

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
TESE DE DOUTORADO**

Adriane Medeiros Nunes

Emprego de multiatomizador de quartzo para a minimização de interferências e determinação de arsênio por HG AAS em antimoniais pentavalentes

UFSM

Santa Maria, RS - Brasil

2008

Emprego de multiatomizador de quartzo para a minimização de interferências e determinação de arsênio por HG AAS em antimoniais pentavalentes

por

ADRIANE MEDEIROS NUNES

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química, **Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **DOUTOR EM QUÍMICA**.

Santa Maria, RS – Brasil 2008.

**Universidade Federal de Santa Maria
Programa de Pós-Graduação em Química**

A Comissão Examinadora abaixo assinada, aprova a tese

Emprego de multiatomizador de quartzo para a minimização de interferências e determinação de arsênio por HG AAS em antimoniais pentavalentes

Elaborada por

Adriane Medeiros Nunes

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

Dr. Érico Marlon de Moraes Flores – UFSM

Dr. Carlos Roberto de Menezes Peixoto – UNIJUÍ

Dr. Juliano Smanioto Barin - URI

Dr. Sergio Roberto Mortari - UNIFRA

Dr. Valderi Luiz Dressler – UFSM

Santa Maria, 06 de Março de 2008.

Dedico o presente trabalho

Aos meus pais Jacira e Paulo, a minha madrinha Dilza, e a minha avó Enedina, que estiveram presentes em todos os momentos, fazendo com que escolhesse sempre os melhores caminhos, aos meus irmãos Adrise, Aline e Alexandre, que sempre me incentivaram e ao meu companheiro Charles, pelo apoio, carinho e compreensão nas horas difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Maria por proporcionar a execução do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. **Érico M. M. Flores**, pela oportunidade de realização deste trabalho, exemplo como profissional, além da orientação.

Ao Prof. Dr. **Valderi L. Dressler**, pelas importantes dicas e sugestões que contribuíram para o aprimoramento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. **Juliano S. Barin**, pela valiosa contribuição para o enriquecimento deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

Ao Prof. Dr. **Sergio R. Mortari**, pelas sugestões e fundamental contribuição para a conclusão deste trabalho.

A Prof. Dr. **Carlos R. Peixoto**, pelas contribuições dadas para a conclusão deste trabalho e pela participação como banca examinadora.

Aos colegas do Setor de Química Industrial e Ambiental que de alguma maneira contribuíram para a realização do presente trabalho. Agradeço especialmente, aos alunos de iniciação científica pela amizade, incentivo, auxílio e convivência.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	x
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT.....	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivo.....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1. Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos.....	4
2.2. Geração de hidretos voláteis.....	5
2.3. Sistemas de Geração de Hidretos.....	10
2.4. Transporte das espécies voláteis.....	12
2.5. Atomização de hidretos voláteis em tubos de quartzo.....	13
2.5.1. Influência dos parâmetros de atomização.....	14
2.5.2. Mecanismo de atomização em tubos de quartzo.....	15
2.6. Interferências inerentes à HG AAS.....	17
2.6.1. Interferências espectrais.....	18
2.6.2. Interferências não espectrais.....	21
2.6.3. Interferências em atomizadores de tubo de quartzo.....	24
2.6.3.1. Faixa linear de calibração.....	24

2.6.3.2. Interferências entre elementos formadores de hidretos.....	25
2.6.3.2.1. Mecanismo das interferências entre elementos formadores de hidretos	26
2.6.3.2.2. Minimização das interferências entre elementos formadores de hidretos.....	29
2.6.3.2.3. Interferências do antimônio na determinação do arsênio por HG AAS.....	32
2.7. Multiatomizador de quartzo (MMQTA).....	36
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
3.1. Instrumentação.....	39
3.2. Atomizadores.....	40
3.3. Reagentes.....	40
3.4. Materiais diversos.....	41
3.5. Amostras.....	41
3.6. Otimização das condições de trabalho para o estudo das interferências.....	42
3.6.1. Estudos preliminares.....	42
3.7. Interferências em atomizadores de tubo de quartzo.....	44
3.7.1. Faixa linear de calibração.....	44
3.7.2. Interferências entre elementos formadores de hidretos.....	44

3.8. Otimização das condições de trabalho para a determinação de arsênio total por HG AAS.....	45
3.9. Procedimento de decomposição de amostras.....	46
3.10. Determinação de arsênio em antimoniais pentavalentes.....	46
4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	48
4.1. Otimização das condições de trabalho para o estudo das interferências em QTAs.....	48
4.2. Estudo e minimização das interferências inerentes aos QTAs.....	55
4.2.1. Faixa linear de calibração	55
4.2.2. Interferências entre elementos formadores de hidretos.....	59
4.2.2.1. Interferências no sinal analítico do selênio.....	60
4.2.2.2. Interferências no sinal analítico do arsênio.....	62
4.2.2.3. Interferências no sinal analítico do antimônio.....	64
4.2.2.4. Interferências no sinal analítico do bismuto.....	66
4.3. Otimização das condições para a determinação de arsênio em presença de antimônio.....	69
4.4. Determinação de arsênio em amostras de antimoniais pentavalentes.....	78
4.5. Ensaios de recuperação.....	81

5. CONCLUSÃO.....	82
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de formação do hidreto utilizando tetrahidroborato de sódio (NaBH ₄) como reagente (adaptação de D'Ulivo <i>et al.</i> , 2005 ²¹).....	8
Figura 2. Sistema de geração de hidretos em batelada (Mod. MHS 10, Perkin-Elmer, adaptado de Welz e Melcher, 1983).....	10
Figura 3. Diagrama de um sistema de injeção em fluxo.....	11
Figura 4. Classificação das interferências não espectrais referentes à técnica de HG AAS (adaptação de Dedina, 1995 ¹²).....	17
Figura 5. Interferências entre elementos formadores de hidretos (○) analito e interferente juntos desde o início do processo (●) analito e interferentes transportados separadamente. O interferente está indicado entre parênteses.....	28
Figura 6. Primeiro modelo proposto para o multiatomizador de quartzo (MMQTA).....	36
Figura 7. Segundo modelo proposto para o multiatomizador de quartzo (MMQTA).....	38

Figura 8. Influência da concentração de ácido clorídrico na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, NaBH ₄ 1,5% (m/v) e tempo de purga de 20 s), utilizando o QTA como atomizador.....	49
Figura 9. Influência da concentração de ácido nítrico na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, NaBH ₄ 1,5% (m/v) e tempo de purga de 20 s), utilizando o QTA como atomizador.....	50
Figura 10. Influência da concentração de ácido sulfúrico na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, NaBH ₄ 1,5% (m/v) e tempo de purga de 20 s), utilizando o QTA como atomizador.....	51
Figura 11. Influência da concentração de NaBH ₄ na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, HCl 1 mol L ⁻¹ e tempo de purga de 20 s), utilizando o QTA como atomizador.....	52
Figura 12. Influência do tempo de purga do sistema na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, NaBH ₄ 1% (m/v) e HCl 1 mol L ⁻¹), utilizando o QTA como atomizador.....	53
Figura 13. Estudo da influência da vazão de ar na sensibilidade de 20 ng de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV), utilizando o MMQTA como atomizador.....	54

Figura 14. Curvas de calibração para Se(IV), linha espectral 196,0 nm, utilizando QTA e MMQTA (20 mL min ⁻¹ de ar) como atomizadores.....	55
Figura 15. Curvas de calibração para As(III), linha espectral 193,7 nm, utilizando QTA e MMQTA (20 mL min ⁻¹ de ar) como atomizadores.....	56
Figura 16. Curvas de calibração para Sb(III), linha espectral 217,6 nm, utilizando QTA e MMQTA (20 mL min ⁻¹ de ar) como atomizadores.....	57
Figura 17. Curvas de calibração para Bi(III), linha espectral 223,1 nm, utilizando QTA e MMQTA (20 mL min ⁻¹ de ar) como atomizadores.....	58
Figura 18. Interferências de As(III), Bi(III), Pb(II), Sb(III) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do Se(IV) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L ⁻¹), (A) QTA, (B) MMQTA.....	61
Figura 19. Interferências de Bi(III), Pb(II), Sb(III), Se(IV) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do As(III) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L ⁻¹), (A) QTA, (B) MMQTA.....	62
Figura 20. Sobreposições de sinais para As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L ⁻¹) utilizando o QTA como atomizador.....	63

- Figura 21.** Sobreposições de sinais para As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹) utilizando o MMQTA como atomizador..... 64
- Figura 22.** Interferências de As(III), Bi(III), Pb(II), Se(IV) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do Sb(III) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹), (A) QTA, (B) MMQTA..... 65
- Figura 23.** Interferências de As(III), Pb(II), Sb(III), Se(IV) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do Bi(III) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹), (A) QTA, (B) MMQTA..... 67
- Figura 24.** Interferências de Sb(V) na intensidade do sinal analítico do As(V) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹), utilizando ambos atomizadores.... 70
- Figura 25.** Influência do tempo de contato da solução analítica de As(V), As(V) + Sb(V) e As(V) + solução da amostra previamente oxidada (solução de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de purga de 10 s), utilizando o QTA como atomizador..... 71
- Figura 26.** Influência da concentração do ácido cítrico na geração de hidretos de As(V), As(V) + Sb(V) e As(V) + solução da amostra previamente oxidada (NaBH₄ 1% (m/v); tempo de purga de 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o QTA como atomizador..... 72
- Figura 27.** Influência da concentração de NaBH₄ na geração de hidretos de As(V), As(V) + Sb(V) e As(V) + solução da amostra previamente oxidada (solução de ácido cítrico 10% (m/v); tempo de purga de 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o QTA como atomizador..... 73

- Figura 28.** Influência do tempo de purga do sistema na reação de geração de hidretos de As(V), As(V) + Sb(V) e As(V) + solução da amostra previamente oxidada (solução de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de contato de 1 h), utilizando o QTA como atomizador..... 74
- Figura 29.** Interferências de Sb(V) na intensidade do sinal analítico do As(V) (20 ng em 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o QTA como atomizador 75
- Figura 30.** Estudo da influência da vazão de ar na sensibilidade do As(V) (20 ng em 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o MMQTA como atomizador..... 76
- Figura 31.** Interferências de Sb(V) na intensidade do sinal analítico do As(V) (20 ng em 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando ambos atomizadores, para o MMQTA foi utilizada uma vazão de ar mantida em 20 mL min⁻¹..... 77
- Figura 32.** Sinal analítico de As(V) na presença de 500 µg de Sb(V) (40 ng em 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o MMQTA como atomizador com uma vazão de ar mantida em 20 mL min⁻¹..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições de trabalho utilizadas no espectrômetro de absorção atômica com geração de hidretos para o estudo das interferências em atomizadores de quartzo.....	43
Tabela 2. <i>Massas características (m_0, pg), limites de detecção (ng) e faixa linear (ng) na determinação de As, Bi, Sb e Se por HG AAS utilizando QTA e MMQTA.....</i>	59
Tabela 3. Limites de tolerância para o estudo das interferências entre os elementos formadores de hidretos, utilizando QTA e MMQTA como atomizadores.....	68
Tabela 4. Condições analíticas utilizadas para a determinação de As em amostras de antimoniais pentavalentes para o MMQTA.....	79
Tabela 5. Resultados obtidos para a determinação de As total em antimoniais pentavalentes por HG AAS (mg L^{-1} , $n = 4$), utilizando o MMMQTA como atomizador.....	80
Tabela 6. Resultados obtidos para a determinação de As total em antimoniais pentavalentes por diferentes técnicas (mg L^{-1} , $n = 4$).....	81
Tabela 7. Ensaio de recuperação de As(V) em amostras de antimoniato de meglumina por HG AAS utilizando como atomizador o MMQTA ($n = 4$).....	81

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. AM, antimoniato de meglumina
2. CENEPI, Centro Nacional de Epidemiologia
3. CV AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio, do inglês *Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry*
4. F AAS, espectrometria de absorção atômica com chama, do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*
5. FUNASA, Fundação Nacional de Saúde
6. HCL, lâmpada de cátodo ôco, do inglês *Hollow Cathode Lamp*
7. HG AAS, espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos, do inglês *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*
8. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*
9. LD, limite de detecção
10. LQ, limite de quantificação
11. m_0 , massa característica (massa de analito que produz absorbância integrada igual a 0,0044 s)
12. MMQTA, atomizador de tubo de quartzo com micro-chama múltipla, do inglês *Multiple Microflame Quartz Tube Atomizer*
13. MS, espectrometria de massa, do inglês *Mass Spectrometry*
14. m/v, massa por volume
15. QTA, atomizador de tubo de quartzo, do inglês *Quartz Tube Atomizer*

RESUMO

Neste trabalho, primeiramente, foi feito um estudo sistemático para verificar as interferências entre elementos formadores de hidretos em atomizadores de tubo de quartzo convencionais, bem como, avaliar o desempenho do *multiatomizador de quartzo* (MMQTA) para a minimização destas interferências em determinações por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS), utilizando-se um sistema em batelada. Para o estudo das interferências, As, Bi, Sb e Se foram utilizados como analitos e As, Bi, Pb, Sb, Se e Sn como interferentes. Com exceção de Bi como analito, o MMQTA permitiu o aumento do limite de tolerância às interferências entre 50 e 400% em comparação ao atomizador convencional. Para Sn como interferente, nenhuma diferença foi verificada na determinação de Sb e Se utilizando MMQTA. Melhor desempenho foi verificado, também para este atomizador, com respeito à faixa linear. Nenhuma perda de linearidade foi observada até 160 ng de Se e Sb e 80 ng para As. Para Bi, a faixa linear foi a mesma para ambos os atomizadores (140 ng). Na segunda parte, foi avaliada a aplicabilidade do MMQTA, em associação à ação complexante do ácido cítrico, para a determinação de As total por HG AAS em medicamentos à base de Sb(V). O procedimento está baseado na capacidade do ácido cítrico em formar complexos com o Sb(V), bem como, na adição de ar ao atomizador, o que proporciona um aumento na concentração de radicais hidrogênio no interior do tubo, resultando em uma melhor atomização do analito e conseqüentemente, diminuição do efeito interferente verificado na presença deste elemento. As condições experimentais escolhidas para o MMQTA foram: ácido cítrico 10% m/v, NaBH₄ 1% m/v, tempo de purga de 10 s, vazão de ar externo de 20 mL min⁻¹ e tempo de injeção de 40 s. O tempo de contato entre o meio ácido e a amostra foi de 1 h e nenhum efeito de supressão do sinal de As(V) foi observado na presença de até 1000 µg de Sb(V). Foram feitos testes de recuperação para As(V) e os valores obtidos permaneceram próximos ao valor esperado. O limite de detecção instrumental (3s) e a massa característica, utilizando as condições experimentais estabelecidas, foi respectivamente, de 0,4 mg L⁻¹ e 160 pg.

ABSTRACT

A systematic study was made to evaluate the interference of hydride forming elements in conventional quartz tube atomizers as well as to study the performance of *multiatomizer of quartz* (MMQTA) for minimization of these interferences in determinations by batch hydride generation atomic absorption spectrometry (HG AAS). For the study of interferences, As, Bi, and Sb were selected as analytes and As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn as interferents. Except for Bi as analyte, the MMQTA allowed to increase the tolerance limits to interference between 50 and 400% in comparison to the conventional atomizer. For Sn as interferent, no difference was observed in the determination of Sb and Se using MMQTA system. With respect to the linear range better performance was also found for this atomizer. No loss of linearity was observed up to 160 ng for Se and Sb and 80 ng for As. For Bi, the linear range was the same for both atomizers (140 ng). In the second part, the applicability of MMQTA was evaluated in association with citric acid as complexing agent, for the determination of total As by HG AAS in drugs based on Sb (V). The procedure is based on the ability of citric acid to make complexes with Sb (V) and, to the addition of air to the MMQTA system, which provides an increase in the concentration of hydrogen radicals inside the tube. This approach results in a better analyte atomization and consequently reduction of the interfering effect verified in the presence of this element. The experimental conditions were selected for MMQTA: 10% m/v citric acid, 1% m/v NaBH₄, 10 s for purge time, 20 mL min⁻¹ air outer gas and 40 s of injection time. The time of contact between the acidic medium and the sample was 1 h and no effects of suppression of signal of As(V) was observed up to 1000 µg of Sb(V). Recovery test for As (V) was carried out and the values obtained remained at approximately 100% of the expected value. The detection limit (3σ) and characteristic mass, using the recommended conditions, were respectively, 0,4 mg L⁻¹ and 160 pg.

1. INTRODUÇÃO

Elementos formadores de hidretos voláteis como antimônio, arsênio, bismuto e selênio vêm sendo amplamente determinados através da técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG AAS). Em geral, esta técnica apresenta limites de detecção (LD) adequados para estes elementos em muitos tipos de matrizes, incluindo amostras biológicas e ambientais. A HG AAS, por implicar na separação do analito da matriz, pode ser considerada como uma técnica que apresenta relativamente poucas interferências. Entretanto, interferências podem ocorrer no processo de geração e liberação do hidreto, no transporte deste até a cela de atomização e durante a etapa de atomização do analito.¹²

Apesar das vantagens da atomização de hidretos em atomizadores de tubo de quartzo (QTAs) convencionais, problemas relacionados com a reduzida faixa linear e a alta susceptibilidade a interferências entre elementos formadores de hidretos durante a etapa de atomização, vêm sendo atribuídos a deficiências nestes atomizadores.^{14,41} Embora alguns trabalhos, tenham relacionado as perdas de linearidade à formação de dímeros, mais recentemente, estas deficiências foram atribuídas a duas possibilidades: à quantidade insuficiente de radicais hidrogênio e a pequena superfície efetiva disponível para a atomização na presença de altas concentrações do analito. Por outro lado, o mecanismo predominante relacionado à baixa resistência a interferências entre elementos formadores de hidretos tem sido atribuído a competições entre o analito e o interferente pelos radicais hidrogênio presentes no interior do tubo de quartzo, visto que, sob condições normais de trabalho, apenas uma pequena parte da superfície interna do tubo encontra-se recoberta com estes radicais.¹⁵

¹² Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley & Sons Inc., Chichester, 1995.

¹⁴ Dedina, J., Matousek, T., *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 301-304.

⁴¹ Matousek, T., Dedina, J., Selecká, A., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 451-462.

¹⁵ Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 846-872.

Com base nas deficiências observadas nos atomizadores convencionais e nos mecanismos de atomização dos elementos formadores de hidretos, recentemente foi proposto um multiatomizador de quartzo (MMQTA) visando minimizar a deficiência de radicais livres. Neste atomizador, todo o volume interno do tubo é preenchido com radicais hidrogênio e, deste modo, o analito é atomizado evitando as reações que levam as possíveis interferências.⁴¹

Desde o início do século XVI, compostos à base de Sb vêm sendo amplamente utilizados pelas indústrias farmacêuticas.³⁹ A droga utilizada para o tratamento da leishmaniose no Brasil é o antimoniato de meglumina (AM).³⁵ Este medicamento apresenta-se em ampolas de 5 mL, contendo 300 mg mL⁻¹ de antimoniato de meglumina, o equivalente a 81 mg mL⁻¹ de Sb(V).⁴³

De acordo com a Fundação Nacional de Saúde (FUNASA, 2001) em outubro de 2000, o Centro Nacional de Epidemiologia (CENEPI/FUNASA/MS) foi notificado a respeito da ocorrência de reações adversas graves em diversos pacientes que estavam utilizando este medicamento, o que levou à interrupção do tratamento. Portanto, lotes em uso foram encaminhados para a determinação de metais pesados. Nestes lotes foram detectados níveis elevados de Pb (média = 51,9 mg L⁻¹) e As (média = 67,9 mg L⁻¹), enquanto que as concentrações destes elementos em amostras de AM que não apresentaram problemas foram de 0,26 mg L⁻¹ e 0,20 mg L⁻¹, respectivamente.⁴³

De acordo com Kelkó-Lévai *et al.*³², a presença de metais pesados em medicamentos ou outras impurezas tóxicas, podem ser introduzidas através de matérias-primas, reagentes, solventes e equipamentos utilizados para a síntese destes fármacos. Deste modo, os autores ressaltam a importância da necessidade de um rigoroso controle de qualidade durante todas as etapas de fabricação do medicamento, devido ao potencial tóxico de certos elementos, bem como, à habilidade destes em diminuir a estabilidade de fármacos alterando aspectos farmacocinéticos.

⁴¹ Matousek, T., Dedina, J., Selecká, A., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 451-462.

³⁹ Léonard, A., Gerber, G. B., *Mutat. Res.* 366 (1996) 1-8.

³⁵ KOROLKOVAS, A., BURCKHALTER, J. H., Química Farmacêutica, Ed. Guanabara Dois S. A., 1ª ed., Rio de Janeiro, (1988) 516-517, 469-471.

⁴³ Ministério da Saúde do Brasil, Manual de controle da Leishmaniose Tegumentar Americana, FUNASA, Brasília, Brasil, 1999.

³² Kelkó-Lévai, A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 827-833.

Existem muitos métodos analíticos utilizados para a determinação de As em uma variedade de amostras. No entanto, a HG AAS em vista da utilização de acessórios relativamente baratos que oferecem uma sensibilidade elevada e baixo LD, vem sendo, provavelmente, a técnica mais empregada para a determinação deste elemento. Uma das limitações da determinação direta de As através do uso desta técnica, neste tipo de amostra, é devido a forte interferência do Sb no sinal analítico do As na presença da elevada concentração ($\sim 81000 \text{ mg L}^{-1}$) de Sb(V). O que ressalta a importância do desenvolvimento de novas metodologias que forneçam resultados confiáveis para a determinação de As na presença de elevadas concentrações de Sb através da HG AAS.

1.1. OBJETIVO

Desta maneira, este trabalho investigou o uso do MMQTA como uma alternativa para a minimização dos efeitos interferentes inerentes aos QTAs convencionais, bem como, avaliou a aplicabilidade deste atomizador para a minimização do efeito interferente do Sb(V) no sinal analítico do As(V), desenvolvendo uma metodologia alternativa, associada a ação complexante do ácido cítrico, para a determinação de arsênio total por HG AAS em antimoniais pentavalentes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Geração de Hidretos

Os primeiros estudos com respeito à HG AAS iniciaram na década de setenta. Esta técnica baseia-se na transformação do analito em uma espécie volátil e seu posterior transporte para o atomizador.¹²

A HG AAS consiste na formação de hidretos voláteis a partir da reação dos analitos em solução e na presença de um agente redutor adequado. Como em temperatura ambiente os hidretos encontram-se na forma gasosa, após a etapa de geração, estes são conduzidos até o atomizador que, normalmente, é uma cela de quartzo aquecida. Esta técnica pode ser considerada como um dos procedimentos mais populares utilizados para a determinação de elementos como As, Bi, Ge, Pb, Sn, Sb, Te, Se.¹²

Dentre as vantagens e características da HG AAS, pode-se citar: (i) alta eficiência no transporte dos hidretos, (ii) sistema relativamente livre de interferências pois, geralmente, apenas o analito forma a espécie volátil, havendo a separação da matriz, (iii) possibilidade de pré-concentração, (iv) pode ser acoplada a sistemas que trabalham com especiação, (v) apresenta melhores limites de detecção (LD) em relação à FAAS, pois a eficiência no transporte leva a uma maior sensibilidade. No entanto, algumas limitações, como interferências durante a etapa de formação, liberação e atomização dos respectivos hidretos, podem ocorrer devido à presença de concomitantes existentes na amostra ou, até mesmo, a fatores físicos como densidade, viscosidade das soluções etc.^{12,59}

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

2.2. Geração de Hidretos Voláteis

Durante o desenvolvimento da HG AAS metais em pó em meio ácido foram utilizados para a produção de hidrogênio nascente.¹² Foram empregados zinco metálico/HCl, suspensão de alumínio/HCl e mistura de magnésio e cloreto de titânio em meio de HCl e H₂SO₄. No entanto, o uso destes agentes redutores apresentava algumas limitações, tais como: somente alguns elementos eram reduzidos aos seus respectivos hidretos (As, Se e Sb), os brancos eram muito altos (devido à dificuldade em serem obtidos metais com alto grau de pureza) e as medidas eram pouco reprodutíveis.¹²

Dos agentes redutores empregados o que se mostrou mais eficiente e versátil foi o tetraidroborato de sódio (NaBH₄). Em vista de sua rápida cinética de reação e maior reprodutibilidade, este redutor tem sido o mais amplamente utilizado para geração dos hidretos, tanto para sistemas em fluxo quanto para sistemas em batelada, independente do sistema de detecção empregado.¹² No entanto, apesar deste reagente ser aplicado desde 1972, o mecanismo envolvido durante a etapa de geração dos hidretos, vem sendo fonte de muita controvérsia com respeito às reações envolvidas neste processo.

Segundo Dedina¹³, o processo de geração do hidreto pode ser classificado em duas categorias, onde a primeira baseia-se na formação do hidreto a partir da evolução de hidrogênio nascente, e a segunda inclui outros mecanismos propostos por vários autores que discordam deste.^{19,20,21,22,23,44,46}

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

¹³Dedina, J., *Flow methods in gas-liquid separations*, in: A. Sanz-Medel (Ed), *Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detection*, Elsevier, Amsterdam, Holland (1989) 237-273.

¹⁹D'ulivo, A., *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 793-825.

²⁰D'ulivo, A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 471-486.

²¹D'ulivo, A., Mester, Z., Sturgeon, R. F., *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 423-438.

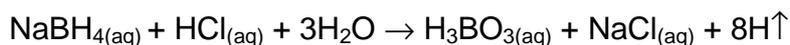
²²D'ulivo, A. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 778-787.

²³D'ulivo, A. *et al.*, *Anal. Chem.* 79 (2007) 3008-3015.

⁴⁴Narsito., Agterdenbos, J., *Anal. Chim. Acta* 237 (1990) 189-199.

⁴⁶Pergantis, S. A. *et al.*, *Talanta* 44 (1997) 1941-1947.

A primeira tentativa de descrever o mecanismo de geração do hidreto foi feita em 1979 por Robbins e Caruso.⁴⁹ Através deste estudo os autores descreveram que o processo de formação do hidreto ocorre a partir da evolução de hidrogênio atômico ou “hidrogênio nascente”, que é formado através da hidrólise ácida do agente redutor. Assim, o processo de geração do hidreto pode ser representado pela seguinte reação:^{12,59}



onde o hidrogênio atômico é o responsável pelo processo de transformação do elemento ao seu respectivo hidreto,



onde “m” representa o estado de oxidação do analito e “n” o número de coordenação do hidreto; m pode ser ou não igual a n e X representa o analito.

No entanto, se a hipótese de formação do hidreto não for a partir do hidrogênio nascente, acredita-se que esta ocorra através da ação do hidrogênio ligado diretamente ao boro, por formação de alguns intermediários. De acordo com esta hipótese, o processo pode ser escrito da seguinte maneira:¹⁹



⁴⁹Robbins, W. B., Caruso, J. A., *Anal. Chem.* 51 (1979) 889-899.

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

¹⁹D`ulivo, A., *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 793-825.

Narsito *et al.*⁴⁴ calcularam a taxa de formação (K_f) do hidreto baseando-se na concentração do NaBH_4 , e verificaram que os elementos apresentaram diferentes comportamentos com relação à concentração do agente redutor. Para Se(VI) os valores calculados para K_f foram independentes da concentração do agente redutor. Para As(III) e As(V), foi verificada uma leve dependência da concentração (<5%) e, para o Sb(III), a dependência verificada foi considerável (>10%). Baseado nestes resultados, os autores propuseram que a formação do hidreto não é, necessariamente, causada pela decomposição do NaBH_4 , mas sim, por alguns intermediários formados a partir da sua decomposição.

A inconsistência da formação de hidrogênio nascente a partir da decomposição do NaBH_4 em meio ácido, tem sido demonstrada por vários trabalhos através do uso de reagentes deuterados. A existência de intermediários como H_2BH_3 indicam que hidrogênio molecular, e não hidrogênio nascente, está envolvido no processo de decomposição do NaBH_4 .³⁷

Uma evidência importante deste mecanismo foi relatada por Pergantis *et al.*⁴⁶, que através de estudos com geração da arsina a partir de reagentes deuterados, utilizando um espectrômetro de massa, verificaram que a reação de As(III) e As(V) com NaBD_4 em HCl 3 mol L^{-1} e H_2O teve como principal produto AsD_3 . Quando a reação foi feita com NaBH_4 em DCl e D_2O , o principal produto obtido foi AsH_3 . Com base nestes resultados, os autores puderam concluir que a arsina foi produzida a partir da transferência do hidrogênio ligado diretamente ao boro, pois se hidrogênio nascente estivesse envolvido no processo de geração do hidreto, o principal produto obtido seria alguma forma deuterada deste hidreto como $\text{AsH}_n\text{D}_{3-n}$.

⁴⁴Narsito., Agterdenbos, J., *Anal. Chim. Acta* 237 (1990) 189-199.

³⁷Kreevoy, M. M., Hutchins, J. E., *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6371.

⁴⁶Pergantis, S. A. *et al.*, *Talanta* 44 (1997) 1941-1947.

De acordo com D'Ulivo *et al.*²¹ o mecanismo de formação do hidreto pode ser representado pela Figura 1. Segundo os autores, as reações A e B são as principais, pois levam à formação do respectivo hidreto. A reação B refere-se à transferência do hidrogênio ligado diretamente do boro ao analito. No início da reação o analito (M) encontra-se na forma de um substrato (I), ligado a uma espécie decorrente da matriz (Y = H₂O, OH, Cl etc.). Em seguida, este acaba reagindo com a espécie II (L = H, H₂O, OH, Cl etc.), que é resultante da hidrólise do NaBH₄, dando seqüência à formação de um intermediário (IIIa). A seguir, ocorre a formação de um intermediário (IIIb) que contém um átomo de hidrogênio substituindo um grupo de ligante. O intermediário (IIIb), sofre reações A e B, que dão origem à formação de um novo intermediário analito-hidreto (IIIc). Deste modo, tem-se a formação de intermediários até que todos os ligantes associados ao analito sejam substituídos por átomos de hidrogênio, tendo como resultado final a formação do hidreto no estado volátil (IV).

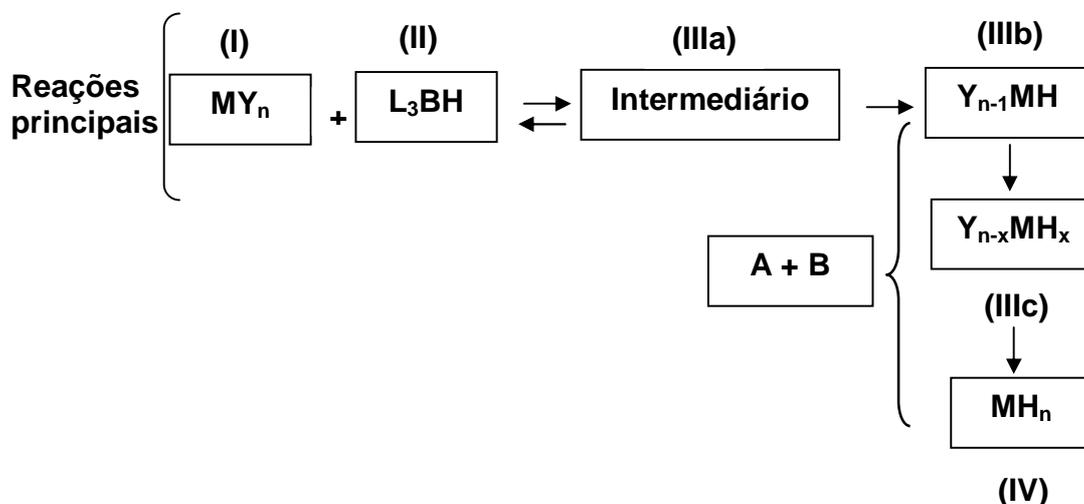


Figura 1. Mecanismo de formação do hidreto utilizando tetrahidroborato de sódio (NaBH₄) como reagente (adaptação de D'Ulivo *et al.*, 2005²¹).

²¹D'ulivo, A., Mester, Z., Sturgeon, R. F., *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 423-438.

Recentemente, D'ulivo *et al.*²³, através do estudo com NaBD₄ (TDB) e outros reagentes deuterados (D₃O⁺ em D₂O, NaOD), obtiveram evidências de que o mecanismo envolvido no processo de geração do hidreto realmente ocorre a partir da formação de intermediários (complexos analito-boranos – ABC), seguido por transferência de hidrogênio ligado diretamente ao boro. Os autores concluíram que estas evidências combinadas com os resultados de outros trabalhos,^{19,31,42,44} apresentam um sólido argumento contra o mecanismo do hidrogênio nascente.²³

²³D'ulivo, A. *et al.*, *Anal. Chem.* 79 (2007) 3008-3015.

¹⁹D'ulivo, A., *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 793-825.

³¹Jolly, W. L., Mesmer, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4470-4471.

⁴²Mesmer, R. E., Jolly, W. L., *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2039-2042.

⁴⁴Narsito., Agterdenbos, J., *Anal. Chim. Acta* 237 (1990) 189-199.

2.3. Sistemas de Geração de Hidretos

Existem, basicamente, dois tipos de sistemas de geração de hidretos, e estes são classificados como sistemas em batelada e sistemas em fluxo. É importante salientar que o formato destes influencia diretamente a liberação do respectivo hidreto.^{12,59} Em sistemas em batelada (Figura 2), o gás de purga é direcionado para o reservatório contendo uma solução de NaBH₄ que é forçada para o interior do frasco de reação. Desta forma, o agente redutor é adicionado sobre uma solução ácida contendo o analito. A reação e a liberação do hidreto ocorrem no frasco de reação.⁵ Neste tipo de sistema, o transporte dos hidretos até o atomizador ocorre de forma direta, sendo carregados do frasco de reação por um fluxo de gás inerte (argônio ou nitrogênio).

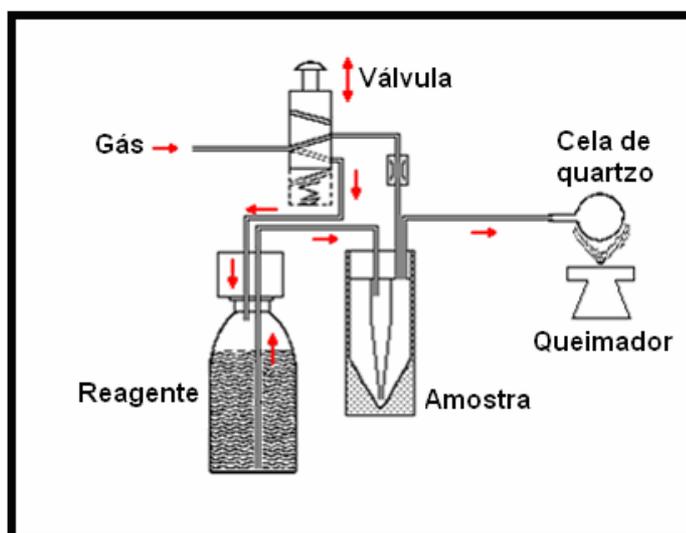


Figura 2. Sistema de geração de hidretos em batelada (Mod. MHS 10, Perkin-Elmer, adaptado de Welz e Melcher, 1983).

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

⁵Bax, D., Van Elteren, J. T., Agterdenbos, J., *Spectrochim. Acta Part B* 41(1986) 1007-1013.

O princípio da Análise por Injeção em Fluxo (Figura 3), baseia-se na inserção de uma alíquota da solução da amostra, a qual sofre dispersão ao ser conduzida através do percurso analítico por uma solução transportadora, que pode ser o próprio reagente, até o detector.⁵⁹ O processo analítico divide-se, basicamente, em três estágios: pré-tratamento das amostras, determinação dos analitos e processamento e análise dos dados. O primeiro estágio envolve etapas críticas como: amostragem e preservação da amostra, dissolução, separação/pré-concentração, reações químicas e transporte até o detector, as quais irão definir a exatidão e a precisão dos resultados. É justamente nesse estágio que a versatilidade da injeção em fluxo foi reconhecida, uma vez que tornava possível a execução, em linha, dessas operações, as quais eram, normalmente, realizadas em batelada.⁵⁹

Esta técnica, por apresentar características como: discriminação cinética, economia de reagentes, minimização de contaminações, alta frequência analítica e facilidade de associação com vários tipos de detectores vem sendo amplamente utilizada para resolver problemas relacionados a interferências, bem como, em estudos de análises de especiação.^{59,5}

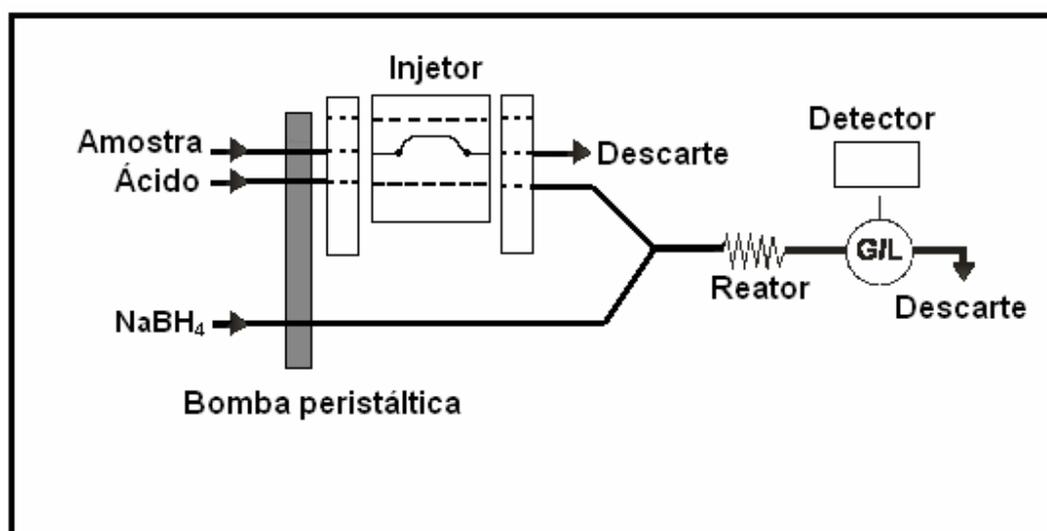


Figura 3. Diagrama de um sistema de injeção em fluxo.

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

⁵Bax, D., Van Elteren, J. T., Agterdenbos, J., *Spectrochim. Acta Part B* 41(1986) 1007-1013.

2.4. Transporte das Espécies Voláteis

O processo de transporte dos hidretos até o atomizador pode ser feito de duas maneiras: transferência direta ou após retenção. No modo de transferência direta, as espécies voláteis são transportadas imediatamente após a sua formação para o atomizador. Alternativamente, as espécies podem ser retidas em uma armadilha até que o processo tenha se completado e, posteriormente, são liberadas e transportadas para cela de atomização.

Inicialmente, procedimentos envolvendo a retenção de hidretos foram os mais utilizados, pois as reações com os agentes redutores empregados (metal/ácido) eram relativamente lentas, podendo levar alguns minutos até que esta se completasse. Atualmente, com o uso do NaBH_4 , este procedimento passou a estar relacionado a procedimentos de pré-concentração, e não à necessidade de compensar efeitos cinéticos de reação.¹²

Os hidretos podem ser coletados em um tubo em forma de “U” imerso em nitrogênio líquido (coleta com armadilha a frio) ou podem ser coletados em uma solução absorvente. Recentemente, alguns trabalhos têm sugerido a retenção dos hidretos gerados, em tubos de quartzo aquecido a cerca de 350 °C. Nesta temperatura o hidreto é decomposto, retido e pré-concentrado sendo, posteriormente, liberado para o atomizador pelo aquecimento do tubo a uma temperatura de aproximadamente 900 °C.^{33,34,36}

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

³³Korkmaz, D., Ertas, N., Ataman, O. Y., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 571-580.

³⁴Korkmaz, D., Dedina, J., Ataman, O. Y., *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 255-259.

³⁶Kratzer, J., Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 859-864.

2.5. Atomização de Hidretos Voláteis em Tubos Quartzo

O primeiro trabalho citado na literatura aplicando a geração de hidretos utilizou como atomizador uma chama.³⁰ O ganho em sensibilidade foi resultado da maior eficiência de transporte do analito para o atomizador, quando comparado a nebulizadores pneumáticos. Entretanto, para atomização de As utilizando chama ar-acetileno como atomizador, algumas interferências foram observadas, devido à forte absorção da chama em comprimentos de onda menores que 200 nm, onde encontram-se as linhas mais sensíveis do arsênio.³⁰ Três anos depois, Chu *et al.*⁸ relataram um procedimento alternativo, onde a arsina produzida era carregada não mais para chama, mas para um atomizador de quartzo. Deste modo, a absorção de parte da radiação da fonte primária pela chama era evitada.⁸ As vantagens deste atomizador em relação à chama são: redução do sinal de fundo e do ruído a ela inerente e maior sensibilidade, devido ao confinamento do analito no caminho óptico levando, assim, a limites de detecção mais baixos.¹²

Desde então, o sistema de atomização em tubo de quartzo tem sido o mais utilizado por apresentar características como melhor sensibilidade, baixo custo e fácil manuseio.⁴⁰ Conseqüentemente, uma variedade de modificações nos atomizadores de tubo de quartzo (QTA) vem sendo descrita na literatura.¹² Este sistema, geralmente, consiste em um tubo de quartzo em forma de T, alinhado com o caminho óptico, sendo que o braço central serve de passagem ao hidreto e ao gás carreador para o interior da parte aquecida do tubo. O aquecimento é externo e pode ser feito por uma chama ou por aquecimento elétrico. Comparando-se as duas formas de aquecimento, pode-se dizer que o aquecimento eletrotérmico é preferível, pois tem-se um aquecimento mais homogêneo do tubo e, conseqüentemente, maior reprodutibilidade entre as medidas.¹²

³⁰Holak, W., *Anal. Chem.* 41 (1969) 1712-1713.

⁸Chu, R. C., Barron, G. P., Baumgarner, P. A., *Anal. Chem.* 44 (1972) 1476-1478.

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

⁴⁰Matousek, T., Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 545-557.

2.5.1. Influência dos Parâmetros de Atomização

Segundo Dedina,¹² a sensibilidade dos atomizadores de quartzo convencionais é diretamente influenciada por parâmetros como: suprimento de oxigênio, vazão de gás inerte, temperatura, modelo do atomizador e condições da superfície interna do tubo.

Efeito do oxigênio – Um baixo suprimento de oxigênio é necessário para uma atomização eficiente do analito. No entanto, a falta de oxigênio está diretamente relacionada à temperatura e ao diâmetro interno do atomizador. Uma quantidade de oxigênio inadequada induz a uma atomização ineficiente e, conseqüentemente, a uma redução na sensibilidade causando, na maioria das vezes, problemas como a redução da faixa linear. Entretanto, altos suprimentos de oxigênio (na faixa de mililitros por minuto) podem acabar reduzindo a sensibilidade devido a maior expansão térmica causada pela formação de micro-chamas internas.^{12,15}

Vazão do gás de arraste – Normalmente, a sensibilidade pode ser aumentada com a redução da vazão do gás de arraste. Entretanto, como na maioria das vezes não é possível empregar uma vazão de gás abaixo de 50 a 100 mL min⁻¹, a otimização deste parâmetro fica comprometida.^{12,15}

Temperatura – A expansão térmica é acompanhada por um leve decréscimo da sensibilidade. Em atomizadores de quartzo convencionais, em temperaturas acima de 500 °C existe uma relação entre a temperatura e a demanda de oxigênio com relação à sensibilidade. Quanto menor for a demanda de oxigênio maior terá que ser a temperatura requerida para uma melhora da sensibilidade. Portanto, a otimização da temperatura de atomização, a partir de um certo valor, não dependerá da natureza do analito, mas sim, do suprimento de oxigênio e das características do atomizador.^{12,15}

Modelo do atomizador – Geralmente, a sensibilidade aumenta com o aumento do comprimento e a diminuição do diâmetro interno do atomizador. Deste modo, a sensibilidade pode ser melhorada através de uma otimização cuidadosa das dimensões do tubo de quartzo.^{12,15}

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

¹⁵Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 846-872.

Qualidade da superfície interna do atomizador – Existe uma acentuada relação com respeito à qualidade da superfície interna do tubo, em relação à sensibilidade e a precisão dos resultados no decorrer das medições. A deterioração da superfície pode acabar mudando as propriedades do tubo de quartzo (diminuindo a população de radicais hidrogênio) reduzindo a sensibilidade e afetando diretamente a etapa de atomização do analito.^{12,15}

2.5.2. Mecanismo de Atomização em Tubos de Quartzo

A atomização via decomposição térmica é permitida quando altas temperaturas são utilizadas, como no caso de plasmas e fornos de grafite. Entretanto, este mecanismo não pode explicar a atomização eficiente em tubos de quartzo, devido às temperaturas relativamente baixas atingidas (< 1000 °C).¹² Welz e Melcher⁵⁷ verificaram que a arsina é atomizada somente a temperaturas acima de 1700 °C, que é a faixa de temperatura normalmente utilizada para a sua atomização em tubos de grafite. Os autores salientaram que, na presença das temperaturas relativamente baixas normalmente utilizadas nos atomizadores de quartzo, a arsina provavelmente é decomposta, mas não atomizada, e a formação de moléculas diatômicas (As₂) são as mais prováveis.

De acordo com Dedina e Welz,¹¹ que estudaram os mecanismos de atomização da arsina, em atomizadores de tubo de quartzo, um suprimento muito pequeno de oxigênio é necessário para uma atomização eficiente em alguns atomizadores. Os autores concluíram que o mecanismo envolvido para a atomização da arsina é dependente da reação do hidreto com radicais hidrogênio presentes no interior do tubo.

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

¹⁵Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 846-872.

⁵⁷Welz, B., Melcher, M., *Analyst* 108 (1983) 213-224.

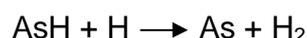
¹¹Dedina, J., Welz, B., *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 307-314.

Deste modo, acredita-se que o mecanismo de atomização dos hidretos gasosos neste tipo de atomizador, ocorra a partir da presença de átomos livres de hidrogênio, ao invés da decomposição térmica.⁵⁹

Embora o mecanismo de formação dos radicais hidrogênio não esteja bem entendido, traços de oxigênio parecem desempenhar um papel fundamental na geração destes radicais, conforme é apresentado nas reações abaixo.⁵⁹



Na presença de excesso de hidrogênio somente radicais OH e H são formados e estes são dependentes da quantidade de oxigênio presente no tubo de quartzo. Como a concentração de radicais H é muito maior que a concentração de radicais OH, o mecanismo de atomização mais provável é via hidrogênio radicalar. Deste modo, a reação de decomposição do hidreto gerado ocorre de acordo com as equações mostradas a seguir para As:



Quando os hidretos chegam ao atomizador ocorre, inicialmente, a reação destes com os radicais presentes na parede do tubo de quartzo. Esses radicais parecem ter a função de decompor os hidretos em hidrogênio e no átomo do analito no estado fundamental. Após certo número de colisões com estes radicais, existe um equilíbrio entre as reações. A probabilidade de formação de átomos livres de elementos provenientes dos hidretos está diretamente relacionada ao número de colisões, e a eficiência da atomização é aumentada com o aumento da densidade destes radicais.⁵⁹

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

2.6. Interferências Inerentes a HG AAS

A HG AAS, por implicar na separação do analito da matriz, pode ser considerada como um método de introdução de amostra que minimiza interferências. Entretanto, interferências podem ocorrer no processo de geração e liberação do hidreto da solução, no transporte deste até a cela de atomização e durante a etapa de atomização.¹² As interferências podem ser classificadas em: espectrais e não espectrais. As interferências não espectrais ainda podem ser subdivididas em interferências na fase condensada e na fase gasosa, conforme pode ser visto na Figura 4.

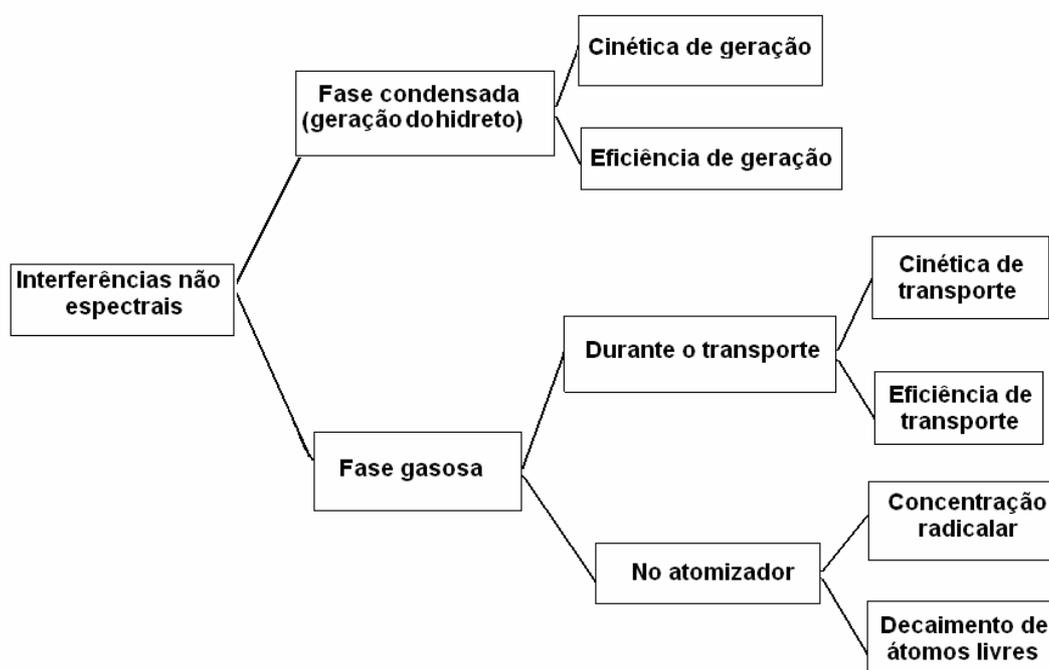


Figura 4. Classificação das interferências não espectrais referentes à técnica HG AAS (adaptação de Dedina, 1995).¹²

Uma vantagem importante da HG AAS é a separação do analito da matriz, que facilita a redução das interferências espectrais e também a pré-concentração do analito. Entretanto, interferências não espectrais podem surgir durante a etapa de formação e transferência do hidreto da solução para o atomizador (interferências em fase líquida) ou o interferente também pode influenciar no sinal analítico em fase gasosa (interferência em fase gasosa).¹²

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

2.6.1. Interferências Espectrais

As interferências espectrais ocorrem quando o detector interpreta um sinal, que não do analito, como se dele fosse. Isto pode ocorrer, primeiramente, pela presença de espécies atômicas que absorvem ou emitam radiação no mesmo comprimento de onda que o analito (sobreposição de linhas espectrais). No entanto, estas interferências são raras em absorção atômica e praticamente não se aplicam à geração de hidretos.¹²

Uma interferência espectral mais freqüente em absorção atômica é a presença de espécies moleculares que absorvam no mesmo comprimento de onda do analito. Entretanto, no caso da geração de hidretos, essas interferências são incomuns, pois tem-se, previamente, uma etapa de separação do analito da matriz e, deste modo, espécies concomitantes são retidas na fase condensada, chegando ao atomizador apenas pequenas quantidades de espécies voláteis. Quando tubos de quartzos são utilizados como atomizadores, interferências devido à absorção molecular são raramente observadas quando procedimentos adequados são aplicados.⁵⁹ No entanto, Walcerz *et al.*⁵⁴ através do estudo de alguns processos interferentes na determinação de elementos formadores de hidretos, verificaram interferências espectrais na determinação de Sb na presença de uma grande quantidade de As. Os autores salientaram que este efeito pode ser devido à formação de espécies moleculares de As que não se dissociam as temperaturas normalmente utilizadas (<1000 °C) nos atomizadores com tubos de quartzo, e que exibem uma banda espectral que sobrepõe à linha analítica do Sb (217,6 nm).

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

⁵⁴Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

Também^{48,52} são citadas interferências espectrais sobre o sinal analítico do As e do Se, causadas pela presença de óxidos voláteis de nitrogênio (NO_x), que são produzidos durante o processo de decomposição da amostra com ácido nítrico. No entanto, até o final da década de 90, poucas investigações haviam sido feitas com respeito a este efeito e, normalmente, estes estudos atribuíam tais efeitos interferentes apenas à presença de “ HNO_3 ”, sem uma distinção específica da espécie causadora (NO_3^- , HNO_3 , ou outras espécies de nitrogênio geradas durante a etapa de decomposição).

Com base nestas deficiências, Flores *et al.*²⁵ desenvolveram um estudo sistemático com respeito aos efeitos interferentes causados por óxidos de nitrogênio em HG AAS. Neste trabalho, os autores investigaram os efeitos individuais dos íons nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) na determinação de As por geração de hidretos. Através da adição de nitrato de sódio à solução contendo As, nenhuma diferença foi verificada até 50 g L^{-1} de NO_3^- (o perfil e a intensidade do sinal analítico e o sinal de fundo foram os mesmos obtidos na solução sem a presença de nitrato). Entretanto, uma influência significativa (90% de decréscimo do sinal) foi observada na presença de apenas $0,1 \text{ g L}^{-1}$ de NO_2^- . Além disso, com o aumento da massa de NaNO_2 , a intensidade do sinal de fundo também aumentou. Através destes resultados, os autores verificaram que o íon NO_3^- não é um agente interferente para As, e que, a principal espécie responsável pelas baixas recuperações deste elemento é o íon NO_2^- .²⁵

⁴⁸Pierce, F. D., Brown, H. R., *Anal. Chem.* 48 (1976) 693-695.

⁵²Todolí J. L., Mermet, J. M., *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.

²⁵Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1883-1891.

Em estudo recente, Nunes *et al.*⁴⁵ verificaram um comportamento semelhante ao mencionado acima, na determinação de Se e Hg por HG AAS e CV AAS. Neste trabalho os autores avaliaram o efeito dos íons NO_3^- e NO_2^- e do NO_2 dissolvido em fase condensada. Não foram observadas interferências na determinação de Se e Hg em presença de até 100 mg de NaNO_3 . Entretanto, o sinal para Se diminuiu consideravelmente à medida que a concentração de NO_2^- foi aumentada (redução de 80% da intensidade do sinal com a adição de 6,8 mg de NO_2^-). Para o Hg como analito, nenhum efeito interferente foi observado até 20 mg de NO_2^- . Quando NO_2 gasoso foi introduzido na solução analítica, uma completa supressão do sinal de Se foi observada, enquanto que um decréscimo de 8 a 13% foi verificado para o Hg.

Segundo Cutter⁹, dois mecanismos poderiam explicar a interferência observada na presença do íon nitrito. A primeira explicação estaria relacionada a um efeito de competição entre o íon NO_2^- e o hidreto pelo agente redutor. Porém, esta possibilidade não seria a principal causa, já que este encontra-se presente em excesso. Outra possibilidade seria a reação do íon NO_2^- com os hidretos formados sendo esta, de acordo com o autor, a mais provável explicação.

De acordo com Brown⁶, o íon nitrito (HNO_2 em meio ácido) encontra-se na seguinte forma:



Assim, estas espécies voláteis geradas no frasco de reação, acabam sendo transportadas juntamente com os hidretos para o atomizador. Deste modo, a presença de um elevado sinal de fundo pode estar diretamente relacionada à absorção da radiação pelo NO_2 gasoso presente na cela de quartzo, causando o efeito de supressão da intensidade do sinal analítico verificada nos trabalhos citados anteriormente.^{25,45}

⁴⁵Nunes, D. L. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 731-736.

⁹Cutter, A. G., *Anal. Chim. Acta* 149 (1983) 391-394.

⁶Brown, R. M., Bihan, A. L., *Anal. Chem.* 53 (1981) 1560-1566.

²⁵Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1883-1891.

2.6.2. Interferências não Espectrais

- *Interferências na fase condensada*

As interferências na fase condensada são decorrentes da influência dos constituintes da amostra sobre o sinal do analito. Estas interferências podem ocorrer no frasco de reação, na solução ou na interface solução-fase gasosa, devido a variações na cinética de liberação do hidreto ou até mesmo a não disponibilização destes pela presença de um concomitante que o retenha ou o modifique. Como estão relacionadas aos processos de formação e liberação do hidreto, são independentes do método de detecção, deste modo, são válidas para os mais diversos sistemas (HG AAS, HG-ICP-OES, HG-AFS, etc).¹²

As interferências na cinética de redução podem ser decorrentes dos diferentes estados de oxidação que alguns elementos formadores de hidretos podem apresentar em solução, já que estados de oxidação mais elevados apresentam cinética de redução mais lenta.

No caso do grupo 15 da tabela periódica, a diferença entre o estado de oxidação pentavalente e trivalente dos elementos formadores de hidretos está diretamente relacionado ao sistema e as condições experimentais utilizadas. Em sistemas em batelada e $\text{pH} \leq 1$ arsina é formada mais lentamente a partir do As(V) do que do As(III). Estes resultados em altura de pico são cerca de 25-30% menores do que em área, os quais praticamente não diferem. Estas condições são, também, similares quando se trabalha com Sb, exceto que a diferença em altura de pico entre os dois estados de oxidação é mais acentuada. Com relação ao grupo 16 (Se e Te) o estado de oxidação hexavalente não leva a um sinal perceptível, sendo necessário à redução prévia ao estado de oxidação tetravalente, antes da determinação dos elementos pertencentes a este grupo. No entanto, estas propriedades distintas entre os diferentes estados de oxidação são muito úteis na especificação química, possibilitando, determinações seletivas entre os elementos formadores de hidretos.¹²

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

Além da possibilidade de diferentes estados de oxidação, os elementos formadores de hidretos também podem apresentar diferenças na cinética de redução, já que podem estar ligados a diferentes radicais orgânicos, seja em amostras de origem ambientais ou biológicas. Como estas diferentes formas podem apresentar comportamentos cinéticos de redução distintos, faz-se necessário a realização de uma etapa de decomposição da amostra, a fim de assegurar a separação por completo do analito dos componentes da matriz.

Interferências cinéticas também podem estar relacionadas à liberação do hidreto formado, da solução para a fase gasosa. Este tipo de interferência pode ocorrer devido à formação excessiva de espuma na solução da amostra, o que pode ocasionar uma mudança na cinética de liberação do hidreto da solução e, conseqüentemente, causar uma redução do sinal analítico.⁵⁹

Interferências na disponibilização dos hidretos podem também ocorrer quando algum concomitante impede a reação entre o agente redutor e o analito para a formação do respectivo hidreto, ou interfere na liberação do hidreto da solução por formação de precipitados após a adição do agente redutor. Segundo Smith⁵¹, estes precipitados podem interferir na solução da amostra causando a co-precipitação do analito ou a adsorção do hidreto formado e sua decomposição catalítica. Metais alcalinos e alcalinos terrosos não interferem, ao contrário de elementos como Co(II), Ni(II) e Cu(II) que podem ser facilmente reduzidos pelo NaBH₄.⁵⁹

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

⁵¹Smith, A. E., *Analyst* 100 (1975) 300-306.

- *Interferências na fase gasosa*

As interferências na fase gasosa podem ocorrer no volume morto do frasco de reação, na linha de transporte ou na cela de reação (atomizador). Estas interferências podem ser subdivididas de acordo com a sua origem, em dois grupos.^{12,59}

- (i) Interferências de transporte – ocorrem ao longo do transporte do hidreto liberado da solução para a cela de atomização, causando atraso (interferência na cinética de transporte) e/ou perdas (interferência na eficiência do transporte) do hidreto.
- (ii) Interferências no processo de atomização – ocorrerem durante a etapa de atomização do analito e, em vista disto, estão diretamente relacionadas ao mecanismo de atomização do hidreto. Neste grupo encontram-se as chamadas “interferências mútuas entre os elementos formadores de hidretos”. O excesso de um outro elemento formador de hidreto acaba levando a queda do sinal analítico, devido a interferências que acabam afetando a etapa de atomização do analito.

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, Atomic Absorption Spectrometry, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

2.6.3. Interferências em Atomizadores de Tubo de Quartzo

Apesar das vantagens apresentadas pela atomização dos hidretos nos QTAs convencionais, problemas relacionados com a reduzida faixa linear e a alta susceptibilidade a interferências durante a etapa de atomização, vêm sendo atribuídos a deficiências nestes atomizadores.^{14,41} Em contraste com outros atomizadores, a concentração dos átomos no caminho óptico destes é maior, o que proporciona uma melhor sensibilidade e conseqüentemente, menores LDs. No entanto, a sua baixa resistência a interferências durante a etapa de atomização pode ser explicada com base na quantidade insuficiente de radicais hidrogênio para uma atomização eficiente. Sob condições normais de trabalho, apenas uma pequena parte da superfície interna deste atomizador encontra-se preenchida com radicais hidrogênio o que aumenta a probabilidade de interferências.¹⁵

2.6.3.1. Faixa Linear de Calibração

Problemas relacionados com a redução da faixa linear em QTA vem sendo objeto de discussão desde o início da década de 80. Estas características indesejáveis foram explicadas anteriormente como sendo resultado de reações de dimerização.^{1,2} Matousek e Dedina⁴⁰ estudaram o comportamento e a distribuição longitudinal dos átomos de Se no tubo de quartzo e verificaram que, sob condições normais de trabalho, a maior concentração de átomos livres foi encontrada na parte central do atomizador. Assim, os átomos desaparecem antes que as extremidades do tubo sejam atingidas. Entretanto, na presença de uma maior concentração de analito, a faixa normalmente livre da atomização do analito é atingida causando perdas de linearidade, devido à pequena superfície efetiva, nas extremidades do tubo, para uma atomização eficiente.⁴⁰

¹⁴Dedina, J., Matousek, T., *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 301-304.

⁴¹Matousek, T., Dedina, J., Selecká, A., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 451-462.

¹⁵Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 846-872.

¹Agterdenbos, J. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 40(1984) 501-515.

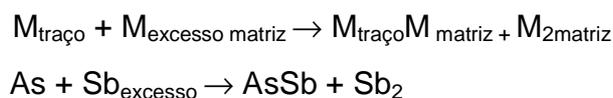
²Agterdenbos, J. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 41(1986) 283-290.

⁴⁰Matousek, T., Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 545-557.

2.6.3.2. Interferências entre Elementos Formadores de Hidretos

Interferências na etapa de atomização estão diretamente associadas ao mecanismo de atomização dos hidretos e a presença dos átomos livres no atomizador. Conseqüentemente, a magnitude destas interferências pode ser influenciada significativamente pelos diferentes modelos de atomizadores, bem como, variáveis tais como suprimento de oxigênio e temperatura do atomizador que acabam afetando a quantidade de radical hidrogênio disponível na superfície do tubo de quartzo.¹⁸

Um tipo de interferência que é quase inexistente em atomizadores com chama, plasma ou forno de grafite, e se sobressai na técnica de HG AAS, são as chamadas “*interferências mútuas entre elementos formadores de hidretos*”. Em tubos de quartzo, o excesso de um outro elemento formador de hidreto acaba levando a queda do sinal analítico. Isto pode ocorrer por dois motivos: o interferente faz com que diminua a concentração de radicais no interior do tubo, ou seja, ocorre uma competição entre os elementos formadores de hidretos, pelos sítios ativos presentes na parede do tubo ou acelera o decaimento dos átomos livres do analito no interior do atomizador, via reações analito-interferente.^{12,59} Entretanto, a presença de outros elementos formadores de hidretos pode ser também fonte de erros durante o transporte, através da formação de moléculas diatômicas que são levemente solúveis em água e termicamente estáveis nas temperaturas normalmente utilizadas nestes atomizadores. O mecanismo de interferência pode ser descrito de acordo com a seguinte equação:¹⁷



onde “M” representa os elementos formadores de hidretos

¹⁸D`ulivo, A., Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 481-498.

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

⁵⁹Welz, B., M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.

¹⁷Dittrich, K., Mandry, R., *Analyst* 111 (1986) 277-280.

A magnitude das interferências entre elementos formadores de hidretos apresentadas por vários autores difere consideravelmente. De acordo com Dedina¹², a inconsistência destes resultados pode ser atribuída aos diferentes parâmetros que controlam a sensibilidade e as condições no processo de geração dos hidretos. Estas interferências podem ser quantificadas por um limite de tolerância no qual a concentração do elemento interferente conduza, no máximo, a uma supressão de 10% do sinal analítico.¹² Normalmente, como as espécies responsáveis por estes efeitos interferentes encontram-se presentes na solução da amostra em grande excesso, em comparação ao analito, à extensão da interferência não dependerá da concentração deste, mas somente da concentração do elemento interferente.¹⁵

2.6.3.2.1. Mecanismo das Interferências entre Elementos Formadores de Hidretos

Em meados da década de 70, alguns autores publicaram trabalhos preocupando-se com as possíveis interferências relacionadas à técnica de HG AAS. Conseqüentemente, a partir desta década, o mecanismo de ação relacionado às interferências entre elementos formadores de hidretos tem sido constantemente investigado.

Verlinden e Deestra⁵³, sugeriram que a principal fonte das interferências observadas na determinação de Se na presença de outros elementos formadores de hidretos, pode ocorrer durante a etapa de geração do hidreto, como sendo resultado da competição entre o analito e o elemento interferente para a redução. No entanto, Welz e Stauss⁵⁸, verificaram que, mesmo trabalhando-se com uma elevada concentração de interferente (10 mg L⁻¹) na presença de uma baixa concentração de NaBH₄ (0,2% m/v), menos de 1% do agente redutor foi consumido para a geração dos respectivos hidretos.

¹²Dedina, J., Tsalev, D. L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.

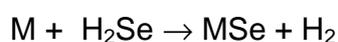
¹⁵Dedina, J., *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 846-872.

⁵³Verlinden, M., Deelstra, H. A., *Fresenius. Z. Anal. Chem.* 296 (1979) 253-258.

⁵⁸Welz, B., Stauss, P., *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993) 951-976.

A formação de compostos insolúveis da matriz com o analito, após o processo de geração do hidreto, foi proposto como o principal mecanismo em muitas publicações.^{16,53} Verlinden e Deestra⁵³ através do estudo das interferências do Bi na determinação de Se verificaram a formação de um precipitado preto no frasco de reação e atribuíram este efeito interferente a formação de BiSe₃.

Dittrich *et al.*¹⁶ atribuíram à formação de compostos insolúveis em fase aquosa como sendo o principal mecanismo das interferências entre os elementos formadores de hidretos na determinação de Se. Estes autores sugeriram que o mecanismo pode ser descrito de acordo com a seguinte equação:



onde “M” é igual a As, Bi, Sb and Sn.

Com o intuito de facilitar o entendimento destes mecanismos, no início da década de 80, Dedina¹⁰ classificou as interferências de acordo com a fase em que elas ocorriam, fase líquida ou fase gasosa. Segundo o autor, as interferências em fase líquida podem causar alterações durante a etapa de geração do hidreto, alterando a cinética da reação ou o transporte do analito da solução para a cela de quartzo. No entanto, as interferências que ocorrem em fase gasosa, são causadas através da formação de espécies voláteis dos interferentes que acabam interferindo durante a etapa de atomização do analito, através da redução da população de radicais hidrogênio disponíveis no atomizador.

¹⁶Dittrich, K., Vorberg, B., Wolthers, H., *Talanta* 26 (1979) 747-754.

⁵³Verlinden, M., Deelstra, H. A., *Fresenius. Z. Anal. Chem.* 296 (1979) 253-258.

¹⁰Dedina, J., *Anal. Chem.* 54 (1982) 2097-2102.

No intuito de elucidar o mecanismo de ação (fase gasosa ou líquida) destas interferências Walcerz *et al.*⁵⁴, fizeram um estudo detalhado na determinação de As(III), Sb(III) e Se(IV), utilizando como interferente As(III), Bi(III), Pb(II), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) e Te(VI). Para este trabalho, os autores desenvolveram um sistema que foi utilizado de duas formas diferentes. Primeiramente, o sistema foi utilizado de forma que o analito e o interferente eram misturados desde o início do processo. Desta maneira, o interferente poderia influenciar durante as etapas de geração, transporte e atomização do hidreto. Entretanto, no segundo modo, o analito e o interferente foram transportados separadamente, podendo interagir apenas em fase gasosa, conforme pode ser visto na Figura 5.

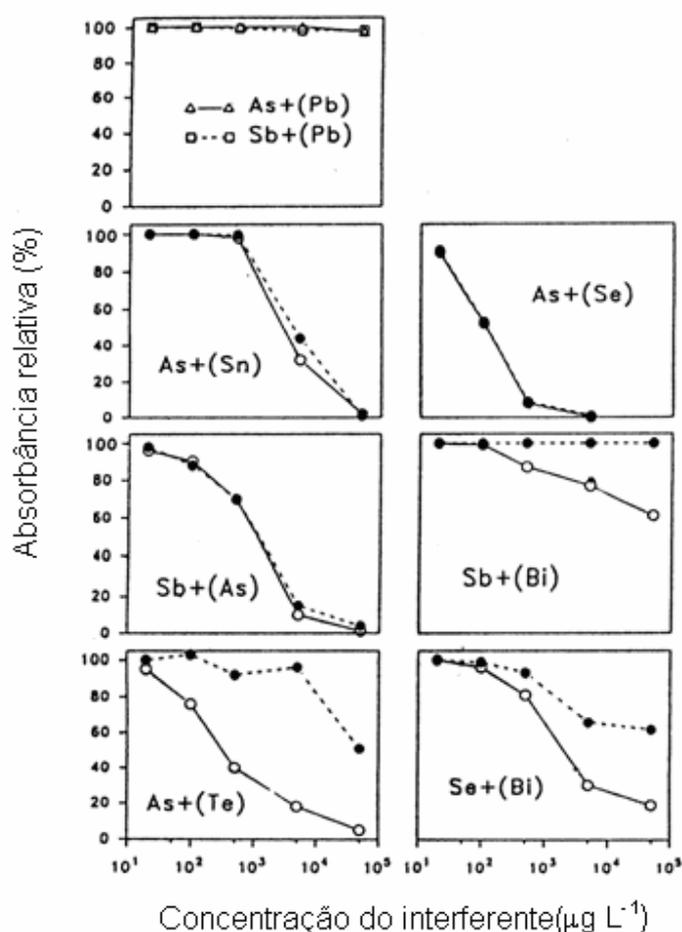


Figura 5. Interferências entre elementos formadores de hidretos (o) analito e interferente juntos desde o início do processo (●) analito e interferente transportados separadamente. O interferente está indicado entre parênteses.⁵⁴

⁵⁴Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

Através da comparação destes experimentos, os autores puderam verificar que Bi influencia na determinação de Sb por reações que ocorrem em fase líquida. As, Sb, Se e Sn influenciam no sinal analítico dos três elementos estudados de forma similar, interferindo apenas em fase gasosa. Enquanto, que em alguns casos (interferência de Te em As e Bi em Se), a interferência pode ocorrer em ambas as fases, sendo que nestes dois casos a interferência em fase gasosa mostrou-se mais evidente.⁵⁴

2.6.3.2.2. Minimização das interferências entre elementos formadores de hidretos

Desde que as interferências inerentes a HG AAS foram verificadas, muitos estudos vêm sendo feitos com o intuito de minimizá-las, principalmente as causadas entre os elementos formadores de hidretos.^{4,58,29,17} Welz e Melcher⁵⁶ conseguiram diminuir substancialmente o efeito interferente do Se(IV) no sinal analítico do As(III) e As(V) através da adição de cobre à solução da amostra. Os autores explicaram que Se(IV) reage com os íons cobre presentes na solução formando um composto insolúvel de CuSe, enquanto o As reage formando Cu_5As_2 que é solúvel em meio ácido. Deste modo, a evolução do hidreto de Se da solução é prevenida, evitando a interferência deste elemento em fase gasosa sobre o sinal de arsênio. Através deste estudo, os autores verificaram que, após a adição de uma quantidade apropriada de Cu na solução da amostra, foi possível a determinação de As na presença de uma grande concentração de Se (1:10000) sem a verificação de nenhum efeito interferente.

⁵⁴Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

⁴Barth, P., Krivan, V., Hausbeck, R., *Anal. Chim. Acta* 263 (1992) 111-118.

⁵⁸Welz, B., Stauss, P., *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993) 951-976.

²⁹Grinberg, P., Takase, I., Campos, R, C., C., *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 827-830.

¹⁷Dittrich, K., Mandry, R., *Analyst* 111 (1986) 277-280.

⁵⁶Welz, B., Melcher, M., *Anal. Chim. Acta* 131 (1981) 17-25.

Barth *et al.*⁴, estudaram o efeito do KI na interferência de Bi(III), Se(IV) e Te(IV) na intensidade do sinal analítico do Sb(III) e o efeito da adição de oxigênio e uma mistura de oxigênio e ozônio na interferência de Sb(III), As(V), Bi(III), Te(IV) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do Se(IV). Com base nos resultados obtidos os autores verificaram que, através da adição de KI na solução da amostra, foi possível reduzir as interferências devido à formação de precipitados com estes interferentes. A adição de oxigênio também diminuiu consideravelmente as interferências na determinação de Se. Na presença de oxigênio, não foi observada nenhuma alteração no sinal analítico do Se até $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ de As e Sb, enquanto que, sem o oxigênio, na mesma concentração dos elementos interferentes, foi observado que As e Sb causaram uma redução do sinal do Se em 8 e 32%, respectivamente. Os autores salientaram que a adição de oxigênio aumenta a concentração de radicais hidrogênio no atomizador, resultando em uma melhor atomização do analito e, conseqüentemente, uma menor influência das interferências por outros elementos formadores hidretos.

Welz e Stauss⁵⁸, através do estudo das interferências entre elementos formadores de hidretos (Sb(III), As(III) e As(V), Bi(III), Sn(IV) e Te(IV)) na determinação de Se(IV)), verificaram que a adição de oxigênio como gás de purga aumentou o limite de tolerância as interferências de As(III), Sb e Te em uma ordem de grandeza. No entanto, os autores salientaram que não foi verificado nenhum aumento significativo com respeito ao limite de tolerância à interferência de Sn. Segundo os autores, a interferência de Sn não foi causada por uma deficiência radicalar, mas sim, pela lenta cinética de geração do hidreto deste elemento, fazendo com que este fosse transportado para o atomizador e depositado na sua superfície interna, causando o efeito interferente.

⁴Barth, P., Krivan, V., Hausbeck, R., *Anal. Chim. Acta* 263 (1992) 111-118.

⁵⁸Welz, B., Stauss, P., *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993) 951-976.

Grinberg *et al.*²⁹, desenvolveram um atomizador de tubo de quartzo com orifícios com o objetivo da minimização das interferências entre elementos formadores de hidretos na determinação de As, Bi, Sb e Se. O desenvolvimento deste atomizador foi baseado em dados da literatura, que comprovam que o mecanismo envolvido durante a etapa de atomização na HG AAS está diretamente relacionado à presença de radicais hidrogênio e que muitas destas interferências são decorrentes de competições por estes radicais. Entre os elementos estudados, Sb e Se foram os quais mais interferiram no sinal analítico do As. Entretanto, o uso do atomizador proposto estendeu, significativamente, em ambos os casos, a faixa não interferente. No caso do Te como interferente, o limite de tolerância foi aumentado em duas vezes. Para Bi como analito, o proposto atomizador foi capaz de estender o limite de tolerância para todos os casos de interferência (Sb, Se e Te). Sb e Se como analito, foram os únicos dois casos em que nenhum melhoramento foi verificado para a interferência de Bi.

Por outro lado, Dittrich e Mandry¹⁷, sugeriram o uso de atomizadores de tubo de grafite, onde poderiam ser utilizadas temperaturas superiores a 2000 °C, evitando estas interferências, visto que o mecanismo proposto por estes autores foi baseado na formação de moléculas diatômicas estáveis entre o analito e o interferente.

²⁹Grinberg, P., Takase, I., Campos, R, C., C., *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 827-830.

¹⁷Dittrich, K., Mandry, R., *Analyst* 111 (1986) 277-280.

2.6.3.2.3. Interferências do Antimônio na Determinação de Arsênio por HG AAS

A interferência de Sb na determinação de As e vice-versa, é um conhecido problema relacionado à HG AAS, quando atomizadores de tubo de quartzo são empregados. No entanto, a magnitude das interferências entre estes elementos difere consideravelmente.

Efeitos da ordem de 10% de supressão no sinal analítico do As(III) foram verificados por Dittrich e Mandry¹⁷ quando a diferença de concentração de Sb(III) em relação a este elemento era de 1:1000, enquanto que efeitos interferentes mais relevantes foram também relatados na faixa de 1:1 mesmo na presença de diferentes concentrações de HCl.⁷ Petrick e Krivan⁴⁷ salientaram que a presença de 1000 µg de Sb na solução da amostra foi suficiente para uma completa supressão da intensidade do sinal analítico de 50 ng de As(V). Conseqüentemente, alguns pesquisadores têm se dedicado, nestes últimos anos, ao desenvolvimento de metodologias alternativas que forneçam resultados precisos e altamente confiáveis para a determinação de As na presença de Sb através da HG AAS.^{3,24,26,27,60}

¹⁷Dittrich, K., Mandry, R., *Analyst* 111 (1986) 277-280.

⁷Calle-Gutiñas, M. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1165-1172.

⁴⁷Petrick, K., Krivan, V., *Fresenius Z. Anal. Chem.* 327 (1987) 339-342.

³Ay, U., Henden, E., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 951-958.

²⁴Erdem, N., Henden, E., *Anal. Chim. Acta* 505 (2004) 59-65.

²⁶Flores, E. M. M. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 819-823.

²⁷Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2095-2102.

⁶⁰Yersel, M. E. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 293-300.

Calle-Gutiñas *et al.*⁷, descreveram uma metodologia para a minimização da interferência de Sb(III) na determinação de As(III) por HG AAS. A metodologia está baseada na reação do elemento interferente com α -hidroxiácidos na presença de KI. O estudo foi feito em meio de ácido láctico (6%, v/v + KI 0,5% m/v) e ácido cítrico (2%, v/v, + KI 0,5%, m/v). Os autores verificaram que a interferência do Sb(III) foi reduzida significativamente, sendo que o meio mais apropriado para a minimização desta interferência foi o que utilizou ácido láctico, com eliminação do efeito interferente na faixa de 1:10 de As:Sb. Em meio de ácido cítrico, o efeito interferente do Sb na intensidade do sinal analítico do As foi eliminado completamente na faixa de 1:1 de As:Sb. No entanto, o efeito de complexação do Sb, neste meio ácido, para a faixa de 1:10, não foi tão eficiente quanto o verificado em meio de ácido láctico. Uma possível explicação para este efeito foi atribuída à formação de complexos de As com o ácido cítrico, de modo que, a quantidade de ácido cítrico disponível para reagir com o Sb foi reduzida. Os autores também observaram que, quando α -hidroxiácidos (ácido láctico, cítrico e málico) foram adicionados a solução de 80 ng mL⁻¹ de Sb(V), o sinal para este analito tornou-se negligenciável e com pouca necessidade de controle do pH, sendo resultado da formação de complexos.

Ay e Henden³, utilizaram um procedimento de separação por cromatografia gasosa (GC) para a minimização das interferências entre estes elementos formadores de hidretos. Através do procedimento proposto, os autores verificaram que, apesar da estibina ser eluída da coluna cromatográfica após a arsina e não apresentar nenhum efeito interferente no sinal analítico do As na primeira determinação, esta acaba interferindo nas medidas subseqüentes deste elemento, causando um efeito de supressão do sinal. Os autores atribuíram este efeito à deposição do Sb na superfície do tubo de quartzo, sendo este efeito devido às baixas temperaturas normalmente utilizadas nestes atomizadores. Alternativamente, os autores recomendaram a substituição deste atomizador por um de alumina, o que possibilitaria o uso de temperaturas mais elevadas (> 1000 °C), evitando a deposição do Sb no atomizador, conseqüentemente, diminuindo o efeito interferente deste elemento durante a etapa de atomização do As.

⁷Calle-Gutiñas, M. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1165-1172.

³Ay, U., Henden. E., *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 951-958.

Em um estudo posterior²⁴, um tubo de vidro em forma de “U” contendo lã de vidro foi colocado antes do atomizador, a fim de reduzir tais interferências baseado na diferença da temperatura de decomposição dos seus respectivos hidretos. No entanto, os autores verificaram que, mesmo a estibina sendo totalmente decomposta a uma temperatura relativamente baixa (250 °C), parte da arsina (24%) era perdida a esta temperatura. Portanto, foi observado que este procedimento não é adequado para a eliminação das interferências do Sb(III) sobre a determinação do As(III).

Na segunda parte deste estudo²⁴, a fim de investigar o efeito da influência do oxigênio sobre o sinal do Sb(III) e a minimização das interferências de As(III) na determinação de este elemento, oxigênio foi inserido no tubo de quartzo durante a etapa de atomização. Através deste estudo, os autores verificaram que na presença de oxigênio a sensibilidade para o Sb(III) foi aumentada e que a interferência de As(III) na determinação deste elemento diminuiu cerca de 10%. Entretanto, o efeito do suprimento de oxigênio na interferência de Sb no sinal analítico do As não foi estudado.

Em vista de sua propriedade complexante, o uso do ácido cítrico vem sendo relatado na literatura como meio para estudos de especiação na determinação de Sb(III) e Sb(V) por HG AAS.^{7,50} Com base neste efeito, Flores *et al.*²⁶, desenvolveram uma metodologia para a determinação de Sb(III) e Sb total por HG AAS em amostras de antimoniais pentavalentes. De acordo com os autores, dos meios reacionais estudados, apenas ácido acético e ácido cítrico permitiram a geração da estibina a partir de Sb(III) sem a ocorrência de sinal para a solução de Sb(V). No entanto, os autores salientaram que ácido cítrico foi o meio reacional mais eficiente, evitando a formação da estibina a partir do Sb(V), na presença de até 2000 ng de Sb(V).

²⁴Erdem, N., Henden, E., *Anal. Chim. Acta* 505 (2004) 59-65.

⁷Calle-Gutiñas, M. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1165-1172.

⁵⁰Smichowski, P., Madrid, Y., Cámara, C., *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 623-629.

²⁶Flores, E. M. M. *et al.*, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 819-823.

Posteriormente, com base na ação complexante do ácido cítrico, Flores *et al.*²⁷ desenvolveram uma metodologia alternativa para a minimização das interferências de Sb(V) na determinação de As total em drogas injetáveis que contêm altas concentrações de Sb(V) como AM. Através deste estudo, os autores constataram que o procedimento proposto foi eficiente para a determinação de As, com um efeito de 10% de supressão do sinal analítico, na presença de até 1 mg de Sb(V) em meio de ácido cítrico 10% m/v, com um tempo de contato mínimo de 1 hora com este meio ácido. Ressaltaram, também, que esse limite de tolerância à interferência de Sb(V) é considerado elevado quando comparado com outros procedimentos descritos na literatura.

Recentemente, Yersel *et al.*⁶⁰ com o objetivo de minimizar o efeito interferente destes elementos em fase gasosa, desenvolveram uma metodologia baseada em um procedimento de separação do Sb(III) a partir do uso de uma zeólita sintética (mordenita). Através dos resultados obtidos, os autores puderam constatar que, em valores de pH entre 4 e 6, a mordenita adsorve quantitativamente espécies de Sb(III), mesmo na presença de concentrações de até 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo considerado um procedimento eficiente para a determinação de As(III) na presença de concentrações consideráveis de Sb(III).

²⁷Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2095-2102.

⁶⁰Yersel, M. E. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 293-300.

2.7. Multiatomizador de quartzo (MMQTA)

Com base em trabalhos que verificaram as deficiências inerentes aos atomizadores de quartzo convencionais e aos mecanismos de atomização destes Dedina *et al.*¹⁴, desenvolveram um multiatomizador de quartzo (MMQTA), visando atender as necessidades observadas nestes atomizadores. O objetivo principal dos autores foi de preencher o volume do tubo com hidrogênio radicalar de modo que o analito fosse atomizado completamente através do contato permanente com estes radicais evitando assim, as reações que conduzem a possíveis interferências.

O MMQTA (Figura 6) é similar ao QTA convencional. A única diferença é que o tubo óptico deste atomizador consiste de dois tubos concêntricos. O tubo interno possui por todo o seu comprimento minúsculos orifícios (com aproximadamente 0,5 mm de diâmetro), por onde passa uma quantidade controlada de oxigênio (ar ou uma mistura de argônio-oxigênio), normalmente uma vazão de 25 a 35 mL min⁻¹, que é introduzida através do tubo externo. Nos orifícios, o oxigênio acaba reagindo com o hidrogênio presente dentro do atomizador produzindo uma micro-chama. Em consequência, tem-se a formação de radicais hidrogênio em todos os orifícios do tubo, sendo que o volume do atomizador torna-se preenchido com estes radicais. Desta forma, o analito presente somente poderá ser encontrado, sob estas condições, na forma de átomos livres, minimizando substancialmente as interferências com relação às linearidades de calibração bem como, as baixas resistências às interferências entre elementos formadores de hidretos durante a etapa de atomização.

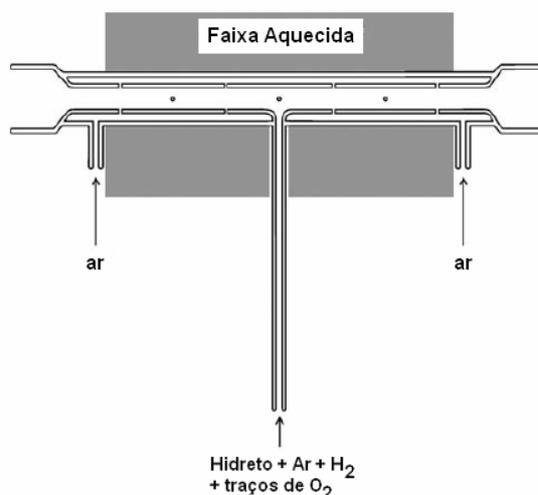


Figura 6. Primeiro modelo proposto para o multiatomizador de quartzo (MMQTA).¹⁴

Em 2000, Dedina e Matousek¹⁴, demonstraram a eficiência do MMQTA. Neste trabalho, os autores avaliaram o desempenho do MMQTA, comparando os resultados com um atomizador de quartzo convencional. Para este estudo, hidreto de Se(IV) foi utilizado como analito e hidreto de As(III) como interferente. Com base nos resultados obtidos, os autores observaram que o atomizador por eles desenvolvido, demonstrou conter as mais importantes vantagens atribuídas aos atomizadores de quartzo convencionais, como a alta sensibilidade, além de reduzir as desvantagens inerentes a estes atomizadores.

Segundo os autores QTAs convencionais, normalmente, produzem curvas de calibração linear para Se até concentrações de 10 ng mL^{-1} (aproximadamente 0,35 de absorbância). Em contraste, utilizando-se o MMQTA não foi observada perda de linearidade em concentrações de aproximadamente 100 ng mL^{-1} . Conseqüentemente, a faixa linear para Se estendeu-se a uma concentração dez vezes mais elevada. Com relação às interferências durante a etapa de atomização, foi verificado que, ao utilizar como atomizador o QTA, o limite de tolerância para a interferência de As ficou na faixa de 0,04 a 0,05 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Ao trabalhar com MMQTA, o limite de tolerância a interferência de As foi aumentado em uma ordem de grandeza, ou seja 0,5 a 0,55 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Apesar do melhor desempenho do MMQTA, os autores consideraram o protótipo ainda longe do ideal, e atribuíram esta deficiência a falta de hidrogênio radicalar nas laterais do atomizador, visto que, a entrada de ar era feita pelas extremidades do tudo conforme pode ser visto na Figura 6.

Posteriormente, Matousek *et al.*⁴¹ desenvolveram um novo modelo para o MMQTA, diferindo do anterior no comprimento do tubo e na entrada do gás (ar ou uma mistura argônio/oxigênio) pela parte central do atomizador de quartzo, conforme pode ser visto na Figura 7.

¹⁴Dedina, J., Matousek, T., *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 301-304.

⁴¹Matousek, T., Dedina, J., Selecká, A., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 451-462.

Para este estudo, Se foi utilizado como o analito de referência para comparação do desempenho entre o primeiro e o atual modelo proposto para este atomizador. Gráficos de calibração para As e Sb foram feitos e comparados com os resultados obtidos em atomizadores de quartzo convencionais. Não foi observada perda de linearidade para Se e Sb até a concentração de 200 ng mL^{-1} e 100 ng mL^{-1} para As. Foi feito, também, um estudo das interferências mútuas destes elementos, o limite de tolerância a interferências na atomização de As em Se, Se em As, Sb em Se e Se em Sb foi, respectivamente, de 0,7, 1,4, 0,2 e $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Através destes resultados, os autores puderam concluir que o novo modelo proposto para o MMQTA, apresentou melhor desempenho quando comparado ao projeto descrito anteriormente para este atomizador. Também foi verificado que o limite de tolerância às interferências foi aumentado de uma a duas ordens de grandeza em comparação ao atomizador de tudo de quartzo convencional, com o mesmo sistema de geração de hidretos.

No entanto, os autores salientaram que um aperfeiçoamento do atomizador, incluindo uma otimização do tamanho e da distância dos orifícios, pode aumentar ainda mais a resistência do MMQTA as interferências, devido a uma maior uniformidade de enchimento do tubo com radicais hidrogênio.

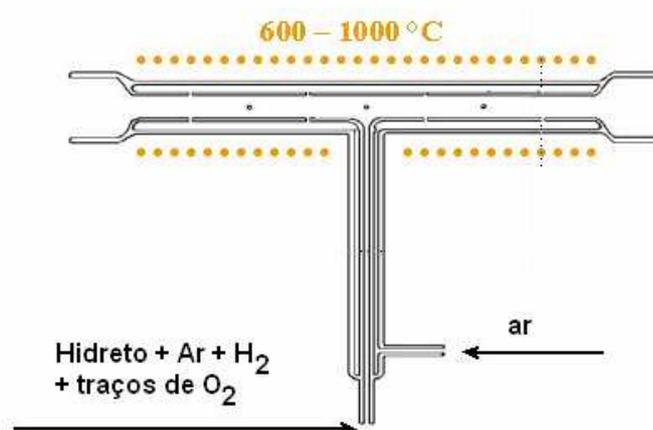


Figura 7. Segundo modelo proposto para o multiatomizador de quartzo (MMQTA).⁴¹

⁴¹Matousek, T., Dedina, J., Selecká, A., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 451-462.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Todas as pesagens foram feitas em uma balança Mettler Toledo (modelo AG245, Alemanha) com resolução de 0,1 mg e tara máxima de 245 g. As determinações de As(III), As(V), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) foram feitas empregando-se um espectrômetro de absorção atômica Analytik Jena (modelo AAS 6 EA), equipado com sistema de aquecimento eletrotérmico, gerador de hidretos/vapor frio modelo MHS-10 (Perkin-Elmer, Norwalk, USA). Argônio (99,996%, White Martins, Brasil) foi utilizado como gás de purga. Na Figura 1 (vide item 2.3, Revisão da Literatura) está apresentado detalhadamente o sistema gerador de hidretos utilizado neste trabalho (com exceção do tipo de aquecimento).

Como fontes de radiação para os quatro elementos estudados, foram empregadas lâmpadas de cátodo ôco. A correção de fundo foi feita empregando-se uma lâmpada de deutério. Os comprimentos de onda selecionados foram de 193,7 nm para As (fenda espectral = 0,8 nm e corrente da lâmpada = 8 mA), 223,1 nm para Bi (fenda espectral = 0,5 nm e corrente da lâmpada = 8 mA), 196,0 nm para Se (fenda espectral = 1,2 nm e corrente da lâmpada = 10 mA) e 217,6 nm para Sb (fenda espectral = 0,2 nm e corrente da lâmpada = 8 mA). Os parâmetros operacionais e instrumentais foram ajustados de acordo com recomendações do fabricante (Tabela 1). Todas as medidas foram feitas em absorbância integrada e os resultados deste trabalho são correspondentes à média de quatro determinações independentes.

Os resultados para a determinação de As(V) nas amostras de antimoniais pentavalentes por HG AAS, foram comparados com os obtidos utilizando um espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Perkin-Elmer Optima 4300 DV). Os parâmetros operacionais e instrumentais foram ajustados de acordo com as recomendações do fabricante e o comprimento de onda selecionado foi de 188,979 nm.

3.2. Atomizadores

Para o estudo das interferências em atomizadores de tubo de quartzo, duas celas foram utilizadas neste trabalho. Na primeira etapa do estudo, utilizou-se uma cela de quartzo convencional e na segunda etapa foi utilizado como atomizador o MMQTA (ambos com 160 mm de comprimento e 7 mm de diâmetro interno). Argônio foi usado com gás de arraste e foi introduzido no braço central do atomizador (pressão de 3,0 bar). No MMQTA uma vazão de gás externo (20-25 mL min⁻¹ de ar) foi aplicada através do tubo externo deste atomizador.

Os atomizadores foram aquecidos eletricamente a uma temperatura de 950 °C. A temperatura foi monitorada por um medidor digital de temperatura (modelo 480, <http://novus.com.br>, Brasil) munido de um termopar “tipo K”. Para o atomizador convencional, a temperatura medida durante a etapa de geração do hidreto, foi de 910 °C enquanto que, para o MMQTA a temperatura foi de 890 °C.

3.3. Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (Merck, Darmstadt, Alemanha). Utilizou-se água destilada, desionizada em coluna de troca iônica convencional e, posteriormente, desionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, USA). Ácido nítrico concentrado p.a. (69%, 1,4 kg L⁻¹, Merck) e ácido clorídrico concentrado p.a. (37%, 1,19 kg L⁻¹, Merck) foram bidestilados em sistema de sub-ebulição (Milestone, Model Duopur, Bergamo, Italy). O ácido sulfúrico utilizado foi de grau “suprapur” (96%, 1,84 kg L⁻¹, Merck).

As soluções de referência de As(III), As(V), Bi(III), Pb(II), Sb(III), Sb(V), Se(IV) e Sn(IV) foram preparadas a partir de solução estoque Titrisol Merck (1000 mg L⁻¹) em HCl 1 mol L⁻¹. As soluções de NaBH₄ 1% (m/v), foram preparadas diariamente, dissolvendo-se as devidas quantidades do reagente sólido em solução de NaOH 0,1% (m/v). Ácido cítrico 10% (m/v) foi preparado a partir de ácido cítrico monohidratado (C₆H₈O₇.H₂O, p.a., Merck) e diluído em água deionizada.

Para a geração dos respectivos hidretos, 10 mL (recomendações do fabricante, Perkin-Elmer) de HCl 1 mol L⁻¹ foram colocados no frasco de reação do sistema MHS-10 juntamente com microlitros das soluções de analito e soluções de interferentes, que foram adicionados com o auxílio de uma micropipeta, para compor a solução para a medida.

3.4. Materiais diversos

A vidraria e os materiais de laboratório foram lavados, por imersão em HNO₃ 20% durante 24 horas e, posteriormente, enxaguados com água, antes de seu uso. A limpeza da cela de quartzo foi feita, periodicamente, pela imersão por 10 min em uma solução de 2,8 mol L⁻¹ de HNO₃ e 0,3 mol L⁻¹ de HF. A aferição da balança e dos pipetadores utilizados foram verificadas antes do início de cada rotina de trabalho, empregando-se pesos e comparação entre o volume e o peso de água, respectivamente.

3.5. Amostras

Para o desenvolvimento do procedimento proposto e estudo das interferências entre elementos formadores de hidretos foram empregadas amostras comerciais de antimoniato de N-metil-glucamina (300 mg mL⁻¹) de diferentes fabricantes, sendo que duas amostras analisadas (fabricante "A") estavam fora do prazo de validade estabelecido pelo fabricante (05/2002).

Estas amostras são comercializadas em ampolas de cinco mililitros contendo o equivalente a 81 mg mL⁻¹ de antimônio pentavalente. A solução da amostra utilizada no presente trabalho foi preparada transferindo-se 1 mL da solução de antimoniato de N-metil-glucamina para um tubo de vidro de 50 mL juntamente com 8 mL de água régia. A solução foi decomposta em um bloco digestor em temperatura de 150 °C por 30 minutos. A seguir, as soluções foram diluídas a 15 mL em água de Milli-Q.

3.6. Otimização das condições de trabalho para o estudo das interferências

3.6.1. Estudos preliminares

Inicialmente, utilizando-se um atomizador convencional, foram avaliadas as melhores condições de trabalho para a geração dos respectivos hidretos. Neste estudo, parâmetros como a natureza e a concentração do meio ácido, a concentração de NaBH_4 e o tempo de purga no frasco de reação foram avaliados.

Para este estudo, primeiramente, foi verificado o comportamento do sinal analítico (20 ng) para os elementos estudados variando-se a concentração do HCl (0,5, 1, 2, 3 e 4 mol L^{-1}) presente na solução da amostra. Este estudo foi feito fixando-se a concentração do agente redutor empregado (NaBH_4) em 1,5% m/v. Deste modo, foi possível observar a variação da absorbância integrada (sensibilidade) dos respectivos elementos e, assim, estabelecer a melhor condição de trabalho. O mesmo estudo também foi feito empregando-se na solução da amostra HNO_3 e H_2SO_4 , nas mesmas concentrações citadas acima para o HCl. Depois de estabelecido o ácido a ser utilizado e a sua respectiva concentração, investigou-se o comportamento do sinal analítico para os elementos estudados variando-se a concentração do NaBH_4 (0,5, 1, 1,5 e 2% (m/v)). Por último, estas condições foram fixadas e foi possível avaliar a variação da sensibilidade para cada elemento com relação ao aumento do tempo de purga no frasco de reação de 10 a 110 s.

Para o MMQTA foram mantidas todas as condições de trabalho utilizadas no atomizador convencional. No entanto, um estudo adicional com respeito à influência da vazão de ar (introduzido no interior do tubo de quartzo) foi feito para este atomizador (0 a 50 mL min^{-1} de ar).

Através destes resultados, as condições de trabalho foram estabelecidas para ambos atomizadores (Tabela 1) e, assim, procedeu-se aos estudos relacionados às interferências inerentes aos atomizadores de tubo de quartzo. Para o estudo destas interferências em ambos atomizadores, 10 mL de HCl 1 mol L^{-1} foram adicionados ao frasco de reação juntamente com 200 μL da solução analítica, correspondente a 20 ng para cada analito.

Tabela 1. Condições de trabalho utilizadas no espectrômetro de absorção atômica com geração de hidretos para o estudo das interferências em atomizadores de quartzo.

Parâmetros	As	Bi	Sb	Se
Comprimento de onda, nm	193,7	223,1	217,6	196,0
Corrente da lâmpada, mA	8	8	10	10
Resolução espectral, nm	0,8	0,5	0,2	1,2
Concentração de HCl, mol L ⁻¹	1	1	1	1
NaBH ₄ , % m/V	1	1	1	1
Vazão de NaBH ₄ , mL min ⁻¹	25	25	25	25
Tempo de purga, s	10	10	10	20
Vazão do gás de purga, mL min ⁻¹	1000	1000	1000	1000
Tempo de integração, s	30	30	30	30
Vazão de ar externo, mL min ^{-1*}	20	20	20	20

*Parâmetro utilizado para o MMQTA

3.7. Interferências em atomizadores de tubo de quartzo

3.7.1. Faixa linear de calibração

As curvas de calibração foram construídas para As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) em ambos os atomizadores com o objetivo de verificar as interferências relacionadas as linearidades de calibração bem como, avaliar o desempenho do MMQTA na minimização destas, quando comparado a atomizadores convencionais. A faixa linear foi investigada na presença de até 200 ng de cada analito. A linearidade para estes elementos foi estabelecida utilizando-se o programa GraphPad InStat (versão 3, 1998, San Diego, USA), o qual compara os desvios das linearidades com os resíduos entre as replicatas, com um intervalo de confiança de 95%.

3.7.2. Interferências entre elementos formadores de hidretos

Com o intuito de estudar interferências mútuas entre elementos formadores de hidretos durante a etapa de atomização, As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) foram utilizados como analitos e As(III), Bi(III), Pb(II), Sb(III), Se(IV) e Sn(IV) como interferentes. Todas as combinações entre os respectivos elementos interferentes e os analitos foram feitas em ambos atomizadores. Para este estudo, foi adicionado no frasco de reação uma mistura contendo uma quantidade (em massa) fixa da solução analítica (correspondendo a 20 ng para cada analito) em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹ e na presença de massas crescentes de interferente, 100 µL da solução correspondendo a 0,1, 1, 10 e 100 µg de cada elemento interferente.

3.8. Otimização das condições de trabalho para a determinação de arsênio total por HG AAS

Na otimização das condições de operação para a determinação de arsênio total por HG AAS, em meio de ácido cítrico, foi investigado, primeiramente, a influência do tempo de contato (0, 1, 5 e 24 horas) necessário para a formação do complexo Sb(V)-ácido cítrico. Para este estudo, em meio de ácido cítrico 10% (m/v), foi utilizada uma massa de 20 ng de As(V), (soluções analíticas ou na presença de Sb(V)). Posteriormente, com o objetivo de verificar a concentração mais adequada para a determinação de As(V), concentrações de 5, 8, 10 e 20% (m/v) de ácido cítrico foram avaliadas.

Depois de estabelecidas às condições com respeito ao meio ácido a ser utilizado, investigou-se também, o comportamento do sinal analítico variando-se a concentração do NaBH₄ (0,5; 1; 1,5; 2 e 3% (m/v)) e o tempo de purga no frasco de reação (10, 20, 30, 40, 50 e 60 s).

Posteriormente, as melhores condições de trabalho foram mantidas e aplicadas ao MMQTA. Neste atomizador, adicionalmente, foi verificada a influência da vazão de ar a ser introduzida no atomizador (0 a 50 mL min⁻¹) para obter a máxima absorvância de sinal para o analito. Este estudo foi feito com 20 ng de As(V) (soluções analíticas ou na presença da solução da amostra, previamente oxidada).

Após, utilizando um atomizador de quartzo convencional, foi feito um estudo sobre a interferência do Sb(V) sobre o sinal analítico do As(V). Para isto, utilizou-se uma quantidade fixa de As (20 ng) e acrescentaram-se quantidades crescentes de antimônio pentavalente (50, 75, 100, 250, 400, 500, 1000, 1250 e 1500 µg), com um tempo de contato mínimo de 1 h entre o meio ácido de ácido cítrico e a solução de referência de As(V), em presença da respectiva massa de interferente. O mesmo estudo também foi feito para o MMQTA, onde a única diferença, foi a adição de uma vazão de ar no interior do tubo mantida em 20 mL min⁻¹.

3.9. Procedimento de decomposição de amostras

A decomposição das amostras para a determinação de As total, em meio de ácido cítrico, foram feitas conforme procedimento descrito a seguir: transferiu-se 1 mL da solução da amostra para o tubo de quartzo de 50 mL e adicionou-se 8 mL de água régia. A solução resultante foi decomposta em um bloco digestor (modelo Dk 42 (Digesters DK, Velp Scientifica)) em uma temperatura de 150 °C por 30 minutos, a seguir as amostras foram diluídas a 15 mL em água de Milli-Q.

Para as amostras enriquecidas de As(V), a decomposição foi feita na presença de 1 mL da solução de As(V) 6 mg L⁻¹. A seguir as amostras foram diluídas a 15 mL em água de Milli-Q e alíquotas de 50 µL (equivalentes a 20 ng de As(V)) foram utilizadas na geração dos hidretos.

3.10. Determinação de arsênio em antimoniais pentavalentes

As determinações de arsênio total por HG AAS, em meio de ácido cítrico, foram feitas após a etapa de decomposição das amostras utilizando como atomizador o MMQTA, com uma vazão de ar fixada em 20 mL min⁻¹.

As medições foram feitas após 1 hora de tempo de contato entre as soluções e o ácido cítrico. Utilizou-se para a geração dos respectivos hidretos, um volume de 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v) e um tempo de purga de 10 s, o qual foi suficiente para a estabilização da linha base e aumento da sensibilidade do analito. O tempo de injeção da solução de NaBH₄ 1% (m/v) foi de 40 s e o tempo de integração foi de 50 s.

Para a determinação de arsênio total por ICP OES, primeiramente, as amostras foram diluídas conforme procedimento descrito a seguir: transferiu-se 1 mL da solução da amostra para um frasco de polipropileno de 50 mL, a seguir as amostras foram diluídas a 25 mL em água de Milli-Q.

3.11. Ensaios de recuperação

Nas amostras de antimoniato de N-metil-glucamina foram feitos ensaios de recuperação utilizando-se uma solução de referência de arsênio [As_2O_5 , 1000 mg mL^{-1} de As(V)]. Foi adicionada uma quantidade conhecida de As(V) e, posteriormente, as amostras foram decompostas e diluídas (de acordo com procedimento de decomposição descrito no item 3.9). Posteriormente, $50 \mu\text{L}$ desta solução foi retirado e utilizado para as medições de As total por HG AAS, utilizando-se como atomizador o MMQTA.

4. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1. Otimização das condições de trabalho para o estudo das interferências em QTAs

Inicialmente, para que o estudo das interferências no atomizador de quartzo convencional fosse feito nas melhores condições de trabalho para a determinação de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV), foi feita uma otimização do efeito de vários parâmetros relacionados à geração destes hidretos. Todos os testes foram feitos com um tempo de integração de 30 s e com corretor de fundo de deutério.

Para este estudo, primeiramente, verificou-se a dependência do sinal analítico (20 ng) para os elementos estudados, com respeito à natureza e à concentração do meio ácido, mantendo-se o volume total no frasco de reação igual a 10 mL.

De acordo com a Figura 8, pode-se observar que o sinal analítico para os elementos formadores de hidretos estudados a partir de 1 mol L^{-1} praticamente não se altera quando a concentração de HCl é aumentada no frasco de reação. Estes resultados são concordantes com os mencionados por Welz e Melcher⁵⁵, que não observaram alterações significativas no sinal analítico do As, Bi e Se quando a concentração de HCl foi variada.

⁵⁵Welz, B., Melcher, M., *Spectrochim. Acta Part B* 36 (1981) 439-462.

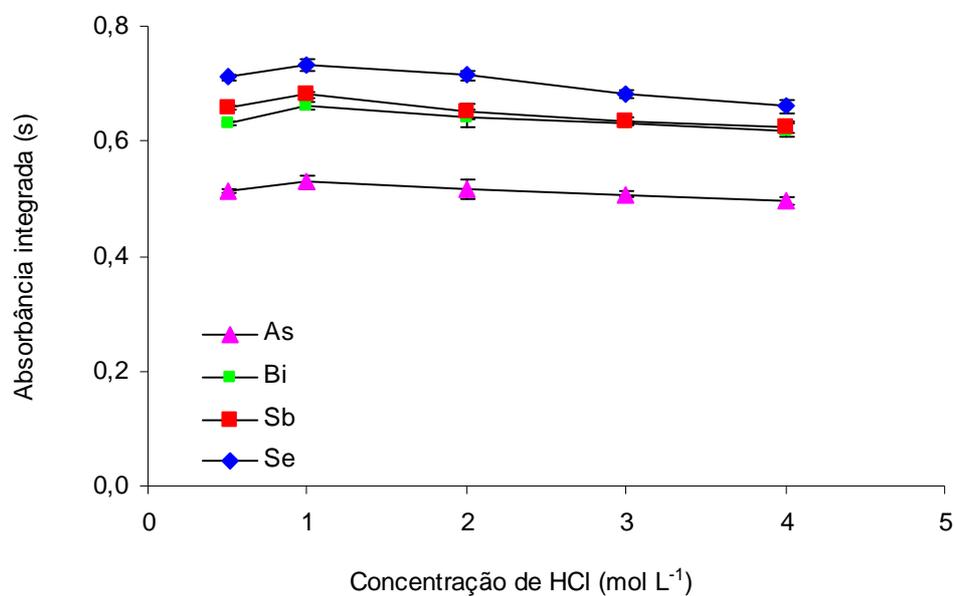


Figura 8. Influência da concentração de ácido clorídrico na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, NaBH₄ 1,5% (m/v) e tempo de purga de 20 s), utilizando o QTA como atomizador.

Investigou-se, a seguir, a influência da concentração de HNO₃ sobre o sinal dos elementos formadores de hidretos estudados (Figura 9). Observa-se, para Bi e Sb, um comportamento semelhante, com pouca alteração no sinal com aumento da concentração de HNO₃. No caso do As, verifica-se que com o aumento da concentração do ácido ocorre uma diminuição no sinal a partir de 2 mol L⁻¹. Entretanto, para Se, observa-se um comportamento diferente dos demais elementos, com um gradual decréscimo do sinal a partir de 1 mol L⁻¹ de HNO₃.

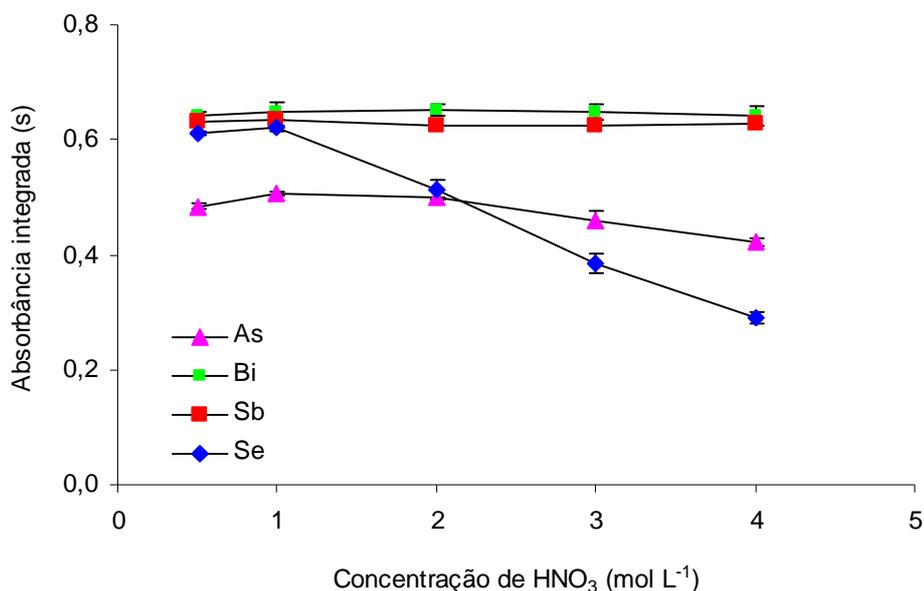


Figura 9. Influência da concentração de ácido nítrico na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, NaBH₄ 1,5% (m/v) e tempo de purga de 20 s), utilizando o QTA como atomizador.

A Figura 10 apresenta o efeito da concentração de H₂SO₄ no sinal analítico para As, Bi, Sb e Se. No caso de Bi e Sb, assim como na presença de HNO₃, nenhuma variação nos sinais destes elementos foi verificada com o aumento da concentração deste ácido, até 4 mol L⁻¹. Observa-se, para Se, um comportamento semelhante ao verificado quando HNO₃ é utilizado para a reação, com um decréscimo gradual com o aumento da concentração. Para As, o comportamento do sinal é muito similar ao verificado quando se emprega HNO₃ para a reação, com diminuição do sinal com o aumento da concentração de H₂SO₄.

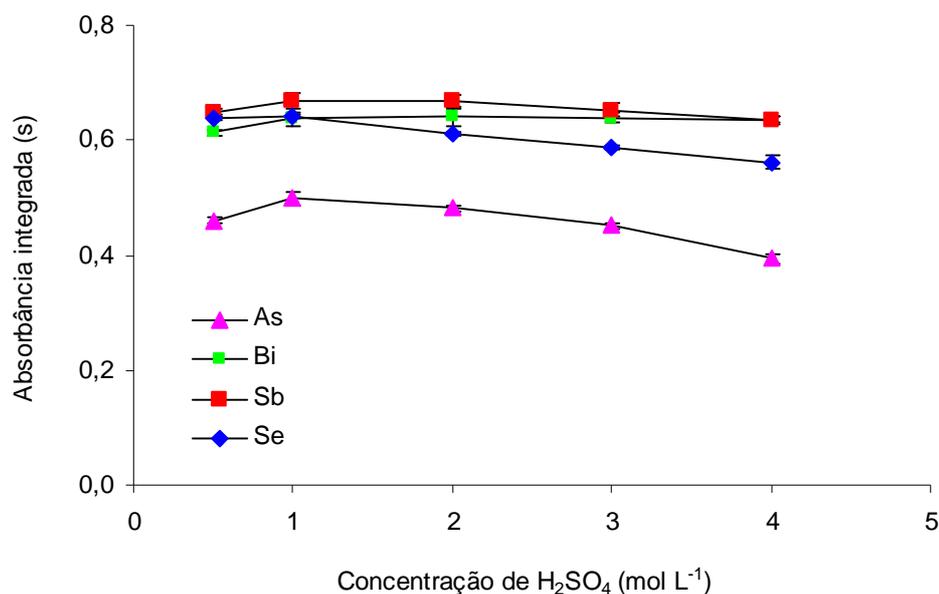


Figura 10. Influência da concentração de ácido sulfúrico na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, NaBH₄ 1,5% (m/v) e tempo de purga de 20 s), utilizando o QTA como atomizador.

De acordo com as Figuras 8, 9 e 10, algumas considerações podem ser feitas baseando-se no comportamento dos sinais analíticos frente à variação do meio ácido. Para Bi e Sb, o sinal praticamente não se altera com a variação da natureza e concentração do meio ácido, o que indica que a reação de formação e a liberação dos respectivos hidretos destes elementos, independem do meio ácido. No entanto, uma certa influência do meio ácido foi verificada para Se e As, com um efeito de supressão do sinal analítico, a partir de determinadas concentrações de HNO₃ e H₂SO₄, o que indica algum tipo de alteração durante o processo de geração desses respectivos hidretos.

Com base no comportamento destes elementos frente aos diferentes meios ácidos, optou-se por trabalhar na presença de HCl 1 mol L⁻¹ devido a maior sensibilidade obtida para todos os elementos, quando comparada com os outros meios reacionais.

Depois de estabelecido o meio ácido a ser utilizado e a sua respectiva concentração, investigou-se também, o comportamento do sinal analítico para os elementos estudados variando-se a concentração do NaBH_4 .

De acordo com a Figura 11, pode-se observar que os melhores sinais para todos os elementos estudados foram obtidos quando uma concentração de 1% (m/v) de NaBH_4 foi utilizada sendo que, para concentrações superiores a esta, nota-se que os sinais são drasticamente reduzidos. Este efeito pode ser atribuído à excessiva geração de H_2 no frasco de reação, que acaba diluindo o analito no atomizador, o que conseqüentemente, conduz a valores menores quando as medidas são feitas em absorbância integrada.

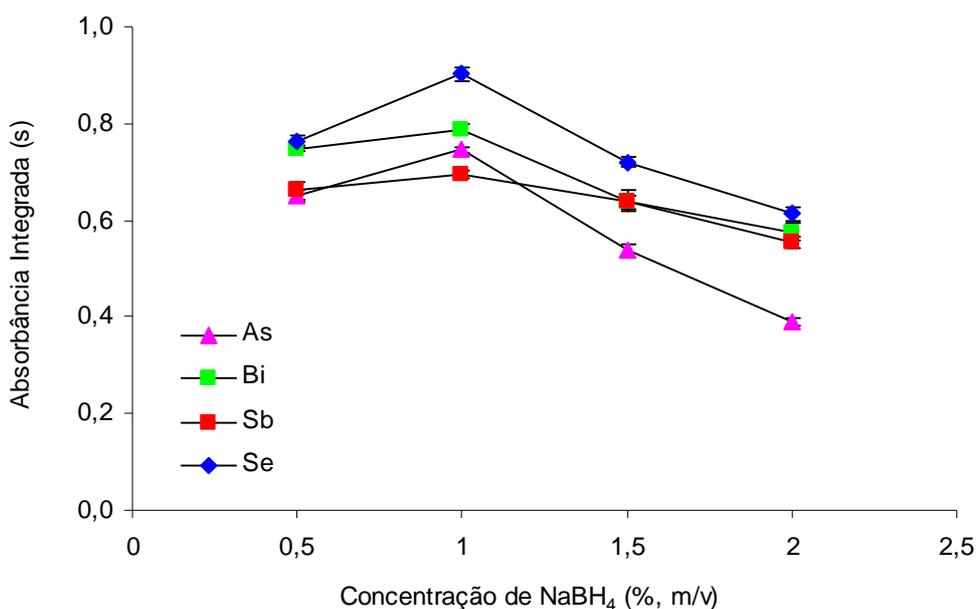


Figura 11. Influência da concentração de NaBH_4 na intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, HCl 1 mol L^{-1} e tempo de purga de 20 s), utilizando o QTA como atomizador.

Segundo Welz e Melcher⁵⁷, como o tempo de purga é responsável pela remoção do ar, anteriormente à adição de NaBH_4 , ele desempenha um importante papel na sensibilidade dos elementos formadores de hidretos.

A Figura 12 apresenta a variação do sinal com o aumento do tempo de purga no frasco de reação. Pode-se verificar que, de todos os elementos estudados, As foi o que apresentou maior influência, com um decréscimo de 40% na intensidade do sinal analítico quando tempos de purga maiores de 10 s são utilizados. Estes resultados estão de acordo com os mencionados por Welz e Melcher⁵⁷, que relataram uma forte influência na sensibilidade do As com a variação do tempo de purga. Os autores salientaram que de todos os analitos estudados (As, Bi, Sb, Se, Sn e Te), As e Sn destacaram-se dos demais pois, na presença de um curto tempo de purga (25 s), a máxima sensibilidade foi obtida para ambos analitos a uma temperatura de 700 °C.

Observa-se, para Se, que um tempo de purga maior (20 s) foi suficiente para um aumento da sensibilidade. Entretanto, pode-se observar que, para Bi e Sb, poucas alterações (< 5%) foram verificadas até 110 s.

De acordo com os resultados, o tempo de purga foi fixado em 20 s para Se e 10 s para todos os outros analitos.

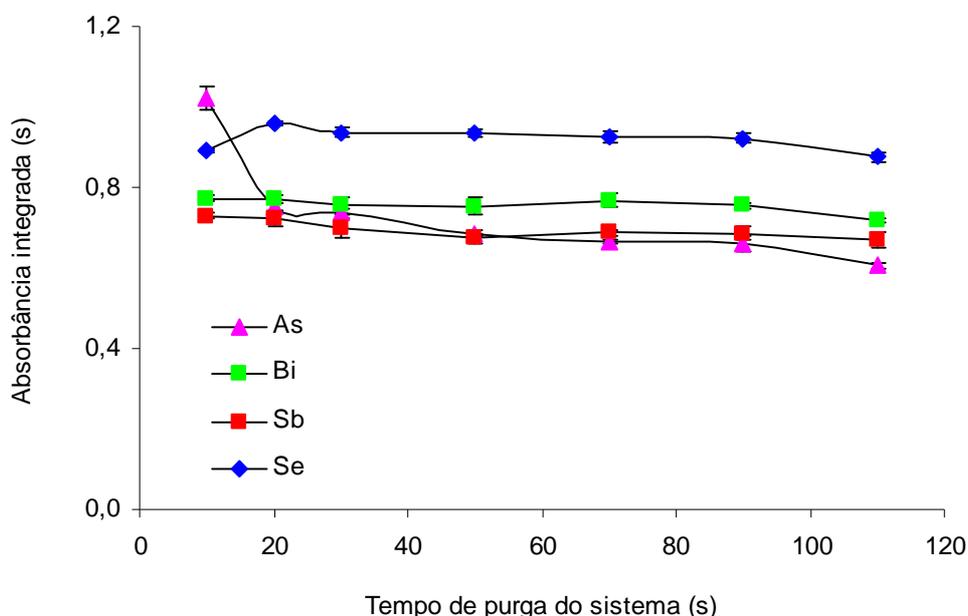


Figura 12. Influência do tempo de purga do sistema sobre a intensidade do sinal analítico de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng de cada elemento, NaBH_4 1% (m/v) e HCl 1 mol L^{-1}), utilizando o QTA como atomizador.

Para o MMQTA, foram mantidas as mesmas condições de trabalho utilizadas para o atomizador convencional. Como oxigênio é necessário para a produção de radicais hidrogênio nos atomizadores de quartzo, a vazão deste gás no interior do tubo é o parâmetro mais crítico para o desempenho do atomizador. Em vista disto, um estudo adicional com respeito à influência da vazão do ar a ser introduzida no interior do tubo, foi feita para este atomizador.

Como pode ser visto na Figura 13, a influência da vazão do ar na sensibilidade foi um pouco mais pronunciada para As e Se, e valores maiores que 20 mL min^{-1} causaram um decréscimo gradual no sinal analítico destes elementos. Entretanto, para Bi e Sb, nenhuma diferença significativa foi observada até 50 mL min^{-1} . Porém, a máxima sensibilidade obtida para todos os analitos foi obtida com 20 mL min^{-1} . De acordo com Matousek *et al.*⁴¹, uma baixa demanda de oxigênio no interior do tubo, provoca uma produção ineficiente de radicais hidrogênio. Por outro lado, um excesso de oxigênio pode ser responsável pela diminuição do sinal analítico, devido à presença de espécies moleculares de O_2 nas extremidades do tubo, que acabam não reagindo e, conseqüentemente, interferindo durante a etapa de atomização do analito. Assim, para os estudos subseqüentes a vazão de ar foi mantida para todos os analitos em 20 mL min^{-1} .

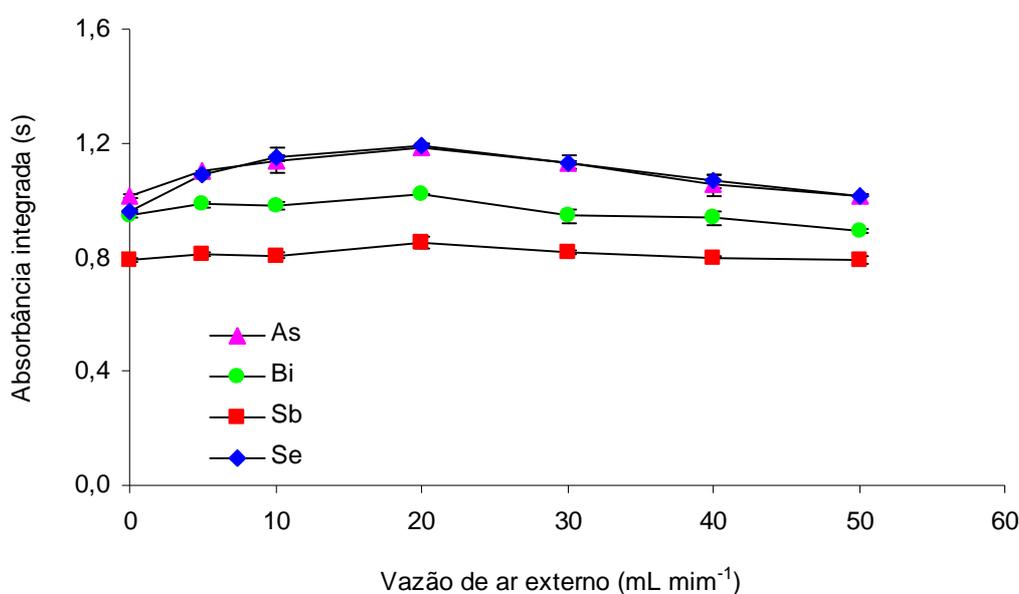


Figura 13. Estudo da influência da vazão de ar na sensibilidade de 20 ng de As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV), utilizando o MMQTA como atomizador.

Através destes resultados, as condições de trabalho foram estabelecidas para ambos atomizadores (Tabela 1) e, assim, deu-se início aos estudos relacionados às interferências relacionadas aos atomizadores de tubo de quartzo.

4.2. Estudo e minimização das interferências inerentes aos QTAs

4.2.1. Faixa linear de calibração

Neste trabalho, o estudo relacionado à reduzida faixa linear de calibração foi feito através da construção de curvas de calibração para As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) em ambos atomizadores.

A Figura 14 apresenta as curvas de calibração para Se, em ambos atomizadores, até 200 ng. Observa-se, que a curva de calibração para Se é linear para o QTA apenas até 80 ng. Por outro lado, os resultados para o MMQTA foram significativamente melhores e não foi observada perda de linearidade até 160 ng. No entanto, a partir desta massa uma leve tendência à perda de linearidade pode ser observada.

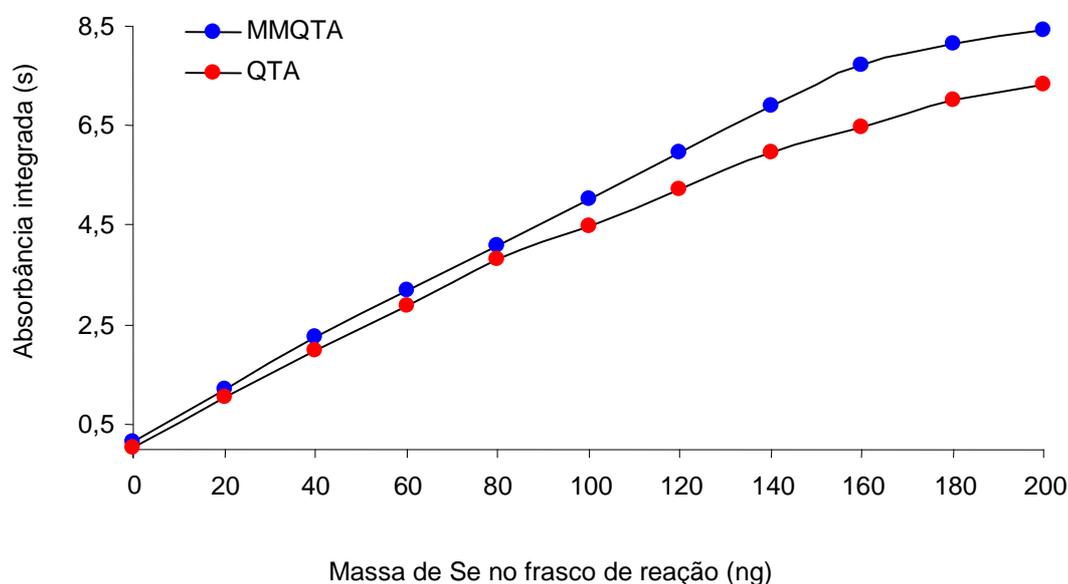


Figura 14. Curvas de calibração para Se(IV), linha espectral 196,0 nm, utilizando QTA e MMQTA (20 mL min⁻¹ de ar) como atomizadores.

A Figura 15 apresenta as curvas de calibração para As em ambos atomizadores. No QTA, a faixa linear para As foi relativamente baixa (até 40 ng). No entanto, observa-se que através da utilização do MMQTA o intervalo linear foi estendido até 80 ng.

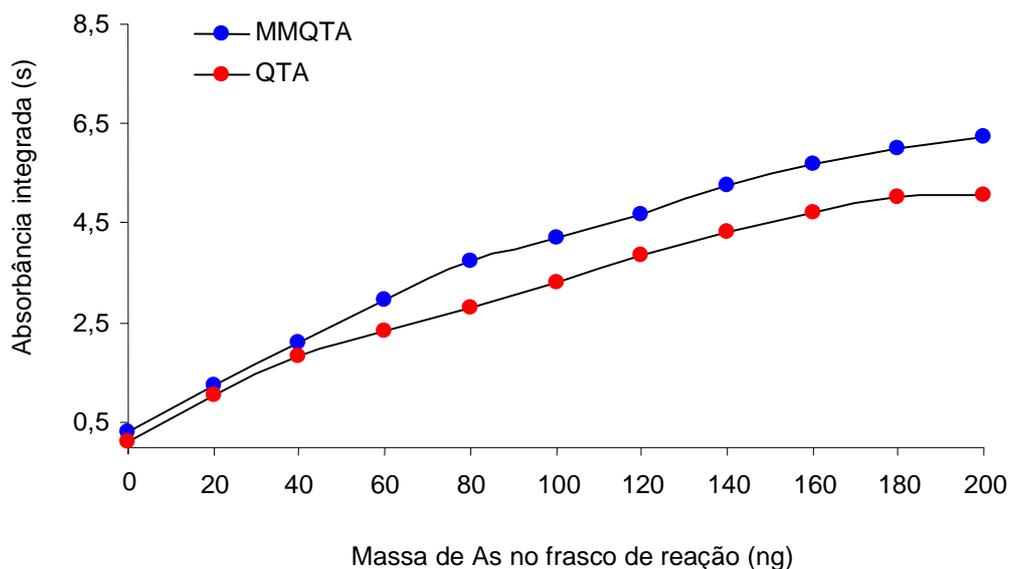


Figura 15. Curvas de calibração para As(III), linha espectral 193,7 nm, utilizando QTA e MMQTA (20 mL min⁻¹ de ar) como atomizadores.

Observando-se as Figuras 14 e 15 pode-se verificar que os resultados obtidos estão de acordo com a literatura, confirmando que a atomização de As e Se é fortemente dependente da presença de radicais hidrogênio.^{11,57} Além disso, o aumento da faixa linear para estes analitos, quando o MMQTA foi utilizado, confirma os resultados obtidos recentemente por Matousek *et al.*⁴¹ para estes elementos.

¹¹Dedina, J., Welz, B., *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 307-314.

⁵⁷Welz, B., Melcher, M., *Analyst* 108 (1983) 213-224.

⁴¹Matousek, T., Dedina, J., Selecká, A., *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 451-462.

Para o Sb (Figura 16), os resultados obtidos através da utilização do MMQTA não foram tão relevantes como os verificados para As e Se. No entanto, neste atomizador a faixa linear foi estendida de 100 ng (QTA) para 160 ng (MMQTA).

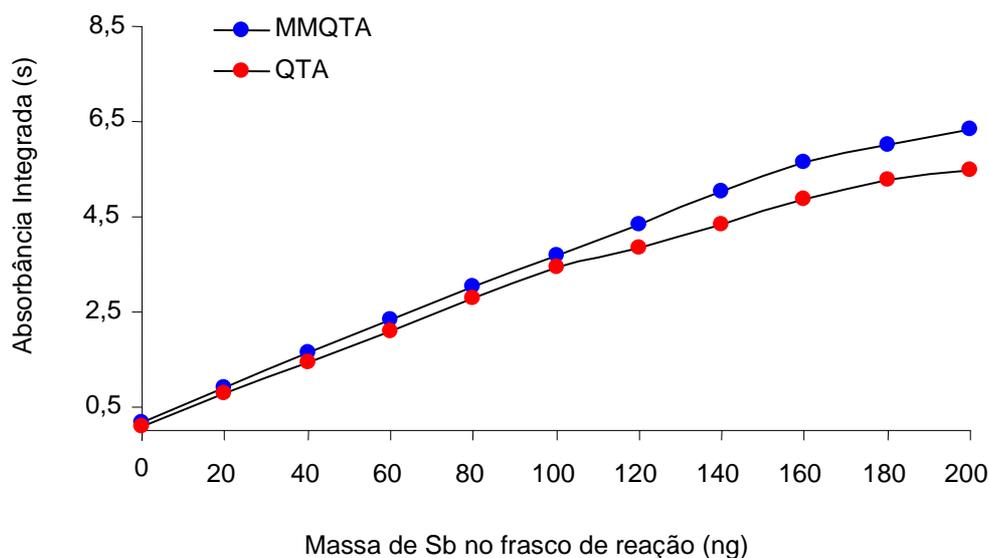


Figura 16. Curvas de calibração para Sb(III), linha espectral 217,6 nm, utilizando QTA e MMQTA (20 mL min⁻¹ de ar) como atomizadores.

Para Bi (Figura 17), nenhuma melhora com respeito à faixa linear deste analito foi observada quando o MMQTA foi utilizado como atomizador. Para ambos atomizadores a curva de calibração foi linear até 140 ng. Este efeito pode estar associado à alta instabilidade térmica dos hidretos de Bi, os quais não dependem tão fortemente dos radicais hidrogênio quanto os respectivos hidretos de As e Se.⁵⁸

⁵⁸Welz, B., Stauss, P., *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993) 951-976.

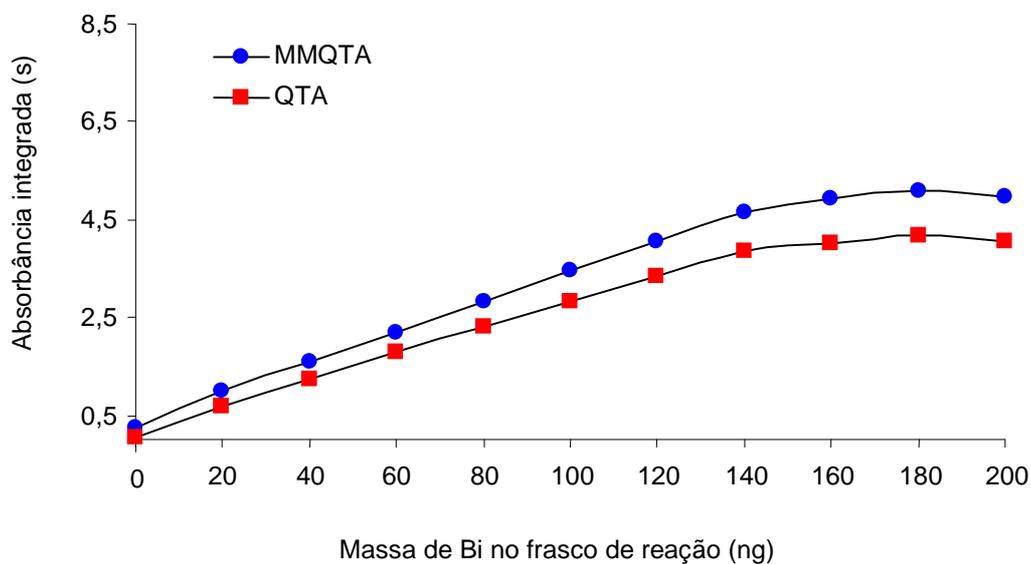


Figura 17. Curvas de calibração para Bi(III), linha espectral 223,1 nm, utilizando QTA e MMQTA (20 mL min⁻¹ de ar) como atomizadores.

A Tabela 2 apresenta uma comparação entre os parâmetros de mérito para ambos atomizadores. De acordo com os resultados, foi verificado que ao utilizar o MMQTA a faixa linear foi aumentada mais do que 60% para As, Se e Sb. No entanto, uma comparação de parâmetros como massa característica (0,0044 s) e limite de detecção instrumental (3σ , $n = 10$) apresentam uma certa similaridade entre estes atomizadores.

Tabela 2. Massas características (m_0 , pg), limites de detecção (ng) e faixa linear (ng) na determinação de As, Bi, Sb e Se por HG AAS utilizando QTA e MMQTA.

Elemento	QTA			MMQTA		
	m_0	LD	Faixa linear (limite)	m_0	LD	Faixa linear (limite)
As	90	1,1	40	80	1,2	80
Bi	110	1,6	140	100	1,6	140
Sb	120	1,7	100	110	1,5	160
Se	95	1,2	80	80	1,1	160

4.2.2. Interferências entre elementos formadores de hidretos

Com o objetivo de estudar possíveis interferências entre elementos formadores de hidretos durante a etapa de atomização, As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV), foram utilizados como analitos e As(III), Bi(III), Pb(II), Sb(III), Se(IV) e Sn(IV) como interferentes. Todas as combinações entre os respectivos elementos interferentes foram feitas em ambos atomizadores para cada analito. Este estudo foi feito medindo-se o sinal de absorvância integrada de cada analito na presença de quantidades crescentes dos elementos interferentes adicionados no frasco de reação de forma independente. Cabe salientar que, apesar da baixa cinética de redução do Pb(II) a PbH_4 nas condições de geração utilizadas, neste estudo foi utilizado como interferente Pb(II), em vista da maioria dos compostos de chumbo apresentarem-se neste estado de valência.

4.2.2.1. Interferências no sinal analítico do selênio

Como pode ser visto na Figura 18, o sinal analítico do Se no QTA é fortemente afetado na presença de todos os elementos interferentes estudados. Entretanto, As, Sb e Sn destacam-se dos demais por apresentarem um efeito interferente mais crítico (Figura 18-A). O limite de tolerância à interferência destes elementos foi respectivamente de 0,9; 0,9 e 0,8 μg , (Figura 18-A e Tabela 3). Para a interferência de As e Sb, o limite observado neste trabalho é superior ao referido por Welz e Staus⁵⁸ que utilizaram um sistema em batelada similar ao utilizado neste trabalho. Segundo os autores o limite à interferência de As foi de 0,3 μg , enquanto que para Sb o limite foi de 0,2 μg . No entanto, deve-se levar em conta, que diferentes parâmetros operacionais (tempo de purga, temperatura de atomização e concentração do meio ácido) foram utilizados.

A utilização do MMQTA estendeu a faixa não interferente para 3 μg no caso do As e para Sb o limite foi estendido para 1,5 μg (Figura 18-B e Tabela 3). No entanto, nenhuma melhoria foi verificada para a interferência do Sn. Com base no trabalho de Walcers *et al.*⁵⁴, este comportamento é difícil de ser explicado, uma vez que a influência deste elemento também ocorre em fase gasosa. Entretanto, estes resultados são concordantes com os observados por Welz e Staus⁵⁸, que verificaram que a adição de oxigênio, no gás de purga não aumentou o limite de tolerância à interferência de Sn. De acordo com os autores, diferentemente do comportamento dos outros elementos, a interferência do Sn, em sistema em batelada, não foi causada por uma deficiência radicalar, mas sim, pelo lento processo de geração do hidreto deste elemento, que foi transportado e depositado no atomizador causando interferência.

De acordo com a Figura 18-A, pode-se verificar que Bi e Pb interferem no sinal analítico do Se somente na presença de massas superiores a 1 μg . Neste atomizador, o limite de tolerância a interferência de Bi foi de 2,5 μg , enquanto que para Pb foi de 100 μg . Cabe salientar que na presença de 10 μg de Pb, um efeito interferente de 10% de supressão do sinal foi verificado. No entanto, este efeito manteve-se constante até 100 μg .

⁵⁸Welz, B., Staus, P., *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993) 951-976.

⁵⁴Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

O limite de tolerância para Pb no MMQTA foi estendido até 300 μg (Figura 18-B e Tabela 3). Por outro lado, nenhuma diferença significativa foi observada para o Bi em ambos atomizadores. Porém, na presença de 100 μg de Bi, após a adição de NaBH_4 ao frasco de reação, obteve-se a formação de um precipitado preto. Este resultado pode ser explicado, baseado nos resultados de Warcers *et al.*⁵⁴, que demonstraram que o efeito interferente do Bi no sinal analítico do Se é mais pronunciado em fase líquida. De acordo com Verlinden e Deelstra⁵³, o precipitado preto observado no copo de reação é resultado da formação de compostos insolúveis como, por exemplo, Bi_2Se_3 .

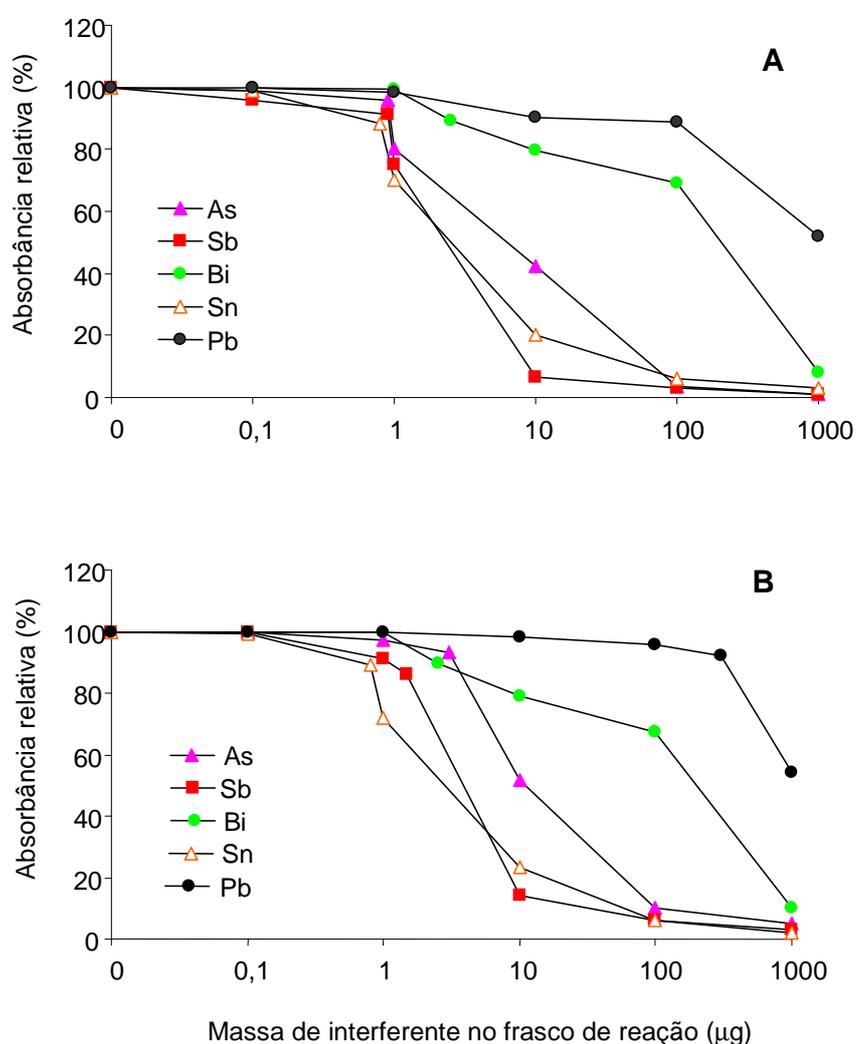


Figura 18. Interferências de As(III), Bi(III), Pb(II), Sb(III) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do Se(IV) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L^{-1}), (A) QTA, (B) MMQTA.

⁵⁴Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

⁵³Verlinden, M., Deelstra, H. A., *Fresenius. Z. Anal. Chem.* 296 (1979) 253-258.

4.2.2.2. Interferências no sinal analítico do arsênio

A influência do aumento da massa de interferentes no sinal analítico do As é apresentado na Figura 19. Utilizando o QTA, verifica-se que há forte interferência nas medições de As já a partir de 0,1 μg de Sb, Se e Sn. Se destaca-se dos demais, por apresentar maior efeito interferente, seguido do Sb e Sn (Figura 19-A). O limite de tolerância para estes elementos foi, respectivamente, de 0,4; 0,9 e 1 μg (Figura 19-A e Tabela 3). Neste atomizador, não foi verificado nenhum efeito interferente no sinal do As na presença de até 100 μg de Bi e Pb. O efeito não interferente do Bi pode ser explicado com base na instabilidade térmica de seus hidretos, os quais são menos dependentes dos radicais. Deste modo, é possível que os radicais presentes no atomizador sejam suficientes para uma completa atomização do As.

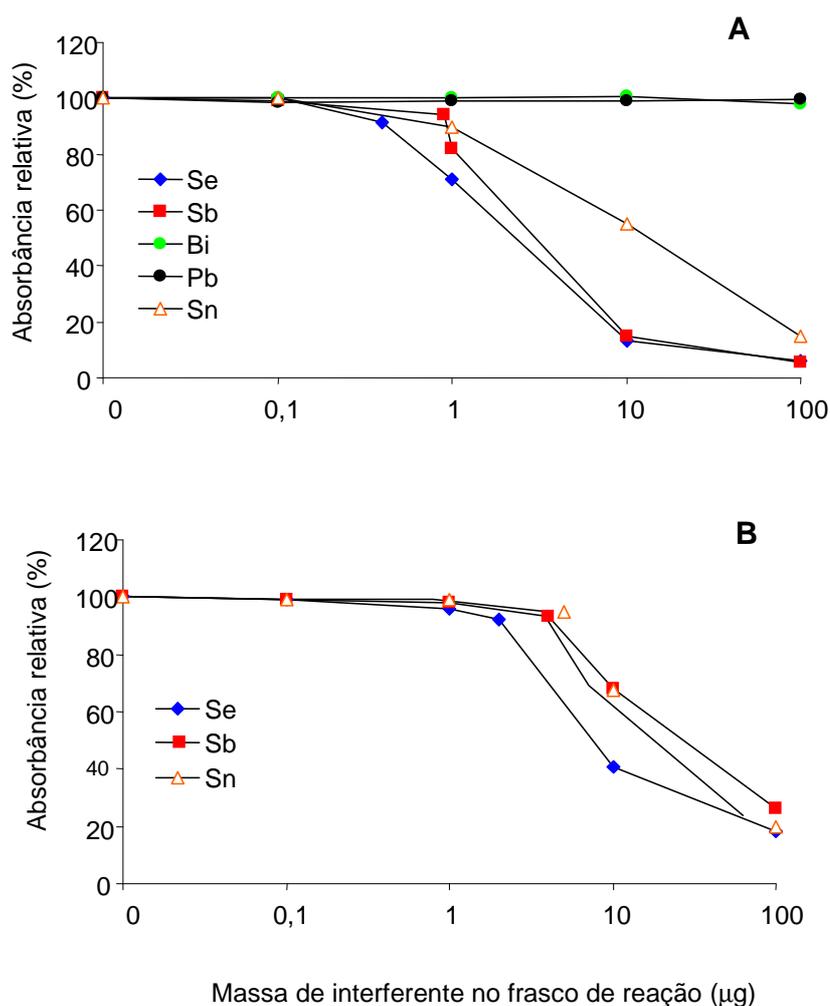


Figura 19. Interferências de Bi(III), Pb(II), Sb(III), Se(IV) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do As(III) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹), (A) QTA, (B) MMQTA.

A utilização do MMQTA aumentou o limite de tolerância para Sb, Se e Sn em pelo menos uma ordem de grandeza (Tabela 3) e a determinação de As pode ser feita na presença de até 1 µg de cada analito interferente (Figura 19-B). Neste atomizador, o limite de tolerância para Sb, Se e Sn foi respectivamente de 4, 2 e 5 µg (Figura 19-B e Tabela 3). Estes resultados, confirmam que o ar desempenha um importante papel na atomização do As na presença destes interferentes, uma vez que estes elementos influenciam no sinal do As por reações em fase gasosa.⁵⁷

Alguns trabalhos têm mostrado que a influência do As na determinação do Se é considerada menos pronunciada do que a influência do Se na determinação do As.^{4,41,56,58} Para sistemas em batelada, uma das possíveis explicações baseia-se no efeito cinético destes elementos. De acordo com as Figuras 20 e 21, que apresentam as sobreposições dos sinais para As, Bi, Se e Sb em diferentes atomizadores, pode-se verificar que o sinal do Se aparece um pouco antes do que o sinal do As, o que explica, parcialmente, a maior interferência do Se no As.

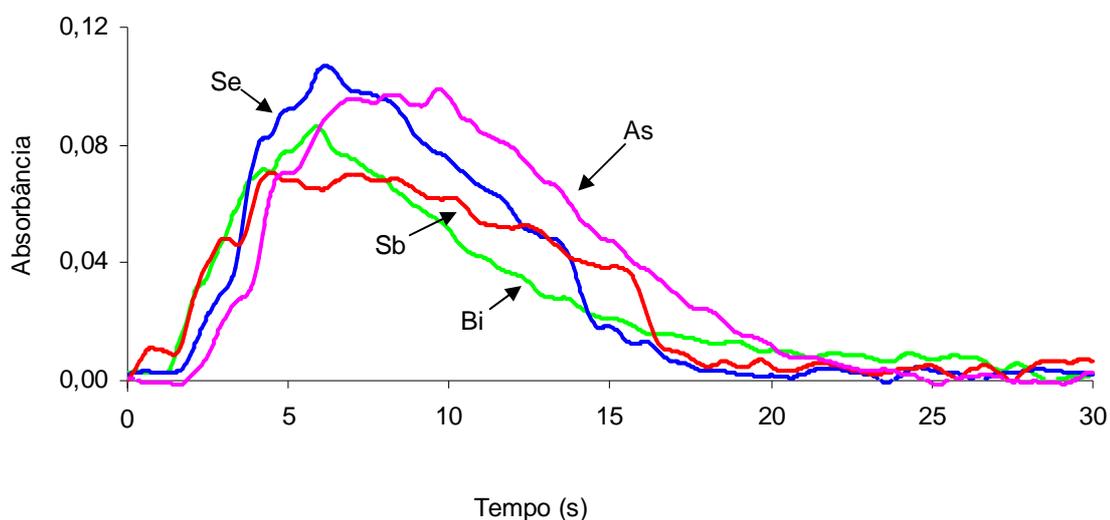


Figura 20. Sobreposições de sinais do As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹) utilizando o QTA como atomizador.

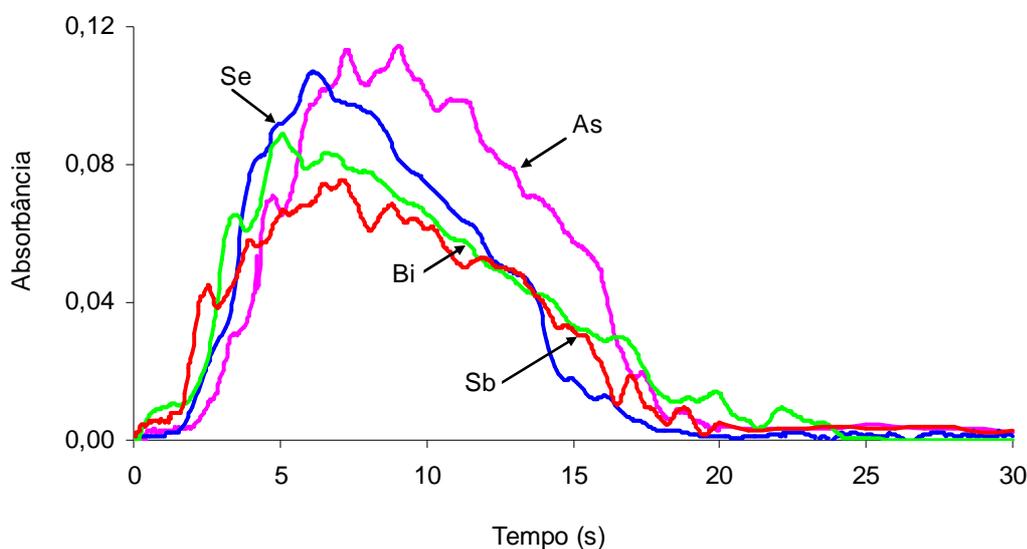


Figura 21. Sobreposições de sinais do As(III), Bi(III), Sb(III) e Se(IV) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹) utilizando o MMQTA como atomizador.

4.2.2.3. Interferências no sinal analítico do antimônio

Como pode ser visto na Figura 22, o sinal de Sb na presença de massas superiores a 0,1 µg (Se) e 1 µg de (As, Bi e Sn), é mais fortemente influenciado quando QTA é utilizado. O limite de tolerância para a interferência de Se foi de 0,5 µg (Figura 22-A e Tabela 4). Este limite está em concordância com os resultados obtidos por Barth *et al.*⁴, que utilizaram um sistema em batelada semelhante ao usado neste trabalho.

Os limites de tolerância para as interferências de As, Bi e Sn no QTA foram respectivamente de 4, 16 e 5 µg (Figura 22-A e Tabela 4). De acordo com estes resultados, foi possível verificar que a influência de As na determinação de Sb, foi menos pronunciada que a influência de Sb na determinação de As. A explicação para este comportamento, pode ser dada com base nas Figuras 20 e 21, onde pode-se verificar que o sinal do Sb aparece antes do que o sinal do As, o que explica a maior interferência deste elemento.

⁴Barth, P., Krivan, V., Hausbeck, R., *Anal. Chim. Acta* 263 (1992) 111-118.

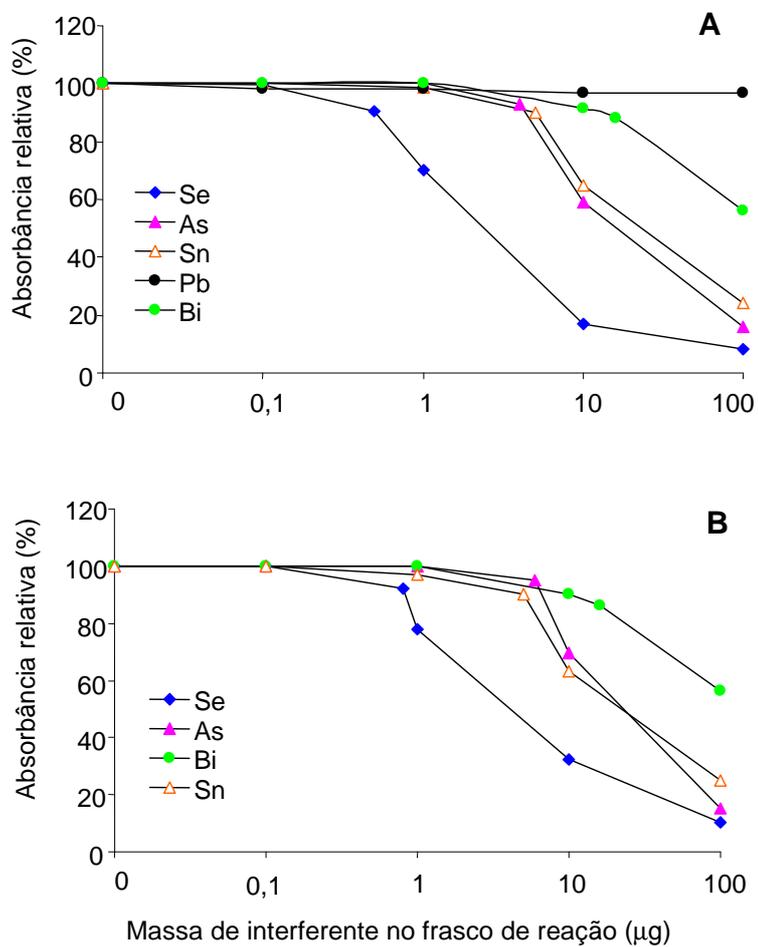


Figura 22. Interferências de As(III), Bi(III), Pb(II), Se(IV) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do Sb(III) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹), (A) QTA, (B) MMQTA.

No caso da interferência do Se, a utilização do MMQTA estendeu o limite de tolerância deste elemento para 0,8 µg, enquanto que para As o limite foi aumentado para 6 µg (Figura 22-B e Tabela 3). Entretanto, como pode ser visto na Figura 22-B, nenhuma melhoria foi verificada para a interferência de Bi e Sn. Com respeito à interferência de Sn, é difícil explicar este comportamento, visto que, a influência deste elemento no sinal analítico do Sb ocorre somente em fase gasosa.⁵⁴ É importante salientar que o limite de tolerância a este elemento em ambos atomizadores, similarmente à determinação de Se, foi difícil de ser estabelecido, visto que, na ausência de Sn, foi observado um decréscimo de aproximadamente 60% no sinal do Sb nas subseqüentes medições. No entanto, os resultados para Bi, podem ser explicados com base na reação destes elementos em fase líquida, o que justifica a formação do precipitado preto verificado na presença de 100 µg deste interferente. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Walcers *et al.*⁵⁴, no qual foi verificado que o Bi influencia na determinação do Sb somente por reações em fase líquida.

4.2.2.4. Interferências no sinal analítico do bismuto

De acordo com a Figura 23, pode-se verificar que a influência de Sb, Se e Sn na determinação de Bi torna-se evidente apenas acima de 1 µg destes elementos. Um efeito interferente de 10% de supressão do sinal analítico foi verificado na presença de até 2 µg de Se, 8 µg de Sb e 20 µg de Sn (Tabela 3). Neste atomizador pode-se verificar, também, que nenhum efeito interferente no sinal do Bi foi observado na presença de até 100 µg de As e Pb (Figura 23-A).

⁵⁴Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

Com o uso do MMQTA, nenhuma diferença significativa com respeito às interferências de Se, Sb e Sn foi verificado (Figura 23-B). Entretanto, para a influência de Sb, este resultado pode ser explicado com base no trabalho de Warcers *et al.*⁵⁴ que, através do estudo dos mecanismos das interferências entre elementos formadores de hidretos, verificaram que Sb interfere no sinal do Bi somente através de reações em fase líquida. Segundo os autores, no caso da interferência do Se, foi verificado que esta ocorre em ambas as fases, mas um efeito mais pronunciado foi observado em fase líquida.

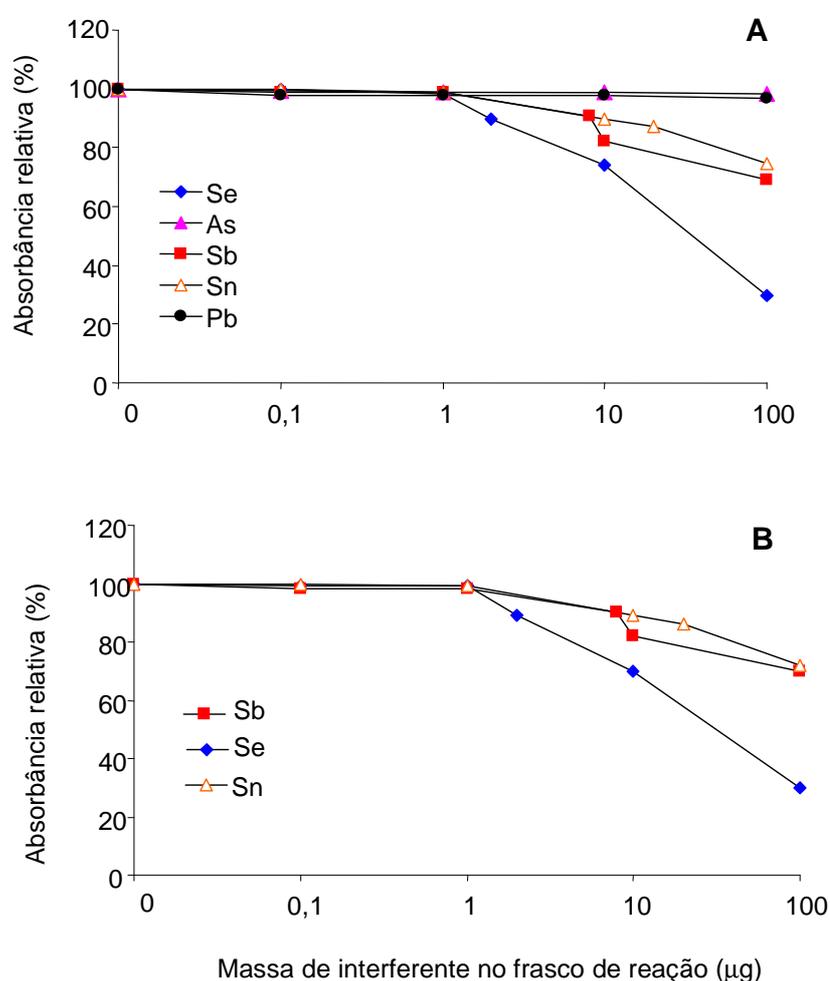


Figura 23. Interferências de As(III), Pb(II), Sb(III), Se(IV) e Sn(IV) na intensidade do sinal analítico do Bi(III) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹), (A) QTA, (B) MMQTA.

⁵⁴Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

Através do estudo das interferências entre elementos formadores de hidretos, pode-se verificar o comportamento do sinal analítico frente a estes interferentes, além de avaliar o desempenho do MMQTA na minimização destes efeitos. Os limites de tolerância (concentração de interferente que causa um decréscimo de 10% no sinal analítico) obtidos para estes elementos interferentes em ambos atomizadores estão resumidos na Tabela 3.

Tabela 3. Limites de tolerância para o estudo das interferências entre os elementos formadores de hidretos, utilizando QTA e MMQTA como atomizadores.

Interferente	Analito							
	As(III)		Bi(III)		Sb(III)		Se(IV)	
	QTA	MMQTA	QTA	MMQTA	QTA	MMQTA	QTA	MMQTA
As	-	-	100*	-	4	6	0,9	3
Se	0,4	2	2	2	0,5	0,8	-	-
Sb	0,9	4	8	8	-	-	0,9	1,5
Bi	100*	100*	-	-	16	16	2,5	2,5
Pb	100*	100*	100*	100*	100*	100*	100	300
Sn	1	5	20	20	5	5	0,8	0,8

* até 100 µg nenhuma interferência foi verificada.

4.3. Otimização das condições para a determinação de arsênio em presença de antimônio

A HG AAS tem sido amplamente empregada para a determinação de As em vários tipos de amostras. No entanto, raros estudos relatam o uso desta técnica para a determinação deste elemento em fármacos.

No presente trabalho foram utilizadas amostras comerciais de antimoniato de meglumina. Como foi visto anteriormente, uma das limitações do uso desta técnica é a interferência causada pela presença de Sb no sinal de As, o que restringe o seu uso de forma direta para a determinação de As em fármacos antimoniais. Porém, estudos relatam que, após um tratamento prévio da amostra, a determinação de As por HG AAS é possível, mesmo na presença de elevadas concentrações de Sb.^{7,27,60}

Com base nos resultados obtidos por Walcers *et al.*⁵⁴, que permitiram elucidar que o mecanismo de ação da influência de Sb na determinação de As ocorre somente em fase gasosa, e que, estas interferências acabam influenciando na atomização do analito através da redução da população de radicais hidrogênio, foi investigado o uso do MMQTA como uma alternativa para a minimização dos efeitos interferentes entre estes elementos formadores de hidretos.

Com o objetivo de verificar a interferência causada pelo Sb(V), em meio de HCl, na determinação de As(V), bem como, avaliar o desempenho do MMQTA na minimização deste efeito interferente, um estudo foi feito sobre a influência da adição de quantidades crescentes de Sb(V) sobre o sinal de uma massa fixa de As(V).

⁷Calle-Gutiñas, M. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1165-1172.

²⁷Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2095-2102.

⁶⁰Yersel, M. E. *et al.*, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 293-300.

⁵⁴Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

De acordo com a Figura 24, que apresenta o comportamento da intensidade do sinal analítico para As(V) frente ao aumento da massa de Sb(V) em ambos atomizadores, fica evidente que a adição de ar no interior do tubo, desempenha um importante papel na minimização dos efeitos interferentes entre estes elementos formadores de hidretos. Com a utilização do MMQTA e uma vazão de ar (mantida em 20 mL min⁻¹), verifica-se que a determinação de As(V) na presença de Sb(V), é possível até 7 µg deste elemento interferente. Enquanto que, para o QTA, a determinação de As(V) é possível somente até 1 µg de Sb(V).

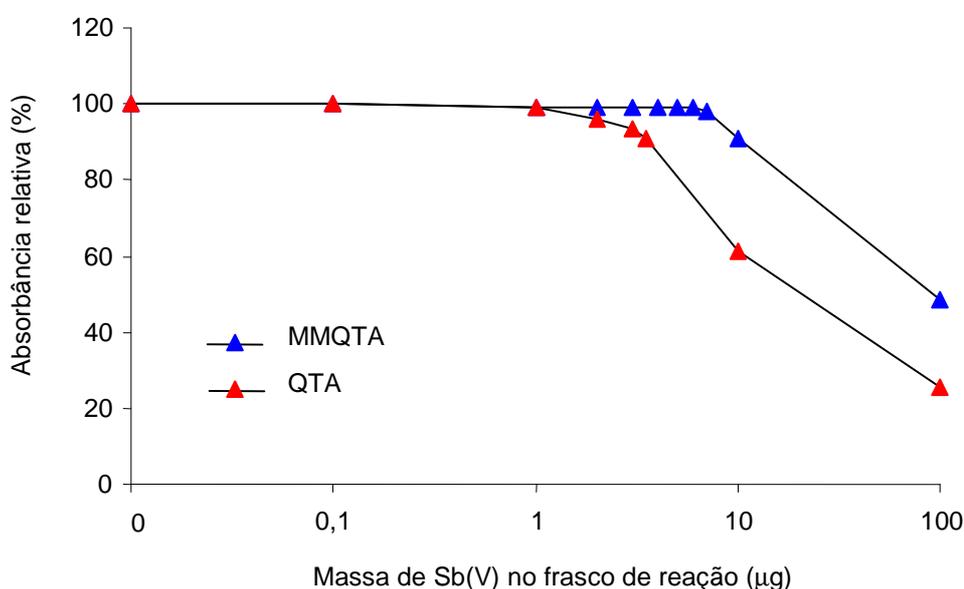


Figura 24. Interferências de Sb(V) na intensidade do sinal analítico do As(V) (20 ng em 10 mL de HCl 1 mol L⁻¹), utilizando ambos atomizadores.

Neste atomizador, o limite de tolerância encontrado para a interferência de Sb(V) foi de 10 µg. Porém, para o QTA, o limite foi de 3,5 µg e acima desta massa, um efeito de supressão maior que 10% já pode ser verificado. No entanto, mesmo o MMQTA tendo apresentado um melhor desempenho com respeito ao efeito interferente do Sb(V), a determinação de As em antimoniais pentavalentes (~81000 mg L⁻¹ de Sb(V)), não pode ser feita nestas condições em vista do alto fator de diluição das amostras.

Desta forma, com base no efeito complexante do ácido cítrico observado na presença de elevadas concentrações de Sb(V)^{7,27}, investigou-se o efeito deste reagente ácido para a minimização do efeito interferente deste elemento em ambos atomizadores, para a subsequente determinação de As total em antimoniais pentavalentes.

Inicialmente, utilizando um atomizador de tubo de quartzo convencional, investigou-se a eficiência de complexação do ácido cítrico em diferentes tempos de contato com a solução. Para este estudo foram, arbitrariamente, escolhidas massas de 20 ng de As(V) (soluções analíticas ou na presença de Sb(V)) na presença de ácido cítrico 10% (m/v). Visto que, segundo Flores *et al.*²⁷, este meio ácido é suficiente para suprimir a formação da estibina a partir de Sb(V).

De acordo com a Figura 25 é possível observar a capacidade do ácido cítrico em formar complexos com o Sb(V), mesmo na presença de uma elevada massa deste interferente (100 µg). Verifica-se que, um tempo de contato de 1 hora com este reagente, é suficiente para evitar o efeito de supressão observado para o sinal de 20 ng de As(V) na presença da solução de referência de Sb(V) e da solução da amostra.

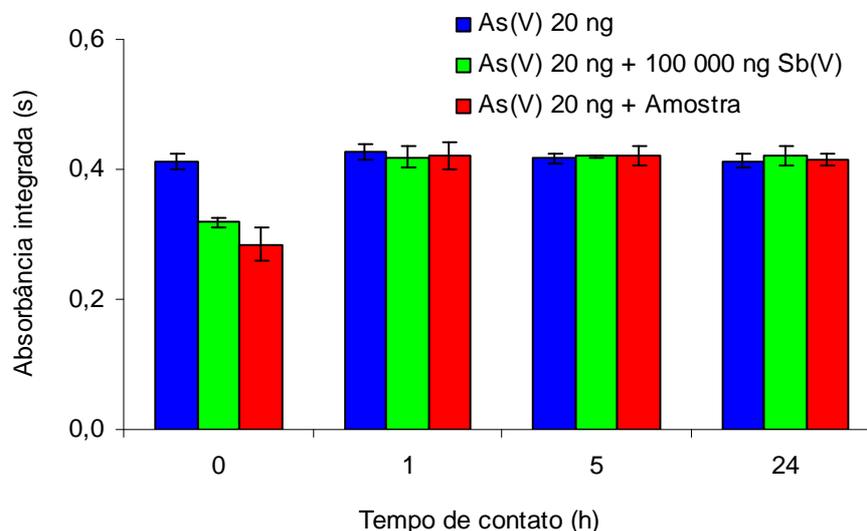


Figura 25. Influência do tempo de contato da solução analítica de As(V), As(V) + Sb(V) e As(V) + solução da amostra previamente oxidada (solução de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de purga de 10 s), utilizando o QTA como atomizador.

⁷Calle-Gutiñas, M. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1165-1172.

²⁷Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2095-2102.

De acordo com a literatura concentrações de ácido cítrico entre 2 e 10% (m/v) são indicados como os meios mais adequados para a complexação de Sb(V) e, conseqüentemente, inibição da formação da estibina.^{7,27} Com o objetivo de verificar quais concentrações seriam mais apropriadas para a determinação de As(V), concentrações de 5, 8, 10 e 20% (m/v) foram avaliadas. Conforme pode ser visto na Figura 26, na presença de concentrações de ácido cítrico inferiores a 10% (m/v) o sinal analítico de As(V), mesmo sem a presença de Sb(V), apresenta-se suprimido. Isto pode ser atribuído a uma quantidade insuficiente deste meio ácido para promover uma eficiente geração do respectivo hidreto. No entanto, foi verificado que uma concentração igual ou superior a 10% (m/v), apresenta-se como um meio adequado para a geração do hidreto, bem como, para a minimização do efeito interferente verificado na presença do Sb(V).

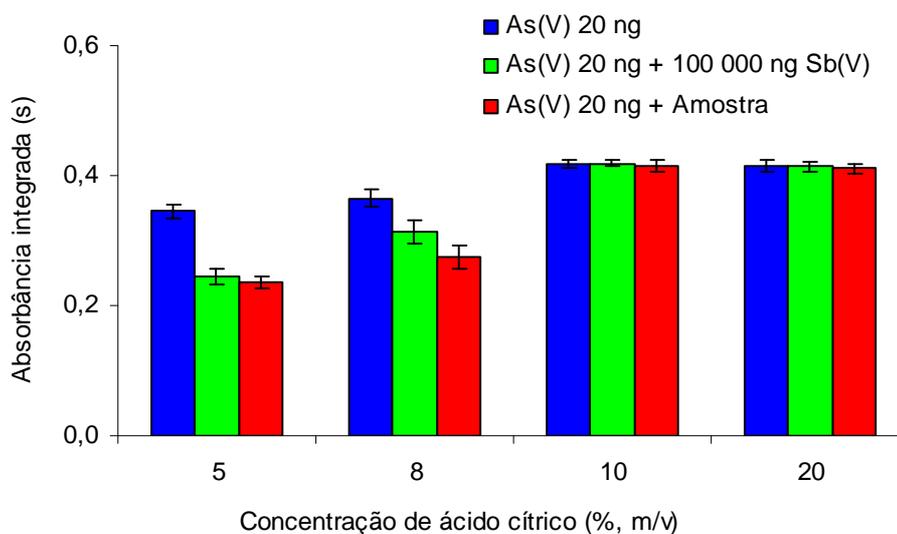


Figura 26. Influência da concentração do ácido cítrico na geração de hidretos de As(V), As(V) + Sb(V) e As(V) + solução da amostra previamente oxidada (NaBH_4 1% (m/v); tempo de purga de 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o QTA como atomizador.

⁷Calle-Guntiñas, M. B. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1165-1172.

²⁷Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2095-2102.

Depois de estabelecidas as condições referentes ao meio ácido a ser utilizado para a determinação de As(V), investigou-se também, o comportamento do sinal analítico variando-se a concentração do NaBH₄.

De acordo com a Figura 27, pode-se observar que as melhores intensidades de sinais para a solução de referência de As(V), bem como, para esta solução na presença do interferente, foram obtidos quando utilizou-se uma concentração de 1% (m/v) de NaBH₄, sendo que em concentrações superiores, observou-se um decréscimo gradual do sinal analítico.

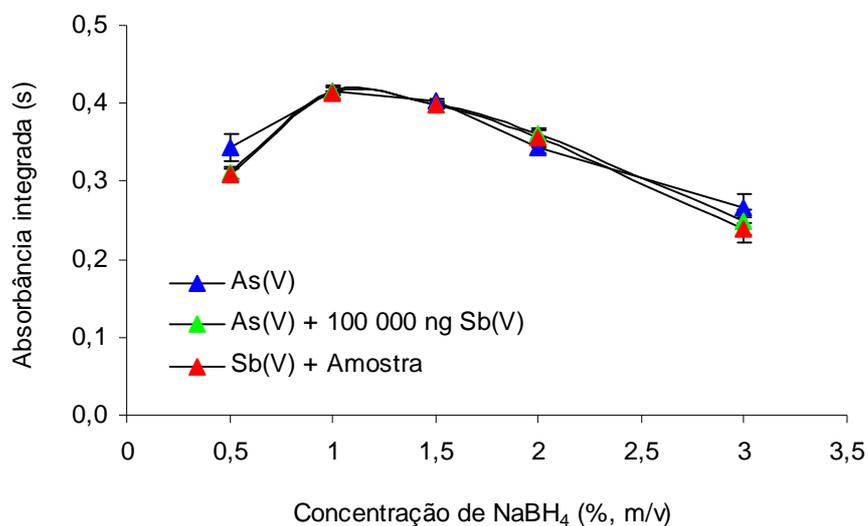


Figura 27. Influência da concentração de NaBH₄ na geração de hidretos de As(V), As(V) + Sb(V) e As(V) + solução da amostra previamente oxidada (solução de ácido cítrico 10% (m/v); tempo de purga de 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o QTA como atomizador.

Para a determinação de As(V) em meio de ácido cítrico, o tempo de purga também foi avaliado. Como pode ser visto na Figura 28, similarmente ao verificado para As(III), em meio de HCl, as melhores intensidades de sinais para a solução de referência deste analito foram obtidos com um tempo de purga de 10 s. Porém, observa-se um gradual decréscimo na sensibilidade quando tempos de purga superiores a 10 s são utilizados.

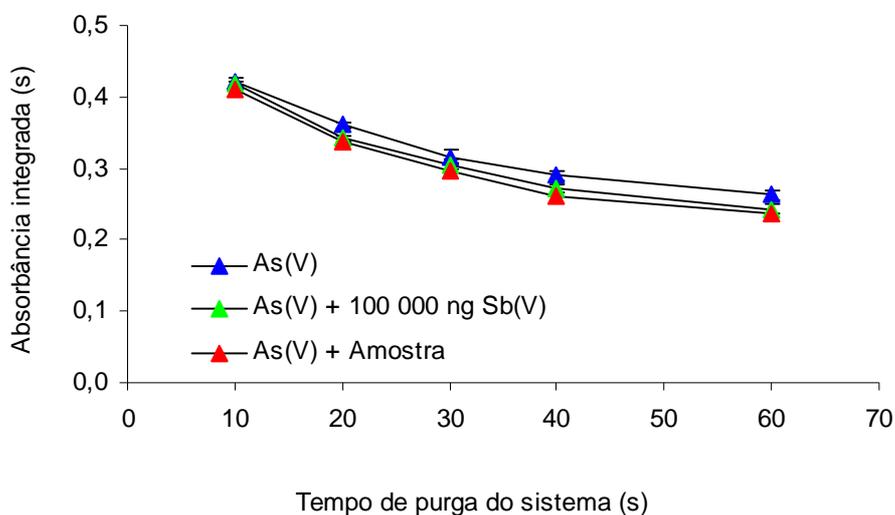


Figura 28. Influência do tempo de purga do sistema na reação da geração de hidretos de As(V), As(V) + Sb(V) e As(V) + solução da amostra previamente oxidada (solução de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de contato de 1 h), utilizando o QTA como atomizador.

Com o objetivo de verificar a interferência causada pelo Sb(V), em meio de ácido cítrico, na determinação de As(V), bem como, avaliar o efeito complexante deste reagente, um estudo foi feito sobre a influência da adição de quantidades crescentes de Sb(V) sobre o sinal de uma massa fixa de As(V).

Como pode ser observada na Figura 29, a determinação de As(V) em meio de ácido cítrico, utilizando um atomizador de tubo de quartzo convencional, pode ser feita na presença de até 400 μg de Sb(V), sem que nenhum efeito interferente seja verificado. No entanto, acima desta massa, um efeito interferente de 10% de supressão do sinal foi verificado sendo que, este efeito manteve-se constante até 1000 μg de Sb(V). Porém, acima desta massa pode-se observar uma redução significativa do sinal analítico de As(V).

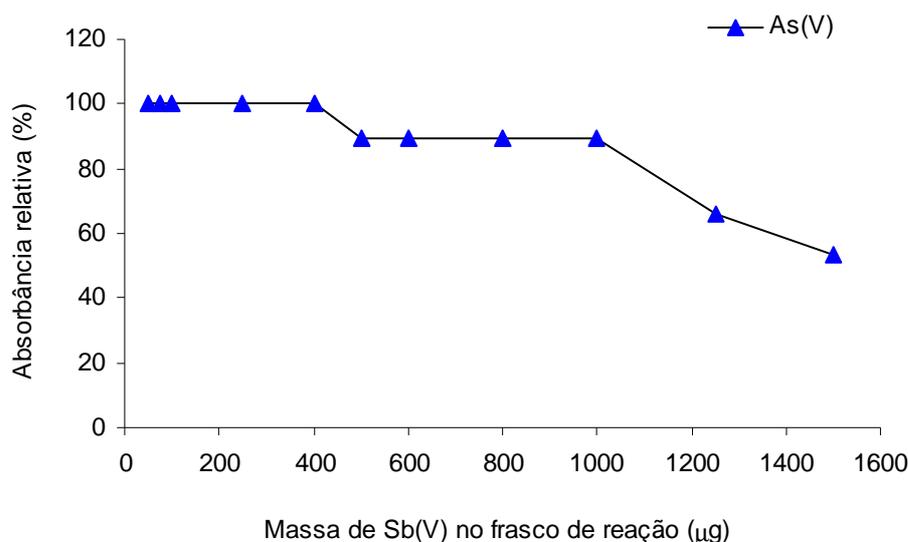


Figura 29. Interferências de Sb(V) na intensidade do sinal analítico do As(V) (20 ng em 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH_4 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o QTA como atomizador.

De acordo com a Figura 29, o fato do Sb(V) interferir na determinação de arsênio somente a partir de elevadas massas (acima de 400 μg), pode ser atribuído à ação complexante do ácido cítrico, o que impede a completa formação da estibina a partir da espécie pentavalente e, conseqüentemente, minimiza o efeito interferente deste elemento na determinação de As(V), conforme verificado em meio de HCl.

Para o MMQTA, um estudo adicional com respeito à influência da vazão de ar a ser introduzida no interior do tubo foi feito para este atomizador.

Como pode ser visto na Figura 30, sem a adição de ar, a intensidade do sinal analítico para As(V) na presença de 500 μg de Sb(V) encontra-se com um efeito de 10% de supressão do sinal. No entanto, foi verificado que a adição de uma vazão de 20 a 30 mL min^{-1} de ar no interior do atomizador de quartzo, foi suficiente para a obtenção de uma melhor sensibilidade e uma completa minimização do efeito interferente verificado na presença da respectiva massa de Sb(V).

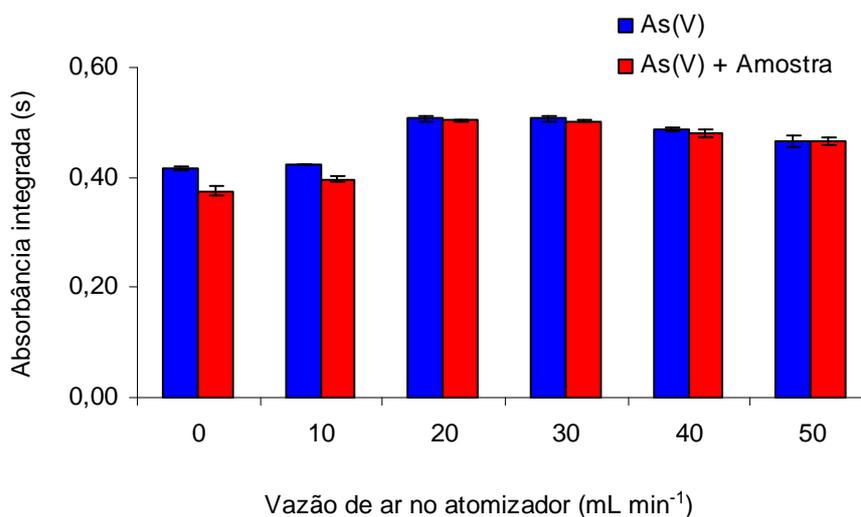


Figura 30. Estudo da influência da vazão de ar na sensibilidade do As(V) (20 ng em 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH_4 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o MMQTA como atomizador.

De acordo com a Figura 31, que apresenta o comportamento da intensidade do sinal analítico para As(V), em meio de ácido cítrico, frente ao aumento da massa de Sb(V) em ambos atomizadores, fica evidente o melhor desempenho do MMQTA, quando comparado com um atomizador convencional.

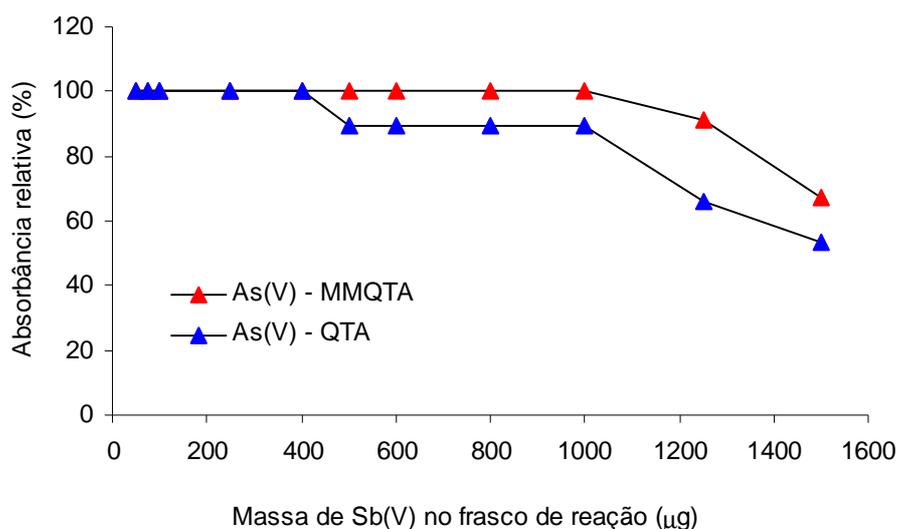


Figura 31. Interferências de Sb(V) na intensidade do sinal analítico do As(V) (20 ng em 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH₄ 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando ambos atomizadores, para o MMQTA foi utilizada uma vazão de ar mantida em 20 mL min⁻¹.

Com a utilização do MMQTA e uma vazão de ar mantida em 20 mL min⁻¹, verifica-se que a determinação de As(V) na presença de Sb(V), é possível até 1000 µg deste elemento interferente, sem que nenhum efeito interferente seja verificado. No entanto, utilizando-se um atomizador convencional, a determinação de As(V) é possível somente até 400 µg de Sb(V). Além disso, no MMQTA, o limite de tolerância (10% de supressão do sinal) a interferência de Sb(V) foi de 1250 µg, enquanto que no QTA, na presença desta mesma massa, um efeito de supressão maior que 30% já pode ser verificado.

4.4. Determinação de arsênio em amostras de antimoniais pentavalentes

Através dos estudos feitos em ambos atomizadores, na presença de HCl e de ácido cítrico, com a solução de referência de As(V), pode-se verificar as melhores condições para a atomização do As, bem como, avaliar a melhor condição para a minimização dos efeitos interferentes referentes ao Sb(V). A Figura 32 apresenta o perfil do sinal analítico para arsênio na presença da solução da amostra, o correspondente a 500 μg de Sb(V).

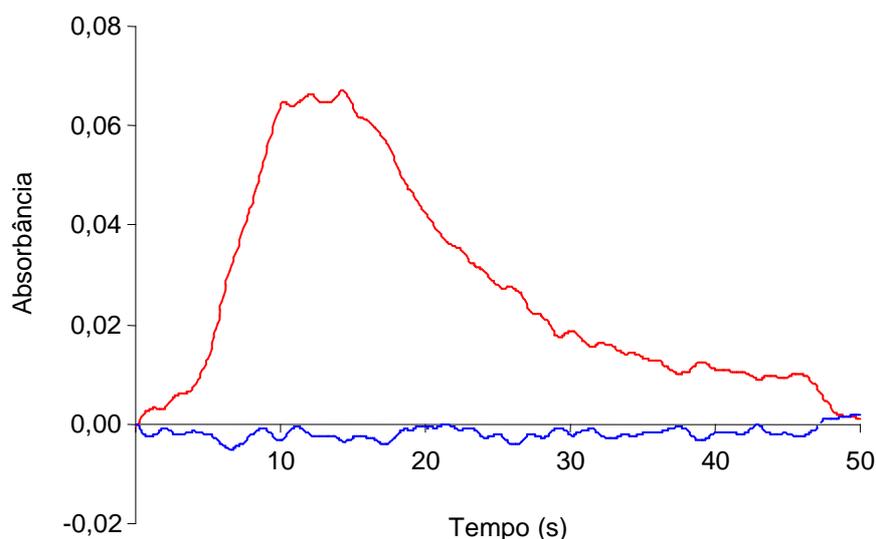


Figura 32. Sinal analítico de As(V) na presença de 500 μg de Sb(V) (40 ng em 10 mL de ácido cítrico 10% (m/v); NaBH_4 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h), utilizando o MMQTA como atomizador com uma vazão de ar mantida em 20 mL min^{-1} .

Assim, para a determinação do As nas amostras de antimoniais pentavalentes, foram preparadas soluções destas amostras conforme descrito no item 3.9. Para a geração dos hidretos, foi possível a utilização de no máximo 185 μL da solução da amostra (equivalente a 1000 μg de Sb(V)). O atomizador utilizado para este procedimento foi o MMQTA, nas condições descritas na Tabela 4.

Na Tabela 4 estão descritas as condições experimentais otimizadas, bem como, os parâmetros de mérito para o procedimento de determinação de As(V) em amostras de antimoniais pentavalentes.

O LD foi calculado com base em três vezes o valor do desvio padrão estimado para o branco ($n = 10$) e o LQ foi calculado com base em dez vezes o valor do desvio padrão estimado para o branco ($n = 10$).

Tabela 4. Condições analíticas utilizadas para a determinação de As em amostras de antimoniais pentavalentes para o MMQTA.

Parâmetro	Condição
Concentração do NaBH ₄ (% m/v)	1
Concentração de ácido cítrico (% m/v)	10
Tempo de purga (s)	10
Tempo de injeção do NaBH ₄ (s)	40
Tempo de integração (s)	50
Vazão de ar externo (mL min ⁻¹)	20
Massa característica (pg)	160
Limite de detecção (mg L ⁻¹)	0,4
Limite de quantificação (mg L ⁻¹)	1,3
Extensão da faixa linear (ng)	5 - 100

Cabe salientar que, o procedimento proposto para a determinação de As em amostras de antimoniais pentavalentes, utilizando o MMQTA como atomizador e o ácido cítrico como meio reacional, proporcionou um aumento da faixa não interferente na presença de Sb(V), o que possibilitou uma menor diluição das amostras e conseqüentemente, melhores LDs quando comparado aos resultados obtidos com a utilização de um atomizador convencional.²⁷

²⁷Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2095-2102.

Para a determinação de As total foram empregadas amostras comerciais de antimoniato de N-metil-glucamina (300 mg mL^{-1}) de diferentes fabricantes. Os resultados estão demonstrados na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos para a determinação de As total em antimoniais pentavalentes por HG AAS (mg L^{-1} , $n = 4$), utilizando o MMMQTA como atomizador.

Amostras	Concentração de As (mg L^{-1})
A1	$43,86 \pm 1,24$
A2	$32,42 \pm 1,66$
B1	$2,08 \pm 0,13$
B2	$2,15 \pm 0,08$

Conforme pode ser visto na Tabela 5, foram detectados níveis elevados de As para os lotes das amostras do fabricante A. No entanto, é importante salientar que estes lotes já foram retirados do mercado e que lotes comercializados atualmente (fabricante B) encontram-se dentro do limite permitido para metais pesados pela Farmacopéia Brasileira.

Cabe salientar que, embora os lotes das amostras analisadas do fabricante A, estivessem fora do prazo de validade, os resultados encontrados para a concentração de As foram similares aos obtidos anteriormente por Flores *et al.*²⁷.

Em vista da inexistência de material certificado para a análise de baixas concentrações de metais em fármacos, a validação da metodologia como recomendado pelos órgãos reguladores, não pode ser aplicada. Com o objetivo de comparar os resultados obtidos através da utilização da HG AAS para arsênio total, bem como, verificar a exatidão da metodologia proposta, foram feitas determinações nas mesmas amostras comerciais por ICP OES. Os resultados estão demonstrados na Tabela 6.

²⁷Flores, E. M. M. *et al.*, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2095-2102.

Tabela 6. Resultados obtidos para a determinação de As total em antimoniais pentavalentes por diferentes técnicas (mg L^{-1} , $n = 4$).

Método	Amostra A	Amostra B
HG AAS*	$43,9 \pm 1,2$	$2,08 \pm 0,13$
ICP OES	$45,5 \pm 1,7$	$2,23 \pm 0,01$

* Condições reacionais: ácido cítrico 10% (m/v); NaBH_4 1% (m/v); tempo de purga 10 s; tempo de contato de 1 h;), utilizando o MMQTA como atomizador com uma vazão de ar mantida em 20 mL min^{-1} .

4.5. Ensaio de recuperação

Com o objetivo de verificar possíveis interferências referentes à matriz na determinação de As(V), foram feitos ensaios de recuperação. Para este ensaio, soluções de As(V) foram adicionadas na amostra e posteriormente foi feita a determinação por HG AAS. Os resultados estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Ensaio de recuperação de As(V) em amostras de antimoniato de meglumina por HG AAS, utilizando como atomizador o MMQTA ($n = 4$).

	Amostra A	Amostra B
Recuperação	$97 \pm 2\%$	$100 \pm 1\%$

Conforme pode ser visto na Tabela 7, é possível observar que a recuperação foi de 97 a 100%, em diferentes amostras comerciais, o que permite concluir que, para o procedimento proposto, efeitos mínimos referentes à matriz da amostra devem ser esperados.

5. CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos, foi possível verificar que a determinação de elementos formadores de hidretos está sujeita a efeitos interferentes que são na maioria das vezes, decorrentes das características dos diferentes atomizadores de tubo de quartzo. Dentre os elementos estudados, As e Se foram os analitos que apresentaram faixa linear menor, confirmando que a atomização de seus respectivos hidretos é fortemente dependente da presença de radicais hidrogênio no interior do tubo.

Com respeito às interferências entre elementos formadores de hidretos, verificou-se que a presença de outro elemento formador de hidreto acaba levando a queda do sinal analítico, e que o grau de interferência está diretamente relacionado à concentração do elemento interferente.

Através dos estudos feitos, em ambos atomizadores, pode-se verificar que a adição de ar ao sistema, é responsável por uma melhor atomização do analito o que conseqüentemente, diminui os efeitos interferentes. Verificou-se que o uso do MMQTA, foi responsável pelo aumento da faixa linear para As, Se e Sb. Com exceção do Bi como analito, o limite de tolerância às interferências entre elementos formadores de hidretos, foram melhorados no mínimo em 50% em comparação ao QTA. Entretanto, na determinação de Se e Sb, nenhuma melhoria foi verificada para Sn como interferente.

Sendo assim, o uso do MMQTA-HG AAS apresenta-se como uma proposta promissora, contendo as mais importantes vantagens comuns aos atomizadores convencionais, além de reduzir substancialmente, as interferências inerentes aos QTAs.

Através dos resultados obtidos, verificou-se que a determinação de As(V) por HG AAS em amostras de antimoniais pentavalentes não pode ser feita de forma direta. Também observou-se que a adição de uma vazão de 20 a 30 mL min⁻¹ de ar no interior do tubo de quartzo, foi suficiente para obter uma sensibilidade melhor e aumentar o limite de tolerância a interferência de Sb(V) sobre o sinal analítico do As(V) de 3,5 para 10 µg, além de estender a faixa livre de interferência de 1 para 7 µg.

No entanto, mesmo o MMQTA tendo apresentado um melhor desempenho com respeito ao efeito interferente do Sb(V), a determinação de As total em antimoniais pentavalentes (~81000 µg mL⁻¹ de Sb(V)), não pode ser feita nestas condições em vista do alto fator de diluição das amostras. Deste modo, o emprego do ácido cítrico foi necessário, tendo-se em vista que este meio reacional é adequado para formação de complexos com o Sb(V).

Ao utilizar um atomizador de tubo de quartzo convencional, em meio de ácido cítrico, foi verificado que a determinação de As(V) pode ser feita na presença de até 400 µg de Sb(V), o que pode ser atribuído à ação complexante deste meio ácido. Entretanto, com a utilização do MMQTA e uma vazão de ar mantida em 20 mL min⁻¹, verificou-se que a determinação de As(V) é possível até 1000 µg deste elemento interferente. Além disso, o limite de tolerância à interferência de Sb(V) foi de 1250 µg, enquanto que no QTA, na presença desta mesma massa, um efeito de supressão maior que 30% foi verificado.

Deste modo, pode-se concluir que o uso da MMQTA-HG AAS, associado à ação complexante do ácido cítrico, é uma metodologia adequada para a determinação de As total em amostras de antimoniato de N-metil-glucamina que contêm elevadas concentrações de Sb(V).

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AGTERDENBOS, J., VAN NOORT, J. P. M., PETERS, F. F., BAX, D., TER HEEGE, J. P., The determination of selenium with hydride generation AAS-I. Description of the apparatus used and study of the reactions in the absorption cuvette, *Spectrochim. Acta Part B* 40(1984) 501-515.
2. AGTERDENBOS, J., VAN NOORT, J. P. M., PETERS, F. F., BAX, D., TER HEEGE, J. P., The determination of selenium with hydride generation AAS-II. The role of oxygen and of the cuvette wall, *Spectrochim. Acta Part B* 41(1986) 283-290.
3. AY, U., HENDEM. E., Interference in quartz tube atomizer during arsenic and antimony determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 951-958.
4. BARTH, P., KRIVAN, V., HAUSBECK, R., Cross-interferences of hydride generation-forming elements in hydride-generation atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 263 (1992) 111-118.
5. BAX, D., VAN ELTEREN, J. T., AGTERDENBOS, J., The determination of arsenic with hydride generation AAS. A study of the factors influencing the reactions in the absorption cuvette, *Spectrochim. Acta Part B* 41(1986) 1007-1013.
6. BROWN, R. M., BIHAN, A. L., Influence of experimental parameters in electrothermal atomic absorption spectrometry on a priori calculated instrumental detection limits, *Anal. Chem.* 53 (1981) 1560-1566.
7. CALLE-GUNTIÑAS, M. B., TORRALBA, R., MADRID, Y., PALACIOS, M. A., BONILLA, M., CÁMARA, C., A study of hydride forming elements in the determination of As by hydride generation atomic absorption spectrometry and minimization of Sb and Se interferences by α -hydroxyacids and KI, *Spectrochim. Acta Part B* 47 (1992) 1165-1172.
8. CHU, R. C., BARRON, G. P., BAUMGARNER, P. A., Arsenic determination at submicrogram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrophotometric technique, *Anal. Chem.* 44 (1972) 1476-1478.
9. CUTTER, A. G., Elimination of nitrite interference in the determination of selenium by hydride generation, *Anal. Chim. Acta* 149 (1983) 391-394.

10. DEDINA, J., Interference of volatile hydride forming elements in selenium determination by atomic-absorption spectrometry with hydride generation, *Anal. Chem.* 54 (1982) 2097-2102.
11. DEDINA, J., WELZ, B., Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: Mecanism for atomization of arsine, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 307-314.
12. DEDINA, J., TSALEV, D. L., Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 1st ed., Chichester, UK (1995) 151-181.
13. DEDINA, J., Flow methods in gas-liquid separations, in: A. Sanz-Medel (Ed), *Flow Analysis with Atomic Spectrometric Detection*, Elsevier, Amsterdam, Holland (1989) 237-273.
14. DEDINA, J., MATOUSEK, T., Multiple microflame – a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 15 (2000) 301-304.
15. DEDINA, J., Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 846-872.
16. DITTRICH, K., VORBERG, B., WOLTHERS, H., Studies on atomic spectroscopic trace analysis in small samples of A(III)B(V) semicondutores. Determination of trace selenium and tellurium in inorganic matrices by AAS with direct electro-thermal atomization in graphite cuvette and by AAS in quartz atomizer after hydride generation – study of matrix effects and comparative methodology, *Talanta* 26 (1979) 747-754.
17. DITTRICH, K., MANDRY, R., Investigations into the improvement of the analytical application of the hydride technique in atomic absorption spectrometry by matrix modification and graphite furnace atomization. Part II. Matrix interferences in the gaseous phase of hydride atomic absorption spectrometry, *Analyst* 111 (1986) 277-280.
18. D`ULIVO, A., DEDINA, J., Interferences in hydride atomization studied by atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 481-498.
19. D`ULIVO, A., Chemical vapor generation by tetrahydroborate (III) and other borane complexes in aqueous media. A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 793-825.
20. D`ULIVO, A., BAIOCCHI, C., PITZALIS, E., ONOR, M., ZAMBONI, R., Chemical vapor generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides using borane complexes, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 471-486.
21. D`ULIVO, A., MESTER, Z., STURGEON, R. F., The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate (III) derivatization: A mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 423-438.

22. D'ULIVO, A., MESTER, Z., MEIJA, J., STURGEON, R. F., Gas chromatography–mass spectrometry study of hydrogen-deuterium exchange reactions of volatile hydrides of As, Sb, Bi, Ge and Sn in aqueous media, *Spectrochim. Acta Part B* 61 (2006) 778-787.
23. D'ULIVO, A., MESTER, Z., MEIJA, J., STURGEON, R. F., Mechanism of generation of volatile hydride of trace elements by aqueous tetrahydroborate (III). Mass spectrometric studies on reaction products and intermediates, *Anal. Chem.* 79 (2007) 3008-3015.
24. ERDEM, N., HENDEN, E., Inter-element interferences in the determination of arsenic and antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry with a quartz tube atomizer, *Anal. Chim. Acta* 505 (2004) 59-65.
25. FLORES, E. M. M., SILVA, L. L. C., BARIN, J. S., R., SAIDELLES, A. F., ZANELLA, R., DRESSLER, V. L., PANIZ, J. N. G., Minimization of volatile nitrogen oxides interference in the determination of arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 56 (2001) 1883-1891.
26. FLORES, E. M. M., SANTOS, E. P., BARIN, J. S., ZANELLA, R., DRESSLER, V. L., BITTENCOURT, C. F., Determination of antimony (III) and total antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry in samples of injectable drugs used for leishmaniasis treatment, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 819-823.
27. FLORES, E. M. M., SILVA, F. B., SANTOS, E. P., PAULA, F. R., BARIN, J. S., ZANELLA, R., DRESSLER, V. L., BITTENCOURT, C. F., Determination of total arsenic by batch hydride generation atomic absorption spectrometry in injectable drugs containing high levels of Sb(V) as N-methylglucamine antimonate, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 2095-2102.
28. GEBEL, T., Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology, *Chem. Biol. Interact.* 107 (1997) 131-144.
29. GRINBERG, P., TAKASE, I., CAMPOS, R. C., Characterization and vapour phase interferences studies of a flame heated holed quartz T-tube as atomization cell for hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 827-830.
30. HOLAK, W., Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1712-1713.
31. JOLLY, W. L., MESMER, R. E., Exchange of hydrogen between water and the hydroborate ion, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4470-4471.
32. KELKÓ-LÉVAI, A., VARGA, I., ZIH-PERÉNYI, K., LÁSZTITY, A., Determination of trace elements in pharmaceutical substances by graphite furnace atomic absorption spectrometry and total reflection X-ray fluorescence after flow injection ion-exchange preconcentration, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 827-833.

33. KORKMAZ, D., ERTAS, N., ATAMAN, O. Y., A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 571-580.
34. KORKMAZ, D., DEDINA, J., ATAMAN, O. Y., Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multiatomizer for atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 255-259.
35. KOROLKOVAS, A., BURCKHALTER, J. H., Química Farmacêutica, Ed. Guanabara Dois S. A., 1ª ed., Rio de Janeiro, (1988) 516-517, 469-471.
36. KRATZER, J., DEDINA, J., In situ tapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 859-864.
37. KREEVOY, M. M., HUTCHINS, J. E., H_2BH_3 as an intermediate in tetrahydridoborate hydrolysis, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6371.
38. KUMAR, R. A., RIYAZUDDIN, P., Mechanism of volatile hydride formation and their atomization in hydride generation atomic absorption spectrometry, *Anal. Sci.* 21 (2005) 1401-1410.
39. LÉONARD, A., GERBER, G. B., Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds, *Mutat. Res.* 366 (1996) 1-8.
40. MATOUSEK, T., DEDINA, J., Fate of free selenium atoms in externally heated quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry and their reatomization at tube ends studied by means of the determination of longitudinal free atom distribution, *Spectrochim. Acta Part B* 55 (2000) 545-557.
41. MATOUSEK, T., DEDINA, J., SELECKÁ, A., Multiple microflame quartz tube atomizer – further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* 57 (2002) 451-462.
42. MESMER, R. E., JOLLY, W. L., The exchange of deuterium with solid potassium hydroborate, *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 2039-2042.
43. Ministério da Saúde do Brasil, Manual de controle da Leishmaniose Tegumentar Americana, FUNASA, Brasília, Brasil, 1999.
44. NARSITO., AGTERDENBOS, J., Study of processes in the hydride generation atomic absorption spectrometry of antimony, arsenic and selenium, *Anal. Chim. Acta* 237 (1990) 189-199.
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, *Spectrochim. Acta Part B* 60 (2005) 731-736.

46. PERGANTIS, S. A., WINNIK, W., HEITMAR, E. M., CULLEN, W. R., Investigation of arsine-generation reactions using deuterium-labeled reagents and mass spectrometry, *Talanta* 44 (1997) 1941-1947.
47. PETRICK, K., KRIVAN, V., Interferences of hydride forming elements and of mercury in the determination of antimony, arsenic, selenium and tin by hydride generation AAS, *Fresenius Z. Anal. Chem.* 327 (1987) 339-342.
48. PIERCE, F. D., BROWN, H. R., Inorganic interference study of automated arsine and selenium determination with atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 48 (1976) 693-695.
49. ROBBINS, W. B., CARUSO, J. A., Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis, *Anal. Chem.* 51 (1979) 889-899.
50. SMICHOWSKI, P., MADRID, Y., CÁMARA, C., Analytical methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels. A review, *Fresenius J. Anal. Chem.* 360 (1998) 623-629.
51. SMITH, A. E., Interferences in the determination of elements that form volatile hydride with sodium borohydride using atomic-absorption spectrophotometry and the argon-hydrogen flame, *Analyst* 100 (1975) 300-306.
52. TODOLÍ, J. L., MERMET, J. M., Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction, *Spectrochim. Acta Part B* 54 (1999) 895-929.
53. VERLINDEN, M., DEELSTRA, H. A., Study of effects of elements that form volatile hydrides on the determination of selenium by hydride generation atomic-absorption spectrometry, *Fresenius. Z. Anal. Chem.* 296 (1979) 253-258.
54. WALCERZ, M., BULSKA, E., HULANICKI, A., Study of some interfering processes in the arsenic, antimony and selenium determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.
55. WELZ, B., MELCHER, M., Determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium, tellurium, and tin in metallurgical samples using the hydride AA technique—I Analysis of low-alloy steels, *Spectrochim. Acta Part B* 36 (1981) 439-462.
56. WELZ, B., MELCHER, M., Mutual interactions of elements in the hydride technique in atomic absorption spectrometry Part 1. Influence of selenium on arsenic determination, *Anal. Chim. Acta* 131 (1981) 17-25.
57. WELZ, B., MELCHER, M., Investigations on atomisation mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell, *Analyst* 108 (1983) 213-224.
58. WELZ, B., STAUSS, P., Interferences from hydride-forming elements on selenium in hydride generation atomic absorption spectrometry with a heated quartz tube atomizer, *Spectrochim. Acta Part B* 48 (1993) 951-976.

59. WELZ, B., M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 482-483, 437, 454-455.
60. YERSEL, M. E., ERDEM, A., EROGLU, A. E., SHAHWAN, T., Separation of trace antimony and arsenic prior to hydride generation atomic absorption spectrometric determination, *Anal. Chim. Acta* 534 (2005) 293-300.