de atomização do hidreto e são consequências das condições da superfície do tubo de quartzo.

Além disso, as interferências na fase líquida da geração de hidretos podem ser influenciadas por outros fatores, tais como:<sup>46</sup>

- ✓ o tipo de sistema de geração de hidretos (batelada, fluxo contínuo ou injeção em fluxo);
- ✓ a concentração do agente redutor e do ácido;
- ✓ a ordem de mistura dos reagentes;
- ✓ o tipo de atomizador.

### 2.3.1 Interferências na fase líquida

Os mecanismos de interferência na HG na fase líquida, a princípio, estão baseados na competição do redutor entre o analito e o interferente.

Smith<sup>47</sup> avaliou as interferências na fase líquida envolvendo metais de transição na determinação de elementos formadores de hidretos voláteis. O autor observou a formação de precipitado escuro após a adição de NaBH<sub>4</sub> e propôs que há redução preferencial do íon interferente na solução para diferentes estados de oxidação. Também postulou que o metal livre pode causar a co-precipitação do analito ou adsorção no hidreto volátil formado, causando sua decomposição. Com isso, foi assumido que alguns metais de transição competem com o redutor e, conseqüentemente, há falta do redutor para a geração de hidretos.

Da mesma forma, Kirkbright e Taddia<sup>48</sup> também observaram a ocorrência de precipitado escuro após a adição de NaBH<sub>4</sub>, com conseqüente supressão do sinal de As na presença de Ni, Pd e Pt. Os autores propuseram que estes elementos, devido à ação catalítica, possuem a propriedade de absorver hidrogênio e, desta forma, causar a decomposição do hidreto pelo metal interferente.

Segundo Pierce e Brown<sup>49</sup> a ordem de adição dos reagentes influencia na HG e isto pode ser demonstrado utilizando um sistema em fluxo contínuo, no qual, o redutor ao ser adicionado primeiro formou um precipitado na presença de metais, tais como, Cd, Co, Fe e Pb. Os autores propuseram que estes cátions competem para a redução do analito, consumindo o agente redutor. Entretanto, com a adição de HCl, previamente ao redutor, foi possível contornar a supressão de sinal do analito.

Posteriormente, Meyer et al.,<sup>50</sup> propuseram outros mecanismos de interferência sobre a geração de SeH<sub>2</sub>. Neste estudo não observaram a precipitação do interferente, entretanto, foi postulado que o SeH<sub>2</sub> resultaria em formas insolúveis de selenetos ou complexos estáveis em reações de segunda ordem com os íons livres de elementos interferentes, quando são transportados através da solução amostra pelo gás de arraste. Ainda, as reações que ocorrem na interface gás-líquido deveriam depender somente da rápida difusão do SeH<sub>2</sub> para a interface gás-líquido e da concentração do íon interferente.

Além disso, também foi avaliada a influência da concentração de HCl para a geração de SeH<sub>2</sub> na presença de metais de transição. A supressão da intensidade

do sinal foi minimizada na presença de HCl em concentrações da ordem de  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ .<sup>50</sup>

Com o propósito de investigar detalhadamente o mecanismo proposto, Welz e Melcher<sup>51</sup> estudaram a influência de Co, Cu, Fe e Ni na determinação de Se, utilizando um sistema, no qual,  $\text{SeH}_2$  foi gerado separadamente em uma solução ácida, e posteriormente, conduzido para um segundo frasco contendo íons metálicos em solução. Os resultados obtidos demonstraram uma supressão moderada na intensidade do sinal de Se, porém, na presença de Cu e Fe, o efeito de supressão foi mais evidenciado. Neste caso, os autores também justificaram a interferência de Cu sobre Se pela formação de selenetos de cobre, formado pela interação entre  $\text{SeH}_2$  e Cu. Entretanto, os autores ressaltaram que o surgimento de precipitados foi restrito ao procedimento em batelada e, desta forma, a competição pelo redutor pode ser um dos prováveis mecanismos de interferência sempre que ocorrer a precipitação de espécies metálicas.

Em outro trabalho, Welz e Jacobs<sup>52</sup> investigaram o efeito da concentração de HCl na geração de As e Se na presença de metais de transição. Os autores propuseram que em concentrações relativamente elevadas de HCl há um aumento da solubilidade dos metais de transição, bem como, um maior consumo de redutor pelo HCl e maior conversão para hidrogênio e, conseqüentemente, menos redutor estaria disponível para reagir com o interferente. Desta forma, a diminuição da concentração do redutor seria uma alternativa para contornar algumas interferências, entretanto, este fato estaria em contradição à teoria da reação de competição, citada anteriormente, a qual necessita de altas concentrações de redutor para contornar o seu consumo pelos metais de transição.

Em vista disso, os autores propuseram um estudo sobre a influência da concentração de  $\text{NaBH}_4$  (0,5, 1,0 e 3,0% (mv)) e HCl (0,5 e  $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) na determinação de As e Se na presença de Co, Cu e Ni. Ficou demonstrado que, com a utilização de elevadas concentrações de HCl ( $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) associada a baixas concentrações de  $\text{NaBH}_4$  (0,5%), a ação é predominantemente sobre os interferentes e não sobre a geração do hidreto do analito. Entretanto, nestas condições foi observado que a sensibilidade para As e Se foi menor em relação à utilização de baixas concentrações de HCl e elevada concentração de  $\text{NaBH}_4$ . Este fato foi diretamente relacionado com o sistema de atomização utilizado neste estudo (tubo de quartzo) e não está relacionado à eficiência da geração do hidreto.<sup>51</sup>



Desta forma, as interferências de Co, Cu e Ni sobre As e Se, foram causados pela preferencial redução do íon metálico para estados de oxidação menores ou ao estado elementar e o precipitado formado causa a decomposição do hidreto. A partir dessas observações, pode ser justificado que a competição pelo redutor não é o mecanismo da interferência, uma vez que, o hidreto é gerado a baixas concentrações de  $\text{NaBH}_4$ .<sup>51</sup>

De fato, o surgimento das interferências na fase líquida têm sido criticamente dependente do tipo de sistema de HG empregado, dos parâmetros físicos e químicos da HG e do tipo de atomizador. Desta forma, a utilização de sistemas em fluxo para a geração de hidretos contribuiu para a elucidação dos mecanismos de interferências observados anteriormente.

Bax et al.,<sup>53</sup> investigaram as interferências de Cu, Ni e Co sobre Se, utilizando diferentes configurações de sistemas em fluxo para a mistura do analito, interferente e reagente. Os autores demonstraram evidências da possibilidade dos mecanismos propostos, entretanto, concluíram que as reações dos íons metálicos com o  $\text{SeH}_2$  não contribuem para o mecanismo de interferência, uma vez que, os estudos anteriores não consideraram o tipo de sistema utilizado para a geração de hidretos.

Em outro trabalho, Welz e Stauss,<sup>54</sup> investigaram as interferências de Bi e Te sobre Se, Sb e As utilizando sistemas em fluxo. Neste caso, os autores propuseram a utilização de um sistema em fluxo com dois canais de reação e, foi possível observar que separadamente Bi e Te não causavam interferências na fase líquida sobre os analitos investigados.

Contudo, outros mecanismos de interferência na fase líquida também têm sido propostos, os quais estão voltados à decomposição catalítica do redutor e a formação de boratos metálicos.

Agterdenbos et al.,<sup>55</sup> propuseram que a presença de metais de transição aumentaria a taxa de hidrólise do agente redutor e, conseqüentemente, a presença destes na amostra resultaria na incompleta formação do hidreto. Para contornar este problema, os autores destacaram a adição de agentes mascarantes na solução redutora, geralmente haletos, tais como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , os quais, aumentam a taxa de formação do hidreto, compensando desta forma, a redução da eficiência do hidreto devido à decomposição do agente redutor. Entretanto, a taxa de reação do analito com o agente redutor tem influência sobre a interferência devido à decomposição catalítica dos interferentes. Contudo, os produtos de reação formados entre os

metais de transição e o redutor, foram explicados pela formação de boratos metálicos. Desta forma, no trabalho proposto por Bye<sup>56</sup> foram preparados precipitados a partir de sais de metais de transição com  $\text{NaBH}_4$  e através da análise por difração de raios-X foi demonstrado que os precipitados são boratos metálicos e não metais no estado elementar.

A formação de boratos metálicos também foi justificada por estudos potenciométricos, os quais, foram conduzidos com  $\text{NaBH}_4$  e Cu, Ni e Fe, sob diferentes concentrações de redutor e ácido. Os autores observaram o aumento da decomposição do redutor, devido à formação de boratos metálicos e, conseqüentemente, a decomposição de  $\text{SeH}_2$ . Também observaram que o uso de elevadas concentrações de ácido e baixas concentrações de redutor, associado a agentes liberantes, tais como, Fe(III) e Cr(III), possuem a propriedade de aumentar o potencial redox das espécies, levando a formação de precipitados de boratos metálicos.<sup>57</sup>

### 2.3.2 Mecanismos de ação dos agentes mascarantes

Agentes mascarantes são substâncias químicas que são adicionadas ao sistema de reação com a finalidade de produzir apropriada modificação química, mantendo a sensibilidade da técnica e melhorando assim a eficiência e a seletividade da geração de hidretos voláteis.<sup>14,58</sup>

As características dos principais agentes mascarantes empregados para minimizar algumas interferências na fase líquida da HG, têm sido bem documentadas na literatura.

Os agentes mascarantes mais usuais para a determinação de As, Sb, Bi, Sn e Ge são a L-cisteína, tiouréia, EDTA, DPTA, iodeto de potássio, entre outros. Em se tratando da determinação simultânea de As, Sb e Bi o agente mascarante recomendado tem sido a tiouréia associada com HCl,<sup>55</sup> entretanto, para Se e Te, a escolha de um agente mascarante ideal tem sido o escopo de vários estudos.<sup>59</sup>

Em vista disso, Uggerud e Lund<sup>60</sup> utilizaram a L-cisteína na determinação de Se e Te, mas, observaram que a eficiência da geração de hidretos foi reduzida devida a formação de bi-alquilseleneto ou telureto.

No trabalho realizado por D'Ulivo et al.,<sup>61</sup> foram investigados os efeitos da concentração de  $\text{NaBH}_4$  (0,02 e 1,0%) e iodeto de potássio (0 e 3,0 mol L<sup>-1</sup>) na

determinação de Te e Se por HG AFS. Os autores propuseram três formas de adição de KI: 1) na solução amostra; 2) adição em fluxo contínuo na solução amostra; e 3) na solução redutora. Para a determinação de Se, a adição de KI na amostra em ambas as situações, houve a supressão de sinal do Se, enquanto que o mesmo não foi observado quando da adição na solução redutora. Neste caso, concluíram que o KI exerce uma função catalítica na solução redutora aumentando eficientemente a geração do  $\text{SeH}_2$ . Além disso, estes resultados foram concordantes com o estudo desenvolvido por Agterdenbos et al.,<sup>55</sup> na determinação de Se em carvão.

Os estudos iniciais sobre o efeito da tiouréia na determinação de Se e Te foram sustentados pela característica do agente mascarante em reduzir ambos os elementos para o estado elementar.

Neste contexto, Marcucci et al.,<sup>62</sup> investigaram o efeito da adição em fluxo contínuo da tiouréia na amostra, empregando um sistema de HG para a determinação de Se e Te. As soluções de tiouréia foram diluídas em água e HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup>. Foi observada significativa supressão de sinal para Se e Te devido à formação de espécies interferentes pela decomposição da tiouréia na solução ácida. Os autores destacaram que, de acordo com os processos de redução, a formação de complexos com a tiouréia deveriam ser considerados, uma vez que, não há evidências de que a tiouréia seria capaz de reduzir Te(IV) para o estado elementar. Assim, em condições ácidas, a tiouréia reage com  $\text{TeO}_2$ , formando complexos de Te(II) e ainda, em meio aquoso, a tiouréia forma complexos solúveis com Te(II), resultando em  $\text{Te}(\text{TU})_4^{2+}$ , o qual é utilizado em determinações espectrofotométricas.

Desta forma, considerando os resultados obtidos por D'Ulivo et al.,<sup>61</sup> e Marcucci et al.,<sup>62</sup> pode ser ressaltado que ambos os agentes mascarantes (KI e tiouréia) apresentaram características para a redução de Se(IV) ao estado elementar e formação de complexos com Te(IV).

Em outro trabalho foi demonstrado os efeitos da utilização de agentes mascarantes combinados, como por exemplo, a tiouréia e KI para a determinação de Se e Te. Os autores propuseram a utilização de solução aquosa com adição em fluxo contínuo de tiouréia na amostra e KI na solução redutora e vice-versa. Nos resultados obtidos para Se ficou demonstrado que a intensidade do sinal do Se e Te não foi afetado pela concentração de KI na presença de tiouréia, a qual, parcialmente eliminou o efeito positivo obtido pelo uso de KI sozinho, conforme

mencionado no estudo anterior. Para Te, melhores resultados foram obtidos adicionando TU na amostra e com a utilização de baixas concentrações de redutor.<sup>58</sup>

Os tiocianato de sódio (NaSCN) e 1,1,3,3-tetrametil-2 tiouréia, associados ao KI e tiouréia, foram sugeridos para o controle da interferência da Ag e Cu sobre a determinação de Se em cobre de alta pureza. Os autores também ressaltam que, o tipo de sistema utilizado para a adição do agente mascarante influencia no controle das interferências.<sup>58</sup>

Contudo, cabe ressaltar que, os agentes mascarantes e os interferentes, ambos podem produzir uma perturbação nos mecanismos de hidrólise do reagente (THB ou boranas), bem como, na geração das espécies voláteis. Portanto, para a investigação do sistema de reação da geração de hidretos voláteis, no qual, todos os componentes: o analito, o reagente, o agente mascarante e o interferente, possuem a capacidade de reagir entre si ao mesmo tempo e a complexidade das reações envolvidas, demonstram que o mecanismo de ação dos agentes mascarantes ainda necessita de evidências experimentais para a completa elucidação dos seus mecanismos.<sup>37</sup>

#### **2.4 Minimização das interferências na técnica de geração de hidretos**

Um dos principais meios para a minimização das interferências de matriz é a diluição da amostra. Entretanto, em alguns casos, quando a concentração dos analitos na amostra é baixa, métodos alternativos devem ser adotados.

A maioria dos métodos propostos utilizam a separação da matriz através de resinas de troca iônica, agentes de complexação, extração em fase sólida, entre outros. Alternativamente podem ser utilizados procedimentos de co-precipitação com  $MnO_2$  e  $La(OH)_3$ , porém, na maioria das situações, estes procedimentos são específicos para um determinado elemento e, além disso, são morosos e podem acarretar complicações na análise.<sup>63</sup>

De um modo geral, o procedimento mais recomendado para minimizar as interferências causadas por metais de transição é aumentar a concentração de ácido clorídrico do meio reacional.<sup>50,51</sup>

No entanto, a concentração do ácido influencia na eficiência da geração de alguns elementos como, Sn e Pb,<sup>14,43</sup> os quais necessitam de um meio reacional

específico. Para isto, geralmente são utilizados agentes mascarantes ou soluções tampão, tais como, HCl ou HNO<sub>3</sub> em ácido bórico saturado,<sup>43</sup> ácido tartárico ou ácido tartárico + ácido ascórbico,<sup>64</sup> L-cisteína + HNO<sub>3</sub>.<sup>65</sup>

Neste contexto, relativamente poucos estudos demonstram os mecanismos para a geração de SnH<sub>4</sub>, sendo que até o momento acreditava-se que o efeito dos diferentes tipos de ácidos e concentrações sobre a geração de SnH<sub>4</sub>, estavam baseadas por uma reação induzida ou catalisada pela neutralização de íons H<sup>+</sup> com HO<sup>-</sup>. Porém, estudos recentes, demonstraram a impossibilidade da geração de Sn(IV) utilizando concentrações elevadas de ácido, particularmente, superiores à 1,0 mol L<sup>-1</sup>, devido a formação de substratos de Sn e espécies hidrobóricas, as quais, não são reativas. Desta forma, o ácido recomendado tem sido o HCl com concentração da ordem de 0,1 mol L<sup>-1</sup> (ou pH ≥ 1).<sup>65,66</sup>

Contudo, a utilização de sistemas FI vêm se destacando como um sistema de manipulação de amostra que minimiza interferências na geração de hidretos, particularmente, na fase líquida. Dentre as características dos sistemas FI, destacam-se:<sup>14</sup>

- ✓ a possibilidade da introdução de um volume pequeno de amostra.
- ✓ a redução do tempo de contato entre o interferente e o analito.
- ✓ minimização do efeito de memória.
- ✓ redução do consumo de reagentes e, conseqüentemente, minimização da geração de resíduos químicos.

Além destas vantagens, uma característica importante do sistema FI está relacionada ao módulo de análise ser fechado, tornando o sistema apropriado para a manipulação de amostras que necessitam posterior conversão das espécies químicas para a fase gasosa.<sup>67</sup>

## 2.5 Técnicas de Detecção

A técnica de geração de hidretos permite o fácil acoplamento com várias técnicas de espectrometria atômica, tais como: espectrometria de absorção atômica, espectrometria de fluorescência atômica (AFS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado e a espectrometria de massa com plasma

indutivamente acoplado para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te em nível de  $\mu\text{g L}^{-1}$  a  $\text{ng L}^{-1}$ .

A seguir serão relatadas as principais características de algumas destas técnicas.

### 2.5.1 Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos

A espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos é uma técnica relativamente simples e de fácil acesso. A utilização de um tubo de quartzo com aquecimento eletrotérmico, tornou-se o sistema de atomização comumente utilizado para a determinação de elementos formadores de hidretos voláteis, como o As, Bi, Pb, Ge, Sb, Se, Sn e Te. Este sistema consiste de um tubo de quartzo em "T" alinhado no caminho ótico, com a entrada central servindo de passagem do hidreto e do gás para o interior da parte aquecida do tubo. Para obter melhor sensibilidade, é necessária uma concentração mínima de oxigênio no interior do atomizador. Esta concentração depende da natureza do hidreto e a temperatura da célula de atomização, ou seja, quanto maior a temperatura, menor a concentração de oxigênio necessária. Em temperaturas mais baixas o oxigênio geralmente, já presente no sistema como um contaminante, pode não ser suficiente para auxiliar na atomização do hidreto. Desta forma, é necessária uma adição extra de  $\text{O}_2$  ao sistema.<sup>41</sup>

Mesko et al.,<sup>68</sup> desenvolveram um sistema FI-HG-AAS para a determinação de Te em chumbo puro e ligas de chumbo. Além da interferência do Pb foram avaliadas as interferências de Ag e Bi sobre o Te. Tiouréia e dietilditiofosfato de amônia (DDPT) foram avaliados para suprimir as interferências do Pb, Bi e Ag, entretanto, apenas tiouréia em combinação com  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$  foi eficiente para minimizar a interferência de Bi sobre Te. O LD para Te foi de  $2,5 \mu\text{g g}^{-1}$  e o LQ de  $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$ . Com o método proposto foi possível quantificar Te nas amostras utilizando calibração por adição de padrão,  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$  como carregador da amostra, concentração de  $\text{NaBH}_4$  0,75% (m/v) e no máximo  $40 \mu\text{L}$  de amostra injetada no sistema.

Takase et al.,<sup>70</sup> investigaram a determinação de Bi em material de referência certificado de liga de níquel por HG AAS, utilizando o sistema de batelada. Como o agente complexante 2-2 tiazolilazo *p*-cresol (TAC) tem sido amplamente utilizado na determinação de Cu, Fe, Ni e V por espectrofotometria e voltametria, devido a esta

particularidade, os autores testaram este reagente como agente mascarante para minimizar interferências de Ni e Cu presentes na amostra. Foi possível contornar a interferência de Bi/Ni e Bi/Cu da ordem de 1:160000 e 1:16000, respectivamente, salientando que o mesmo foi efetivo em meio reacional ácido (HCl 1,2 mol L<sup>-1</sup>). A exatidão do método foi confirmada pela concordância entre os valores determinados com os obtidos no material de referência certificado.

### **2.5.2 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado**

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado tem sido amplamente utilizada para a determinação simultânea de elementos formadores de hidretos voláteis.<sup>8-10</sup> Na maioria dos trabalhos, sistemas em fluxo contínuo são empregados para a geração de hidretos voláteis, sendo que o acoplamento tem sido feito diretamente no tubo injetor da tocha do instrumento.

A determinação simultânea de elementos formadores de hidretos voláteis foi inicialmente proposta por Thompson et al.,<sup>15</sup> e, neste trabalho, foram avaliadas as condições para a geração de hidretos de As, Bi, Sb, Se e Te em amostras geológicas. Ge e Sn apresentaram condições reacionais diferentes dos demais elementos e, desta forma, não foram determinados

Por outro lado, sistemas comerciais com duplo modo de introdução de amostra têm sido adaptados ao espectrômetro de emissão óptica, permitindo, desta forma, a introdução simultânea dos elementos que formam hidretos voláteis, bem como, de elementos não formadores de hidretos voláteis (via nebulização pneumática).<sup>70,71</sup>

### **2.5.3 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

O espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado é constituído por um sistema de introdução de amostra, o plasma indutivamente acoplado (ICP), que opera a temperaturas de 6000 a 9000 K e é mantido por um gerador de radiofrequência de 27 ou 40 MHz, a interface, o separador de massas, o detector e um sistema de aquisição de dados. O plasma é capaz de gerar íons positivamente carregados (M<sup>+</sup>), os quais são amostrados pela interface e separados no

espectrômetro de massa. No espectrômetro de massa, os íons  $M^+$  são separados de acordo com sua razão massa/carga ( $m/z$ ) e conduzidos até o detector.<sup>72-75</sup>

A técnica de geração de hidretos acoplada a fontes de plasma apresenta vantagens superiores em relação à atomização em tubo de quartzo. Dentre as vantagens, destacam-se a elevada temperatura obtida no plasma, levando a atomização mais efetiva e reduzindo as interferências na fase gasosa.

Desta forma, HG acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (HG-ICP-MS) tem sido comumente utilizada, devido à capacidade multielementar de análise, relativamente poucas interferências espectrais e a obtenção de baixo LD.

Chen e Jiang<sup>13</sup> utilizaram a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com cela dinâmica de reação (DRC-ICP-MS) para a determinação de Ge, As e Se em ligas de níquel. Neste estudo foi utilizado um sistema de injeção em fluxo para a geração dos hidretos, com a finalidade de minimizar interferências, tais como,  $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ ,  $^{59}\text{Co}^{16}\text{O}^+$  e  $^{62}\text{Ni}^{16}\text{O}^+$ , sobre  $^{74}\text{Ge}^+$ ,  $^{75}\text{As}^+$  e  $^{78}\text{Se}^+$ . Foi utilizado cisteína como agente mascarante para minimizar interferência dos metais de transição e  $\text{H}_2$  como gás de reação na DRC, minimizando as interferências devido à formação de  $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ ,  $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}^+$ ,  $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$  e  $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ . O LD para Ge, As e Se foram da ordem de 0,001, 0,001 e 0,02  $\text{ng mL}^{-1}$ , respectivamente. Para avaliar a exatidão do método foi utilizado material de referência certificado.

Abranko et al.,<sup>12</sup> propuseram a determinação simultânea de As, Bi, Ge, Sb, Se e Sn utilizando o sistema de FI para a geração de hidretos acoplada a ICP-MS. Para a determinação dos analitos foi investigada a utilização de uma etapa de pré-redução com KI e ácido ascórbico 5% e posteriormente comparados sem a adição do pré-reduzidor. Além da necessidade da etapa de pré-redução, para a determinação dos analitos foi necessária uma apropriada diluição da amostra combinado com a utilização de calibração com padrão interno, além da necessidade da etapa de pré-redução. O LD foi de 0,08 – 0,54  $\text{ng mL}^{-1}$  e resultados concordantes foram obtidos para duas amostras de materiais de referência certificado de água natural e sedimento marinho.



## 2.6 Injeção em Fluxo

A injeção em fluxo pode ser definida como uma importante ferramenta que atende aos requisitos analíticos como, automação, monitoramento, microamostragem e elevada frequência de análise.<sup>76</sup>

O processo está baseado na injeção de um volume específico de amostra líquida em um fluxo contínuo denominado carregador e através de um processo físico de dispersão da amostra e de um químico de formação de espécies químicas, resultam em um sinal no sistema de detecção.<sup>18,77</sup>

Fundamentalmente a injeção em fluxo é constituída por sistemas de propulsão dos fluídos, injeção da amostra, reação (ou percurso analítico) e detecção.

Os sistemas de propulsão utilizados para a injeção em fluxo podem ser à vazão constante ou a pressão constante. Quando são utilizados sistemas a vazão constante o meio mais empregado para a propulsão dos fluídos é a bomba peristáltica, na qual, as vazões dos fluidos são controladas pela velocidade do motor e pelo diâmetro interno das tubulações. Estes sistemas devem possuir torque suficiente para manter uma vazão constante, mesmo quando ocorram variações de impedância hidrodinâmica do sistema, devido a variações no comprimento do percurso analítico, viscosidade das soluções ou diâmetro interno das tubulações.<sup>78</sup>

Entretanto, sistemas de injeção em fluxo a pressão constante utilizam dispositivos de ação gravitacional para a propulsão dos fluidos e, neste caso, a vazão pode diminuir se houver um aumento da viscosidade das soluções ou das dimensões do percurso analítico, limitando assim, a versatilidade do sistema.

O injetor é um dispositivo fundamental para a introdução da amostra. Vários tipos de injetores encontram-se disponíveis, tais como, seringas, comutador proporcional, válvulas rotatórias e válvulas solenóides. O módulo de análise construído com válvulas solenóides confere maior autonomia, possibilitando a escolha da ordem da adição dos reagentes. Entretanto, o comutador proporcional possui uma estrutura mais compacta, permitindo acomodar unidades distintas de injeção no mesmo módulo e, ainda, é de fácil construção.<sup>78</sup>

A parte do módulo de análise onde os processos ocorrem é denominada de reator. Neste a zona de amostra injetada sofre dispersão, sendo misturada com as soluções carregadora e reagente para que, se for o caso, ocorra às reações

químicas necessárias à detecção das espécies de interesse. Existem vários tipos de reatores e dispositivos para a mistura, tais como, tubo reto, helicoidal, reatores em fase sólida e câmaras de mistura. Contudo, o sistema mais utilizado tem sido o reator helicoidal, o qual pode ser confeccionado com o próprio tubo de polietileno, promovendo a homogeneização radial em fluxos, de forma a obter melhores condições de mistura entre o analito e o reagente.<sup>79</sup>

Para o dimensionamento do percurso analítico devem ser consideradas as características das reações químicas envolvidas e a dinâmica dos fluídos. O efeito da dispersão sobre a intensidade do sinal do analito pode ser controlado ou adaptado às análises requeridas pela otimização de fatores intrínsecos como, o volume injetado da amostra, as vazões do fluído carregador e dos reagentes, o comprimento do percurso analítico e o diâmetro interno das tubulações.<sup>18,80</sup>

Dentre os parâmetros anteriormente mencionados, o que apresenta efeito mais acentuado é a razão entre o volume da amostra injetado (definido pela alça de amostragem) e o percurso analítico. Assim, com o aumento do comprimento da alça de amostragem em relação ao percurso analítico, aumenta-se a intensidade do sinal do analito. Porém, se a determinação da espécie química de interesse depende do desenvolvimento de uma reação química, é necessário que a amostra e o reagente se misturem. Em sistemas de linha única isto ocorre por dispersão, assim, a concentração do reagente na região de distribuição da amostra, pode não ser suficiente para satisfazer a estequiometria da reação, e, portanto, a alça de amostragem não pode ser aumentada indefinidamente.<sup>81</sup>

O aumento do percurso analítico implica na diminuição do sinal, devido ao processo de dispersão, entretanto, se houver uma reação química em desenvolvimento, o ganho do sinal, à medida que a reação progride, pode ser maior que a perda por dispersão. Desta forma, o dimensionamento do percurso analítico deve ser escolhido em função da cinética de reação, ressaltando ainda, que o tempo de residência da amostra pode ser aumentado através da diminuição da vazão do carregador quando for necessário tempo mais longo para o desenvolvimento da reação. É importante destacar que, o tempo transcorrido entre o injetor e o detector é o mesmo para amostras e soluções de referência, permitindo que as determinações sejam feitas sem atingir o equilíbrio. Desta forma, o sistema proporciona condições de alta repetitividade em função do tempo, para que ocorram as reações químicas necessárias à detecção das espécies de interesse.<sup>81</sup>

Devido a versatilidade dos sistemas FI podem ser empregados diferentes sistemas de detecção como, potenciometria, voltametria, fluorescência, ultravioleta-visível, espectrometria de absorção atômica, emissão atômica, espectrometria de massa, entre outros.

### **2.6.1 Configurações dos sistemas de injeção em fluxo**

Os sistemas de injeção em fluxo podem ser configurados de diferentes modos, dependendo da aplicação desejada, da necessidade de reagentes e amostras e do conhecimento das reações químicas envolvidas. Este último é o fator mais importante para a escolha do módulo de análise, a fim de se obter o melhor desempenho do sistema. A seguir, serão descritas algumas configurações de sistemas FI e algumas aplicações dos mesmos.

Uma das configurações mais simples é o sistema FI em linha única, o qual consiste na injeção da amostra através no fluxo carregador que se movimenta em direção ao detector.<sup>18,78</sup> Este sistema pode ser configurado de diferentes modos dependendo da técnica a ser utilizada, conforme demonstrado na Figura 2.

Neste caso, a amostra injetada no sistema é apenas transportada até o detector, melhorando significativamente a precisão, a reprodutibilidade e a frequência de análise das medidas. Além dessas vantagens, destaca-se o fácil acoplamento com eletrodos de pH miniaturizados e eletrodos de membrana tubular (íons seletivos), bem como, ao espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), emissão óptica e espectrômetros de massa com plasma. Um dos parâmetros importantes para este último acoplamento, consiste em adequar a vazão do sistema FI com a vazão do sistema de nebulização do FAAS.<sup>18</sup>

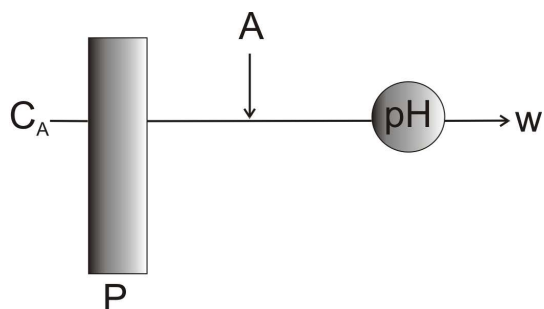


Figura 2. Diagrama do sistema FI em linha única. A: amostra;  $C_A$ : carregador da amostra; P: bomba peristáltica; D: sistema de detecção; B: bobina de reação; W: descarte (Adaptado da ref. 18)

Para outros tipos de aplicações como, espectrofotometria, fluorescência e quimioluminescência, na maioria das vezes é necessário que a zona da amostra seja misturada com o reagente durante o transporte através do canal e posteriormente ser medida.<sup>18</sup> No entanto, quando a razão entre o volume da amostra e do percurso analítico é inadequada, o reagente pode não alcançar o centro da amostra em quantidade suficiente e, conseqüentemente, as condições para o desenvolvimento das reações químicas envolvidas podem não serem satisfeitas. Esta limitação pode ser contornada projetando sistemas em fluxo com adição de reagentes por confluência, no qual a amostra é injetada no fluxo carregador e, posteriormente, misturada ao reagente, conforme mostra a Figura 3. Desta forma, com este sistema, é evitado a formação de gradientes de concentração dentro do percurso analítico.<sup>18,78,81</sup>

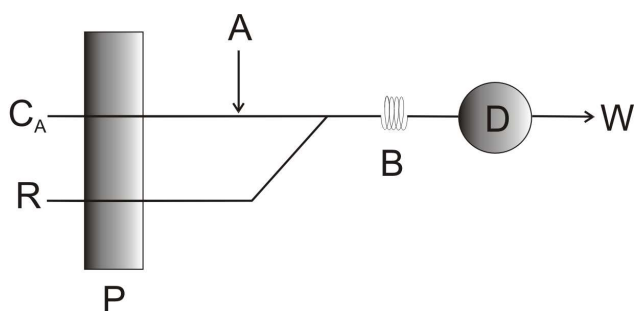


Figura 3. Diagrama do sistema FI com confluência. A: amostra;  $C_A$ : carregador da amostra; R: reagente; P: bomba peristáltica; B: bobina de reação; D: sistema de detecção, W: descarte. (Adaptado da ref. 18)

Neste sentido, tendo como finalidade minimizar o consumo de reagentes, foram propostos também os processos de zonas coalescentes e fluxo intermitente.

No primeiro caso, as alíquotas da amostra e do reagente são coletadas ao mesmo tempo e quando o injetor é comutado para a posição de inserção, ambas as soluções são deslocadas pelos respectivos carregadores e coalescem na confluência, conforme demonstrado na Figura 4. Esta configuração evita o consumo de reagente na ausência de amostra e a quantidade de reagente consumido por determinação pode ser definido pelo volume de reagente injetado.<sup>78,81</sup>

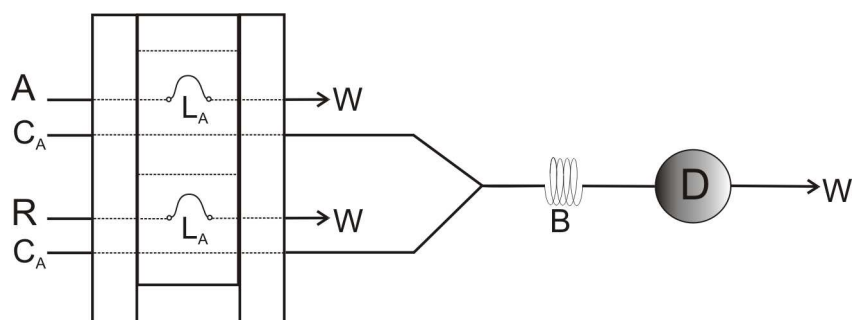


Figura 4. Diagrama do sistema FI com zonas coalescentes. A: amostra; C<sub>A</sub>: carregador da amostra; R: reagente; B: bobina de reação; D: sistema de detecção; W: descarte (Adaptado da ref. 78)

No trabalho de Oliveira et al.,<sup>82</sup> pode ser destacado a utilização do sistema FI com zonas coalescentes e a adição do reagente cromogênico por confluência. Com esta configuração, além da economia do reagente durante a análise, possibilitou a determinação simultânea de Fe(II) e Fe(III) nas amostras de medicamentos.

Em outro trabalho, Fatibello et. al.,<sup>83</sup> utilizaram o sistema FI com zonas coalescentes associado ao fluxo intermitente para a determinação de cloridrato de fluoxetina em formulações farmacêuticas. Neste caso, o sistema proposto possibilitou eliminar o acúmulo de precipitado que se formava no reator, devido às reações envolvidas e, conseqüentemente, houve o aumento da frequência de análise de 30 para 60 h<sup>-1</sup> e uma melhor estabilidade da linha base.

O sistema em fluxo com reamostragem possui como característica principal permitir a diluição em linha quando a amostra é muito concentrada, uma vez que, a alça de amostragem não pode ser diminuída indefinidamente em relação ao percurso analítico. Além disso, possibilita a construção de curvas de calibração, a partir de um único padrão concentrado, bem como, permite que seja realizada de maneira automatizada a técnica de adição de padrão.<sup>78,81</sup>

Este sistema está representado na Figura 5, no qual a amostra é injetada ( $L_1$ ) no primeiro carregador e se dispersa, enquanto é transportada através da bobina. Quando o injetor é comutado para a outra posição a fração da amostra contida em  $L_2$  é inserida no segundo carregador e se dispersa novamente antes de passar pelo detector. Entretanto, esse tipo de configuração necessita de sistema de controle automático, visto que, a reprodutibilidade das injeções depende da precisão do controle de injeção da amostra.

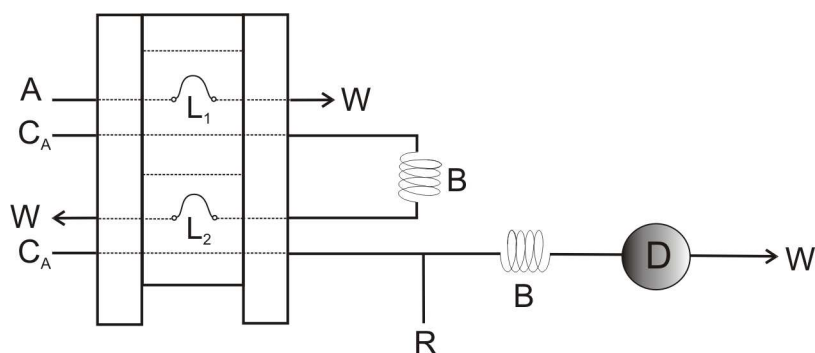


Figura 5. Diagrama do sistema FI com reamostragem. A: amostra;  $C_A$ : carregador da amostra; R: reagente; B: bobina de reação; D: sistema de detecção; W: descarte (Adaptado da ref. 78).

Utilizando esta configuração Reis et al.,<sup>84</sup> desenvolveram um sistema automatizado para a determinação espectrofotométrica de Ca, em uma ampla faixa de concentração. A versatilidade do sistema possibilitou a aplicação do método em diferentes amostras como, geológicas, águas, plantas, medicamentos, fertilizantes.

Um das características importantes do processo de FI, particularmente, quando as medidas são feitas por espectrofotometria de absorção molecular, é que as determinações podem ser feitas sem atingir o equilíbrio. Mas, em alguns casos é necessário que a reação se complete, e isso pode ser facilmente contornado aumentando o percurso analítico ou diminuindo a vazão do carregador. Porém, em ambos os casos, há diminuição da frequência de análise.<sup>78,81</sup>

Desta forma, tem sido proposto o sistema FI com parada de fluxo (*stopped flow*), no qual, após a injeção da amostra e a mistura dos reagentes, os fluxos são interrompidos por um intervalo de tempo determinado, aumentando o tempo de contato entre a amostra e o reagente. Este processo tem sido empregado para aumentar a sensibilidade de métodos analíticos com baixa cinética de reação, bem

como, em estudos de cinética reacional, tal como, reações enzimáticas. A configuração deste sistema está demonstrada na Figura 6.<sup>18,78</sup>

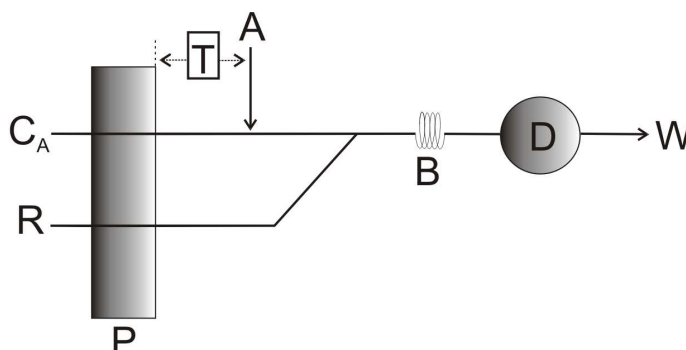


Figura 6. Diagrama do sistema FI *stop flow*. A: amostra; C<sub>A</sub>: carregador da amostra; R: reagente; P: bomba peristáltica; T: temporizador; B: bobina de reação; D: sistema de detecção, W: descarte (Adaptado da ref. 18).

Em geral, devido à versatilidade, as configurações dos sistemas FI são quase que ilimitadas e, desta forma, serão detalhados alguns sistemas FI configurados em série ou paralelo, para a determinação simultânea dos elementos, conforme demonstrado na Figura 7 (a), (b), (c) e (d).

No primeiro caso, os canais de reações e os sistemas de detecção encontram-se dispostos sequencialmente, conforme demonstrado na Figura 7 (a) e (b). Neste caso, os sistemas de detecção podem estar localizados em diferentes posições do sistema em fluxo. Alternativamente, os sistemas de injeção da amostra podem estar localizados em diferentes posições, permitindo, desta forma, a utilização da mesma técnica de detecção.<sup>84</sup>

Nas configurações dos sistemas de FI em paralelo são utilizados canais de reação específicos para cada analito, de modo que as reações podem ser desenvolvidas e monitoradas independentemente. Desta forma, pode ser empregado um detector para cada canal de reação (Figura 7 (c)) ou a divisão do fluxo da amostra para os canais de reação distintos e através de bobinas de reação com tamanhos diferentes, torna-se possível a determinação simultânea empregando o mesmo sistema de detecção (Figura 7(d)).<sup>84</sup>

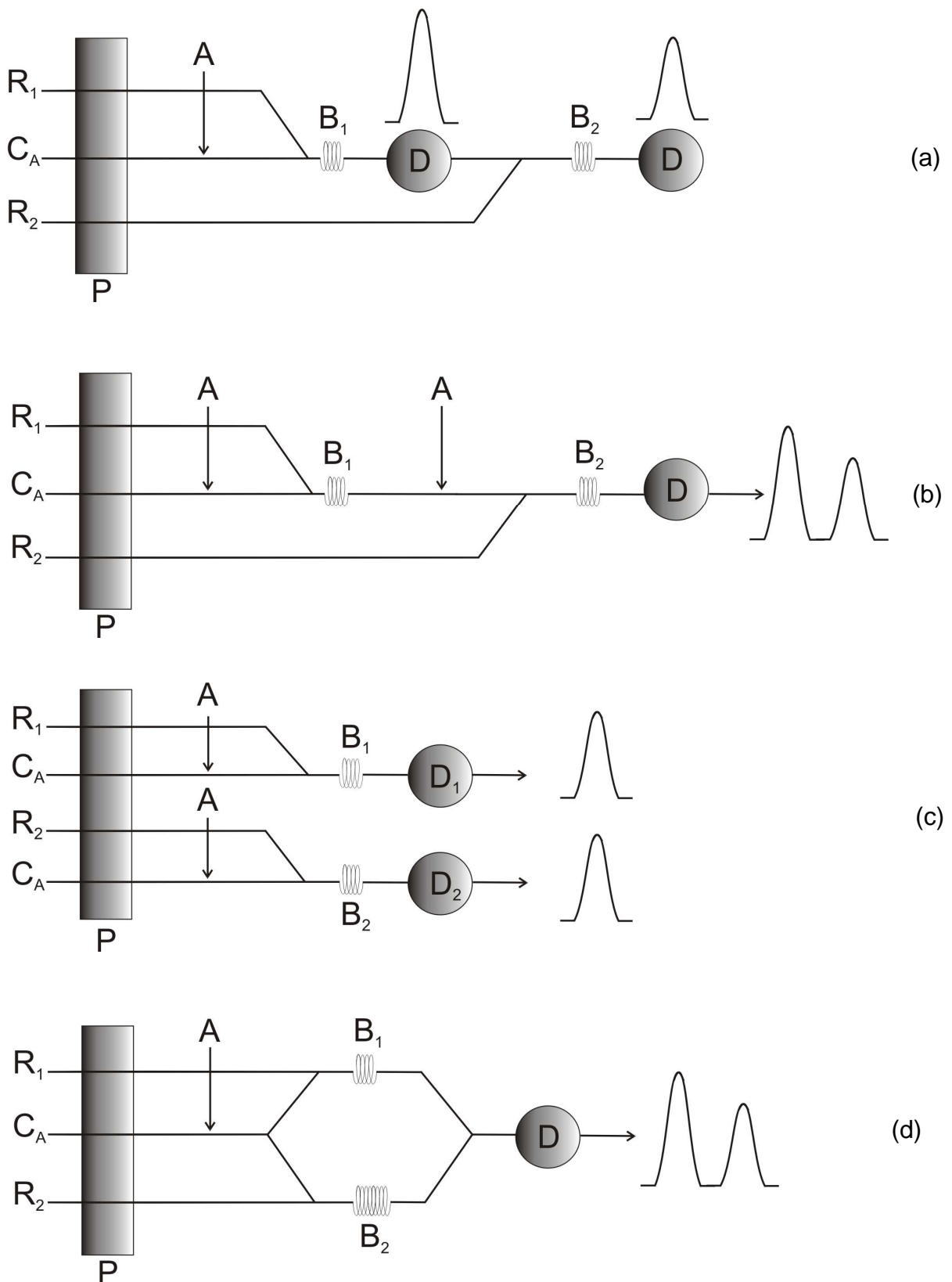


Figura 7. Diagramas dos sistemas FI para determinação simultânea (a) multi injeção com detectores paralelos; (b) divisão do fluxo paralelo; (c) multidetecção em série; (d) multi injeção em série. A: amostra;  $C_A$ : carregador da amostra;  $R_1$  e  $R_2$ : reagente; P: bomba peristáltica;  $B_1$  e  $B_2$ : bobina de reação; D: sistema de detecção (Adaptado da ref. 84).



### **3. OBJETIVO**

---

Tendo em vista as características dos sistemas FI mencionados anteriormente, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema de injeção em fluxo para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te por HG-ICP-MS. Diferentes sistemas foram projetados com o objetivo de contornar a interferência da matriz da amostra e permitir a determinação simultânea e seqüencial dos analitos.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

---

Neste capítulo serão descritos os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho, bem como os sistemas de injeção em fluxo propostos.

#### 4.1 Instrumentação

Neste trabalho foi empregado um espectrômetro de massa da PerkinElmer SCIEX (ELAN DRCII, <http://www.perkinelmer.com>, EUA), equipado com nebulizador pneumático Meinhard (tipo A, <http://www.meinhard.com>, EUA) com câmara de nebulização ciclônica (Glass Expansion Inc., <http://www.geicp.com>, Austrália) e tocha com tubo injetor de quartzo de 2 mm de diâmetro interno. O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, White Martins, <http://www.whitemartins.com.br>, Brasil). Quando o sistema de FI-HG foi acoplado ao instrumento de ICP-MS, a câmara de nebulização foi removida. O sistema FI-HG é acoplado diretamente ao tubo injetor da tocha.

A avaliação e os ajustes das condições de operação do equipamento de ICP-MS foram feitas diariamente. Para tanto, foi monitorada a intensidade do sinal obtido para  $^{115}\text{In}^+$  (o qual deve ser superior a 30.000 cps), a menor formação de óxidos, monitorada pela intensidade da espécie poliatômica  $^{155}\text{LaO}^+$  (que deve ser inferior a 3% da intensidade obtida para  $^{139}\text{La}^+$ ) e a menor intensidade para o  $^{69}\text{Ba}^{++}$  (menor do que 3% em relação ao  $^{138}\text{Ba}^+$ ) segundo a recomendação do fabricante. Esta avaliação foi feita com uma solução contendo  $1 \mu\text{g L}^{-1}$  de In e La e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ba. Além disso, a estabilidade do instrumento deve ser menor do que 2 cps em  $m/z$  8,5 e  $m/z$  220. Outros ajustes como, calibração do detector e calibração do quadrupolo (calibração de massa), por exemplo, são feitos com menor frequência, mas também foram feitas quando necessário, de acordo com as recomendações do fabricante.<sup>85</sup>

Quando o sistema de FI-HG foi acoplado ao instrumento de ICP-MS, a otimização de cada parâmetro foi feita separadamente, utilizando solução de referência com concentração de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(IV).

As determinações por ICP-MS foram feitas monitorando os isótopos  $^{75}\text{As}$ ,  $^{209}\text{Bi}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{82}\text{Se}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  e  $^{130}\text{Te}$ . Estes isótopos são os mais abundantes e com menor possibilidade de interferência espectral. Na Tabela 1 estão mostradas as condições operacionais utilizadas.

Tabela 1. Condições operacionais do instrumento de ICP-MS para determinações empregando sistema FI-HG.

Parâmetros	Condições
Potência da RF, W	1300
Cone de amostragem e “Skimmer”	Pt
Resolução, u	0,7
<i>m/z</i> monitorados	<sup>75</sup> As, <sup>209</sup> Bi, <sup>121</sup> Sb <sup>+</sup> , <sup>82</sup> Se, <sup>119</sup> Sn, <sup>130</sup> Te
Varreduras/leitura (Sweeps/reading)	350 e 1000
Replicatas	1
“Dwell time”, ms	10
Lente iônica	“Auto Lens on”
Modo de medição	“Peak hopping”
Modo de operação do detector	“Dual”

As determinações de Ag, Ca, Cu, Fe, Ni e Zn foram feitas por ICP OES (modelo Spectro Ciros CCD, *Spectro Analytical Instruments*, Alemanha, [www.spectro.com](http://www.spectro.com)), equipado com nebulizador pneumático do tipo “cross-flow” (*Spectro Analytical Instruments*), câmara de nebulização de duplo passo tipo Scott (*Spectro Analytical Instruments*) e tocha com injetor de quartzo de 2,5 mm de diâmetro interno (*Glass Expansion*) O plasma foi gerado a partir de argônio (99,998% de pureza, White Martins). As linhas de emissão selecionadas, as quais correspondem às linhas mais intensas desses elementos e demais condições instrumentais estão listadas na Tabela 2.

Tabela 2. Condições operacionais para a determinação de Ag, Ca, Cu, Fe, Ni e Zn por ICP OES.

Parâmetros	Condições
Potência da RF, W	1400
Vazão de argônio principal, L min <sup>-1</sup>	13
Vazão de argônio auxiliar, L min <sup>-1</sup>	1,00
Vazão de argônio do nebulizador, L min <sup>-1</sup>	1,05
Comprimento de onda, nm	Ag(I) 328,068; Ca(II) 317,933; Cd(II) 214,440; Cu(I) 324,752; Fe(II) 238,204; Ni(II) 231,604; Zn(I) 213,857

## 4.2 Reagentes

A água utilizada foi previamente destilada e deionizada em uma coluna de troca iônica convencional e posteriormente purificada em sistema Milli-Q (Millipore, <http://www.millipore.com>, EUA), produzindo água com resistividade mínima de 18,2 MΩ cm.

Soluções de tetraidroborato de sódio (Vetec) foram preparadas diariamente em solução de hidróxido de sódio (NaOH, Vetec) 0,05% (m/v).

Os ácidos clorídrico concentrado (Carlo Erba, <http://www.carloerbareagenti.com>, Itália) e nítrico concentrado (Merck, <http://www.merck.com>, Alemanha), foram previamente destilados em sistema de sub-ebulição da Milestone (modelo duoPUR 2.01, <http://www.milestonesci.com>, Itália). Soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico foram preparadas a partir das diluições dos ácidos concentrados em água de alta pureza.

Soluções estoque de As(III), Bi(III), Se(IV) e Sn(IV) (1000 mg L<sup>-1</sup>) foram preparados a partir de uma solução Titrisol (Merck) e Te(IV) (1000 mg L<sup>-1</sup>) (Spex-USA). A solução estoque de Sb(III) (1000 mg L<sup>-1</sup>) foi preparada a partir de C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>KO<sub>7</sub>Sb.0,5H<sub>2</sub>O (Merck) em água e armazenada sob refrigeração e protegido da luz. Soluções monoelementares e multielementar contendo As(III), Bi(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(IV) 10 mg L<sup>-1</sup> foram preparadas em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. A partir das soluções estoque foram preparadas as soluções trabalho, as quais foram diluídas adequadamente em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> e água.

As soluções de referência para a determinação de Ag, Ca, Cu, Fe, Ni e Zn foram preparadas a partir de solução estoque multielementar (SCP 33 MS em HNO<sub>3</sub> 5%, Canadá).

Para o estudo de interferência da matriz foram preparadas soluções de Pb 20.000 mg L<sup>-1</sup>, Ag 1000 mg L<sup>-1</sup> e Cu 1000 mg L<sup>-1</sup>, a partir de nitrato de chumbo P.A. [Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Merck) em água, nitrato de prata P.A. [AgNO<sub>3</sub>] (Vetec) em 5% HNO<sub>3</sub> e solução de cobre Titrisol (Merck) em 5% HNO<sub>3</sub>, respectivamente.

#### 4.3 Materiais diversos

O separador G/L utilizado foi construído no laboratório de hialotecnia do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria.

Para a diluição e armazenamento das amostras foram utilizados frascos de polipropileno (Sarstedt, <http://www.sarstedt.com>, Alemanha) com capacidade máxima de 15 ou 50 mL.

Todas as pesagens foram feitas em uma balança digital Shimadzu, com resolução de 0,0001 g e capacidade de 220 g (modelo AY 220, <http://www.shimadzu.com>, Japão).

Para o preparo da amostra foi utilizado uma chapa de aquecimento Marconi (modelo M 239).

Para a quantificação dos analitos a intensidade do sinal foi processada em área utilizando o software WINFAAS (EUA).

#### 4.4 Preparo da amostra

A amostra de liga de chumbo utilizada para o desenvolvimento deste trabalho é empregada na confecção de baterias automotivas e foram denominadas de A1, A2 e A3.

Para o preparo da amostra foi pesado exatamente cerca de 1,0000 g da liga de chumbo em um copo de becker de 200 mL e foram adicionados 12 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado e 3 mL de HCl concentrado. O becker foi coberto com um vidro de relógio e a solução mantida sob aquecimento (100 °C), durante 3 horas em chapa de aquecimento. A solução foi então evaporada até a secura e o resíduo remanescente foi dissolvido em água e transferido para um frasco graduado de 50 mL.

Este procedimento foi realizado em triplicata para todas as amostras. O branco foi obtido utilizando somente o HNO<sub>3</sub> e o HCl, os quais foram submetidos ao mesmo tratamento.

#### 4.5 Sistema FI para a geração de hidretos

Os sistemas FI foram desenvolvidos no próprio laboratório e consistem de uma bomba peristáltica de oito canais (Gilson, MiniPlus 3, <http://www.gilson.com>, França) para a propulsão das soluções, tubos de Tygon de diferentes diâmetros e tubos de polietileno (d.i. 0,8 mm) para conduzir as soluções, separador G/L do tipo em “U” (L = 10 cm; d.i. = 1,5 cm) e injetor-comutador (feito de acrílico) para a injeção da amostra. Os sistemas são do tipo em confluência,<sup>87</sup> nos quais a amostra é inserida no fluxo da solução carregadora e posteriormente misturada com a solução redutora. A derivatização química (geração de hidretos) ocorre no reator helicoidal e a separação dos hidretos voláteis da solução no separador G/L. O gás de arraste (argônio) foi utilizado para carrear os analitos ao sistema de detecção, sendo que este sistema foi acoplado diretamente ao tubo injetor da tocha do espectrômetro de massa.

Devido as características da amostra, principalmente, devido ao elevado teor de Pb, foi necessária uma investigação detalhada em relação aos parâmetros físicos e químicos da geração de hidretos. Entre os principais parâmetros que afetam a geração de espécies voláteis e, avaliados neste trabalho, podem-se destacar o tipo e a concentração de ácido na amostra e da solução carregadora da amostra (0,1 e 6,0 mol L<sup>-1</sup> (v/v)) a concentração de NaBH<sub>4</sub> (0,1 e 0,7% (m/v) em NaOH 0,05%(m/v)), o percurso analítico (10 e 100 cm) e o volume de amostra injetado (62 e 288 µL ou equivalente a 5 e 50 cm de uma alça de amostragem feita com capilar de polietileno com d. i. de 0,8 mm).

Foram avaliadas três configurações de sistemas FI, conforme demonstrado na Figura 8(a), o qual possui um canal de reação e um separador G/L, o da Fig. 8(b), que possui dois canais de reação e um separador G/L e o da Fig. 8(c), que possui dois canais de reação e dois separadores G/L.





#### **4.6 Determinação da composição química das amostras**

Para as determinações por ICP OES, foi utilizada a amostra já decomposta, conforme descrito no *item 4.4 (Preparo da amostra)*. Para medição, a solução da amostra foi diluída 25x em água. As condições de operação do equipamento estão descritas no *item 4.1 (Instrumentação)*.

#### **4.7 Exatidão do método proposto**

Devido à indisponibilidade de material de referência certificado no laboratório, a exatidão do método foi avaliada através de testes de recuperação dos analitos. Para tal, foram adicionadas quantidades conhecidas dos analitos de forma a aumentar a concentração originalmente presente na amostra por um fator de dois. A fim de verificar possíveis interferências da matriz da amostra nas determinações, quando possível, foram feitas diluições das soluções analisadas.

No fluxograma da Figura 9 encontram-se detalhadas as etapas envolvidas para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te em liga de chumbo, pelos sistemas de injeção em fluxo investigados.

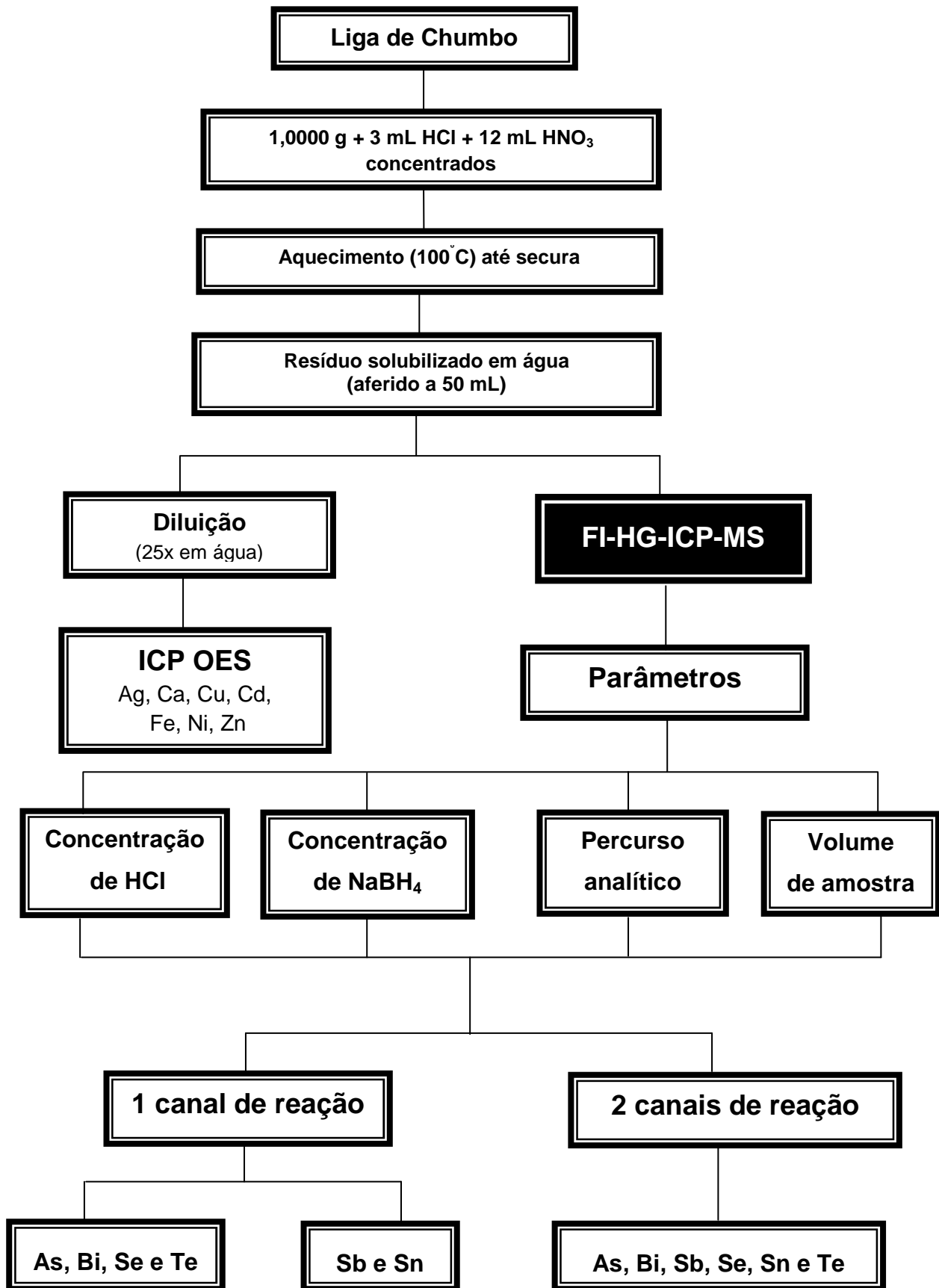


Figura 9. Fluxograma das etapas envolvidas para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te utilizando os sistemas FI-HG-ICP-MS e demais elementos por ICP OES.

## **5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS**

---

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os procedimentos de otimização dos parâmetros físicos e químicos para a geração de elementos formadores de hidretos voláteis. Após, serão descritos e apresentados as principais características relacionadas aos sistemas de injeção em fluxo desenvolvidos para esta finalidade e apresentados os resultados das análises.

### 5.1 Escolha do tipo e concentração da solução carregadora da amostra

De acordo com os estudos mencionados anteriormente,<sup>14,43</sup> o HCl tem sido preferencialmente utilizado para a geração de hidretos da maioria dos elementos, devido a ampla faixa de concentração em que pode ser utilizado, sem diminuir significativamente a sensibilidade. Desta forma, o efeito da concentração de HCl na solução carregadora foi investigada até  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , utilizando uma solução de referência de  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(IV) em HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , na presença de concentrações crescentes de Pb e da própria amostra. A vazão da solução carregadora foi inicialmente fixada em  $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ . Os testes de otimização foram feitos utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS com um canal de reação, mostrado na Figura 8(a).

Para a escolha da concentração de HCl da solução amostra, também foram testadas concentrações de até  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Entretanto, foi observado que a utilização de concentrações de HCl da ordem de  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , resultaram na precipitação do Pb, possivelmente, na forma de  $\text{PbCl}_2$ , o que inviabiliza a posterior determinação. Desta forma, as amostras foram preparadas em HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

Conforme pode ser observado na Figura 10(a), (b) e (c) ocorre o aumento na intensidade dos sinais para As(III), Bi(III) e Se(IV) mesmo na presença de  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb, utilizando concentrações de HCl da ordem de  $5,0$ ,  $4,0$  e  $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente. Contudo, não foram evidenciadas diferenças nas intensidades dos sinais para estes analitos com o aumento da concentração de HCl até  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ . Entretanto, na Figura 10(d) pode ser observado que com o aumento da concentração de HCl é evidenciado a diminuição da supressão na intensidade do sinal para Te(IV) devida à presença de Pb. Mesmo assim, para soluções contendo  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb, a interferência não pode ser contornada.

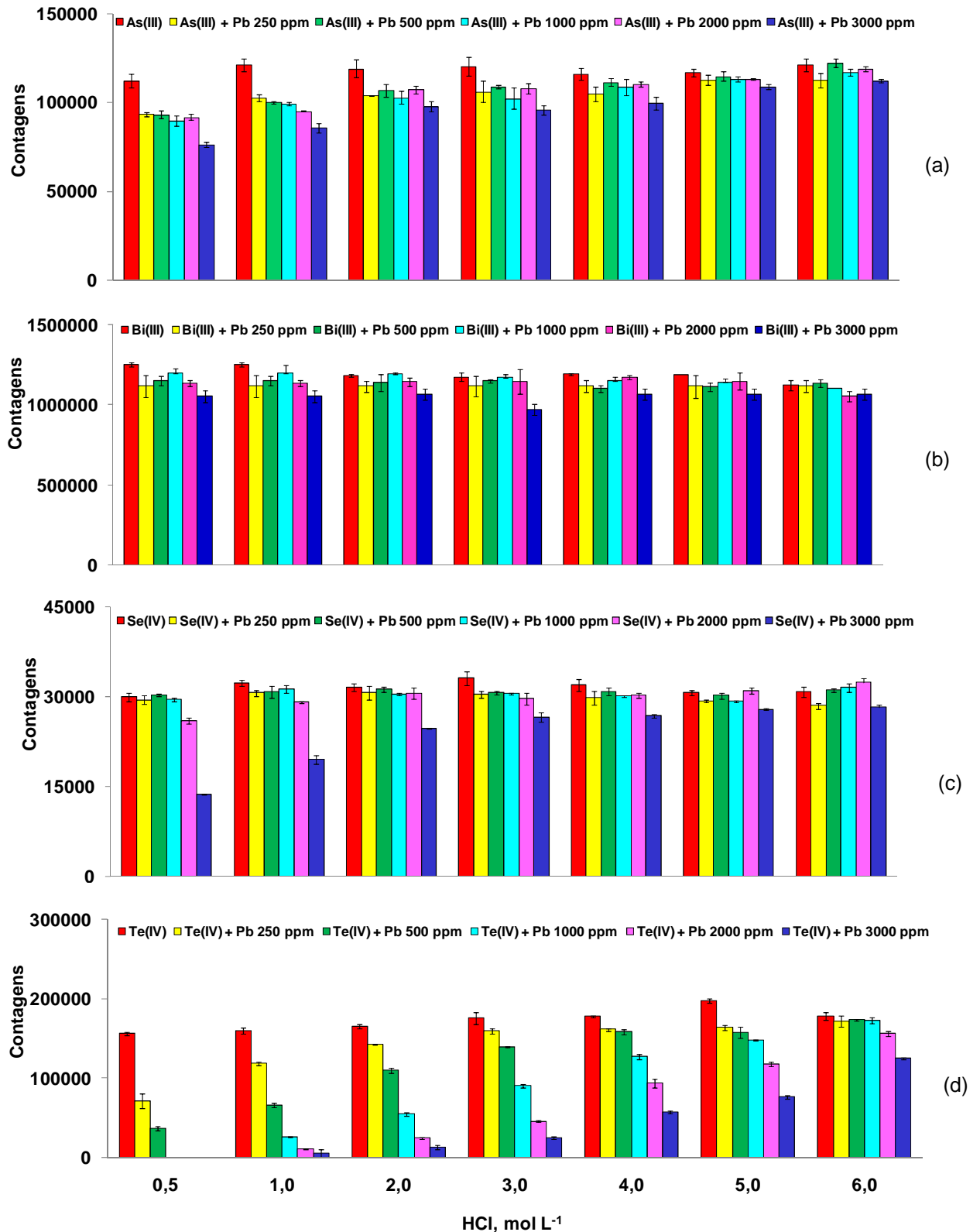


Figura 10. Influência da concentração de HCl na solução carregadora da amostra sobre a intensidade do sinal de (a) As(III), (b) Bi(III), (c) Se(IV) e (d) Te(IV) na ausência e presença de Pb (n=3). Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; Redutor:  $\text{NaBH}_4$  0,6 % (m/v) ( $2,6 \text{ mL min}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ .

Também pode ser observado que com o aumento da concentração de HCl ocorre o aumento da linha base, menor repetitividade entre as medições e diminuição da intensidade do sinal para Sb(III) e Sn(IV). Em relação ao Sn(IV), de acordo com dados da literatura, ainda há algumas características que não estão totalmente elucidadas sobre a geração de  $\text{SnH}_4$ , particularmente, na presença de concentrações elevadas de ácido.<sup>65</sup> Desta forma, para Sb(III) e Sn(IV) o efeito da concentração de HCl foi investigada somente até  $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Neste caso, os soluções contendo o Sb(III) e Sn(IV) foram preparadas em água, devido as condições reacionais para a geração de  $\text{SnH}_4$ . Conforme pode ser observado na Figura 11(a), para Sb(III) não foi observada supressão na intensidade do sinal nas concentrações de HCl investigadas. Para o estanho, com a diminuição da concentração de HCl na solução carregadora, a intensidade do sinal para Sn(IV), tanto na presença como na ausência de Pb, aumentou significativamente até a concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , conforme demonstrado na Figura 11(b).

Entretanto, com a utilização de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como solução carregadora, na presença de Pb foi observado a formação de precipitado escuro, após a mistura com o  $\text{NaBH}_4$ . Devido a este fato, testes preliminares foram realizados com a solução da amostra de liga de chumbo, a fim de verificar a viabilidade do uso de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como solução carregadora. Desta forma, foi observado que a formação do precipitado escuro pode ser parcialmente contornada diluindo a amostra, entretanto, este procedimento somente pode ser aplicado para Sb(III), devido a concentração deste elemento ser relativamente alta nas amostras empregadas neste trabalho. Contudo, testes adicionais também foram realizados com a finalidade de contornar a formação do precipitado e encontram-se descritos no *item 5.5*

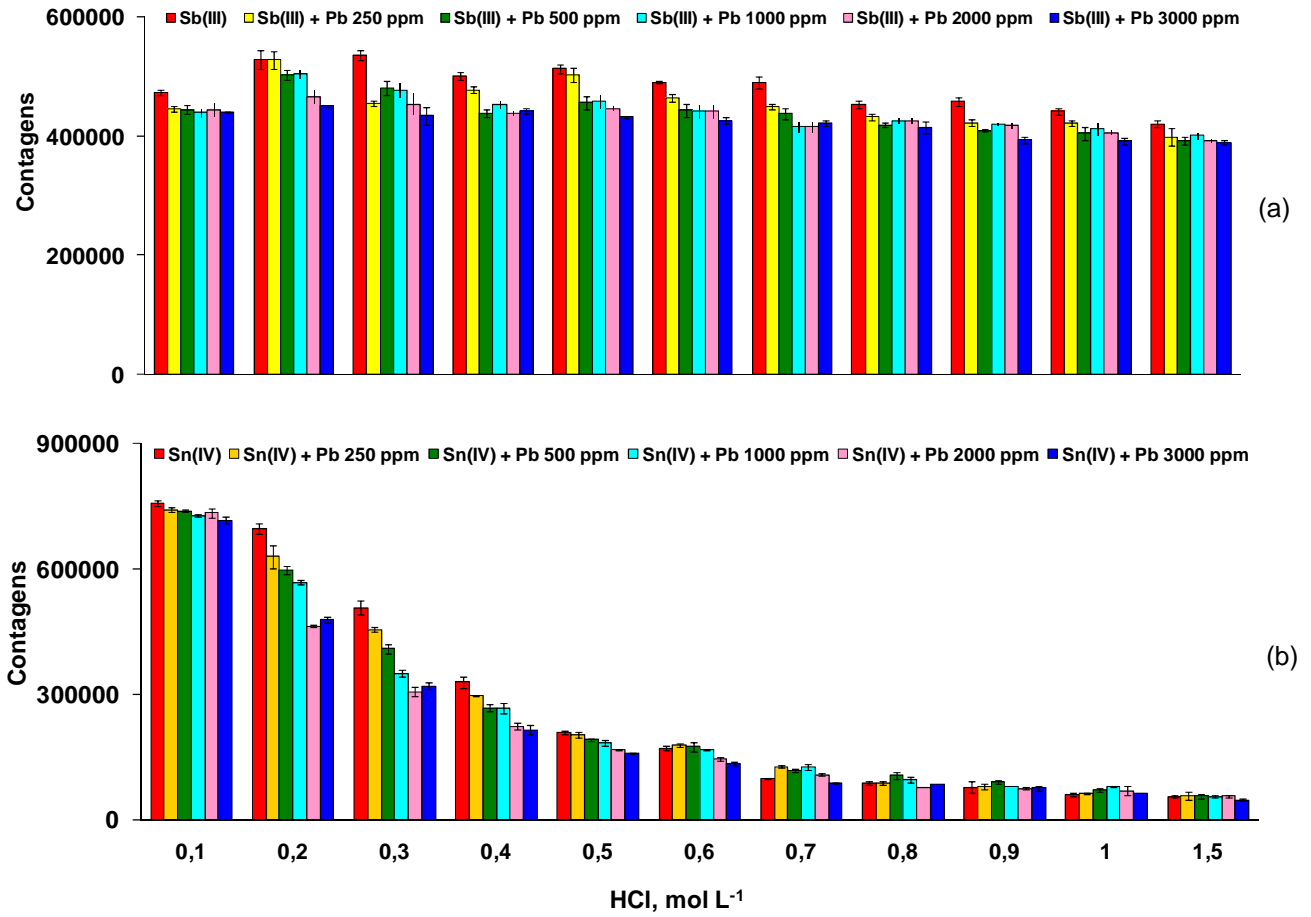


Figura 11. Influência da concentração de HCl na solução carregadora da amostra sobre a intensidade do sinal de (a) Sb(III) e (b) Sn(IV) na ausência e presença de Pb ( $n = 3$ ). Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  Sn(IV) e Sb(III) em água; Redutor:  $\text{NaBH}_4$  0,6% (m/v;  $2,6 \text{ mL min}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ .

Desta forma, a partir dos dados obtidos nestas avaliações, para as demais otimizações dos parâmetros da geração de hidretos foi necessário estabelecer dois grupos de elementos, de acordo com as condições reacionais: um grupo contendo As, Bi, Se e Te (solução carregadora e amostra em  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e outro contendo Sb e Sn (solução carregadora  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e amostra em água)

## 5.2 Efeito da concentração de $\text{NaBH}_4$

É conhecido que a concentração de  $\text{NaBH}_4$  influencia na geração dos elementos formadores de hidretos voláteis<sup>14</sup> e, desta forma, a concentração do agente redutor foi avaliada entre 0,1 e 0,7% (m/v). Cabe ressaltar que, dependendo da concentração de  $\text{NaBH}_4$  a instabilidade do plasma aumenta, possivelmente

devido a formação de hidrogênio em excesso. Desta forma, não foram utilizadas concentrações superiores a 0,7% (m/v) de  $\text{NaBH}_4$ .

Conforme a Figura 12(a) (b) e (c), pode ser verificado o aumento da intensidade dos sinais para As(III), Se(IV) e Te(IV) na ausência de Pb até a concentração de  $\text{NaBH}_4$  0,6% (m/v) e, após, um decréscimo na intensidade dos sinais. Para Bi(III) (Figura 12(d)) as intensidades dos sinais aumentaram até a concentração de 0,3% (m/v) de redutor e, após, pode ser evidenciado um decréscimo na intensidade do sinal. Na presença de Pb pode ser observado que as intensidades dos sinais para As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) foram semelhantes as intensidades das soluções de referência e, desta forma, a concentração de  $\text{NaBH}_4$  0,6% (m/v) foi escolhida para este grupo de elementos.

A influência da concentração de  $\text{NaBH}_4$  sobre Sb(III) e Sn(IV) está demonstrada na Figura 12(e) e (f), respectivamente. Pode ser observado um aumento na intensidade dos sinais na ausência de Pb até a concentração de 0,3% (m/v)  $\text{NaBH}_4$  e, após, um decréscimo na intensidade do sinal. Este decréscimo é mais evidenciado para Sn(IV). Para Sb(III) também foram evidenciadas variações na intensidade do sinal em função da concentração de  $\text{NaBH}_4$ . Entretanto, na presença de Pb até a concentração de 0,2%  $\text{NaBH}_4$ , não foi observado a formação de precipitado escuro, porém, nesta concentração (0,2%  $\text{NaBH}_4$ ) é evidenciada a supressão na intensidade do sinal para Sn(IV), da ordem de 20%. O mesmo não ocorre para Sb(III), mas, devido a necessidade de manter uma condição de compromisso para ambos os analitos, esta concentração de redutor não foi utilizada.

Apesar de que com o aumento da concentração de  $\text{NaBH}_4$  houve a formação de precipitado escuro na presença de Pb, a supressão da intensidade do sinal do Sn(IV) pode ser minimizada utilizando  $\text{NaBH}_4$  0,6% (m/v). Para Sb(III) não foi evidenciado supressão na intensidade do sinal nesta concentração. Assim, foi escolhida a concentração de 0,6% (m/v) de  $\text{NaBH}_4$  para a solução redutora deste grupo de elementos.



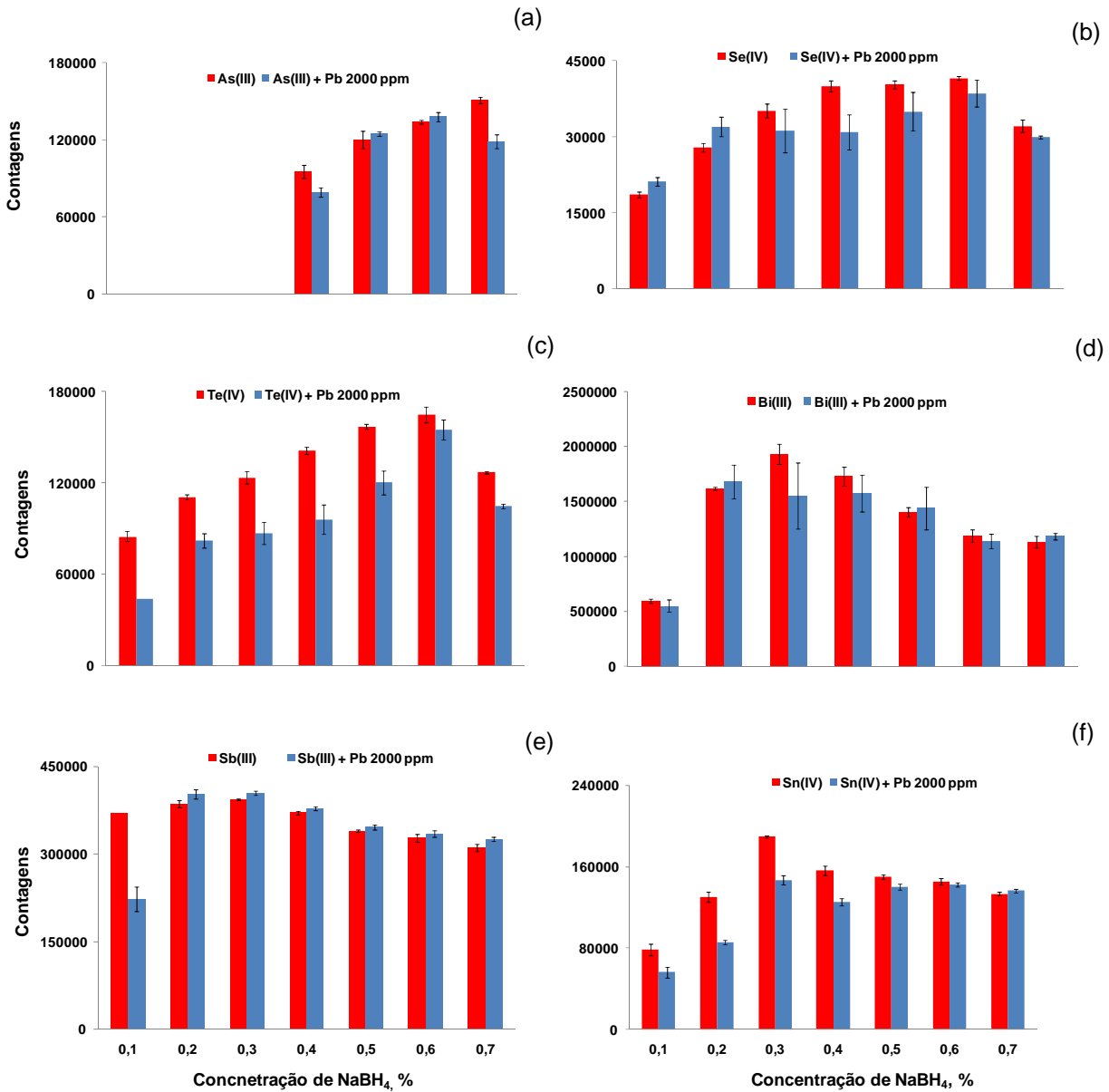


Figura 12. Influência da concentração de  $\text{NaBH}_4$  sobre a intensidade dos sinais de (a) As(III), (b) Bi(III), (c) Te(IV), (d) Se(IV), (e) Sn(IV) e (f) Sb(III) ( $n=3$ ). (a), (b), (c), (d): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra:  $\text{HCl } 6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); (e), (f): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sn(IV) e Sb(III) em água na presença e ausência de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra:  $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $2,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ .

### 5.3 Efeito do volume de amostra

A escolha do volume de amostra injetado está diretamente relacionada com o aumento da intensidade do sinal dos elementos. Entretanto, a utilização de volumes

menores é recomendada, devido ao menor consumo de amostra, maior rapidez da análise e, em alguns casos, na minimização de interferências na etapa da HG.<sup>18</sup>

A influência do volume de amostra injetado no sistema foi avaliado entre 62 e 288  $\mu\text{L}$ , na ausência e presença de Pb 2000  $\text{mg L}^{-1}$ . Conforme pode ser observado na Figura 13(a), (b), (c) e (d) a intensidade do sinal (em área) dos analitos na ausência de Pb aumentou proporcionalmente ao volume de amostra injetado. No entanto, na presença de Pb, pode ser observado a supressão na intensidade do sinal para As(III) e Te(IV) a partir de volumes de amostra superiores a 87  $\mu\text{L}$ . Para Bi(III) e Se(IV) não foi evidenciada supressão na intensidade do sinal na presença de Pb até o volume de amostra investigado. Entretanto, para Sn(IV) e Sb(III) o volume de amostra injetado no sistema foi variado entre 62 e 137  $\mu\text{L}$ , uma vez que foi observado a formação de picos duplos, possivelmente devido ao gradiente de concentração formado na zona da amostra, isto é, como a amostra foi preparada em água, é provável que o pH da parte central da zona da amostra não favorece a reação de geração de hidretos utilizando volumes de amostra superiores a 137  $\mu\text{L}$ . Conforme demonstrado na Figura 13(e) e (f) não foi evidenciada a supressão na intensidade dos sinais para Sn(IV) e Sb(III) na presença de Pb até o volume de amostra investigado. Assim sendo, o volume de amostra injetado foi fixado em 87  $\mu\text{L}$  para todos os elementos.

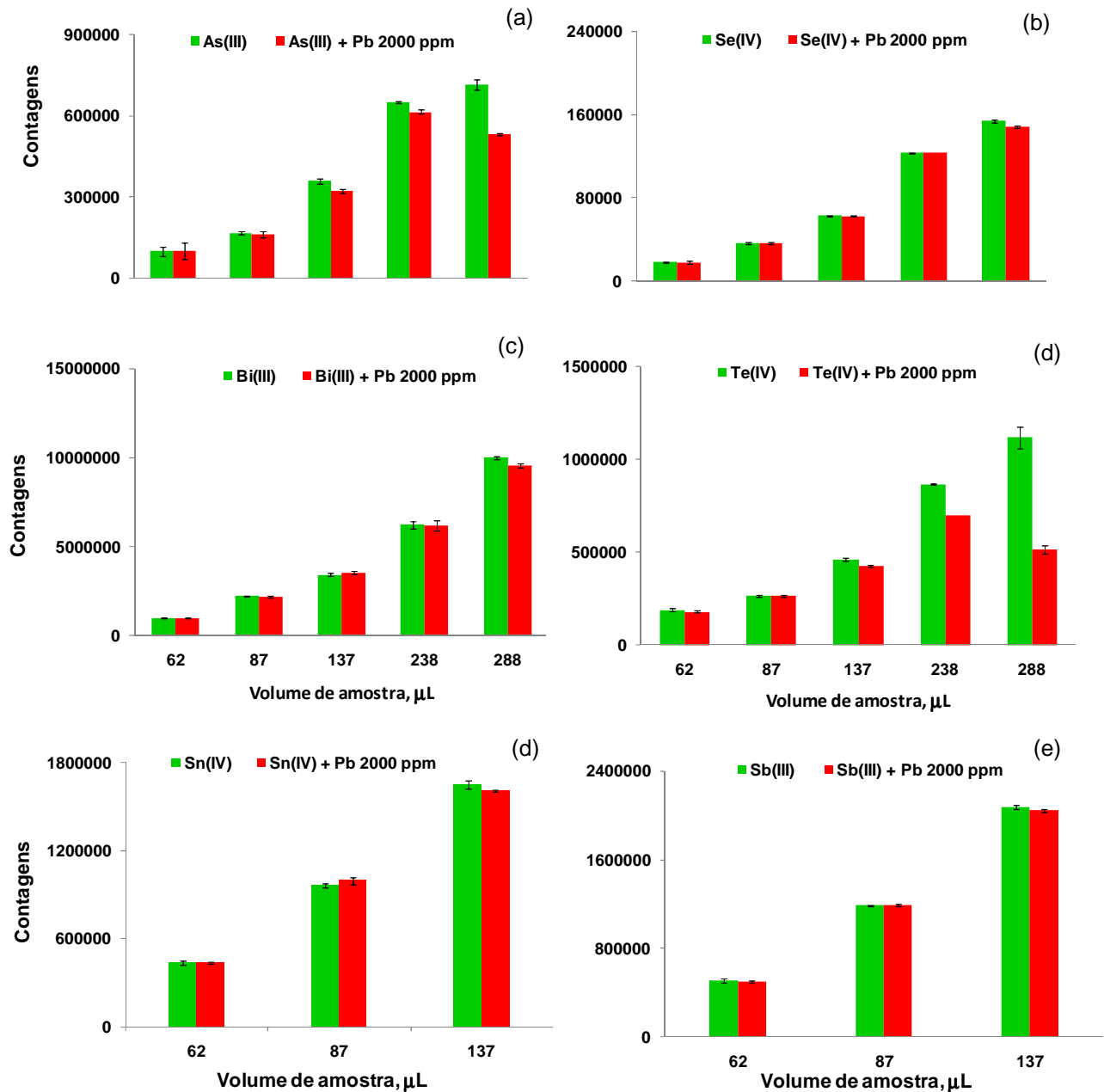


Figura 13. Influência do volume de amostra sobre a intensidade dos sinais de (a) As(III), (b) Bi(III), (c) Se(IV), (d) Te(IV), (e) Sb(III) e (f) Sn(IV) ( $n=3$ ). (a), (b), (c), (d): Solução referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra: HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); (e), (f): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sn(IV) e Sb(III) em água na presença de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra: HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v) ( $2,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ .

#### 5.4 Escolha do comprimento do percurso analítico

O dimensionamento do percurso analítico do sistema FI para a geração de hidretos deve ser escolhido em função da cinética da reação envolvida entre o(s)

analito(s) em meio ácido e o  $\text{NaBH}_4$  e da mistura reacional. Neste caso, devido aos sistemas FI com um e dois canais de reação propostos neste trabalho, faz-se necessário a otimização do percurso analítico com a finalidade de garantir que a reação de derivatização química ocorra no reator. Para isto, o percurso analítico foi variado entre 10 e 100 cm após a mistura com o  $\text{NaBH}_4$ . Conforme pode ser observado na Figura 14(b), (c) e (d), na ausência de Pb houve um aumento das intensidades dos sinais de Bi(III), Se(IV) e Te(IV) utilizando percurso analítico de até 25 cm. Após, foi observado o decréscimo na intensidade dos sinais para estes analitos. Entretanto, para As(III), foi observado um aumento gradual na intensidade do sinal conforme foi aumentado o percurso analítico até 100 cm (Figura 14(a)). Para Sb(III) e Sn(IV) não foram evidenciadas variações significativas das intensidades dos sinais com o aumento do percurso analítico até 100 cm (Figura 14(e) e (f)).

Na presença de Pb, pode ser verificado que a menor supressão da intensidade dos sinais para Bi(III), Se(IV), Sb(III), Sn(IV), Te(IV) foram obtidas utilizando o percurso analítico com 50 cm de comprimento, conforme demonstrado na Figura 14(b), (c), (d) (e) e (f). Apenas para As(III) pode ser observado o aumento gradual da intensidade do sinal utilizando o percurso analítico até 100 cm (Figura 14(a)). Desta forma, para os dois grupos de elementos foi escolhido o comprimento do percurso analítico de 50 cm.

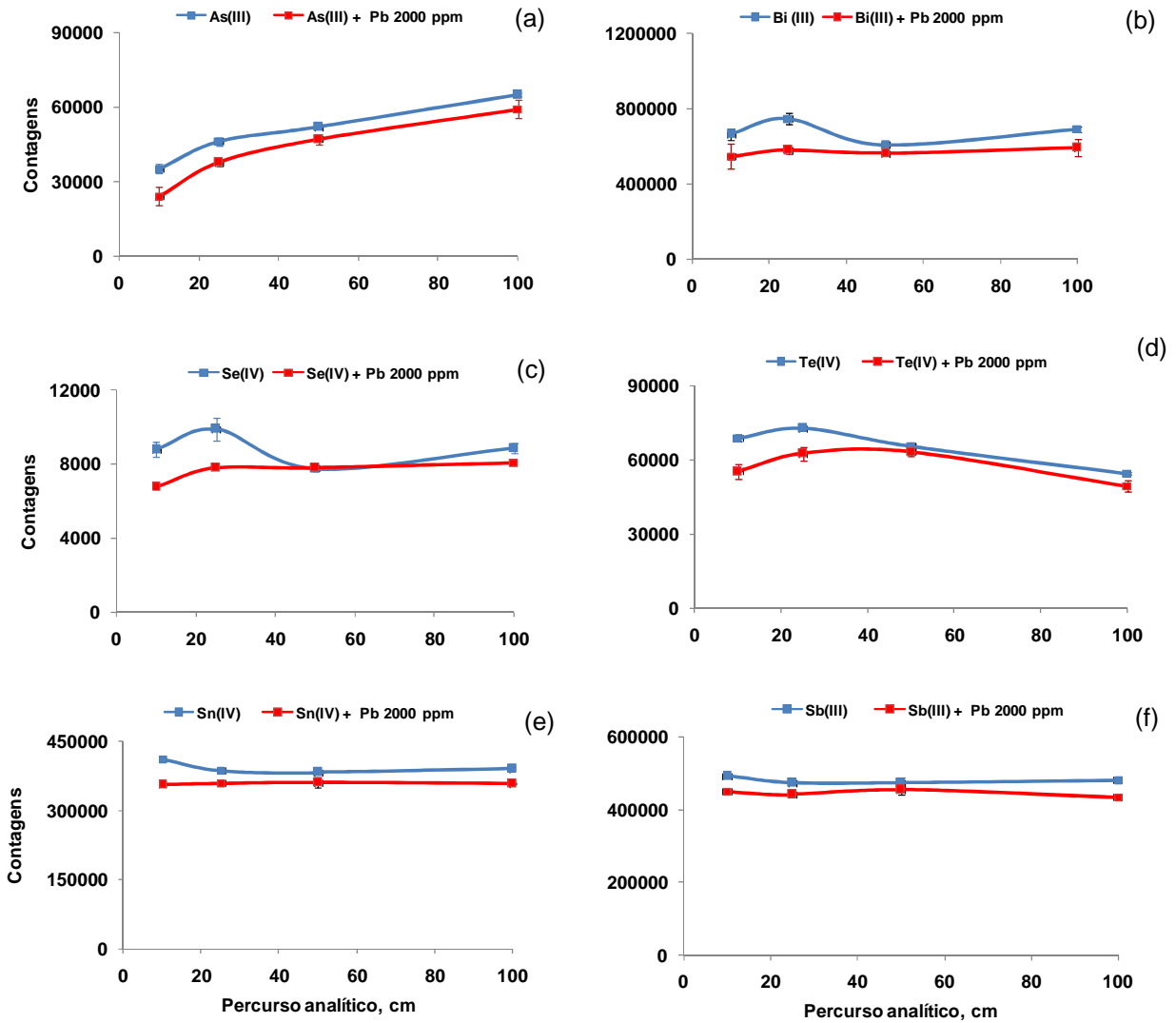


Figura 14. Influência do comprimento do percurso analítico sobre a intensidade do sinal de (a) As(III), (b) Bi(III), (c) Se(IV), (d) Te(IV), (e) Sn(IV) e (f) Sb(III) ( $n=3$ ). (a), (b), (c), (d): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  na presença e ausência de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  Pb; Carregador da amostra: HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); (e), (f): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sb(III) e Sn(IV) em água na presença de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb; Carregador da amostra: HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v) ( $2,6 \text{ mL min}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ .

Na Tabela 3 encontram-se sumarizados os parâmetros físicos e químicos da geração de hidretos utilizando o sistema FI proposto com um e dois canais de reação.

Tabela 3. Parâmetros operacionais para a técnica de geração de hidretos utilizando os sistemas FI de um e dois canais de reação.

Parâmetros	Condições
Concentração da solução carregadora (HCl), mol L <sup>-1</sup>	0,1 (Sb e Sn) 6,0 (As, Bi, Se, Te)
Concentração da solução redutora (NaBH <sub>4</sub> ), % (m/v)	0,6
Vazão da solução carregadora, mL min <sup>-1</sup>	7,4
Vazão da solução redutora, mL min <sup>-1</sup>	2,6
Vazão do gás carreador (Ar), L min <sup>-1</sup>	1,25
Comprimento do percurso analítico R1, cm	40
Comprimento do percurso analítico R2, cm	50
Volume de amostra, µL	87

### 5.5 Avaliação do efeito do ácido bórico na solução carregadora HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para a geração dos hidretos de Sb e Sn

Conforme os procedimentos analíticos para a geração de hidretos utilizando sistema FI, tem sido recomendado para a determinação de Sn(IV) a utilização de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> com saturado ácido bórico.<sup>43</sup> Desta forma, com a finalidade de contornar a formação do precipitado escuro nas determinações de Sn(IV) e Sb(III) foi testado a adição ácido bórico (solução saturada) na solução carregadora de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Testes preliminares foram feitos utilizando uma solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> Sn(IV) e Sb(III) na presença e ausência de 2000 mg L<sup>-1</sup> de Pb. Este procedimento foi comparado com a utilização de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> sem a adição de ácido bórico.

Nesta avaliação não foram evidenciadas alterações nas intensidades dos sinais para os analitos utilizando HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturado com ácido bórico em comparação com HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Além disso, em ambas as condições, pode ser observado a formação de precipitado escuro na presença de Pb, após a mistura com o NaBH<sub>4</sub>. Assim, a utilização de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi mantida como solução

carregadora para os elementos Sb(III) e Sn(IV). Os diagramas obtidos desta avaliação estão mostrados na Figura 15(a) e (b).

Contudo, como não foram evidenciadas supressões significativas na intensidade dos sinais de Sb(III) e Sn(IV) utilizando como carregador da amostra HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturado em ácido bórico, bem como a formação do precipitado escuro não foi contornada, manteve-se o HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> como solução carregadora para Sb(III) e Sn(IV).

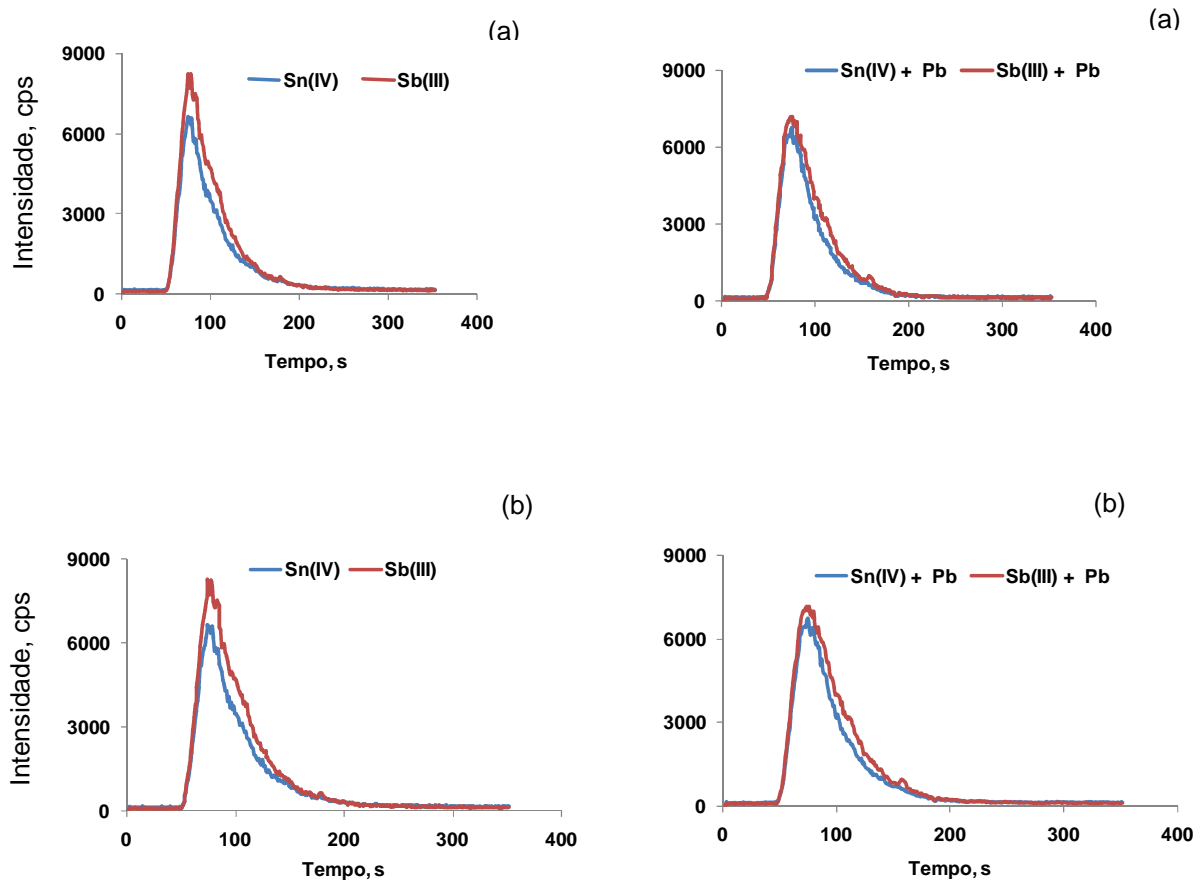


Figura 15. Efeito da solução carregadora HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> saturado com ácido bórico sobre Sb(III) e Sn(IV). (a): solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> Sn(IV) e Sb(III) em água na presença e ausência de 2000 mg L<sup>-1</sup> Pb; Carregador da amostra: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> em ácido bórico saturado (7,4 mL min<sup>-1</sup>); (b): solução de referência 5,0 µg L<sup>-1</sup> Sn(IV) e Sb(III) em água na presença e ausência de 2000 mg L<sup>-1</sup> Pb; Carregador da amostra: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> (7,4 mL min<sup>-1</sup>); Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v) (2,4 mL min<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>.

## 5.6 Avaliação do efeito da Ag, Cu, Sb e Bi na geração de hidretos utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS proposto

Considerando que alguns elementos, particularmente, os metais de transição, podem causar interferências na fase líquida da geração de hidretos,<sup>14,46,50,51,52</sup> foi feita a determinação de elementos como Ag, Ca, Cd, Cu, Fe, Ni e Zn nas amostras de liga de chumbo com a finalidade verificar qual a concentração. Estes valores foram tomados como referências para os estudos para avaliar possível interferência. Além destes elementos, também são conhecidos os efeitos causados por alguns elementos formadores de hidretos voláteis sobre os outros. Neste caso, somente o efeito do Bi(III) e Sb(III) sobre os outros elementos foi avaliado, tendo em vista, a concentração relativamente mais elevada dos mesmos nas amostras analisadas.

Na Tabela 4 encontram-se os resultados obtidos para as três amostras analisadas por ICP OES. Conforme pode ser observado, a concentração de Ag e Cu nas amostras foi na ordem de 40 e 9,0  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, e para os demais elementos determinados os resultados obtidos ficaram abaixo do limite de detecção.

Tabela 4. Concentração em  $\mu\text{g g}^{-1}$  nas amostras de liga de chumbo determinada por ICP OES (n=3).

Amostras	Ag	Ca	Cd	Cu	Fe	Ni	Zn
A <sub>1</sub>	40 ± 7	< 0,1	< 0,05	9,0 ± 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,1
A <sub>2</sub>	39 ± 7	< 0,1	< 0,05	9,2 ± 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,1
A <sub>3</sub>	41 ± 2	< 0,1	< 0,05	8,3 ± 0,2	< 0,2	< 0,2	< 0,1

De acordo com os resultados da Tabela 4, uma avaliação detalhada da influência da Ag e Cu foi feita sobre a geração de hidretos de As(III), Se(IV), Te(IV), Bi(III), Sb(III) e Sn(IV). Nesta avaliação foi empregado o sistema FI com um canal de reação (Figura 8(a)) utilizando as condições previamente estabelecidas para cada grupo de elementos (Tabela 2).

Quantidades crescentes de Ag e Cu foram adicionados na solução contendo 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e outra contendo 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Sb(III) e Sn(IV) em água. As intensidades dos sinais dos analitos foram monitoradas até a adição 3000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ag e 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Cu.

Conforme mostrado na Figura 14, pode ser evidenciado a supressão na intensidade do sinal do Te(IV) a partir de concentrações da ordem de 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ag. Estes resultados foram concordantes aos obtidos no estudo realizado por



Mesko et al.<sup>68</sup>, no qual a influência da Ag foi investigada sobre Te(IV) utilizando um sistema FI-HG-AAS utilizando como carregador da amostra HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, NaBH<sub>4</sub> 0,75% (m/v) e volume de amostra de 40 µL. Neste trabalho, foi observada a supressão na intensidade do sinal de Te na presença de concentrações superiores a 500 µg L<sup>-1</sup> de Ag. Em outro estudo, Meyer et al.<sup>50</sup>, reportam que a influência da Ag sobre Se pode ocorrer de maneiras diferentes. Foi verificado que na ausência de Te, a Ag interferiu sobre Se a partir de concentrações na ordem de 25 µg L<sup>-1</sup>, em meio HCl 0,3 mol L<sup>-1</sup>, enquanto que na presença de 200 µg L<sup>-1</sup> de Te, a influência da Ag sobre Se(IV) foi observada a partir de concentrações da ordem de 500 µg L<sup>-1</sup>.

Ainda, nesta avaliação, também é observada severa supressão da intensidade do sinal de As(III) na presença de concentrações relativamente baixas de Ag (na ordem de 20 µg L<sup>-1</sup>), conforme demonstrado na Figura 16.

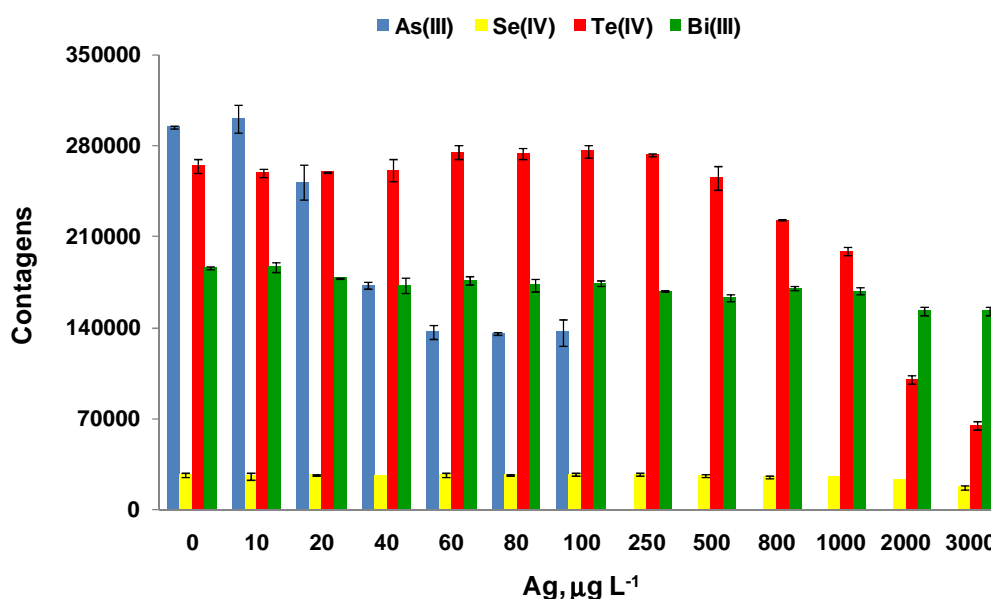


Figura 16. Influência da Ag sobre a intensidade do sinal de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) ( $n=3$ ). Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , Carregador da amostra: HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ) Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v) ( $2,6 \text{ mL min}^{-1}$ ) Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ . As intensidades dos sinais do Bi foram divididas por 10.

O efeito da Ag sobre Sb(III) e Sn(IV) pode ser observado na Figura 17. Nesse caso, a supressão na intensidade dos sinais para este grupo de elementos foi semelhante ao observado para As(III), cuja supressão pode ser observada em concentrações superiores a  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ . Portanto, nas condições reacionais empregadas é possível contornar a influência da Ag até concentrações da ordem de  $40 \mu\text{g L}^{-1}$ , reduzindo significativamente a faixa de trabalho livre de interferência. Cabe ressaltar, que para este grupo de elementos a solução carregadora utilizada foi HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , o que pode ter contribuído para a supressão na intensidade do sinal, uma vez que, o uso de elevada concentração de HCl é recomendado para minimizar as interferências de metais de transição.<sup>14,43,52</sup> Entretanto, como foi verificado anteriormente (*item 5.2*), o HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  foi escolhido como carregador da amostra devido as condições de geração dos hidretos de Sn(IV) e Sb(III), bem como, a supressão na intensidade do sinal dos analitos na presença de até  $3000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb pode ser contornada. Por isso, uma avaliação da influência da Ag e do Cu foi feita na presença de Pb e serão demonstradas posteriormente.

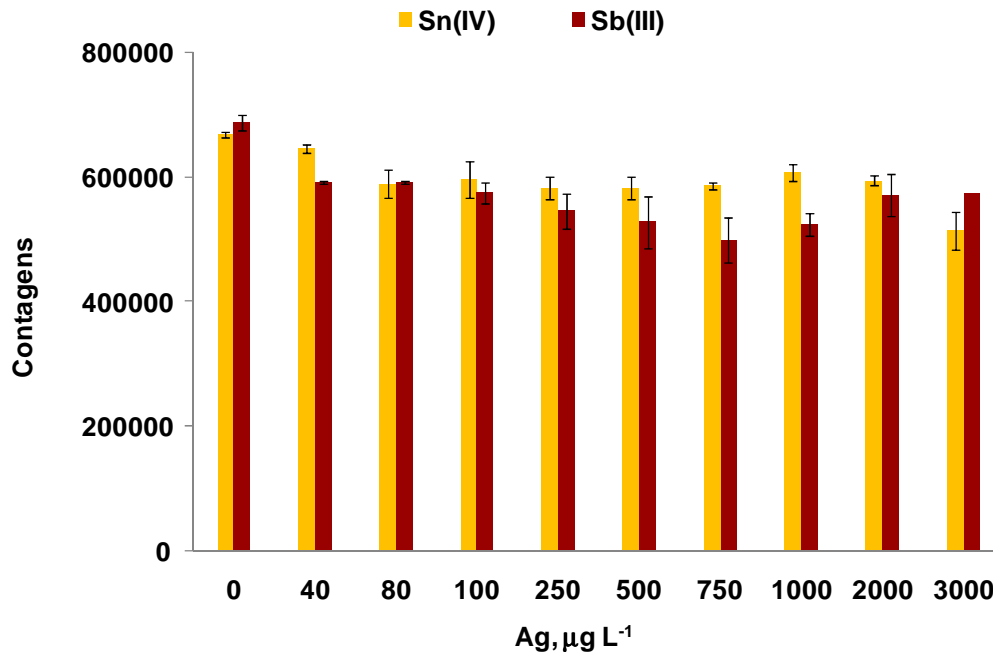


Figura 17. Influência da Ag sobre a intensidade do sinal de Sb(III) e Sn(IV) ( $n=3$ ). Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sb(III) e Sn(IV) em água; Carregador da amostra: HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v), ( $2,6 \text{ mL min}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio)  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ .

O efeito da presença de Cu foi avaliado até a concentração de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  sobre os analitos investigados e, conforme observado na Figura 18(a) e (b) não foram evidenciadas supressões nas intensidades dos sinais de As(III), Se(IV), Te(IV) e Bi(III). Para o Sn(IV) e Sb(III) a supressão do sinal ocorre para concentrações superiores a  $200 \mu\text{g L}^{-1}$ .

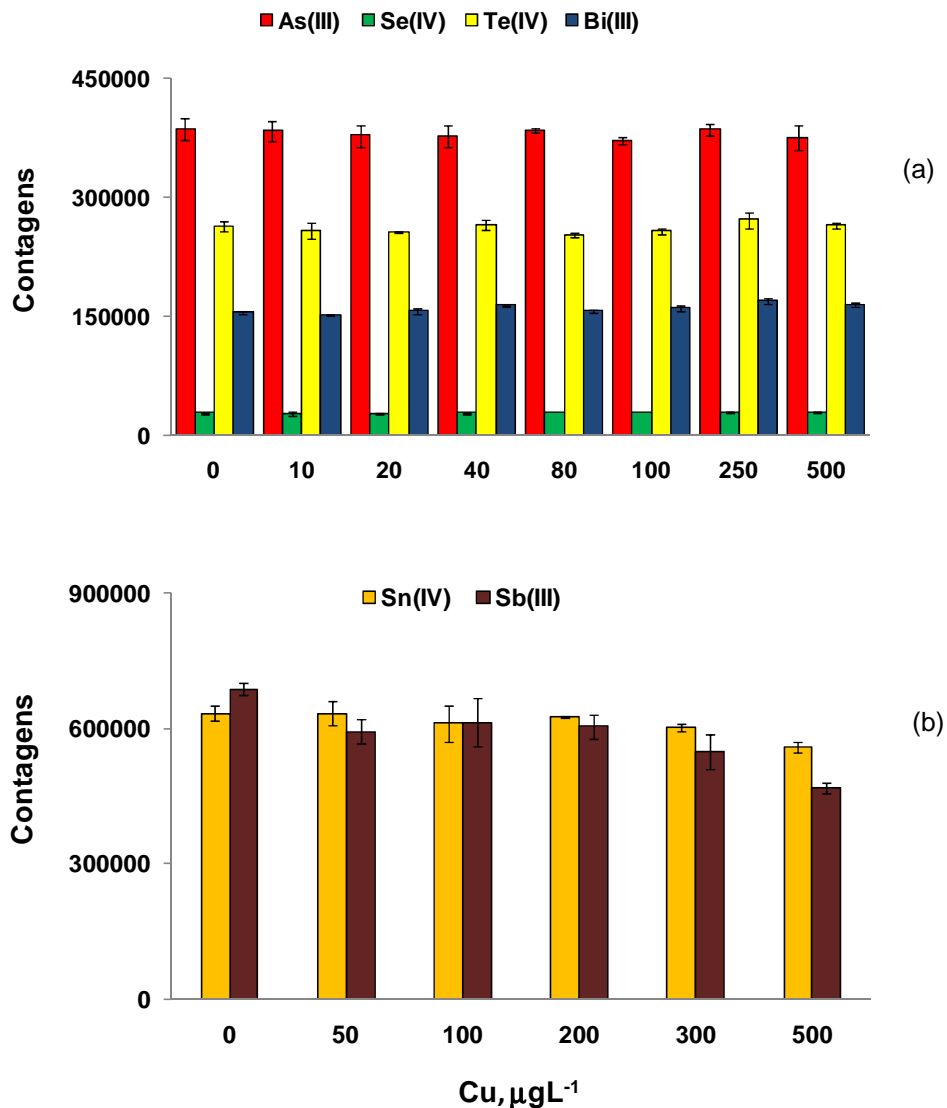


Figura 18. Influência do Cu sobre a intensidade do sinal de As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sn(IV) e Sb(III) ( $n=3$ ). (a): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ ; Carregador da amostra: HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); (b): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sb(III) e Sn(IV) em água; Carregador da amostra: HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v), ( $2,6 \text{ mL}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$ . (As intensidades dos sinais do Bi foram divididas por 10).

No sentido de simular a matriz da amostra, foram adicionadas quantidades crescentes de Ag e Cu para uma solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$  e outra contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sn(IV) e Sb(III) em água, ambas, na presença de  $2000 \text{ mg L}^{-1}$  de Pb.

Conforme pode ser observado na Figura 19(a), a supressão na intensidade do sinal para Te(IV) ocorreu de forma semelhante ao obtido anteriormente, quando apenas o efeito da Ag foi investigado (Fig. 16). Entretanto, a supressão na intensidade do sinal do As(III) somente foi observada a partir de concentrações da ordem de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ag e Cu mais  $2000 \text{mg L}^{-1}$  Pb (Fig. 19(a)). Da mesma forma, a supressão na intensidade do sinal para Sn(IV) foi evidenciada a partir de concentrações na ordem de  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  Ag e Cu mais  $2000 \text{mg L}^{-1}$  Pb, conforme demonstrado na Figura 19(b). Para Sb(III) não foi evidenciado supressão na intensidade do sinal na presença destes elementos.

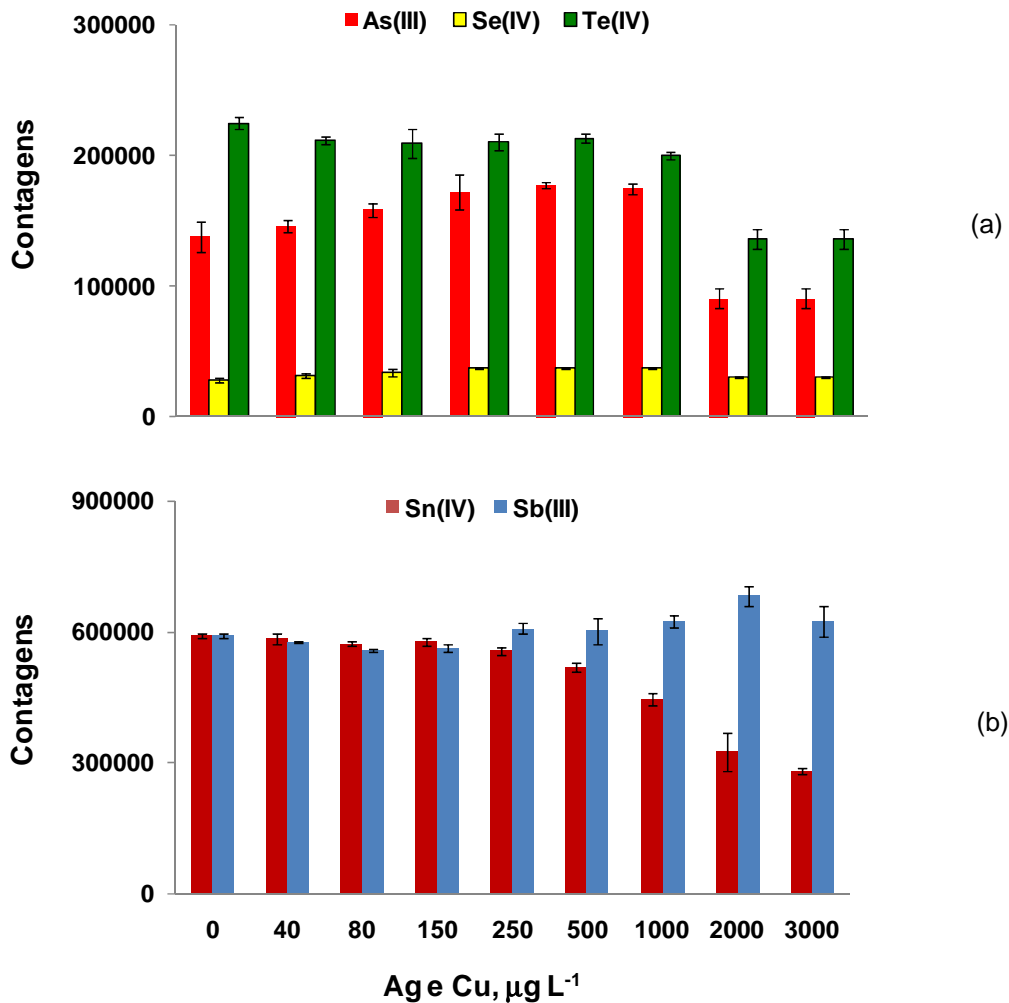


Figura 19. Influência da Ag, Cu + 2000 mg L<sup>-1</sup> de Pb sobre a intensidade do sinal de As(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) (n=3). (a): Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>; Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> + Pb 2000 mg L<sup>-1</sup>; Carregador: HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>); (b): Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Sn(IV) e Sb(III) em água; Solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Sn(IV) e Sb(III) em água + Pb 2000 mg L<sup>-1</sup>; Carregador: HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, (7,4 mL min<sup>-1</sup>); Redutor: NaBH<sub>4</sub> 0,6% (m/v), (2,6 mL min<sup>-1</sup>); Volume de amostra: 87 µL; Vazão do gás de arraste (argônio): 1,25 L min<sup>-1</sup>.

Para avaliar a influência de Sb(III) e Bi(III) sobre a geração dos outros elementos formadores de hidretos voláteis, foram adicionadas quantidades crescentes de Sb(III) e Bi(III) até 2000 µg L<sup>-1</sup>, para uma solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de As(III), Se(IV) e Te(IV) em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> e outra contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> de Sn(IV) em água, ambas, na presença de 2000 mg L<sup>-1</sup>.

Pode ser observado na Figura 20(a) e (b) que a presença de Sb(III) e Bi(III) até a concentração de 2000 e 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, não foram evidenciadas supressões das intensidades dos sinais de As(III), Se(IV) e Te(IV). Estes resultados foram concordantes aos obtidos no estudo de Mesko et al.,<sup>68</sup> onde foi investigada a influência de Bi sobre Te. Utilizando um sistema de FI-HGAAS e as condições reacionais para a geração de hidretos (HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> e NaBH<sub>4</sub> 0,75%), os autores observaram a supressão na intensidade do sinal de Te(IV) a partir de concentrações da ordem de 1000  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Bi. Entretanto, para Sn(IV) a faixa de trabalho livre de interferência pode ser evidenciada até a concentração da ordem de 500  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Sb(III) e Bi(III), conforme demonstrado na Figura 20(c).

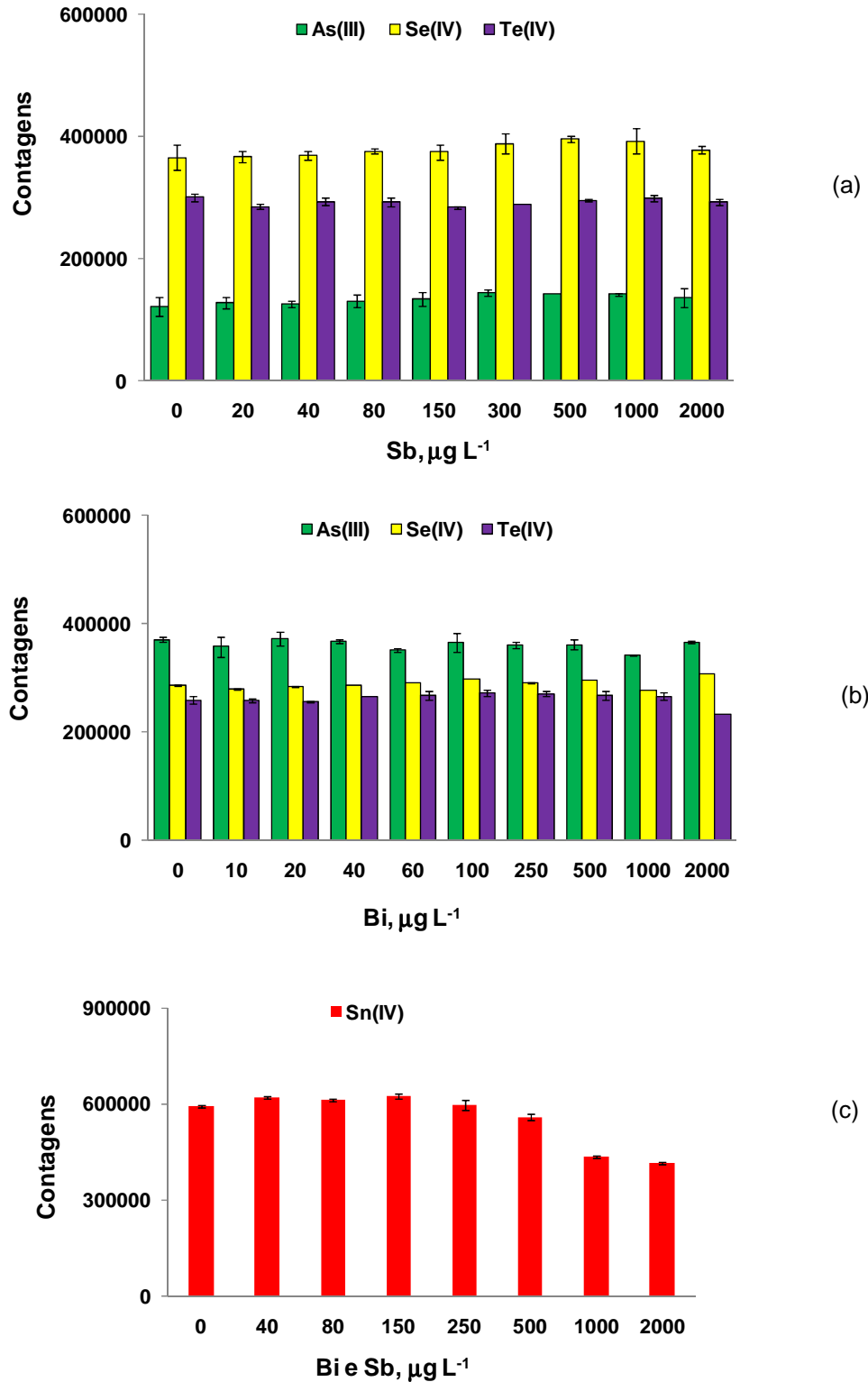


Figura 20. Influência do Sb(III) e Bi(III) sobre a intensidade do sinal de As(III), Se(IV), Te(IV) e Sn(IV) ( $n=3$ ). (a) (b): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Se(IV) e Te(IV); Carregador da amostra: HCl  $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v), ( $2,6 \text{ mL}^{-1}$ ); (c): Solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de Sn(IV); Carregador da amostra: HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , ( $7,4 \text{ mL min}^{-1}$ ); Redutor:  $\text{NaBH}_4$   $0,6\%$  (m/v), ( $2,6 \text{ mL}^{-1}$ ); Volume de amostra:  $87 \mu\text{L}$ ; Vazão do gás de arraste (argônio):  $1,25 \text{ L min}^{-1}$  (As intensidades para Se foram multiplicadas por 10).



### 5.7 Determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te em liga de chumbo utilizando os sistemas de injeção propostos

Conforme mencionado anteriormente foi necessário separar os analitos em dois grupos (Tabela 2) e depois de estabelecidas as condições reacionais para a geração de hidretos o método proposto foi aplicado para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te por FI-HG-ICP-MS em três amostras de liga de chumbo.

Inicialmente, cada grupo de elementos foi determinado utilizando o sistema FI com um canal de reação, conforme mostra a Figura 21. Para a quantificação dos analitos a intensidade do sinal foi processada em área, empregando a calibração externa. O perfil dos sinais obtidos a partir das soluções de referência de As(III), Bi(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(IV) podem ser visualizados na Figura 22.

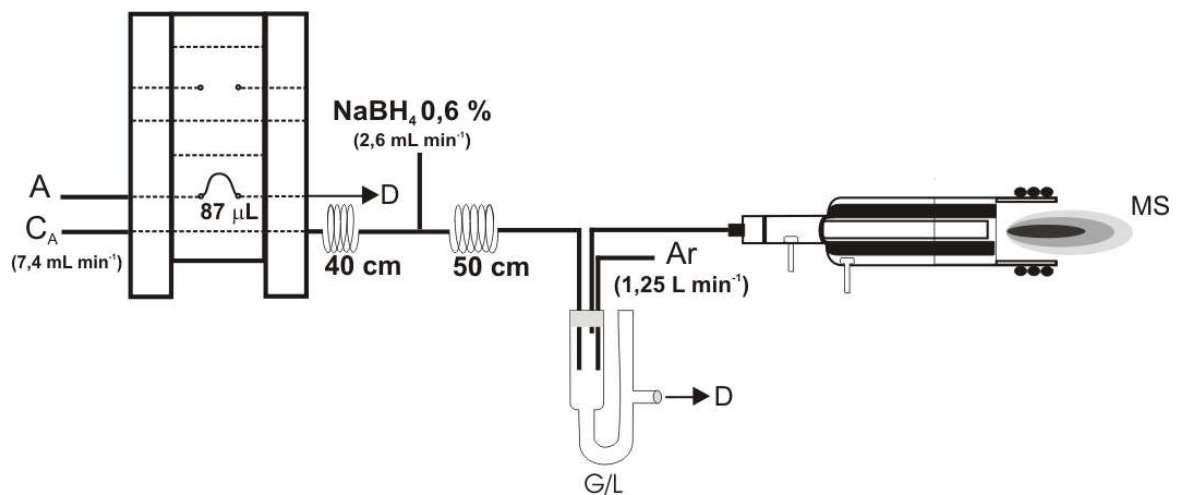


Figura 21. Diagrama do sistema FI-HG-ICP-MS com um canal de reação. A: amostra; C<sub>A</sub>: carregador da amostra; D: descarte.

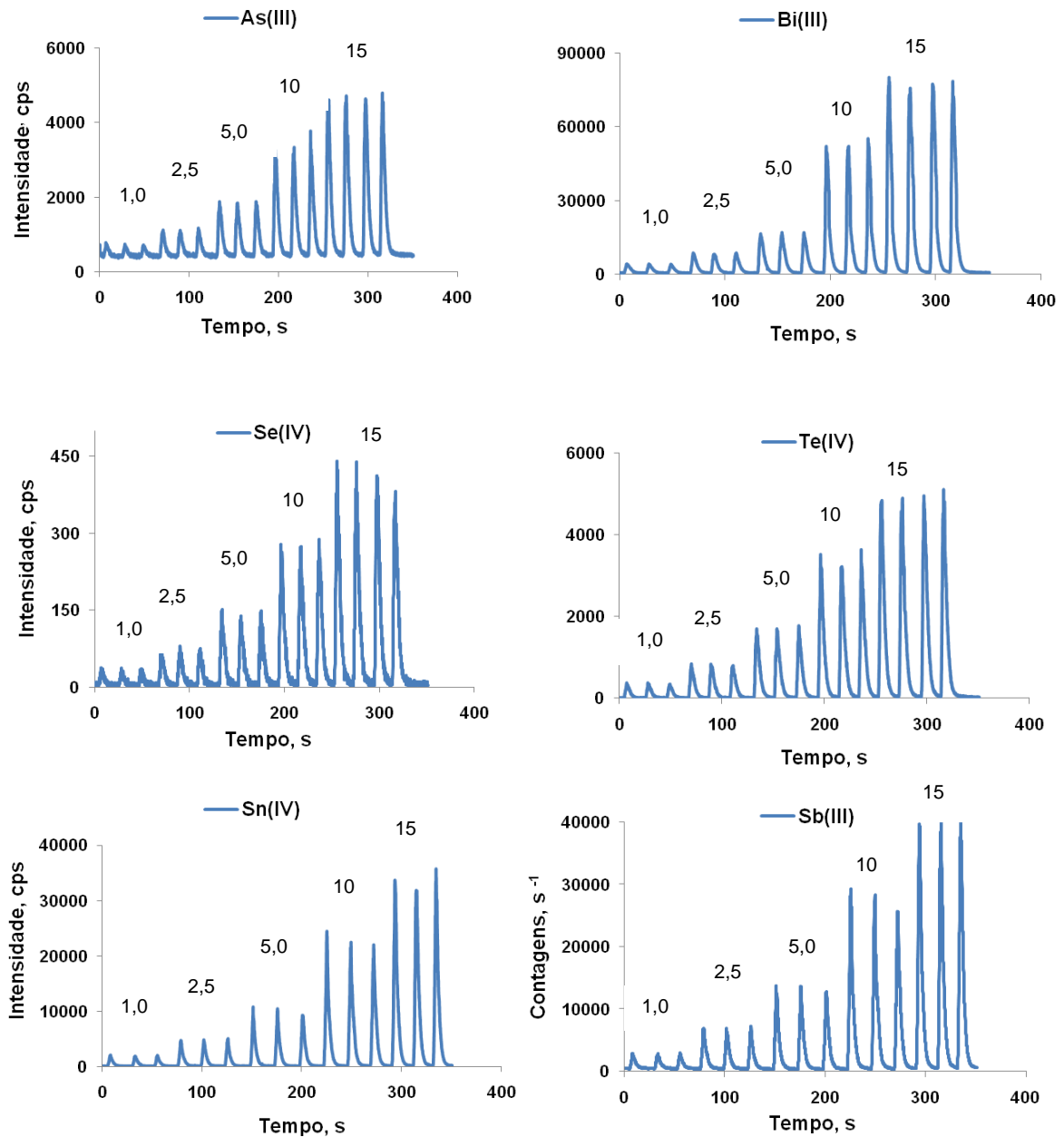


Figura 22. Perfil dos sinais obtidos para soluções de referência contendo 1 a 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS com um canal de reação.

Posteriormente, a determinação sequencial dos analitos foi feita empregando o sistema FI com dois canais de reação, conforme mostra a Figura 23. Neste caso, primeiramente é feita a injeção de um grupo de elementos e, depois se prossegue com a injeção do outro grupo de elementos e, assim, sucessivamente. Este procedimento foi utilizado tanto para as soluções de referência como para as

amostras. Para a quantificação dos analitos a intensidade do sinal foi processada em área, utilizando o software *WINFAAS*, empregando a calibração externa. O perfil dos sinais obtidos para uma solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  As(III), Bi(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(IV) utilizando esta configuração pode ser visualizado na Figura 24.

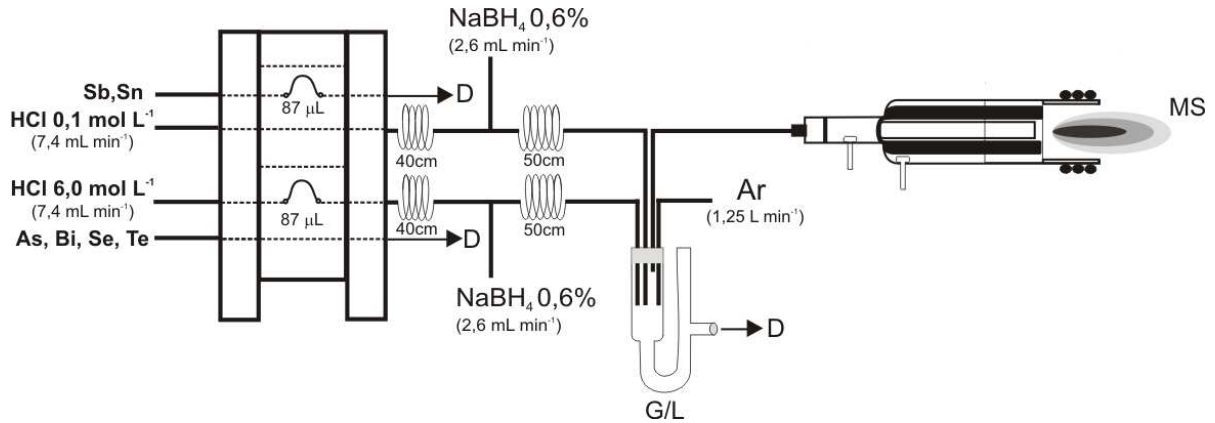


Figura 23. Diagrama do sistema FI-HG-ICP-MS com dois canais de reação.

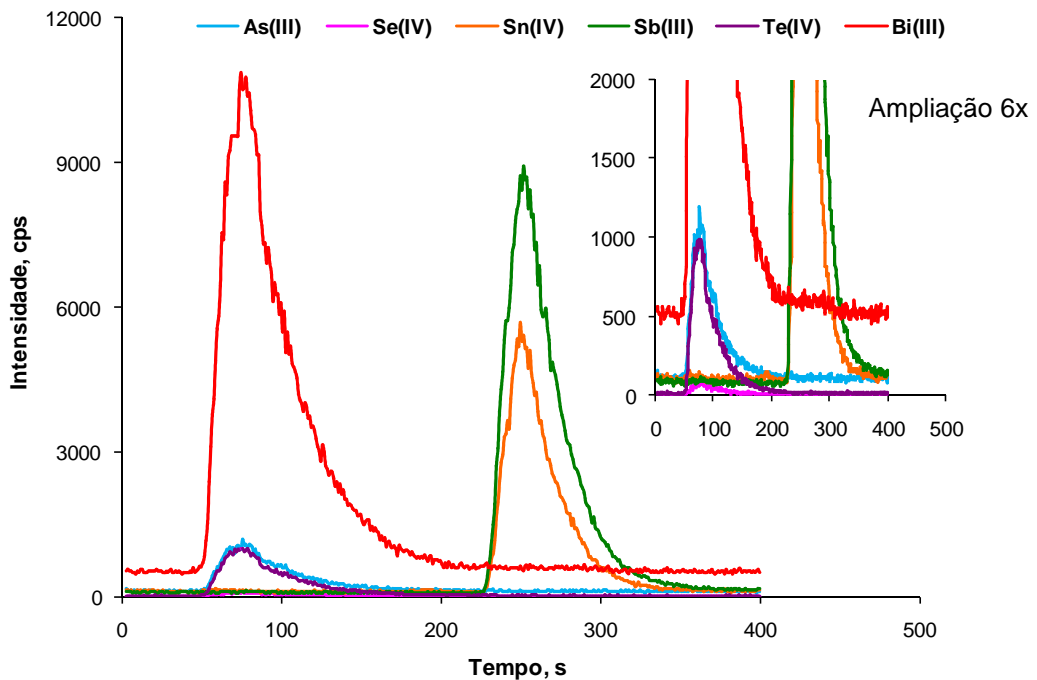


Figura 24. Perfil dos sinais obtidos para solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS com dois canais de reação.

Na terceira configuração proposta, o sistema FI foi projetado com dois canais de reação e dois separadores G/L, com a finalidade de verificar se as condições reacionais utilizadas para cada grupo de elementos influenciariam na geração dos hidretos. Neste caso, um tubo de teflon ( $L = 100 \text{ mm}$ ;  $d.i. = 4 \text{ mm}$ ) foi utilizado para fazer a conexão entre os separadores G/L, de modo que a vazão do gás de arraste circulasse no interior de ambos os separadores G/L. O procedimento de injeção dos grupos de elementos e a obtenção do sinal em área foram semelhantes ao sistema FI demonstrado anteriormente (Fig. 23).

Na Figura 25 encontra-se demonstrado o sistema FI com dois canais de reação e dois separadores G/L e o perfil dos sinais obtidos para a solução de referência contendo  $5,0 \mu\text{g L}^{-1}$  As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) pode ser visualizado na Figura 26.

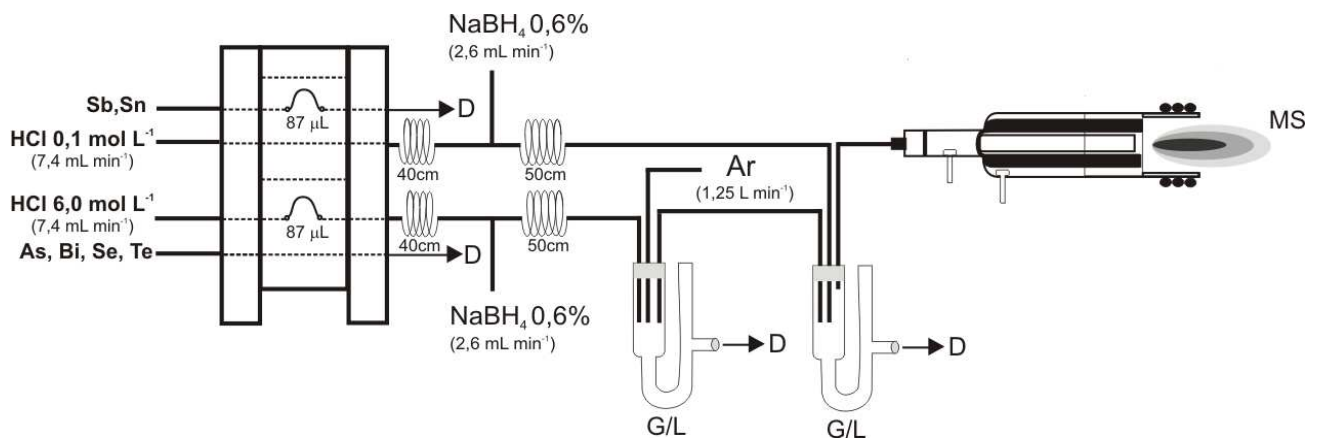


Figura 25. Diagrama do sistema FI-HG-ICP-MS com dois canais de reação e dois separadores G/L.

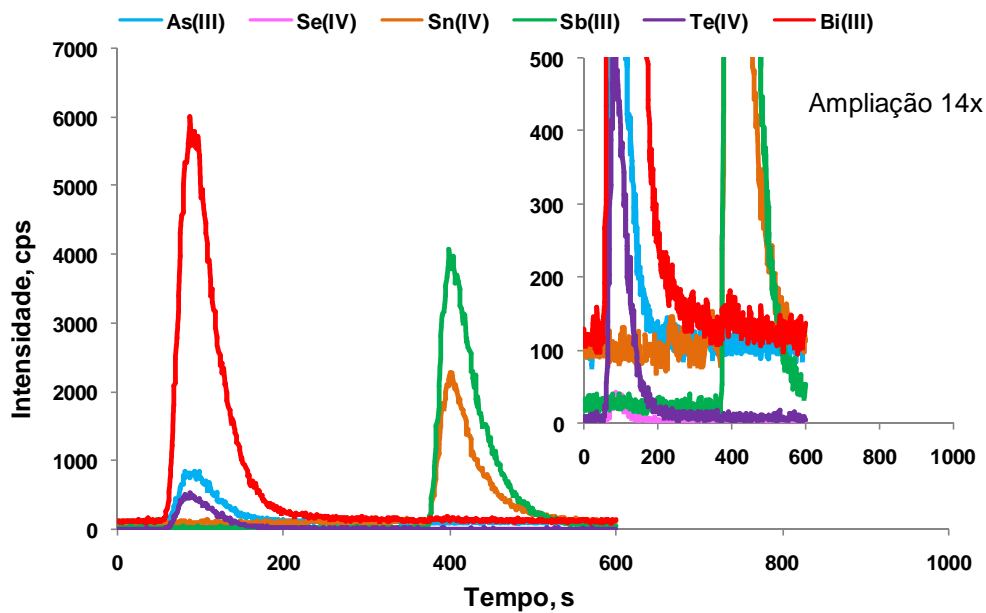


Figura 26. Perfil dos sinais obtidos para solução de referência contendo 5,0 µg L<sup>-1</sup> As(III), Bi(III), Se(IV), Te(IV), Sb(III) e Sn(IV) utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS com dois canais de reação e dois separadores G/L.

Na Tabela 5 encontram-se os resultados obtidos empregando os sistemas FI desenvolvidos neste trabalho para três amostras de liga de chumbo. Pode ser verificado que as concentrações obtidas para os analitos investigados foram semelhantes empregando os três sistemas FI propostos. No entanto, não foi possível a quantificação de As nas amostras analisadas, uma vez que, as concentrações obtidas foram inferiores ao limite de quantificação do método.

Para verificar a possíveis interferências no método proposto, foram adicionadas soluções de referência nas amostras diluídas e as recuperações estão demonstradas na Tabela 6. Pode ser verificado que boas recuperações foram obtidas para os analitos nas amostras analisadas ficando entre 93 e 104% utilizando os três sistemas FI HG-ICP-MS.

Tabela 5. Os resultados representam a média e desvio-padrão de três replicatas em  $\mu\text{g g}^{-1}$  de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te em amostras de liga de chumbo determinado por FI-HG-ICP-MS.

Analitos	Sistema FI com um canal de reação			Sistema FI com dois canais de reação e um separador G/L			Sistema FI com dois canais de reação e dois separadores G/L		
	A1*	A2*	A3*	A1*	A2*	A3*	A1*	A2*	A3*
<b>As</b>	< 0,34	< 0,34	< 0,34	< 0,34	< 0,34	< 0,34	< 0,34	< 0,34	< 0,34
<b>Bi</b>	146 ± 8	142 ± 3	141 ± 7	140 ± 2	145 ± 2	157 ± 8	173 ± 9	178 ± 5	167 ± 9
<b>Sb</b>	2,1 ± 0,3	2,1 ± 0,7	3,1 ± 0,1	2,6 ± 0,3	2,2 ± 0,2	3,0 ± 0,1	2,3 ± 0,2	1,7 ± 0,25	3,6 ± 0,2
<b>Se</b>	0,81 ± 0,03	0,70 ± 0,04	0,70 ± 0,02	0,80 ± 0,10	0,90 ± 0,02	0,80 ± 0,02	0,70 ± 0,1	0,90 ± 0,1	0,9 ± 0,2
<b>Sn</b>	0,30 ± 0,04	0,21 ± 0,04	0,20 ± 0,03	0,40 ± 0,02	0,14 ± 0,05	0,30 ± 0,02	0,25 ± 0,02	0,20 ± 0,02	0,30 ± 0,03
<b>Te</b>	3,1 ± 0,1	2,3 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,4 ± 0,2	2,4 ± 0,5	3,5 ± 0,1	2,2 ± 0,1	2,0 ± 0,1	3,6 ± 0,2

\*Liga de chumbo.

Tabela 6. Testes de recuperação para Bi(III), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(IV) utilizando os sistemas FI HG-ICP-MS propostos.

<b>Teste de Recuperação, %</b>			
	FI um canal de reação	FI com dois canais de reação	FI com dois canais de reação e dois separadores G/L
<b>Bi</b>	96	94	95
<b>Sb</b>	98	97	97
<b>Se</b>	97	96	96
<b>Sn</b>	103	101	104
<b>Te</b>	97	94	93

Na Tabela 7 estão demonstradas as características do método proposto para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te. Os limites de detecção do método correspondem a três vezes o desvio padrão do sinal analítico obtido para a determinação de uma série de dez leituras do branco.

Tabela 7. Características do método proposto para a determinação de As, Bi, Sb, Se, Sn e Te em liga de chumbo utilizando o sistema FI-HG-ICP-MS com um canal de reação.

<b>Parâmetros</b>	<b>As</b>	<b>Bi</b>	<b>Sb</b>	<b>Se</b>	<b>Sn</b>	<b>Te</b>
m/z	75	209	212	82	119	130
R <sup>2</sup>	0,9996	0,9998	0,9999	0,9999	0,9998	0,9999
LD, µg g <sup>-1</sup>	0,17	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
LQ, µg g <sup>-1</sup>	0,34	0,02	0,03	0,02	0,02	0,02
RSD, %	6	5	2	4	9	3
Frequência de análise, h <sup>-1</sup>				20		
Volume de amostra, µL				87		
Tempo preparo de amostra, h				3		
Curva de calibração, (µg g <sup>-1</sup> )				1,0 – 15		
<b>Consumo de reagentes</b>						
HCl 6,0 e 0,1 mol L <sup>-1</sup> , mL min <sup>-1</sup>				7,4		
NaBH <sub>4</sub> , 0,6% (m/v), mL min <sup>-1</sup>				2,6		

Pode-se verificar que a frequência de análise para o sistema FI-HG-ICP-MS foi da ordem de 20 medições/hora, sem considerar a etapa de preparo de amostra.

Cabe ressaltar que bons coeficientes de correlação das curvas de calibração foram obtidos para todos os analitos, com valores da ordem de 0,999, o que sugere que a faixa linear possa ser estendida.

Estudo semelhante visando à determinação simultânea de Ge, As e Se em amostras de ligas de níquel foi proposto por Chen e Jiang,<sup>13</sup> no qual demonstram a versatilidade dos sistemas FI como um sistema de manipulação de amostra para a geração de elementos formadores de hidretos voláteis acoplado a técnica de ICP-MS.

Em outro estudo, Mesko et al.,<sup>68</sup> desenvolveram um sistema FI-HGAAS para a determinação de Te em liga de chumbo, onde pode ser destacadas algumas semelhança entre as condições reacionais para a geração de hidretos utilizadas (concentração de HCl 6 mol L<sup>-1</sup> e redutor 0,75% (m/v)) e o reduzido volume de amostra injetado no sistema (40 µL) ao método proposto neste trabalho.

Assim sendo qualquer um dos três sistemas desenvolvidos pode ser empregado para a determinação dos elementos estudados. Porém os sistemas com dois canais de reação são mais versáteis em vista de possibilitar a determinação de dois grupos As, Bi, Se Te e Sn e Sb de elementos, conforme discutido anteriormente. Ou seja, em um canal são empregadas as condições de reação para um grupo, enquanto no outro canal são empregadas as condições de reação para um grupo de elementos. Enquanto o primeiro grupo de elementos está sendo medido, a alça de amostragem está sendo preenchida com a amostra com o segundo grupo. Ao trocar o comutador de posição, o segundo grupo será injetado e medido, a alça de amostragem do primeiro grupo sendo preenchida com a amostra. Este ciclo pode ser repetido infinitamente.

Contudo, devido à importância do controle da concentração de elementos traço (da ordem de µg g<sup>-1</sup>) em materiais tecnológicos como em ligas de chumbo, a composição química das amostras analisadas foram comparadas com as especificações da norma ASTM B29-03<sup>4</sup> que traz as especificações para quatro classes de ligas de chumbo. Para isto, foram utilizados os resultados obtidos do sistema FI-HG-ICP-MS e por ICP OES, para os quais, os valores foram expressos em porcentagem (%) e estão relacionados na Tabela 8. Conforme pode ser verificado, as concentrações para os elementos minoritários como Ag, Bi e Cu, apenas o Cu está de acordo com o especificado para as classes de Pb puro (baixo conteúdo de Bi e Ag), Pb puro refinado e Pb puro. Entretanto, para elementos como



As, Sb, Se, Sn, Zn, Fe e Ni as concentrações obtidas estão conforme preconizado pela norma ASTM-B29-03<sup>4</sup>, exceto para Te, para o qual, foram obtidas concentrações superiores ao limite estabelecido.

Tabela 8. Comparação da composição química percentual (%) de quatro classes de liga de chumbo com as amostras analisadas

	Determinados			ASTM B29 - 03			
	A1	A2	A3	Pb puro (baixo conteúdo Bi e Ag)	Pb puro refinado	Pb puro	Pb-Cobre
<b>As</b>	< 0,00002	< 0,00002	< 0,00002	<b>0,0005</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
<b>Bi</b>	0,0146	0,0142	0,0141	<b>0,0015</b>	<b>0,025</b>	<b>0,05</b>	<b>0,025</b>
<b>Sb</b>	0,00021	0,00021	0,00031	<b>0,0005</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
<b>Se</b>	0,000081	0,00007	0,00007	-	-	-	-
<b>Sn</b>	0,00003	0,00002	0,00002	<b>0,0005</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
<b>Te</b>	0,00031	0,00021	0,00034	<b>0,0001</b>	<b>0,0001</b>	-	-
<b>Ag</b>	0,0040	0,0039	0,0041	<b>0,0010</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,010</b>	<b>0,020</b>
<b>Cu</b>	0,0009	0,0009	0,0008	<b>0,0010</b>	<b>0,0010</b>	<b>0,0015</b>	<b>0,040 – 0,080</b>
<b>Zn</b>	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	<b>0,0005</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>
<b>Fe</b>	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	<b>0,0002</b>	<b>0,001</b>	<b>0,001</b>	<b>0,002</b>
<b>Ni</b>	< 0,00001	< 0,00001	< 0,00001	<b>0,0002</b>	<b>0,0002</b>	<b>0,0005</b>	<b>0,002</b>
<b>Pb</b>	-	-	-	<b>99,995</b>	<b>99,97</b>	<b>99,94</b>	<b>99,90</b>

## CONCLUSÕES

---

De um modo geral, os sistemas de injeção em fluxo propostos caracterizam-se pela facilidade de operação e adaptação dos parâmetros físicos e químicos da geração de hidretos ao espectrômetro de massa.

Devido à versatilidade da FI foi possível a configuração de três sistemas FI permitindo a determinação de elementos formadores de hidretos voláteis. Assim, utilizando os sistemas FI-HG-ICP-MS foi possível determinar concentrações relativamente baixas de Bi, Sb, Se, Sn e Te em liga de chumbo empregada na confecção de baterias automotivas.

No entanto, pode ser verificado forte supressão de sinal devido a presença de Pb e Ag presentes na matriz da amostra, porém, estes podem ser contornados em até certa extensão com os sistemas FI-HG propostos, ajustando adequadamente as condições reacionais específicas para a geração de hidretos de As, Bi, Se e Te em HCl 6,0 mol L<sup>-1</sup> e Sb e Sn em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Além disso, o reduzido volume de amostra injetado no sistema também minimiza as interferências na geração de hidretos. Embora tenha sido evidenciado a formação de precipitado escuro utilizando HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> para a geração dos hidretos de Sn e Sb, não foram evidenciadas supressões nas intensidades dos sinais dos mesmos.

O uso de agentes mascarantes e pré-redutores para minimizar as interferências na fase líquida não foram adotados, devido à dificuldade de se encontrar um procedimento adequado para todos os analitos de interesse, perdendo assim o caráter multielementar da técnica de ICP-MS.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

1. COTTRELL, A. H; FORTES, A. M.; BOTAS, P. J. **Introdução a Metalurgia**, 3ª edição, 1993, 820p.
2. PEIXOTO, C. L.; OSÓRIO, R. W.; GARCIA, A. **Microstructure and electrochemical corrosion behavior of a Pb-1wt%Sn alloy for lead-acid battery components**, Journal of Power Sources, 192, 2009, 724 – 729.
3. BAGSHAW, N. E. **Lead alloys: past, present and future**, Journal of Power Sources, 53, 1995, 25 - 30.
4. ASTM B29 - 03 - **Standard Specification for Refined Lead**.
5. ASTM 749 - **Standard Specification for Lead and Lead Alloy Strip, Sheet and Plate Products Federal Specification QQ-L-171**.
6. POTTS, P. J.; ELLIS, A. T.; KREGSAMER, P.; MARSHALL, J.; STRELI, C.; WEST, M.; WOBRAUSCHEK, P. **Atomic Spectrometry Update. X-ray fluorescence** Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16, 2001, 1217 - 1237.
7. GAGEAN, M.; MERMET, J. M. **Comparison of Ultraviolet Laser Ablation and Spark Ablation of Metals and Alloys for Analysis by Axially Viewed Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 12, 1997, 189 - 193.

8. SANTOS, E. J.; HERRMANN, A. B.; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. **Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20, 2005, 538 - 543.
9. OVERDUIN, D. S.; BRINDLE, D. I. **Determination of hydride-forming elements in high purity coppers by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 16, 2001, 289 - 292.
10. RIGBY, C.; BRINDLE, I. D. **Determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium and tellurium in 30% zinc sulfate solution by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 14, 1999, 253 - 258.
11. CENTINEO, G.; MONTES, M. B.; MEDEL, S. A. **Flow injection analysis with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of elements forming hydrides and its application to urine**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15, 2000, 1357 - 1362.
12. ABRANKO, L.; STEFANKA, Z.; FODOR, P. **Possibilities and limits of the simultaneous determination of As, Bi, Ge, Sb, Se, and Sn by flow injection–hydride generation–inductively coupled plasma–time-of-flight mass spectrometry (FI–HG–ICP–TOFMS)**, Analytica Chimica Acta, 493, 2003, 13 - 21.

13. CHEN; C. Z., JIANG; S. J. **Determination of Ge, As and Se in nickel-based alloys by flow injection hydride generation dynamic reaction cell inductively coupled plasma mass spectrometry**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 21, 2006, 566 - 573.
14. DEDINA, J.; TSALEV, D. L. **Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry**, John Wiley & Sons: New York, 1995, 526p.
15. THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B.; WALTON, S. J.; KIRKBRIGHT, G. F. **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**, Analyst, 103, 1978, 705 - 713.
16. POHL, P.; ZYRNICKI; W. **Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**, Analytica Chimica Acta, 468, 2002, 71 - 79.
17. GROTTI, M.; LAGOMARSINO, C.; FRACHE. R. **Multivariate study in chemical vapor generation for simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium, tellurium and mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 20, 2005, 1365 - 1373.
18. RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. **Flow Injection Analysis**, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley & Sons: New York, 1988, 498p.
19. LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa**, 5<sup>a</sup> edição, Editora Edgard Blücher, São Paulo, 1999, 527p.
20. SHRIVER, D.; ATKINS, P. **Química Inorgânica**, 4<sup>a</sup> edição, Editora Artmed, São Paulo, 2008, 847p.

21. REZAEI, B. **Effects of casting temperature of Pb-Sb-Sn grid alloy on the polarization potencial of oxigen evolution of lead acid batteries**, Russian Journal of Electrochemistry, 42 (4), 2006, 350 - 354.
22. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, J. F.; CROUCH, S. R. **Fundamentos de Química Analítica**, 8ª edição, Cengage Learning, São Paulo, 2009, 999p.
23. HIRASAWA, T.; SASAKI, K.; TAGUCHI, M.; KANEKO, H. **Electrochimial characteristics of Pb-Sb alloys in sulfuric acid solutions**, Journal of Power Sources, 85, 2000, 44 - 48.
24. SIEGMUND, A.; PRENGAMAN, R. D. **Grid alloys for automobile batteries in the new millennium**, JOM, 2001, 38 - 39.
25. REZAEI, B.; DAMIRI, S. **Effect of solidification temperature of lead alloys grids on the electrochemical behavior of lead-acid battery**, Journal Solids State Electrochemical, 9, 2005, 590 – 594.
26. PRENGAMAN, R. D. **The metallurgy and performace of cast and rolled lead alloys for battery grids**, Journal of Power Sources, 67, 1997, 267 - 278.
27. GHASEMI, Z.; TIZPAR, A. **Studies on corrosion resistence and electrochemical behavior of Pb-Sb-As-S alloys as positive grids in Lead-acid batteries**, International Journal of Electrochemical Science, 2, 2007, 700 - 720.
28. PRENGAMAN, R. D. **Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing**, Journal of Power Sources 95, 2001, 224 - 233.
29. PRENGAMAN, R. D. **Lead-acid technology: a look to possible future achievements**, Journal of Power Sources, 78, 1999, 123 - 129.

- 
30. GUO, W. X.; SHU, D.; CHEN, H. Y.; LI, A. J.; WANG, H.; XIAO, G. M.; DOU, C. L.; PENG, S. G.; WEI, W. W.; ZHANG, W.; ZHOU, H. W.; CHEN, S. **Study on the structure and property of lead tellurium alloy as the positive grid of lead-acid batteries**, Journal of Alloys and Compounds, 475, 2009, 102 - 109.
31. MAJA, M.; PENAZZI, N. **Effect of some elements on hydrogen reduction and hydrogen evolution at lead-acid-battery negative plates**, Journal of Power Sources, 22, 1988, 1 - 9.
32. LI, W. S.; CHEN, H. Y.; LONG, M. X.; WU, M. Y.; YAN, J. H.; ZHANG, R. C. **Oxygen evolution reaction on lead-bismuth alloys in sulfuric acid solution**, Journal of Power Sources, 158, 2006, 902 - 907.
33. D'ULIVO, A.; LORETI, V.; ONOR, M.; PITZALIS, E.; ZABONI, R. **Chemical vapor generation atomic spectrometry using amino-boranes and cyanotrihydroborate(III) reagents**, Analytical Chemistry, 75, 2003, 2591 - 2600.
34. ROBBINS, W. B.; CARUSO, J. A. **Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis**, Analytical Chemistry, 51 1979, 889 - 899.
35. MESMER, R. E.; JOLLY, W. L. **The exchange of deuterium with solid potassium hydroborate**, Journal American Chemistry Society, 84, 1962, 2039 - 2042.
36. D'ULIVO, A. **Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes. Towards the clarification of most controversial aspects**, Spectrochimica Acta Part B, 65, 2010, 360 - 375.
37. D'ULIVO, A.; BAIOCCHI, C.; PITZALIS, E.; ONOR, M.; ZAMBONI, R. **Chemical vapour generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides using borane complexes**, Spectrochimica Acta, Part B, 59, 2004, 471 - 486.

38. D'ULIVO, A.; ONOR, M.; PITZALIS, E. **Role of hydroboron intermediates in the mechanism of chemical vapor generation in strongly acidic media**, *Analytical Chemistry*, 76, 2004, 6342 - 6352.
39. PERGANTIS, S. A.; WINNIK, W.; HEITMAR, E. M.; CULLEN, W. R. **Investigation of arsina-generation reactions using deuterium-labeled reagents and mass spectrometry**, *Talanta*, 44, 1997, 1947.
40. CRAIG, P. J.; MENNIE, D.; OSTA, N.; DONARD, O. F. X.; MARTIN, F. **Novel methods for derivatization of mercury(II) and methylmercury(II) compounds for analysis**, *Analyst*, 177, 1992, 823 - 824.
41. TAKASE, I.; PEREIRA, H. B.; LUNA, A. S.; GRINBERG, P.; CAMPOS, R. C. **A geração química de vapor em espectrometria atômica**, *Química Nova*, 25(6B), 2002, 1132 - 1144.
42. KRIVAN, V. **Application of radiotracers to methodological studies in atomic absorption spectrometry. Invited lecture**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 7, 1992, 155 - 164.
43. WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**, 3<sup>th</sup> Edition, Wiley-VHC. Weinheim, Germany, 1999, 941p.
44. WELZ, B.; SUCMANOVA, 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, 1993, 1417 - 1423.
45. NUNES, D. L.; SANTOS, E. P.; BARIN, J. S.; MORTARI, S. R.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M. **Interference of nitrite and nitrogen dioxide on mercury and selenium determination by chemical vapor generation atomic absorption spectrometry**, *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 2005, 731 - 735.



46. KUMAR, A. R.; RIYAZUDDIN, P. **Chemical interferences in hydride generation atomic spectrometry**, Trends in Analytical Chemistry, 29 (2), 2010, 166 - 176.
47. SMITH, A. E. **Interferences in the Determination of Elements that Form Volatile Hydrides with Sodium Borohydride Using Atomic-absorption Spectrophotometry and the Argon - Hydrogen Flame**, Analyst, 100, 1975, 300 - 306.
48. KIRKBRIGHT, G. F.; TADDIA, M. **Application of masking agents in minimizing interferences from some metal ions in the determination of arsenic by atomic absorption spectrometry with the hydride generation technique**, Analytica Chimica Acta, 100, 1978, 145 - 150.
49. PIERCE, F. D.; BROWN, H. R. **Comparison of inorganic interferences in atomic absorption spectrometric determination of arsenic and selenium**, Analytical Chemistry, 49, 1976, 1417 - 1422.
50. MEYER, A.; HOFER, C.; TOLG, G.; RAPTIS, S.; KNAPP, G. **Cross-interferences by elements in the determination of traces of selenium by the hydride-AAS produce**, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 296, 1979, 337 -344
51. WELZ, B.; MELCHER, M. **Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic absorption Spectrometry Part 1. Influence of Cobalt, Copper, Iron and Nickel on Selenium Determination**, Analyst, 109, 1984, 569 - 572.
52. WELZ, B.; JACOBS, M. S. **Mechanisms of transition metal interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry, Part. 4 - Influence of acid and tetrahydroborate concentrations on interferences in arsenic and selenium determinations**, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1, 1986, 23 - 27.

- 
53. BAX, D.; AGTERDENBOS, J.; WORREL, E.; KOLMER, J. B. **The mechanism of transition metal interference in hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Spectrochimica Acta Part B*, 43, 1988, 1349 - 1354.
54. WELZ, B.; STAUSS, P. **Interferences from hydride-forming elements on selenium in hydride-generation atomic absorption spectrometry with a heated quartz tube atomizer**, *Spectrochimica Acta Part B*, 48, 1993, 951 - 976.
55. AGTERDENBOS, J.; ELTEREN, V. T. J.; BAX, D.; HEEGE, T. P. J. **The determination of selenium with hydride generation AAS-IV: Application to coal analysis**, *Spectrochimica Acta Part B*, 41, 1986, 303 - 316.
56. BYE, R. **Interferences from bivalent cations in the determination of selenium by hydride-generation and atomic-absorption spectrometry: A discussion of the claim that the metal ions are reduced to the metallic state by sodium borohydride**, *Talanta*, 33, 1986, 705 - 706.
57. BRINDLE, D. I.; LUGOWSKA, E. **Potenciometric investigations of nickel, iron and cobalt interferences in the generation of selenium hydride by sodium tetrahydroborate(III)**, *Analyst*, 122, 1997, 1559 - 1568.
58. D'ULIVO, A.; GIANFRANCESCHI, L.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. **Masking agents in the determination of selenium by hydride generation technique**, *Spectrochimica Acta Part B*, 57, 2002, 2081 - 2094.
59. UGGERUD, H.; LUND, W. **Use of thiourea in the determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, 1995, 405 - 408.
60. UGGERUD, H.; LUND, W. **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, 1992, 667 - 672.

61. D'ULIVO, A.; MARCUCCI, K.; BRAMANTI, E.; LAMPUGNANI, L.; ZAMBONI, R. **Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium, Part 1 – Self interference effect in hydrogen telluride generation and the effect of KI**, *Spectrochimica Acta Part B*, 55, 2000, 1325 - 1336.
62. MARCUCCI, K.; ZAMBONI, R.; D'ULIVO, A. **Studies in hydride generation atomic fluorescence determination of selenium and tellurium. Part 2 – effect of thiourea and thiols**, *Spectrochimica Acta Part B* 56, 2001, 393 -407.
63. LOPEZ, D. T.; MARIN, M. L.; COEDO, A. G. **Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of arsenic, antimony, tin, bismuth, selenium and tellurium in leads and refined coppers**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3, 1988, 447 - 452.
64. FLEMING, D. H.; IDE, G. R. **Determination of volatile hydride-forming metals in steel by AAS**, *Analytica Chimica Acta*, 83, 1976, 67 - 82.
65. D'ULIVO, A.; PITZALIS, E.; MASCHERPA, C. M.; ONOR, M. **Mechanisms involved in stannane generation by aqueous tetrahydroborate(III). Role of acidity and L-cysteine**, *Spectrochimica Acta Part B*, 64, 2009, 309 - 314.
66. FARIAS, S.; RODRIGUEZ, E. R.; LEDESMA, A.; BATISTONI, D. A.; SMICHOWSKI, P. **Assessment of acid media effects on the determination of tin by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**, *Microchemical Journal*, 73, 2002, 79 - 88.
67. REIS, B. F. **Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento**, *Química Nova*, 1(19), 1996, 51 – 56.
68. MESKO, M. F.; FLORES, E. M. M.; POZEBON, D.; DRESSLER, V. L. **Determination of tellurium in lead and lead alloy using flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Analytica Chimica Acta*, 517, 2004, 195 -200.

69. TAKASE I.; LUNA, S. A.; CAMPOS, R. C. **The use of 2-2-thiazolylazo-p-cresol to minimize the interference of Ni and Cu for the bismuth determination in alloys by hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Talanta*, 61, 2003, 597 - 602.
70. WILTSCHE, H.; BRENNER, I. B.; PRATTES, K.; GÜNTER, K. **Characterization of a multimode sample introduction system (MSIS) for multielement analysis of trace elements in high alloy steels and nickel alloys using axially viewed hydride generation ICP-AES**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23, 2008, 1253 - 1262.
71. ASFAW, A.; WIBETOE, G. **Dual mode sample introduction for multi-element determination by ICP-MS: the optimization and use of a method based on simultaneous introduction of vapor formed by NaBH<sub>4</sub> reaction and aerosol from the nebulizer**, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21, 1027 - 1035.
72. THOMAS, R. **A beginner's guide to ICP-MS: Part I**, *Spectroscopy*, 16, 2001, 38 - 43.
73. THOMAS; R. **A beginner's guide to ICP-MS: Part II: The sample introduction system**, *Spectroscopy*, 16, 2001, 56 - 61.
74. THOMAS, R. **A beginner's guide to ICP-MS: Part III: The plasma source**, *Spectroscopy*, 16, 2001, 26 - 31.
75. THOMAS, R., **A beginner's guide to ICP-MS: Part IV: The interface region**, *Spectroscopy*, 16, 2001, 26 - 34.
76. MIRO, M.; FRENZEL, W. **What flow injection has to offer in the environmental analytical field**, *Fundamental Review*, *Microchimica Acta*, 148, 2004, 1 - 20.
77. VALCAREL, M.; LUQUE DE CASTRO, M. D. **Flow Injection analysis, Principles and Applications**, John Wiley & Sons: New York, 1987, 399p.

78. REIS, B. F.; GINÉ, M. F.; KRONKA, E. A. M. **A análise química por injeção em fluxo contínuo**, Química Nova, 12(1), 1989, 82 – 91.
79. ZAGATTO, G. A. E.; OLIVEIRA, C. C.; COLLINS, C. H. **Classificação e definição dos métodos de análises em fluxo (Recomendações – IUPAC 1994)**, Química Nova, 22 (1), 1999, 143 - 146.
80. ARRUDA, M. A. Z.; COLLINS, C. H. **Informações essenciais para a caracterização de um sistema de análise em fluxo**, Química Nova, 28(4), 2005, 739 - 742.
81. REIS, B. F. **Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento**, Química Nova, 19(1), 1996, 55 - 58.
82. OLIVEIRA, A. F.; FATIBELLO O.; DINIZ M. C. T.; NOBREGA, J. A. **Sequential determinations by confluent reagent introduction in the sample loop: system characteristics and applications**, Analytica Chimica Acta 366, 1998, 281 – 285.
83. SUAREZ, W. T.; SARTORI, E. R.; BATISTA, E. F.; FATIBELLO, O. **Determinação turbidimétrica em fluxo de cloridrato de fluoxetina em formulações farmacêuticas**, Química Nova, 32 (9), 2009, 2396 – 2400.
84. SAURINA, J. **Flow-injection analysis for multi-component determinations of drugs based on chemometric approaches**, Trends in Analytical Chemistry, 29, 9, 2010, 1027 – 1037.
85. ELAN Version 3.0 **Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer – Software Guide**, PerkinElmer SCIEX, Thornhill, Canada, 2003.