

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO,
ANTIMÔNIO E BISMUTO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO
ÓPTICA COM FONTE DE PLASMA ACOPLADO
INDUTIVAMENTE (ICPOES) E GERAÇÃO DE HIDRETOS
APLICADA À ROCHAS**

Elisa Moura Borges

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Ranalli Nardy

Rio Claro
2005

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

**METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO,
ANTIMÔNIO E BISMUTO POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO
ÓPTICA COM FONTE DE PLASMA ACOPLADO
INDUTIVAMENTE (ICPOES) E GERAÇÃO DE HIDRETOS
APLICADA À ROCHAS**

Elisa Moura Borges

Orientador: Prof. Dr. Antonio José Ranalli Nardy

Dissertação de Mestrado elaborada junto
ao Programa de Pós-Graduação em
Geociências – Área de Concentração em
Geologia Regional, para obtenção do
Título de Mestre em Geociências.

Rio Claro

2005

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Antonio José Ranalli Nardy

Profa. Dra. Maria Margarita Torres Moreno

Prof. Dr. Amauri Antonio Menegário

Elisa Moura Borges

Rio Claro, 06 de maio de 2005.

Resultado: Aprovado

Dedico este trabalho à minha mãe, meu pai (em memória), meu irmão e meu namorado pelo incentivo, apoio e constante compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Antônio José Ranalli Nardy pela orientação durante a elaboração do trabalho.

A Msc. Mirtis Irene Ariza Malaguitti pela orientação técnica, críticas, sugestões, dedicação, amizade e paciência.

Ao Dr. Amauri Menegário pelo auxílio fornecendo informações preciosas para o desenvolvimento dessa pesquisa.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pelo apoio financeiro durante todo o projeto.

A minha família, meu namorado e amigos pela compreensão e apoio.

Ao instituto de Geociências e Ciências Exatas /UNESP – Rio Claro pela infraestrutura que possibilitou a realização do curso de pós-graduação.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

	<i>Pág.</i>
SUMÁRIO	i
ÍNDICE	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iv
ÍNDICE DE TABELAS	vi
RESUMO.....	vii
ABSTRACT.....	viii
1 - INTRODUÇÃO.....	1
2 – REVISÃO DE LITERATURA.	4
3 – OBJETIVOS.....	10
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	11
5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	26
6 –CONCLUSÕES	67
7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	69

ÍNDICE

	<i>Pág.</i>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	4
3. OBJETIVOS	10
4. MATERIAIS E MÉTODOS	11
4.1. MATERIAIS	11
4.1.1. Equipamentos e acessórios.....	11
4.1.2. Soluções padrão e reagentes	13
4.1.3. Amostras.....	13
4.1.3.1. Materiais de referência geológicos.....	13
4.2. MÉTODO	15
4.2.1. Sistema de geração de hidretos	15
4.2.2. Preparação das soluções	17
4.2.3. Preparação de soluções para construção das curvas analíticas	19
4.2.4. Solubilização das amostras geológicas.....	21
4.2.4.1. Discussão da metodologia de solubilização de amostras de rocha e eliminação de interferências na determinação de arsênio, bismuto e antimônio	21
4.2.4.2. Método de solubilização de amostras geológicas	23
4.2.4.3. Metodologia para eliminação de interferências para determinação de arsênio e bismuto	23
4.2.4.3. Metodologia para eliminação de interferências para determinação de antimônio.....	24
4.2.5. Descontaminação dos materiais utilizados	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1. OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA ICP - GERADOR DE HIDRETOS	26

5.1.1. Estabelecimento dos parâmetros instrumentais para a determinação de arsênio, antimônio e bismuto	28
5.1.1.1. Potência do plasma	28
5.1.1.2. Pressão do gás Ar refrigerante.....	30
5.1.1.3. Fluxo do gás Ar de arraste.....	32
5.1.1.4. Rotação da bomba peristáltica	34
5.1.1.5. Altura de observação acima da bobina de cobre.....	36
5.1.2. Estabelecimento dos parâmetros analíticos para geração de hidretos na determinação de arsênio, antimônio e bismuto	38
5.1.2.1. Tempo de integração do sinal	38
5.1.2.2. Concentração de NaBH_4	40
5.1.2.3. Concentração de HCl.....	42
5.2. ESCOLHA DO COMPRIMENTO DE ONDA.....	45
5.3. CURVAS DE CALIBRAÇÃO	53
5.4. VALIDAÇÃO DO MÉTODO.....	54
5.5. RESULTADOS OBTIDOS PARA OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA	61
6. CONCLUSÕES	67
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
Figura 1- Fotografia do gerador de hidretos	11
Figura 2- Fotografia da bomba de teflon, da cápsula e da bomba de teflon dentro da cápsula	12
Figura 3- Modelo esquemático do sistema de geração de hidretos	16
Figura 4- Fotografia do sistema de geração de hidretos	16
Figura 5- Fotografia detalhando o aspecto final da amostra antes da dissolução	22
Figura 6- Gráfico de otimização da potência do plasma.....	29
Figura 7- Gráfico de otimização da pressão do gás Ar refrigerante	31
Figura 8- Gráfico de otimização do fluxo do gás Ar de arraste.....	33
Figura 9- Gráfico de otimização da rotação da bomba peristáltica	35
Figura 10- Gráfico de otimização da altura de observação acima da bobina de cobre.....	37
Figura 11- Gráfico de otimização do tempo de integração do sinal.....	39
Figura 12- Gráfico de otimização da concentração de NaBH_4	41
Figura 13- Gráfico de otimização da concentração de HCl	43
Figura 14- Gráfico de comparação de SBR e BEC entre as cinco linhas de emissão mais sensíveis para arsênio segundo Winge et al. (1985).....	47
Figura 15- Gráfico de comparação de SBR e BEC entre as cinco linhas de emissão mais sensíveis para antimônio segundo Winge et al. (1985)	49
Figura 16- Gráfico de comparação de SBR e BEC entre as cinco linhas de emissão mais sensíveis para bismuto segundo Winge et al. (1985)	51
Figura 17- Gráfico da curva de calibração para arsênio	53
Figura 18- Gráfico da curva de calibração para antimônio	53
Figura 19- Gráfico da curva de calibração para bismuto	53

Figura 20- Gráfico de comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para a determinação de arsênio.....	56
Figura 21- Gráfico de comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para a determinação de bismuto	58
Figura 22- Gráfico de comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para a determinação de antimônio	60
Figura 23- Correlação entre os resultados obtidos e certificado para a determinação de arsênio nas amostras certificadas	64
Figura 24- Correlação entre os resultados obtidos e certificado para a determinação de bismuto nas amostras certificadas	65
Figura 25- Correlação entre os resultados obtidos e certificado para a determinação de antimônio nas amostras certificadas	66

ÍNDICE DE TABELAS

Pág.

Tabela 1- Materiais de referência e as concentrações dos elementos em estudo ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$).....	14
Tabela 2- Concentração dos elementos estudados ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) utilizados na preparação das curvas analíticas.....	20
Tabela 3- Condições de operação do ICPOES com gerador de hidretos para arsênio, antimônio e bismuto.....	44
Tabela 4- Valores obtidos para BEC, SBR e DL para as linhas de emissão estudadas para arsênio.....	46
Tabela 5- Valores obtidos para BEC, SBR e DL para as linhas de emissão estudadas para antimônio.....	48
Tabela 6- Valores obtidos para BEC, SBR e DL para as linhas de emissão estudadas para bismuto.....	50
Tabela 7- Comprimentos de onda escolhidos para os elementos de estudo.....	52
Tabela 8- Resultados obtidos na recuperação de arsênio com tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em várias concentrações.....	56
Tabela 9- Resultados obtidos na recuperação de bismuto com tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em várias concentrações.....	58
Tabela 10- Resultados obtidos na recuperação de antimônio com tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em várias concentrações.....	60
Tabela 11- Resultados obtidos (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) para determinação de arsênio nas amostras certificadas.....	64
Tabela 12- Resultados obtidos (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) para determinação de bismuto nas amostras certificadas.....	65
Tabela 13- Resultados obtidos (em $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) para determinação de antimônio nas amostras certificadas.....	66

RESUMO

No presente trabalho são descritas as etapas para o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de arsênio, antimônio e bismuto em materiais geológicos, utilizando gerador de hidretos acoplado ao ICPOES, proporcionando a determinação dos elementos de interesse em baixas concentrações. O método é sensível, por isso está sujeito a interferências, como as causadas por elementos presentes na matriz. Foram realizadas otimizações nos parâmetros operacionais e analíticos do equipamento, que visaram uma melhor sensibilidade e um método eficiente de solubilização completa de amostra de rocha, que permita a determinação dos elementos de interesse em baixas concentrações. Para a etapa de validação do método foram realizados diversos ataques com adições de padrão e testes com o uso de tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações com o objetivo de minimizar possíveis interferências presentes na matriz. Os resultados finais foram obtidos através da solubilização de materiais de referência internacionais geológicos na determinação de arsênio, bismuto e antimônio e se mostraram satisfatórios.

Palavras-chave: arsênio, antimônio, bismuto, geração de hidretos, ICPOES

ABSTRACT

In this study, the steps for the development of a methodology to the determination of arsenic, antimony and bismuth in geological materials, with the use of hydride generation and ICPOES are being described. The methodology is sensitive due to that, subject is bound to suffer interferences from matrix elements. Optimizations in operations and analyticals parameters were done in the equipment. They aimed a better sensitivite and an efficient method of complete dissolution techniques in a sample of rock, which permits the determination of the analyte in low concentrations. For the steps of methodology validation, many dissolutions were realized with the addition of standard and tests with the use of thiourea and KI and acid ascorbic in different concentrations with the objective of minimizing some interferences from matrix elements. The final results were obtained through dissolutions with international reference materials in the determination of arsenic, antimony and bismuth.

Key words: arsenic; antimony; bismuth; hydride generation; ICPOES.

1 - Introdução

O presente trabalho propõe uma metodologia para a determinação de arsênio, antimônio e bismuto em rochas, por espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICPOES) e geração de hidretos, equipamentos instalados no Laboratório de Geoquímica do IGGE - Unesp - Rio Claro.

A técnica de geração de hidretos é muito utilizada para separar elementos formadores de hidretos voláteis, como aqueles de arsênio, antimônio, bismuto, selênio, telúrio, estanho, chumbo e germânio, presentes em baixas concentrações, pois possibilita a análise desses elementos através da melhoria da sensibilidade e do limite de detecção obtido pela eficiência de transporte do analito. Esta técnica associada à espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido garante maior precisão na determinação desses elementos, pois esses geralmente estão presentes em baixas concentrações nas amostras geológicas, com isso, podem ser mais facilmente quantificados pelos seus hidretos, através da reação de seus íons em solução ácida com borohidreto de sódio.

A quantificação dos elementos de interesse do presente trabalho é muito importante no estudo da metalogenia de jazidas de minerais sulfetados. Além disso, a alta toxicidade desses elementos também deve ser considerada, pois através do intemperismo, estes podem chegar ao homem pela cadeia alimentar ao serem absorvidos por plantas ou ingeridos por animais. Em altas concentrações podem proporcionar diversas doenças, tais como: dermatites, pancreatites, doenças do fígado e aparelho urinário, cânceres, etc, podendo inclusive ser fatal. (Budavari,1996).

O arsênio, antimônio e o bismuto estão situados na coluna 5A da tabela periódica e seus estados de oxidação mais importantes são As (V) e As (III), o Sb (V) e Sb (III) e o Bi (V) e Bi (III). Esses elementos estão presentes geralmente nos minerais de sulfeto.

O arsênio é um semimetal distribuído na crosta terrestre em concentrações médias de 2 mg.Kg⁻¹. Tem grande afinidade para formar e ocorrer em minerais, como constituinte majoritário em cerca de 245 deles, dos quais 60% são arsenatos. Mesmo solúveis, sua formação se dá pela alta absorção por óxidos e hidróxidos de ferro, alumínio e manganês, por minerais argilosos e pela matéria orgânica (Batista, 2003).

A mobilidade do arsênio no ambiente primário está associada a fases finais de recristalização em veios ou fraturas. A mobilidade no ambiente secundário é mais fraca, mas ocorre em ambientes oxidantes. A principal forma de ocorrência de arsênio é na forma de minérios próprios, como a arsenopirita, associado ao ouro em fraturas hidrotermais, com a prata em fraturas, com o cobre, níquel, cobalto, ferro e prata em jazidas de sulfetos maciços de cobre e níquel, em alguns depósitos de urânio, em depósitos sedimentares de cobre com vanádio, urânio e prata e em rochas ricas em fosfatos (Batista, 2003).

A abundância terrestre do antimônio é de 1 mg.Kg⁻¹, constituindo mais de uma centena de minerais, que ocorrem associados com o quartzo depositado pelas águas alcalinas encontrado em veios ou camadas no granito e no gnaisse, com poucos outros minerais presentes como ouro, prata, ferro, chumbo e cobre. Podem também estar presente em calcários provavelmente em conseqüência de sua origem relacionada com depósitos termiais, associada muitas vezes com rochas intrusivas, com outros minerais de antimônio que se formaram como produto de sua decomposição e com a galena, cinábrio, esfarelita, barita, realgar, ouro-pigmento e ouro. Sua fonte natural mais importante é a estibinita. É utilizado na indústria de baterias e acumuladores, na fabricação de fogos de artifício, fósforos e cápsulas detonantes, pigmentos, vulcanização da borracha e na medicina (Dana Hurlbut, 1969).

Estima-se que a abundância do bismuto na crosta terrestre é da ordem de 0,2 mg.Kg⁻¹. O bismuto na forma de bismutita é um mineral raro e ocorre usualmente associados a veios de prata, chumbo, zinco, cobalto e estanho. O uso principal de seu minério destina-se à medicina e à fabricação de cosméticos, mas também suas ligas são de grande utilidade (Dana Hurlbut, 1969).

Assim, considerando-se que o arsênio, antimônio e o bismuto geralmente estão associados à metais nobres como ouro, prata, cobre, chumbo e zinco, a

quantificação desses é um importante indicador em trabalhos de prospecção geológica de jazidas minerais envolvendo esses metais.

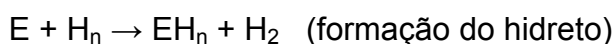
O presente trabalho foi iniciado com os procedimentos de otimização das condições gerais de funcionamento do ICP acoplado ao gerador de hidretos, de modo a garantir a maior sensibilidade na determinação dos elementos em questão. Posteriormente foram feitos estudos para o estabelecimento de uma metodologia para solubilização das amostras geológicas em bombas de teflon, onde do método foi testado com uma amostra de granito. A validação do procedimento foi feita realizando dopagens de padrões e a comparação da recuperação obtida entre os pré-redutores utilizados na literatura.

O trabalho foi finalizado com análise quantitativa de materiais geológicos de referência certificados internacionalmente previamente selecionados, com o intuito de estudar a exatidão do método desenvolvido.

2 - Revisão de Literatura

Hidretos são compostos de hidrogênio, onde o mesmo se encontra como um íon negativo, em particular os compostos binários de hidrogênio. Existem várias classes de hidretos, os mais conhecidos são os covalentes, onde se encontram os de arsênio, antimônio, bismuto, selênio, estanho, chumbo, germânio e telúrio que possuem como característica em comum o estado físico gasoso à temperatura ambiente (Hurd, 1952).

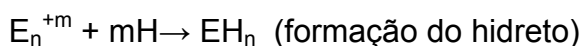
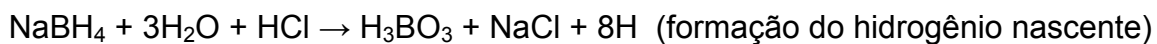
A técnica de geração de hidretos é uma poderosa ferramenta que pode ser utilizada para separar os elementos formadores de hidretos voláteis, que teve seu início há mais de 150 anos (Gomes, 2004), tendo como ponto de partida a reação de Marsh, utilizando zinco metálico em meio ácido como principal redutor, conforme equação 1.



onde E é o analito.

Thompson & Thomerson (1974) utilizaram borohidreto de sódio como redutor, pois esse proporciona uma rápida formação dos hidretos de arsênio, antimônio, bismuto, selênio, estanho, chumbo, germânio e telúrio, possibilitando a separação dos elementos da matriz, atualmente é o redutor mais utilizado (Gomes, 2004).

Outros mecanismos de reação são sugeridos, como a reação inicial de NaBH_4 com ácido clorídrico, seguida da reação entre o elemento (E^{+m}) e o hidrogênio nascente, como mostra a equação 2.



onde E é o elemento de interesse, m representa o estado de oxidação e n o número de coordenação do hidreto, com m podendo ou não ser igual a n (Gomes, 2004).

Foi na década de 60 que a técnica de geração de hidretos passou a ser mais empregada, devido ao grande desenvolvimento das técnicas de absorção atômica, mesmo apresentando problemas na determinação de alguns elementos que apresentavam linhas de absorção na região do ultravioleta, como é o caso do arsênio e do selênio (Ozaki, 1990). Nos primeiros trabalhos, o procedimento de geração de hidretos consistia em adicionar manualmente o redutor à amostra acidulada, em seguida um fluxo de gás inerte levava o hidreto para um recipiente adequado.

Holak (1969) reduziu arsênio a arsina pela adição de Zn metálico na amostra acidificada, introduzindo hidreto de arsênio gerado em uma chama de ar/acetileno de um espectrômetro de absorção atômica e observou que algumas interferências químicas e outras encontradas na análise da solução foram reduzidas ou eliminadas, estabelecendo assim um ganho de sensibilidade. Além disso, observou que uma chama menos absorvente seria mais adequada para a quantificação de arsênio, pois uma chama convencional apresentaria dificuldades na determinação, devido à forte absorção da chama em comprimentos de onda abaixo de 200 nm, onde estão as suas linhas mais sensíveis.

A técnica de geração de hidretos vem sendo empregada associada a várias técnicas de espectrometria, como a absorção atômica e a espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido.

O emprego do ICPOES com o gerador de hidretos é muito mais vantajosa em relação à absorção atômica, a começar pela possibilidade de realizar análises multielementares com grande sensibilidade, pois resulta numa atomização e

excitação mais eficiente e menos susceptível às interferências espectrais, químicas e de matriz, observada na espectrometria de absorção atômica.

Sua utilização, em conjunto com o ICPOES, permite uma eficiência no transporte dos elementos a serem determinados, pelo fato de gerar um componente volátil facilmente carregado pelo argônio, melhorando sensivelmente os limites de detecção, aspecto esse extremamente desejável, pois esses estão presentes em baixas concentrações e podem ser mais facilmente quantificados pelos seus hidretos.

Lichte & Skogerboe (1972) foram os primeiros a propor o acoplamento do gerador de hidretos ao espectrômetro de plasma.

Thompson et al. (1978) usaram a geração de hidretos para separar os elementos na forma de gases de hidretos da fase aquosa, previamente à introdução no plasma. Na primeira parte fizeram a otimização do sistema, garantindo as melhores condições operacionais. Na segunda parte do trabalho, estudaram a interferência de alguns elementos na determinação simultânea de arsênio, antimônio, bismuto, selênio e telúrio por espectrometria com geração de hidretos em soluções aquosas.

Nos anos seguintes os primeiros trabalhos sobre o acoplamento da geração de hidretos associado à técnicas espectrométricas foram publicados na literatura. O método foi aplicado aos mais diversos tipos de materiais e assim, sujeito aos mais diversos tipos de interferências.

A interferência mais importante e complexa na geração de hidretos é aquela causada por outros íons presentes na solução. Nesse sentido, Smith (1975) publicou um extenso estudo sobre íons interferentes na geração de hidretos, após estudar a interferência causada por 48 elementos na determinação de arsênio, antimônio, selênio, bismuto, estanho, telúrio e germânio. Nesse estudo o autor observou que metais alcalinos e alcalinos terrosos não interferem, mas íons que podem ser facilmente reduzidos pelo NaBH_4 como níquel, cobre, cobalto, ouro, prata, platina, ródio e rutênio interferem no sinal da maioria dos hidretos.

Mais tarde, Thompson et al. (1978) realizaram um estudo onde observaram que em matrizes geológicas, de acordo com os níveis de concentração dos

elementos presentes, apenas o cobre, ferro e chumbo foram considerados significativos. A faixa de concentração dos elementos interferentes analisada foi de 0,01 a 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ para o cobre, de 1 a 1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ para o chumbo e 0 a 10000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ para o ferro. O cobre interferiu no sinal do bismuto e selênio em concentrações maiores que 0,5 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e no sinal do telúrio em todas as concentrações analisadas, o chumbo interferiu apenas no sinal do telúrio acima de 100 $\mu\text{g.mL}^{-1}$ e o ferro interferiu no sinal do selênio em concentrações acima de 1000 $\mu\text{g.mL}^{-1}$.

Conforme as interferências foram sendo identificadas, com o intuito de eliminá-las ou minimizá-las, diversos trabalhos foram surgindo.

Com esse intuito, o uso de complexantes foi utilizado por vários autores, dentre eles Drinkwater (1976) que propôs a utilização de EDTA para minimizar as interferências de níquel na determinação de bismuto.

Em 1977, Guimount et al. sugeriram tiocianato de potássio como pré-redutor para diminuir a interferência de níquel sobre arsênio, enquanto que Thompson et al. (1978) e Nakahara & Kikui (1985) utilizaram o iodeto de potássio.

Rubeska & Hlavinková (1979) fizeram um estudo onde concluíram que a utilização de alguns pré-redutores funcionariam apenas se, após o seu uso, o pH da solução permanecesse neutro ou alcalino.

Ozaki (1990) eliminou as interferências causadas por níquel (II) variando as concentrações dos ácidos nítrico e clorídrico em ausência e presença de ferro (III).

Uggerud & Lund (1995) propuseram o uso da tiouréia como pré-redutor na determinação de arsênio, antimônio, bismuto, selênio e telúrio. Esse estudo mostrou que o uso da tiouréia foi muito eficiente nas interferências causadas por ferro, cobre, níquel, cobalto, prata, chumbo e cádmio, na determinação de arsênio,

antimônio e bismuto, mas não se mostrou eficiente na determinação de selênio e telúrio, pois a tiouréia reduz esses elementos para o estado elementar.

Hall & Pelchat (1997) utilizaram iodeto de potássio e ácido ascórbico a 0,005% como pré-redutor para minimizar as interferências de níquel e cobalto em materiais geológicos.

Menegário & Giné (2000) também propuseram o uso de tiouréia na determinação de arsênio, que se mostrou eficiente na redução do estado pentavalente para o trivalente.

Além do uso de pré-redutores, também surgiram trabalhos onde os seus autores preferiram a separação dos interferentes. Thompson et al. (1978) Hall & Pelchat (1997) utilizaram a coprecipitação sobre hidróxido de lantânio para a separação do cobre da amostra.

Outros tipos de interferências também podem acontecer na geração de hidretos, e são causadas pelo tipo e concentração dos ácidos utilizados. Thompson et al. (1978) estudaram estas interferências na geração de hidretos de arsênio, antimônio, selênio, bismuto e telúrio. Para a realização desse estudo chegaram à conclusão que o melhor ácido era o clorídrico a 5 mol.L⁻¹. Ozaki (1990) também estudou a influência da concentração de ácido clorídrico e nítrico na geração de hidretos de arsênio, antimônio, selênio, bismuto e estanho. A concentração estudada variou de 0,01 a 1 mol.L⁻¹ para estanho e 0,1 a 5 mol.L⁻¹ para os demais elementos. Nesse estudo foi verificado que o comportamento de arsênio e bismuto é muito semelhante para ambos os ácidos, havendo um aumento da intensidade com o aumento das concentrações. Para o antimônio, o ácido clorídrico apresenta uma intensidade crescente à medida que sua concentração aumenta, já o ácido nítrico apresenta uma tendência oposta. O selênio se comporta de maneira semelhante ao antimônio, a única diferença é que a queda de sinal que o ácido nítrico provoca é bem maior. A autora concluiu que esse comportamento se deve ao aumento das concentrações de ácido nítrico que teria provocado uma oxidação gradativa desses elementos, o que influenciaria na geração de hidretos. Para o estanho, o sinal aumenta quando aumentamos a concentração de 0,01 a 1 mol.L⁻¹, mas para concentrações superiores pode-se observar uma grande queda de sinal, pois a geração de hidreto de estanho é fortemente dependente da concentração de ácido.

Pretorius et al. (1992) também estudaram a influência da concentração dos ácidos clorídrico e nítrico na intensidade do sinal na determinação de arsênio, antimônio e selênio. Esse estudo mostrou que o ácido clorídrico apresentou melhor sensibilidade do que o ácido nítrico. Outro fator estudado foi uma comparação entre duas concentrações de hidróxido de sódio, 0,02 e 0,04 mol.L⁻¹, usado para preservar o borohidreto de sódio, sendo que o hidróxido em concentração mais baixa apresentou maior intensidade.

Outros autores aplicaram a técnica de geração de hidretos aliada a métodos espectrofotométricos aos mais diversos tipos de materiais, como por exemplo, Stroh & Völlkopf (1993) aplicaram-na em amostras de água e água do mar, Welz & Melcher (1981) utilizaram a técnica na determinação de antimônio, arsênio, bismuto, selênio, telúrio e estanho em ligas metálicas e McLaughlin et al. (1990) a materiais biológicos.

No presente trabalho, foi realizada a otimização do equipamento, e desenvolvido o método de solubilização para rochas, bem como o estudo empregando pré-redutores para minimizar ou eliminar possíveis interferentes, a fim de garantir maior precisão na determinação de arsênio, antimônio e bismuto por geração de hidretos acoplado ao ICPOES.

3 – Objetivos

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia de análise utilizando espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICPOES) e geração de hidretos, para determinação de arsênio, antimônio e bismuto em rochas. Também será apresentado o desenvolvimento de um método de solubilização de amostras, proporcionando a eliminação total da sílica e o rompimento das ligações químicas dos elementos de interesse. Para garantir a eficiência da metodologia proposta foram usados padrões de rochas certificadas com concentrações de acordo com a faixa de leitura da metodologia proposta sem a necessidade de grandes diluições.

4 – Materiais e Métodos

4.1 – Materiais

4.1.1 – Equipamentos e acessórios

Para o desenvolvimento do presente trabalho foram empregados os seguintes equipamentos e acessórios:

- espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma acoplado indutivamente, marca ARL modelo 3410+ seqüencial, dotado de sistema mini-tocha;
- sistema de geração de hidretos, constituído de uma base de acrílico, um rotâmetro e um separador de fases, construído para esse trabalho no Laboratório de Geoquímica /UNESP - Rio Claro, apresentado na Figura 1;

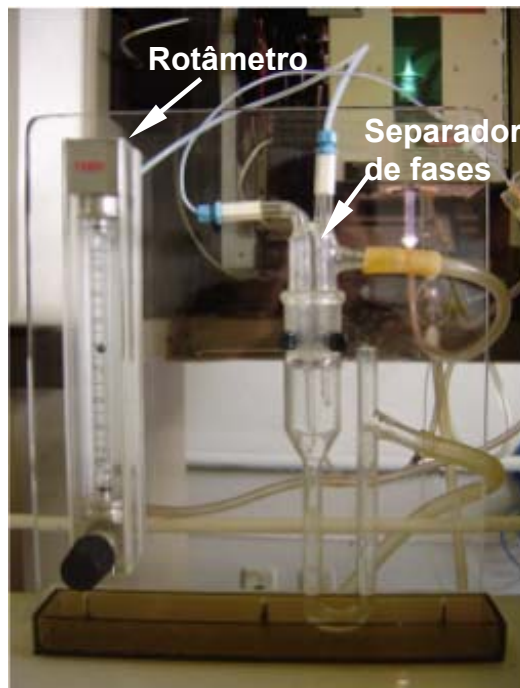


Fig. 1 – Fotografia do gerador de hidretos

- bomba peristáltica com dois canais de bombeamento, marca GILSON;
- tubos de polietileno e tubos Tygon (diâmetro interno de 1,3 e 2,06 mm).
- pipeta eletrônica da marca Rainin modelo edp plus;
- sistema deionizador de água Milli-Q da Millipore;
- béquers de teflon e bombas de teflon com cápsulas, conforme Figura 2;

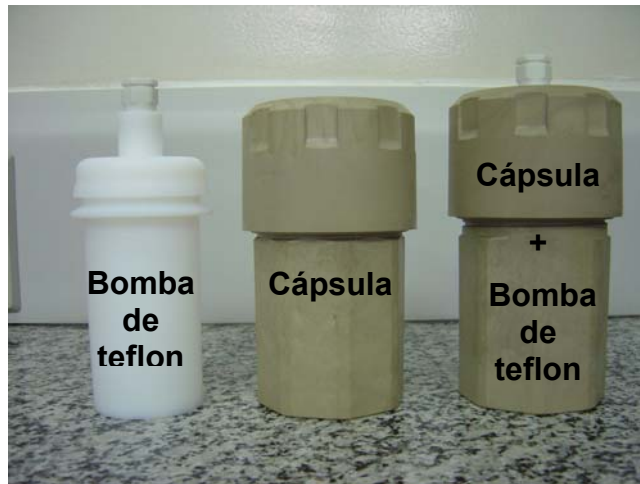


Fig. 2 – Fotografia da bomba de teflon, da cápsula e da bomba de teflon dentro da cápsula

- demais equipamentos de uso rotineiro em laboratórios de Química Analítica, como vidrarias, balança analítica, capelas, chapas de aquecimento, estufa, etc.

4.1.2 – Soluções padrão e reagentes

Para realização do presente trabalho foram utilizados os seguintes reagentes e soluções padrão:

- Borohidreto de sódio (NaBH_4) PA marca Fluka;
- Solução padrão de arsênio de 200 mg.L^{-1} ;
- Solução padrão de antimônio de 1000 mg.L^{-1} marca Tec Lab;
- Solução padrão de bismuto de 1000 mg.L^{-1} titrisol marca Merck;
- Tiouréia (NH_2CSNH_2) PA marca Carlo Erba;
- Hidróxido de sódio (NaOH) PA marca Reagen;
- Ácido sulfúrico (H_2SO_4) PA marca Synth;
- Ácido clorídrico (HCl) PA marca Merck;
- Ácido fluorídrico (HF) PA marca Merck;
- Ácido perclórico (HClO_4) PA marca QM;
- Óxido de lantânio La_2O_3 PA marca QM;
- Hidróxido de amônio $\text{NH}_4(\text{OH})$ PA marca Synth;
- Iodeto de potássio KI PA marca QM;
- Ácido ascórbico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ PA marca CQ ;
- Água de pureza Milli-Q (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega/\text{cm}$).

4.1.3 – Amostras

4.1.3.1 – Materiais de referência geológicos

Para testar a exatidão do método proposto, foram utilizadas amostras certificadas internacionalmente e uma amostra de granito para um estudo com pré-redutores e testes de recuperação. As amostras certificadas foram escolhidas aleatoriamente, de acordo com a disponibilidade do material no Laboratório de Geoquímica/UNESP – Rio Claro.

Os materiais escolhidos e a concentração dos elementos de interesse desse estudo em $\mu\text{g.g}^{-1}$ são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Materiais de referência e as concentrações (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) dos elementos em estudo (Govindaraju, 1994).

ROCHA	Ref.	As	Sb	Bi
ANORTOSITO	AN-G	<u>0,2</u>	0,1	-
DISTÊNIO	DT-N	0,2	0,25	0,06
GRANITO	G-2	0,25	<u>0,07</u>	0,037
RIOLITO	RGM-1	<u>3</u>	<u>1,26</u>	<u>0,274</u>
DUNITO	DTS-1	0,034	0,5	0,006
QUARTZO LATITO	QLO-1	(3,5	2,1	0,063

Valores sublinhados são valores recomendados

Valores precedidos por um “(“ , são valores de informação

Outros valores são valores propostos

A seguir encontram-se as definições de valores recomendados, propostos e de informação.

Os valores recomendados são aqueles em que três ou mais laboratórios independentes realizaram as análises utilizando três ou mais procedimentos analíticos diferentes e os resultados apresentaram grande exatidão.

Os valores propostos são aqueles em que três ou mais laboratórios independentes utilizaram três ou mais procedimentos para as análises e os resultados não apresentaram grande exatidão, como os recomendados.

Os valores de informação representam a resultados realizados por ao menos dois laboratórios independentes utilizando um ou dois procedimentos analíticos e os resultados não apresentaram exatidão.

4.2 – Método

4.2.1 – Sistema de geração de hidretos

O sistema de geração de hidretos, construído no Laboratório de Geoquímica/UNESP – Rio Claro, consiste em uma bomba peristáltica com dois canais de bombeamento, um rotâmetro, uma bobina de reação e um separador de fases, conforme mostram as Figuras 3 e 4. Nesse sistema uma solução de NaBH_4 e a amostra acidificada, são bombeadas continuamente, por tubos Tygon de diferentes diâmetros, sendo que o tubo que carrega borohidreto tem aproximadamente metade do diâmetro do outro tubo. Estas soluções confluem e passam por uma bobina de reação, onde se dá o contato das soluções necessário para produzir uma boa mistura entre as mesmas e consiste em um tubo de polietileno enrolado de 25 mm de comprimento por 0,8 mm de diâmetro, sendo nela que ocorre a geração de hidretos. Em seguida a solução é introduzida em um separador de fases onde a fase gasosa, que contém os hidretos, é separada da fase líquida. Um fluxo de argônio, controlado pelo rotâmetro, introduz os hidretos gerados diretamente no plasma do ICPOES, onde ocorre a excitação dos átomos, enquanto a fase líquida é descartada.

As condições instrumentais e analíticas adotadas neste trabalho serão descritas na seção 5.

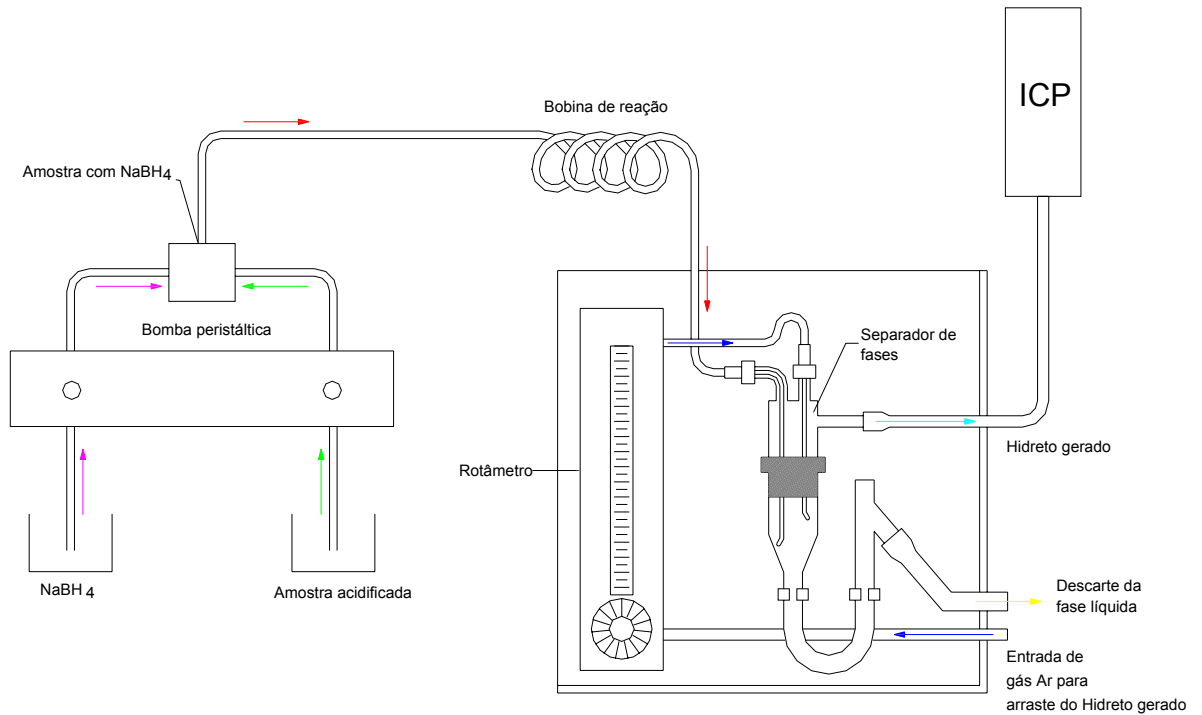


Fig. 3 - Modelo esquemático do sistema de geração de hidretos

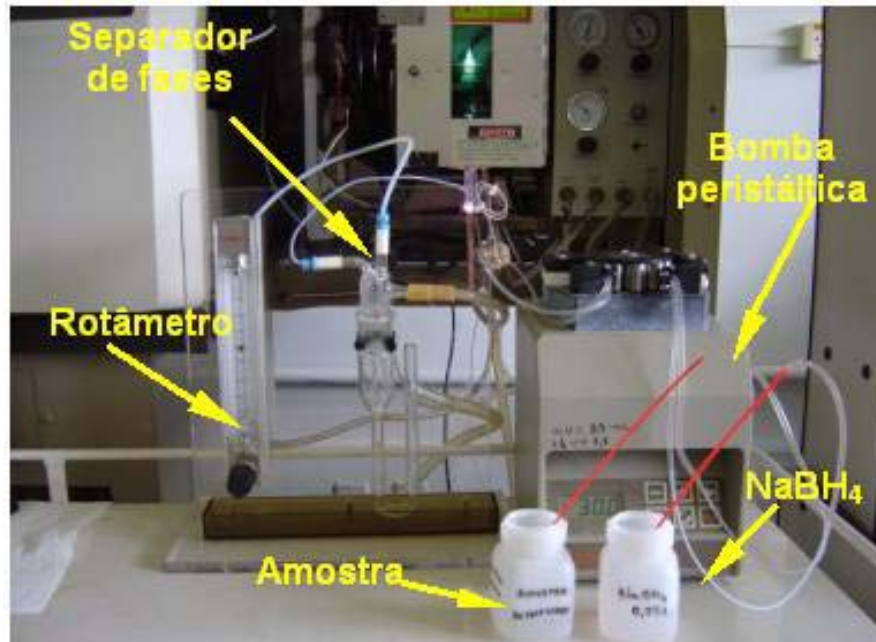


Fig. 4 – Fotografia do sistema de geração de hidretos

4.2.2 – Preparação das soluções

Para a execução do presente trabalho foram utilizadas várias soluções com diferentes concentrações. O preparo destas será descrito a seguir. Em todas as soluções foram utilizados reagentes de grau analítico e água de pureza Milli-Q (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$).

- **Solução de borohidreto de sódio (NaBH_4)**

0,75% - Pesar 3,8655 g de NaBH_4 P.A com grau de pureza 97% dissolver em 500 mL de NaOH $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

- **Solução de tiouréia (NH_2CSNH_2)**

$2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ – Pesar 3,8060 g de tiouréia P.A., dissolver em 5 mL de HCl $6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Transferir a diluição para um balão volumétrico de 25 mL e completar o volume com água de pureza Milli-Q.

- **Solução de hidróxido de sódio (NaOH)**

$0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ – Pesar 2 g de NaOH P.A. transferir para balão de 500 mL, dissolver e completar o volume com água de pureza Milli-Q

$1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ – Pesar 1 g de NaOH P.A. transferir para balão de 25 mL, dissolver e completar o volume com água de pureza Milli-Q

- **Solução de iodeto de potássio (KI) e ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)**

20% – Pesar 5,0000 g de iodeto de potássio P.A. e 5,0000 g de ácido ascórbico P.A.. Transferir para um balão volumétrico de 25 mL e completar o volume com água de pureza Milli-Q.

- **Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4)**

1:1 – Em um balão volumétrico de 100 mL com aproximadamente 40 mL de água Milli-Q, adicionar lentamente e cuidadosamente 50 mL de H_2SO_4 P.A.

concentrado, resfriar e agitar constantemente. Quando frio completar o volume com água de pureza Milli-Q.

• **Soluções de ácido clorídrico (HCl)**

HCl 3 mol.L⁻¹ – Em um balão volumétrico de 2000 mL adicionar 500 mL de água de pureza Milli-Q, transferir lentamente 500 mL de HCl P.A. concentrado, manter o balão volumétrico em agitação constante. Quando frio completar o volume do balão com água Milli-Q.

HCl 6 mol.L⁻¹ – Em um balão volumétrico de 100 mL adicionar 50 mL de água de pureza Milli-Q, transferir lentamente 50 mL de HCl P.A. concentrado, manter o balão volumétrico em agitação constante. Quando frio completar o volume do balão com água Milli-Q.

• **Solução de hidróxido de amônio (NH₄OH)**

1:1 – Em um balão volumétrico de 200 mL adicionar 100 mL de hidróxido de amônio P.A. concentrado, completar o volume com água de pureza Milli-Q.

5% - Em um balão volumétrico de 200 mL adicionar 10 mL de hidróxido de amônio P.A. concentrado, completar o volume com água de pureza Milli-Q.

• **Solução de nitrato de lantânio (La(NO₃)₃)**

2% – Pesar 1,5926 g de óxido de lantânio P.A. adicionar gotas de HNO₃ P.A. concentrado para dissolver o óxido, e aquecer. Transferir a mistura para um balão de 100 mL completar o volume com água de pureza Milli-Q.

4.2.3 – Preparação de soluções para construção das curvas analíticas

Para a calibração do ICPOES, foram utilizadas soluções padrão de forma a obter-se curvas analíticas multielementares para arsênio e bismuto, e uma curva analítica simples para, antimônio.

A escolha da faixa de trabalho dos elementos estudados foi feita levando-se em consideração a concentração dos elementos presentes nos materiais de referência escolhidos.

- **Solução padrão de arsênio (III) de 200 mg.L⁻¹ (Menegário & Giné, 2000)**

Pesar 0,1320 g de óxido de arsênio (As₂O₃) P.A. dissolver em 10mL de NaOH 1 mol.L⁻¹, acidular com H₂SO₄ (1:1). Transferir a diluição para balão volumétrico de 500 mL completar o volume com água de pureza Milli-Q.

- a) Soluções padrão para obtenção das curvas analíticas

A partir de solução padrão de 200 mg.L⁻¹ de arsênio, fazer diluições convenientes, para obtenção da curva conforme especificado na Tabela 2, em meio HCl 3 mol.L⁻¹ com concentração final de tiouréia a 0,04 mol.L⁻¹, conforme testes realizados nos itens 5.1.2.3 e 5.4.

- **Solução padrão de antimônio (V) de 1000 mg.L⁻¹**

Foi utilizada solução padrão (Tec Lab) de 1000 mg.L⁻¹ de antimônio em meio clorídrico e nítrico.

- a) Soluções padrão para obtenção das curvas analíticas

A partir de solução padrão de 1000 mg.L⁻¹ de antimônio, fazer diluições específicas, para obtenção da curva conforme especificado na Tabela 2, em meio HCl 3 mol.L⁻¹ com concentração final de iodeto de potássio e ácido ascórbico 0,75%, conforme testes realizados nos itens 5.1.2.3 e 5.4.

• **Solução padrão de bismuto (III) de 1000 mg.L⁻¹**

Foi utilizada solução padrão titrisol (Merck) de 1000 mg.L⁻¹ de bismuto.

a) Soluções padrão para obtenção das curvas analíticas

A partir de solução padrão de 1000 mg.L⁻¹ de bismuto, fazer diluições convenientes, para obtenção da curva conforme especificado na Tabela 2, em meio HCl 3 mol.L⁻¹ com concentração final de tiouréia a 0,04 mol.L⁻¹, conforme testes realizados nos itens 5.1.2.3 e 5.4.

A Tabela 2 apresenta a concentração dos elementos em µg.L⁻¹, dos pontos, Bco, P1, P2, P3, P4, P5, P6 e P7 das curvas analíticas.

Tabela 2 – Concentração dos elementos estudados (µg.L⁻¹) utilizados na preparação das curvas analíticas

	As	Sb	Bi
Branco	0	0	0
P1	1	1	1
P2	2,5	2,5	2,5
P3	5	5	5
P4	10	10	10
P5	25	25	25
P6	50	50	50
P7	100	100	100

4.2.4 – Solubilização das amostras geológicas

A metodologia de abertura de amostras geológicas empregada nesse trabalho objetivou a eficiência no ataque com a utilização de uma mistura de ácidos e foi baseada no método desenvolvido por Thompson et al. (1978) e Hall & Pelchat (1997).

Para os primeiros testes foi utilizado uma amostra de granito com adição de padrão dos elementos de interesse para testar a recuperação final de arsênio, antimônio e bismuto.

Posteriormente foram utilizadas amostras certificadas internacionalmente, com a finalidade de confirmar a exatidão do método proposto.

4.2.4.1 – Discussão da metodologia de solubilização de amostras de rocha e eliminação de interferências na determinação de arsênio, bismuto e antimônio

A amostra de rocha após ser pesada é submetida a um ataque ácido rápido com HCl para a eliminação de carbonatos.

A seguir é feita uma adição de uma mistura de ácidos (HF-HClO₄-HNO₃) com o intuito de romper as ligações de silicatos e outras. A amostra é submetida a um aquecimento em bombas de teflon, proporcionando um ambiente fechado, aumentando assim a pressão interna no frasco favorecendo e facilitando a solubilização da amostra sem perda de analito.

Após o resfriamento, uma nova adição de HF e HNO₃ é feita com o objetivo de eliminar qualquer sílica que ainda esteja presente na amostra, que é aquecida até o aparecimento de fumos brancos de HClO₄ que indica a eliminação de HF e HNO₃, pois o HClO₄ é mais denso que os outros ácidos adicionados anteriormente.

Nesta etapa, a lavagem das paredes do béquer de teflon é importante, pois evita a perda dos elementos de interesse desse trabalho, assim como a aparência final da amostra, que deve ser de uma pasta quente, conforme ilustra a Figura 5. Esse resíduo deve ser dissolvido com HCl e HNO₃ e em seguida diluído com água de pureza Milli-Q.



Fig. 5 – Fotografia detalhando o aspecto final da amostra antes da dissolução.

Para eliminação de interferentes presentes nas amostras, vários autores propuseram diversos métodos como nitrato de lantânio para eliminar interferências causadas pelo cobre, hidróxido de amônio para eliminação de ferro, alumínio e níquel e uso de pré-redutores como a tiouréia e o iodeto de potássio com ácido ascórbico. Para esta metodologia foi utilizado nitrato de lantânio e hidróxido de amônio. A concentração ácida final de 3 mol.L^{-1} na amostra está de acordo com testes mostrados no item 5.1.2.3.

Para verificar a recuperação final dos elementos de interesse desse trabalho também foram realizados testes com os dois tipos de pré-redutores propostos na literatura, os resultados estão apresentados no item 5.4.

4.2.4.2 – Método de solubilização de amostras geológicas

A metodologia de solubilização empregada nesse trabalho é descrita a seguir:

- pesar 0,5000 g \pm 0,0001 g e transferir para uma bomba de teflon;
- adicionar 2 mL de HCl concentrado, aquecer por 20 minutos a 40° C sem que a bomba esteja vedada;
- adicionar 10 mL à amostra uma mistura ácida de HF-HClO₄-HNO₃ (5:3:2), vedar a bomba e levar à estufa a 100° C por 2 horas;
- esfriar e transferir o material para um béquer de teflon, acrescentar 10 mL de HF e 5 mL de HNO₃, aquecer a 240° C até começar a formação de fumos brancos de HClO₃.
- lavar as paredes do béquer com água de pureza Milli-Q, aquecer até aparecer novamente os fumos brancos;
- repetir o item anterior mais 3 vezes;
- levar a secar até a formação de uma pasta quente;
- dissolver a pasta em 1 mL de HCl concentrado, aquecer a 40° C;
- adicionar 3 mL de HNO₃, aquecer por 20 minutos a 40° C;
- deixar esfriar e completar o volume com água de pureza Milli-Q até 20 mL;

4.2.4.3 – Metodologia para eliminação de interferências para determinação de arsênio e bismuto

Para a eliminação de interferências presentes na amostra para determinação de arsênio e bismuto foi empregado o seguinte procedimento:

- acrescentar à amostra de rocha proveniente da solubilização, 4 mL de nitrato de lantânio 2% e 25 mL de hidróxido de amônio (1:1), deixar a solução em repouso por 20 minutos;
- filtrar a amostra em papel de filtração rápida e lavar o resíduo com hidróxido de amônio 5% quente;
- dissolver o precipitado com 23 mL de HCl 3 mol.L⁻¹ em um balão de 25 mL;
- reservar o balão;

- para análise de arsênio e bismuto adicionar 1 mL de tiouréia a 2 mol.L⁻¹ e completar o volume com HCl 3 mol.L⁻¹;

4.2.4.4 – Metodologia para eliminação de interferências para determinação de antimônio

Para a eliminação de interferências presentes na amostra para determinação de antimônio foi empregado o seguinte procedimento:

- acrescentar à amostra de rocha proveniente da solubilização, 4 mL de nitrato de lantânio 2% e 25 mL de hidróxido de amônio (1:1), deixar a solução em repouso por 20 minutos;
- filtrar a amostra em papel de filtração rápida e lavar o resíduo com hidróxido de amônio 5% quente;
- dissolver o precipitado com 23 mL de HCl 3 mol.L⁻¹ em um balão de 25 mL;
- reservar o balão;
- para análise de antimônio adicionar 937 µL de iodeto de potássio e ácido ascórbico 20% e completar o volume com HCl 3 mol.L⁻¹.

4.2.5 – Descontaminação dos materiais utilizados

Alguns materiais utilizados para a abertura das amostras, como as bombas e alguns béquers, são de teflon, por não reagirem ao ácido fluorídrico. Nesse caso, a descontaminação foi diferente daqueles de vidro. Os procedimentos de limpeza dos materiais é descrito a seguir.

Para descontaminação de materiais de teflon:

- lavar os béquers e bombas com detergente e esponja, enxaguar com água, em seguida passar uma vez água destilada para retirar os resíduos de água de torneira;
- transferir o material para um béquer de vidro de 3 L e cobri-los totalmente com HNO₃ (1:3);

- aquecer em chapa elétrica até a fervura e manter em ebulição por 10 minutos;
- enxaguar com água destilada (6 a 7 vezes), posteriormente com água deionizada (5 a 6 vezes) e por último com água de pureza Milli-Q (2 vezes).

Para a descontaminação de materiais de vidro :

- lavar os béquers e bombas com detergente e esponja, enxaguar com água, em seguida passar uma vez água destilada para retirar os resíduos de água de torneira;
- deixar o material imerso em HNO_3 (1:3) por aproximadamente 4 horas;
- enxaguar com água destilada (6 a 7 vezes), posteriormente com água deionizada (5 a 6 vezes) e por último com água de pureza Milli-Q (2 vezes).

5 – Resultados e Discussões

5.1 – Otimização do sistema ICP- gerador de hidretos

Com o objetivo de apresentar uma melhor exatidão na análise de arsênio, antimônio e bismuto por ICP acoplado a um gerador de hidretos, foram estabelecidos parâmetros de operação para o ICPOES, de modo a proporcionar as melhores condições analíticas para cada elemento de interesse.

Para o estabelecimento das condições instrumentais do ICP com o gerador de hidretos foram analisados os seguintes parâmetros conforme sugerido por Parker et al. (1985) e Ariza (1994): potência do plasma, pressão do gás Ar refrigerante e fluxo do gás Ar de arraste, rotação da bomba peristáltica, altura de observação acima da bobina de cobre. Para estabelecer as condições analíticas para geração de hidretos foram analisados o tempo de integração do sinal, e as concentrações de NaBH_4 e de HCl . Estes parâmetros devem ser estudados para todos os elementos de interesse.

Com a utilização de nebulizadores comerciais, como concêntrico e ultrasônico, no ICPOES, a ordem em que os parâmetros são otimizados não influencia na escolha das condições mais sensíveis, pois alguns destes já possuem seus valores indicados pelo fabricante do equipamento. Em se tratando de geração de hidretos, onde a introdução de hidrogênio no sistema provoca uma instabilidade no plasma, deve-se começar a otimização pela potência do plasma e o fluxo de gás Ar refrigerante, que são responsáveis pela estabilidade do plasma, fator imprescindível para a operação do equipamento e desenvolvimento desse estudo.

Quanto aos outros parâmetros avaliados nesse trabalho, foram realizados alguns testes em ordens aleatórias e os resultados finais foram os mesmos, independente da seqüência utilizada.

Os parâmetros de otimização foram estudados para todos os elementos de interesse utilizando os comprimentos de onda 206,833 nm para antimônio,

193,759 nm para arsênio e 223,060 nm para bismuto, que de acordo com Winge et al. (1985) seriam as linhas de emissão mais sensíveis. Apesar disso, após a definição dos parâmetros foi feito um estudo para a escolha do melhor comprimento de onda para ser utilizado no presente trabalho para o refinamento do método.

Para cada condição estudada foram realizadas três leituras de padrão de 100 µg.L⁻¹ e três leituras de branco para antimônio, arsênio e bismuto, solução semelhante à solução padrão, mas sem a adição do analito, e através da média das leituras do padrão e branco para cada elemento de interesse, foi realizado o cálculo de SBR (razão sinal-background), como parâmetro de avaliação, que é a relação entre a intensidade do analito em relação ao branco, utilizando a seguinte fórmula descrita por Montasier & Golightly (1992).

$$\text{SBR} = (\text{sinal do padrão} - \text{sinal do branco}) / \text{sinal do branco}$$

Para a escolha das melhores condições, as soluções de branco e padrão estavam em meio HCl 3 mol.L⁻¹ e tiouréia a 0,02 mol.L⁻¹, conforme sugerido por Uggerud & Lund (1995), que observaram que a tiouréia seria mais eficiente que o iodeto de potássio com ácido ascórbico, utilizado em vários trabalhos por outros autores, para minimizar interferências causadas por metais de transição.

5.1.1 – Estabelecimento dos parâmetros instrumentais para a determinação de arsênio, antimônio e bismuto

5.1.1.1 – Potência do plasma

A Figura 6 apresenta o gráfico do estudo para potência do plasma. Segundo o manual de operação do ICP, para trabalhar com o sistema de geração, sem a extinção do plasma, sua potência deve ser aproximadamente 10% acima da potência normal (650 W). Optou-se por começar a análise em 705 W, pois quanto menor a potência maior a vida útil da tocha. Acima de 735 W o plasma apresentou-se instável.

Na Figura 6 observa-se que conforme a potência aumenta a sensibilidade do sinal diminui para arsênio e antimônio. Para bismuto a potência do plasma também apresenta esse comportamento, mas com um pico de sensibilidade maior a 725 W.

De acordo com a Figura 6, a potência do plasma foi fixada em 705 W, por ser mais sensível para a maioria dos elementos de interesse e para garantir uma maior vida útil para a tocha.

- Fixos:**
- Altura de observação acima da bobina de cobre: 11 mm
 - Pressão do gás Ar refrigerante: 35 psi
 - Fluxo do gás Ar de arraste: $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 - Rotação da bomba peristáltica: 30 rpm
 - Concentração de NaBH_4 : 0,75%
 - Concentração de HCl : $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

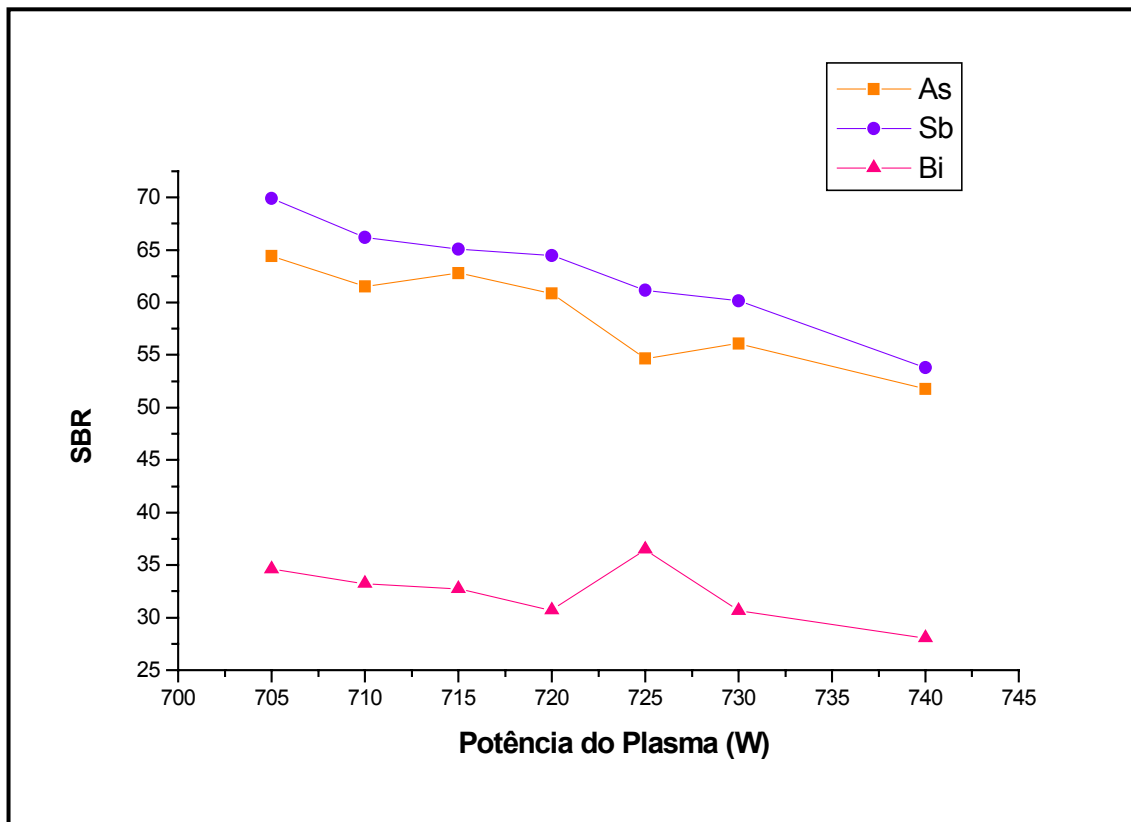


Fig. 6 – Gráfico de otimização da potência do plasma

5.1.1.2 – Pressão do gás Ar refrigerante

A Figura 7 representa o gráfico do estudo da pressão do gás argônio refrigerante que auxilia na estabilização do plasma. Segundo o fabricante do ICP a pressão recomendada é de 35 psi, optou-se por uma faixa de estudo entre 33 e 38 psi, pois abaixo ou acima da faixa analisada o plasma apresentou-se instável.

Como pode-se observar no gráfico, a variação de sensibilidade é muito pequena, no entanto a pressão escolhida foi de 35 psi, por ser a mais sensível tanto para arsênio, antimônio e bismuto.

- Fixos:**
- Altura de observação acima da bobina de cobre: 11 mm
 - Potência do plasma: 705 W
 - Fluxo do gás Ar de arraste: $750 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 - Rotação da bomba peristáltica: 30 rpm
 - Concentração de NaBH_4 : 0,75%
 - Concentração de HCl : $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

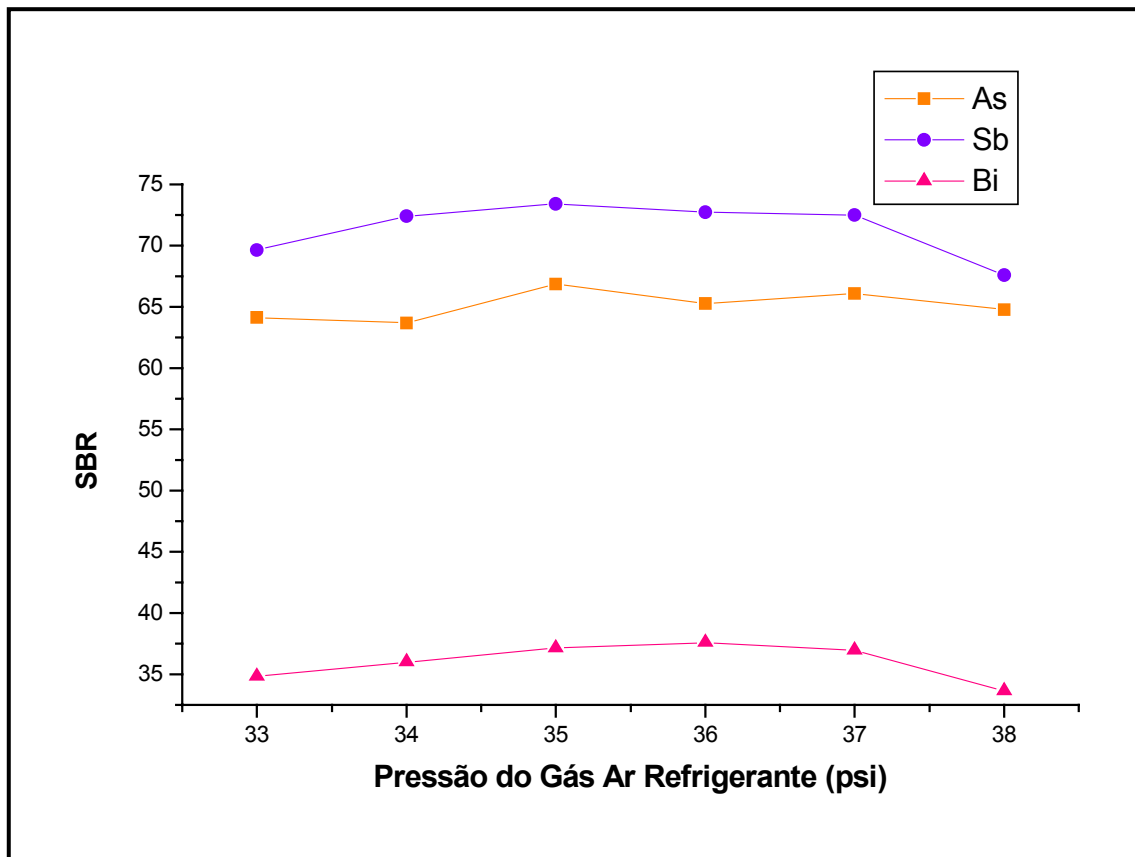


Fig. 7 – Gráfico de otimização da pressão do gás Ar refrigerante

5.1.1.3 – Fluxo do gás Ar de arraste

A Figura 8 mostra os resultados do estudo do fluxo do gás argônio de arraste. Optou-se em estudar a sensibilidade na faixa entre 600 e 1125 cm³.min⁻¹, pois abaixo de 600 cm³.min⁻¹ quase não há sinal analítico e acima de 1125 cm³.min⁻¹ o plasma se extinguiu.

Na Figura 8 observa-se que a sensibilidade para o arsênio aumenta até a vazão de 937 cm³.min⁻¹ e logo após decai. Para antimônio e bismuto a sensibilidade é crescente até o fluxo de 1062 cm³.min⁻¹, diminuindo em seguida.

Levando-se em consideração que a partir de 1000 cm³.min⁻¹ o plasma começou a apresentar instabilidade e considerando também a necessidade de garantir a integridade do ensaio, optou-se em trabalhar com a vazão de 937 cm³.min⁻¹, mesmo perdendo em sensibilidade para antimônio e bismuto.

- Fixos:**
- Altura de observação acima da bobina de cobre: 11 mm
 - Potência do plasma: 705 W
 - Pressão do gás Ar refrigerante: 35 psi
 - Rotação da bomba peristáltica: 30 rpm
 - Concentração de NaBH_4 : 0,75%
 - Concentração de HCl: 3 mol.L^{-1}

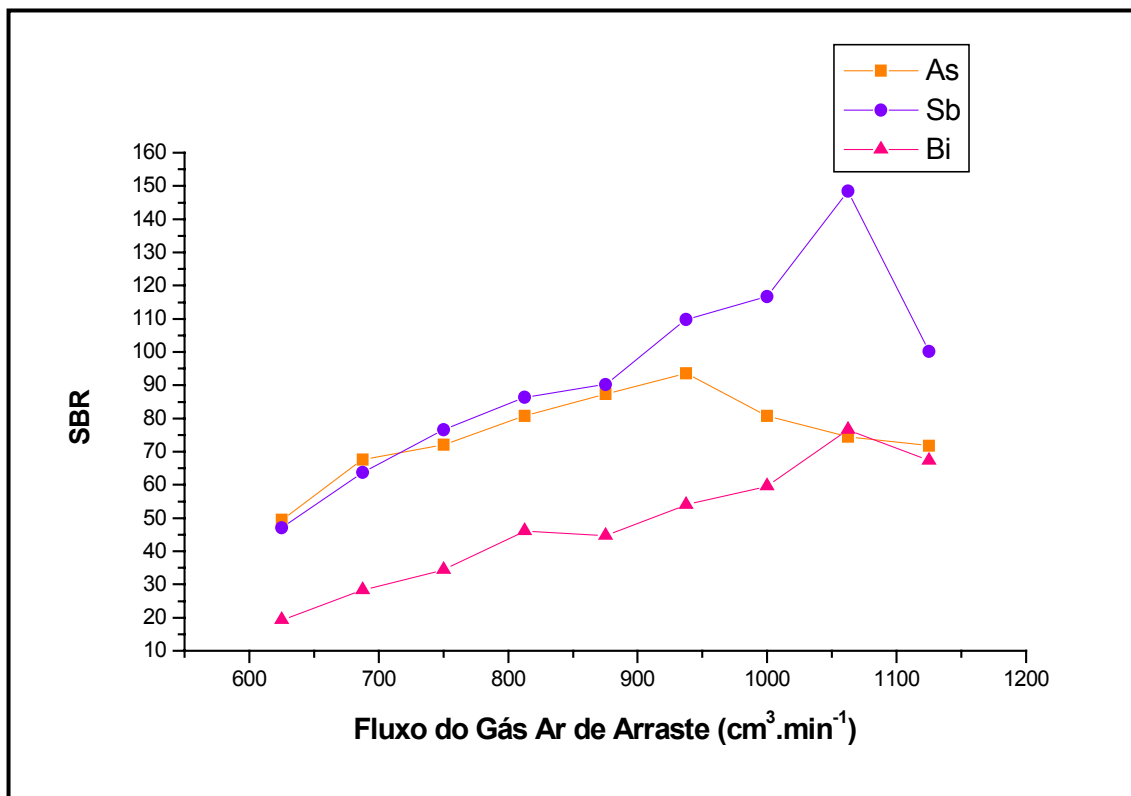


Fig. 8 – Gráfico de otimização do fluxo do gás Ar de arraste

5.1.1.4 – Rotação da bomba peristáltica

Na Figura 9 estão apresentados os resultados obtidos para o estudo da rotação da bomba peristáltica, que está associada ao fluxo de amostra e NaBH₄ enviados para o separador de fases.

Optou-se por estudar a sensibilidade de cada elemento na faixa entre 15 e 40 rpm, pois abaixo de 15 rpm o sinal analítico é muito pequeno e acima de 40 rpm o plasma não se manteve aceso.

No gráfico, nota-se que as sensibilidades se mostram crescentes até 30 rpm, em seguida decaem.

De acordo com o gráfico a melhor rotação é de 30 rpm, que corresponde a 8,9 mL.min⁻¹ para a amostra e 4,4 mL.min⁻¹ para NaBH₄, pois apresenta uma melhor sensibilidade para arsênio, antimônio e bismuto.

- Fixos:**
- Altura de observação acima da bobina de cobre: 11 mm
 - Potência do plasma: 705 W
 - Pressão do gás Ar refrigerante: 35 psi
 - Fluxo do gás Ar de arraste: $937 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 - Concentração de NaBH_4 : 0,75%
 - Concentração de HCl : $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

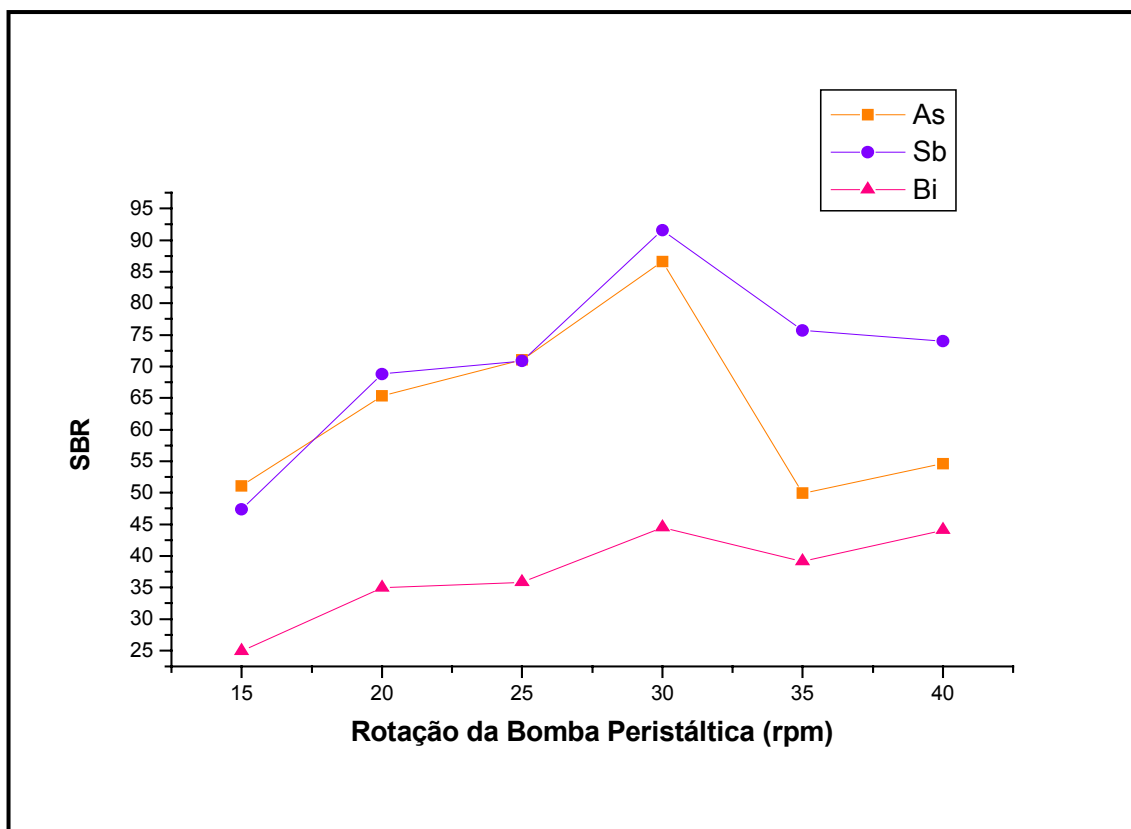


Fig 9 – Gráfico de otimização da rotação da bomba peristáltica

5.1.1.5 – Altura de observação acima da bobina de cobre

A Figura 10 representa os resultados do estudo da altura de observação acima da bobina de cobre, e corresponde às zonas de temperatura sobre a bobina presentes no plasma. A altura geralmente utilizada para análise proposta pelo manual de operação do ICP é de 11 mm.

De acordo com os resultados obtidos a altura de observação acima da bobina de cobre mais sensível para arsênio foi de 10 mm e para antimônio e bismuto foi de 11 mm.

Apesar da grande oscilação apresentada nas sensibilidades e da pouca variação entre 10 e 11 mm, optou-se pela altura de 11 mm por ser a mais sensível para a maioria dos elementos analisados.

- Fixos:**
- Potência do plasma: 705 W
 - Pressão do gás Ar refrigerante: 35 psi
 - Fluxo do gás Ar de arraste: $937 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$
 - Rotação da bomba peristáltica: 30 rpm
 - Concentração de NaBH_4 : 0,75%
 - Concentração de HCl : $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

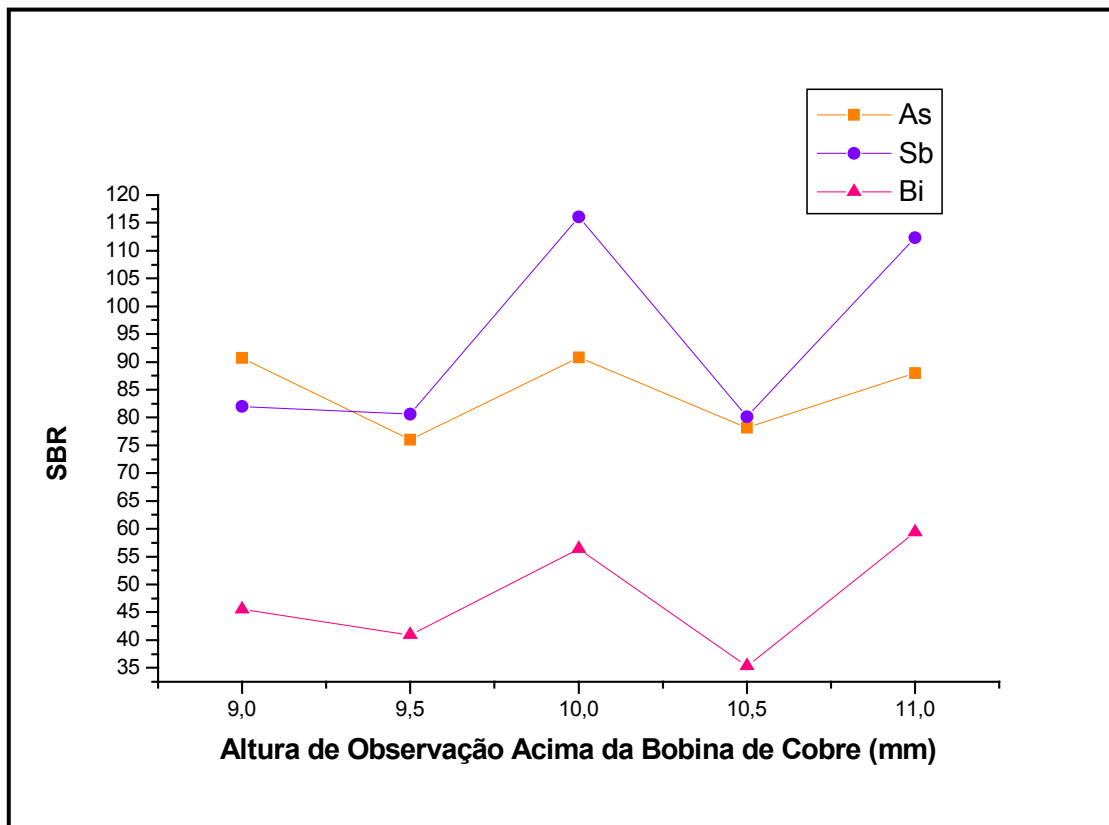


Fig. 10 – Gráfico de otimização da altura de observação acima da bobina de cobre

5.1.2 – Estabelecimento dos parâmetros analíticos para geração de hidretos na determinação de arsênio, antimônio e bismuto

5.1.2.1 – Tempo de integração do sinal

A Figura 11 apresenta o estudo de uma série de 35 leituras realizadas para arsênio, antimônio e bismuto, sendo que 12 leituras foram com uma solução padrão de concentração igual a $100 \mu\text{g.L}^{-1}$, com o objetivo de verificar quanto tempo o sinal de cada elemento precisa para chegar até o plasma e se estabilizar.

Como a análise realizada é multielementar, o tempo de integração foi escolhido considerando-se a estabilização dos sinais com uma margem de segurança.

No gráfico pode-se observar que até o tempo 50 segundos os sinais apresentam oscilações nas leituras e em seguida se estabilizam, por esta razão optou-se por um tempo de 60 segundos para garantir a estabilização de todos os elementos.

Fixos: - Concentração de NaBH_4 : 0,75%
- Concentração de HCl : 3 mol.L^{-1}

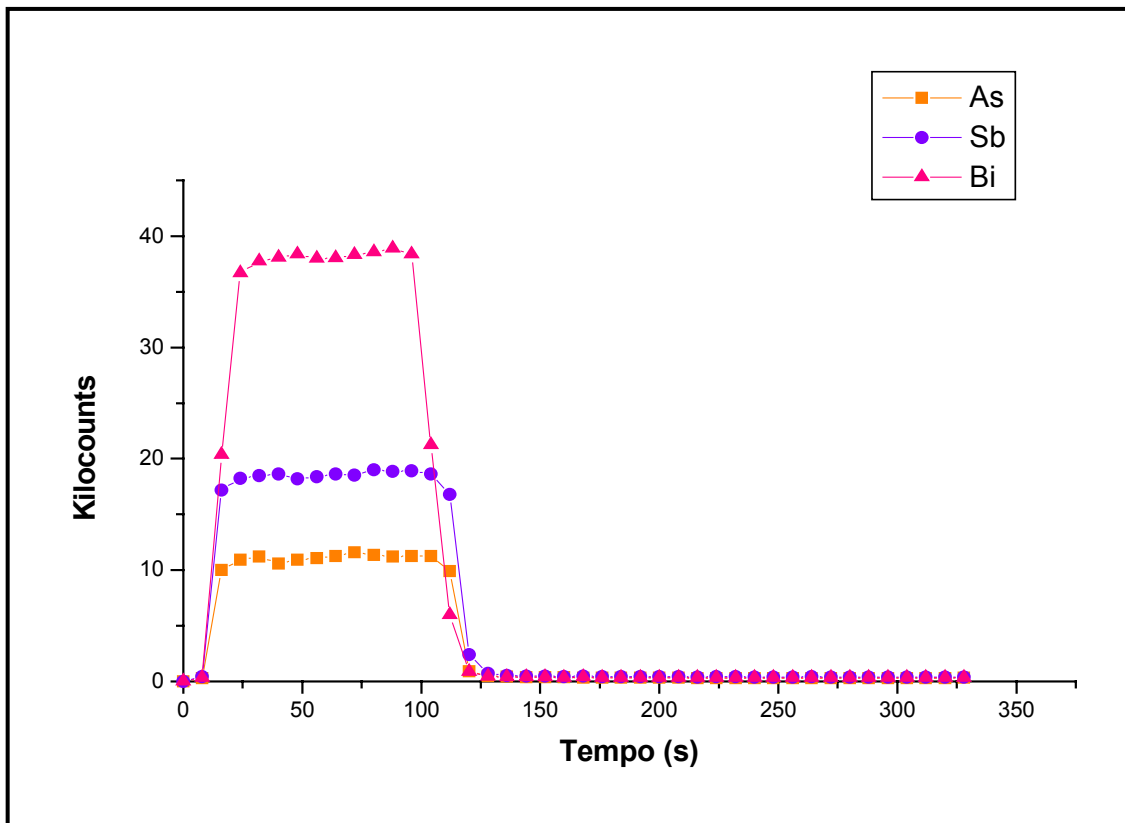


Fig. 11 – Gráfico do tempo de integração do sinal

5.1.2.2 – Concentração de NaBH₄

A Figura 12 mostra os resultados obtidos para o estudo da concentração de NaBH₄. Não foram feitos estudos para concentrações de NaBH₄ inferiores a 0,50%, pois houve pouca formação de hidretos. Durante os testes realizados a partir da concentração de 1% o plasma começou a apresentar grande instabilidade.

Na Figura 12 observa-se que a sensibilidade para arsênio e bismuto aumenta até a concentração de 0,75% e para antimônio até 1%, em seguida esta sensibilidade diminui.

Optou-se pela concentração de 0,75% de NaBH₄ por ser a mais sensível para a maioria dos elementos de interesse neste trabalho e pela constante instabilidade do plasma na concentração de 1%.

Fixos: - Tempo de integração: 60 s

- Concentração de HCl: 3 mol.L⁻¹

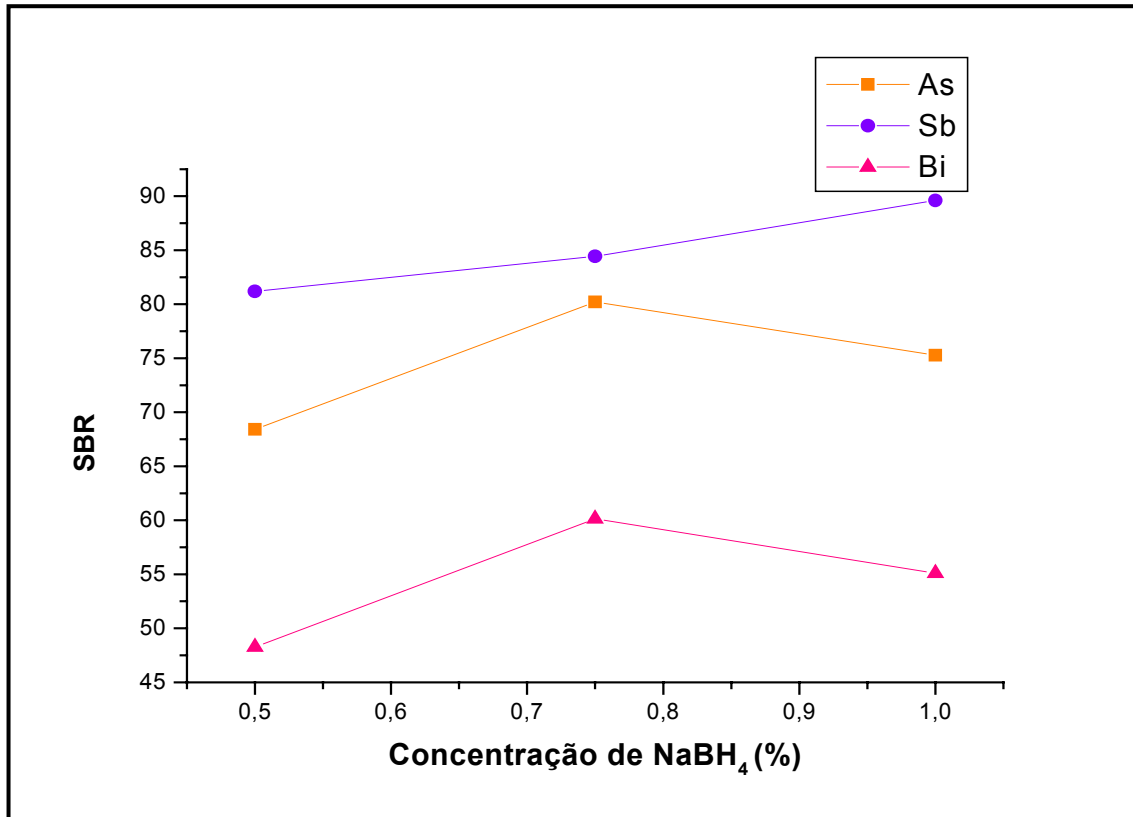


Fig. 12 – Gráfico de otimização da concentração de NaBH₄

5.1.2.3 – Concentração de HCl

A Figura 13 representa os resultados do estudo da concentração de HCl. Pode-se observar que a sensibilidade oscila pouco para o arsênio e que a melhor concentração ácida é de 3 mol.L⁻¹. Para o antimônio a sensibilidade começa com o mesmo comportamento que para o arsênio e em seguida apresenta um pico na concentração de 4 mol.L⁻¹. Para o bismuto, a melhor concentração é de 2 mol.L⁻¹, e logo após esse valor a sensibilidade decai.

Optou-se então pela concentração de HCl 3 mol.L⁻¹ para os elementos de estudo, pois na concentração ácida de 4 mol.L⁻¹ o plasma apresentou instabilidade e acima desta, extinguiu-se devido à formação de grande quantidade de hidrogênio, e na concentração de 2 mol.L⁻¹ houve pouca formação de gases, por essa mesma razão não foram testadas concentrações inferiores a 2 mol.L⁻¹.

Fixos: - Tempo de integração: 60 s

- Concentração de NaBH₄: 0,75%

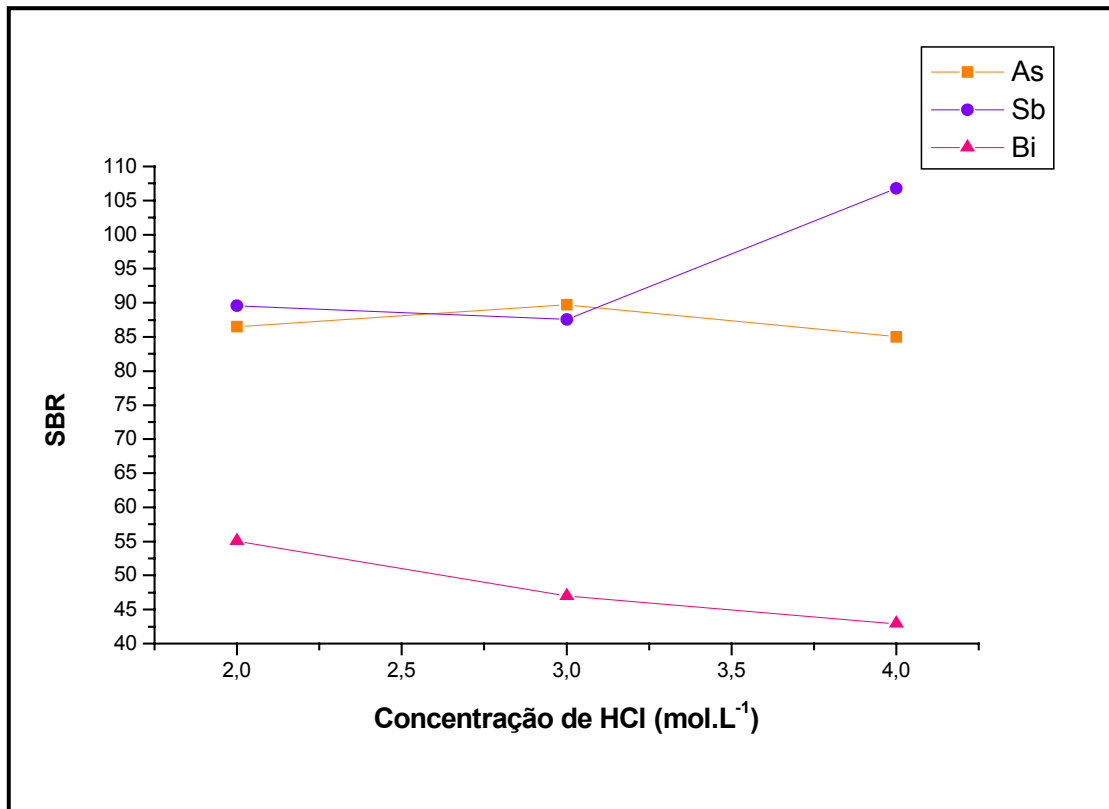


Fig. 13 – Gráfico de otimização da concentração de HCl

A Tabela 3 apresenta um resumo das condições instrumentais e analíticas para geração de hidretos escolhidas, conforme estudo realizado, adequadas para o desenvolvimento do presente trabalho.

Tabela 3 – Condições de operação do ICPOES com gerador de hidretos escolhidas para arsênio, antimônio e bismuto.

Potência do Plasma	705 W
Pressão de Gás Ar Refrigerante	35 psi
Fluxo do Gás Ar de Arraste	937 cm ³ .min ⁻¹
Rotação da Bomba Peristáltica	30 rpm
Altura de Observação Acima da Bobina de Cobre	11 mm
Tempo de Integração do Sinal	60 s
Concentração de NaBH ₄	0,75%
Concentração de HCl	3 mol.L ⁻¹

5.2 – Escolha do comprimento de onda

Definidas as condições instrumentais e analíticas para geração de hidretos, a etapa seguinte consistiu na escolha dos comprimentos de onda adequados para a determinação de arsênio, antimônio e bismuto.

Na literatura diversos autores como Holak (1969), Pierce & Brown (1976) e Welz & Melcher (1981), utilizam os comprimentos de onda mais sensíveis, que são 206,833 nm para antimônio, 193,759 nm para arsênio e 223,060 nm para bismuto, como afirma, mas considerou-se avaliar o desempenho do sistema ICP - gerador de hidretos para as cinco linhas consideradas mais sensíveis para os elementos de estudo segundo Winge et al. (1985). Para esta escolha foram avaliadas as sensibilidades das linhas analíticas, que foram obtidas através do cálculo da concentração equivalente background (BEC), do limite de detecção (DL), e da razão entre o sinal obtido para o padrão e para o branco (SBR). Para a realização destes cálculos foram feitas 11 leituras do branco e três do padrão de 100 µg.L⁻¹, dos elementos de interesse em meio HCl 3 mol.L⁻¹ e tiouréia com concentração final de 0,02 mol.L⁻¹, e utilizando-se as seguintes fórmulas descritas por Montasier & Golightly (1992).

$$\mathbf{BEC = c_0/SBR}$$

$$\mathbf{SBR = X_A / X_B}$$

$$\mathbf{RSD_B = \sigma_B / X_B}$$

$$\mathbf{DL = 3 (RSD)_B /B.E.C.}$$

Onde:

c₀ = concentração do padrão

SBR = razão sinal-background (sensibilidade)

X_A = sinal do padrão – sinal do branco

X_B = sinal do branco

RSD_B = desvio padrão relativo do background

σ_B = desvio padrão do branco

DL = limite de detecção

A definição da melhor linha de emissão é baseada nos resultados que apresentaram maior SBR e o menor BEC e o melhor DL.

Na Tabela 4, estão os resultados obtidos para BEC, SBR e DL para os cinco comprimentos de onda mais sensíveis para arsênio. A Figura 14 ilustra os resultados comparando as linhas de emissão com o SBR e o BEC, nestas pode-se verificar que há uma variação de 23% no SBR e 27% para o BEC entre as duas linhas mais sensíveis de acordo com os cálculos realizados. Mesmo apresentando um DL alto, para as condições de operação estabelecidas no presente trabalho, o melhor comprimento de onda para o arsênio é 189,042 nm, diferente da linha de emissão proposta por Winge et al. (1985) que é de 193,759 nm, pois este apresentou um maior SBR e menor BEC.

Tabela 4 – Valores obtidos para BEC, SBR e DL para as linhas de emissão estudadas para arsênio.

	As				
	189,042nm	193,759nm	197.262nm	200.334nm	228.812nm
X_B	0,154	0,185	0,191	0,207	0,526
σ_B	0,014	0,014	0,007	0,006	0,019
X_A	18,278	16,936	10,886	6,799	22,598
SBR	118,830	91,323	57,130	32,905	42,984
BEC	0,0008	0,0011	0,0018	0,0030	0,0023
DL (ppm)	0,0015	0,0013	0,0011	0,0013	0,0005
RSD_B	0,090	0,075	0,039	0,028	0,036

Onde:

X_B refere-se ao sinal do branco

σ_B ao desvio padrão do branco

X_A é sinal do padrão – sinal do branco

SBR à razão sinal-background (sensibilidade)

BEC é concentração equivalente do background

DL é o limite de detecção

RSD_B desvio padrão relativo do background

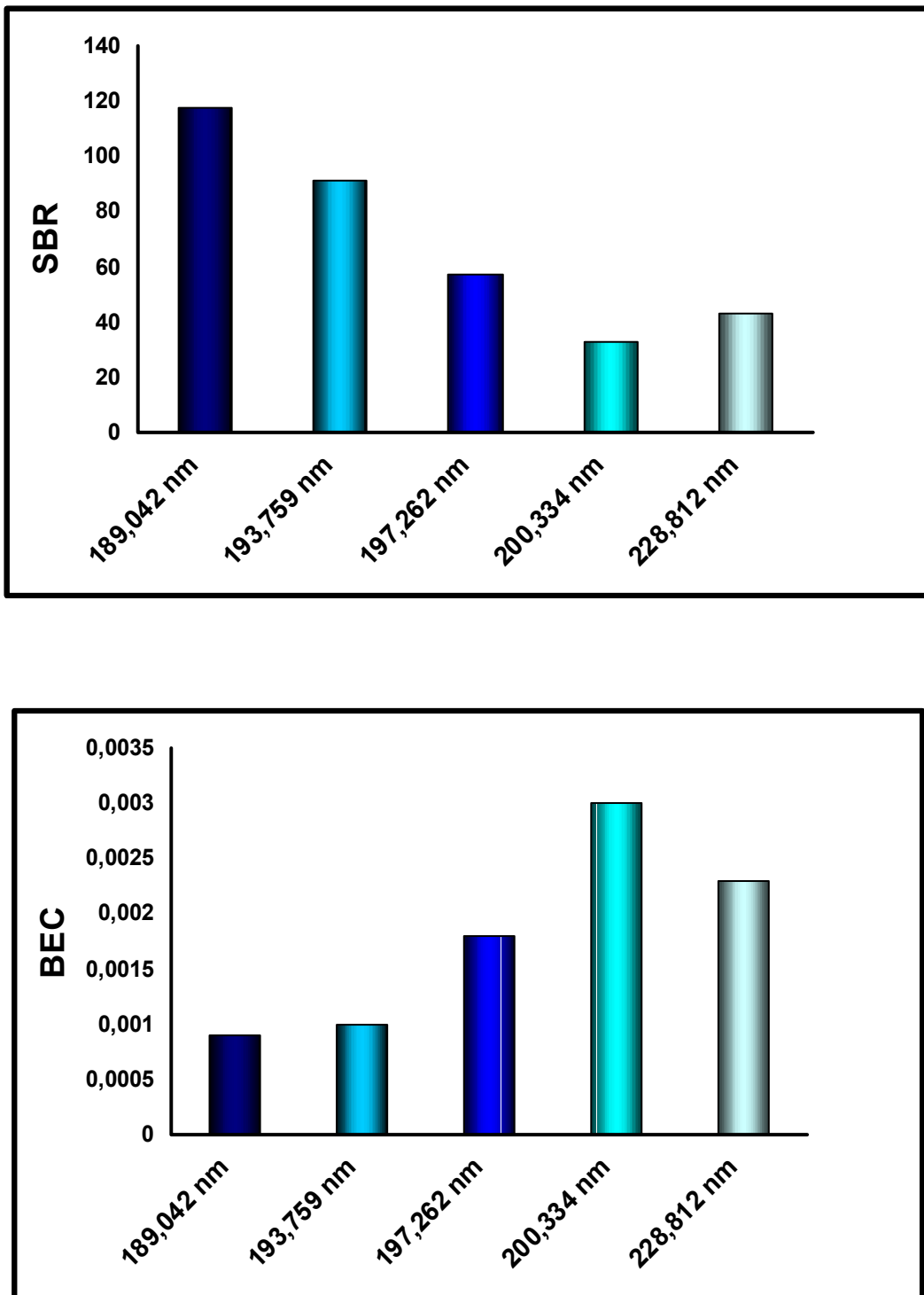


Fig. 14 – Gráfico de comparação de SBR e BEC entre as cinco linhas de emissão mais sensíveis para arsênio segundo Winge et al. (1985)

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos para BEC, SBR e DL para os cinco comprimentos de onda mais sensíveis para antimônio. A Figura 15 mostra os resultados comparando as linhas de emissão com o SBR e o BEC, nestas observa-se que há uma variação de 15% no SBR e 22 % no BEC entre as duas linhas mais sensíveis. Sendo assim, para as condições de operação estabelecidas no presente trabalho, o melhor comprimento de onda para o antimônio é 206,833 nm, coincidindo com a linha de emissão proposta por Winge et al. (1985), mesmo apresentando um DL um pouco maior do que no comprimento de onda de 217,581 nm.

Tabela 5 – Valores obtidos para BEC, SBR e DL para as linhas de emissão estudadas para antimônio.

	Sb				
	206.833nm	217.581nm	231.147nm	252.852nm	259.805nm
X_B	0,235	0,310	0,394	0,815	0,764
σ_B	0,018	0,017	0,013	0,022	0,010
X_A	31,415	35,010	27,136	25,483	27,339
SBR	133,782	113,034	68,953	31,281	35,767
BEC	0,0007	0,0009	0,0015	0,0032	0,0028
DL (ppm)	0,0007	0,0005	0,0004	0,0003	0,0001
RSD_B	0,078	0,056	0,034	0,027	0,013

Onde:

X_B refere-se ao sinal do branco

σ_B ao desvio padrão do branco

X_A é sinal do padrão – sinal do branco

SBR à razão sinal-background (sensibilidade)

BEC é concentração equivalente do background

DL é o limite de detecção

RSD_B desvio padrão relativo do background

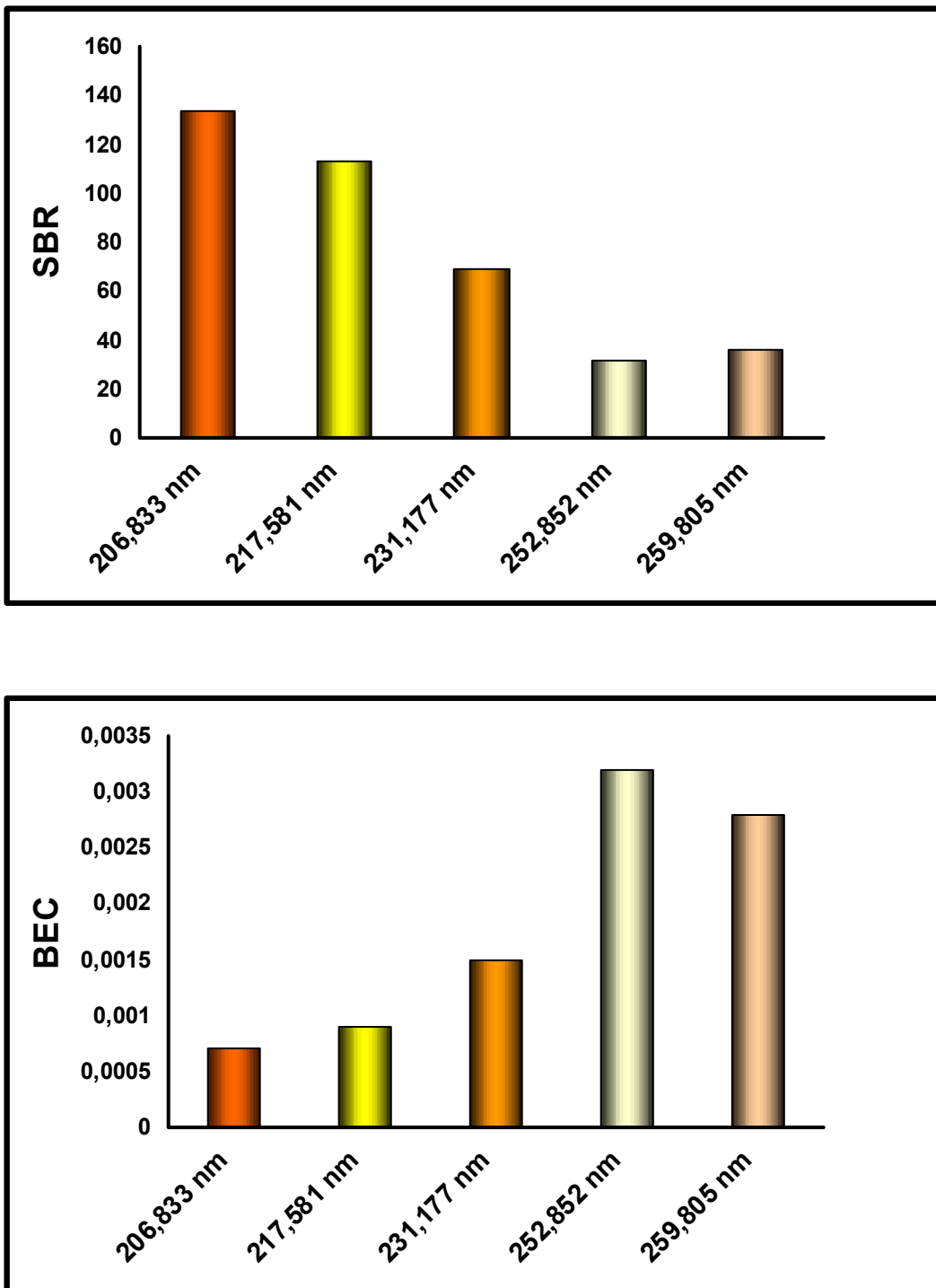


Fig. 15 – Gráfico de comparação de SBR e BEC entre as cinco linhas de emissão mais sensíveis para antimônio segundo Winge et al. (1985)

Na Tabela 6, estão os resultados obtidos para BEC, SBR e DL para os cinco comprimentos de onda mais sensíveis para bismuto. A Figura 16 ilustra os resultados comparando as linhas de emissão com o SBR e o BEC, nestas verifica-se que há uma variação de 65% no SBR e 66% no BEC entre as duas linhas mais sensíveis de acordo com os cálculos realizados. Sendo assim, para as condições de operação estabelecidas nesse trabalho, o melhor comprimento de onda para o bismuto é 223,061 nm, mesmo não apresentando o menor DL, coincidindo com a linha de emissão proposta por Winge et al. (1985).

Tabela 6 – Valores obtidos para BEC, SBR e DL para as linhas de emissão estudadas para bismuto.

	Bi				
	195.450nm	206.170nm	222.825nm	223.061nm	306.772nm
X_B	0,144	0,211	0,354	0,367	2,272
σ_B	0,002	0,005	0,031	0,020	0,024
X_A	1,590	3,948	13,155	39,285	33,328
SBR	11,019	18,677	37,199	107,071	14,668
BEC	0,0091	0,0054	0,0027	0,0009	0,0068
DL (ppm)	0,0026	0,0018	0,0020	0,0004	0,0001
RSD_B	0,0139	0,0237	0,0869	0,0541	0,0107

Onde:

X_B refere-se ao sinal do branco

σ_B ao desvio padrão do branco

X_A é sinal do padrão – sinal do branco

SBR à razão sinal-background (sensibilidade)

BEC é concentração equivalente do background

DL é o limite de detecção

RSD_B desvio padrão relativo do background

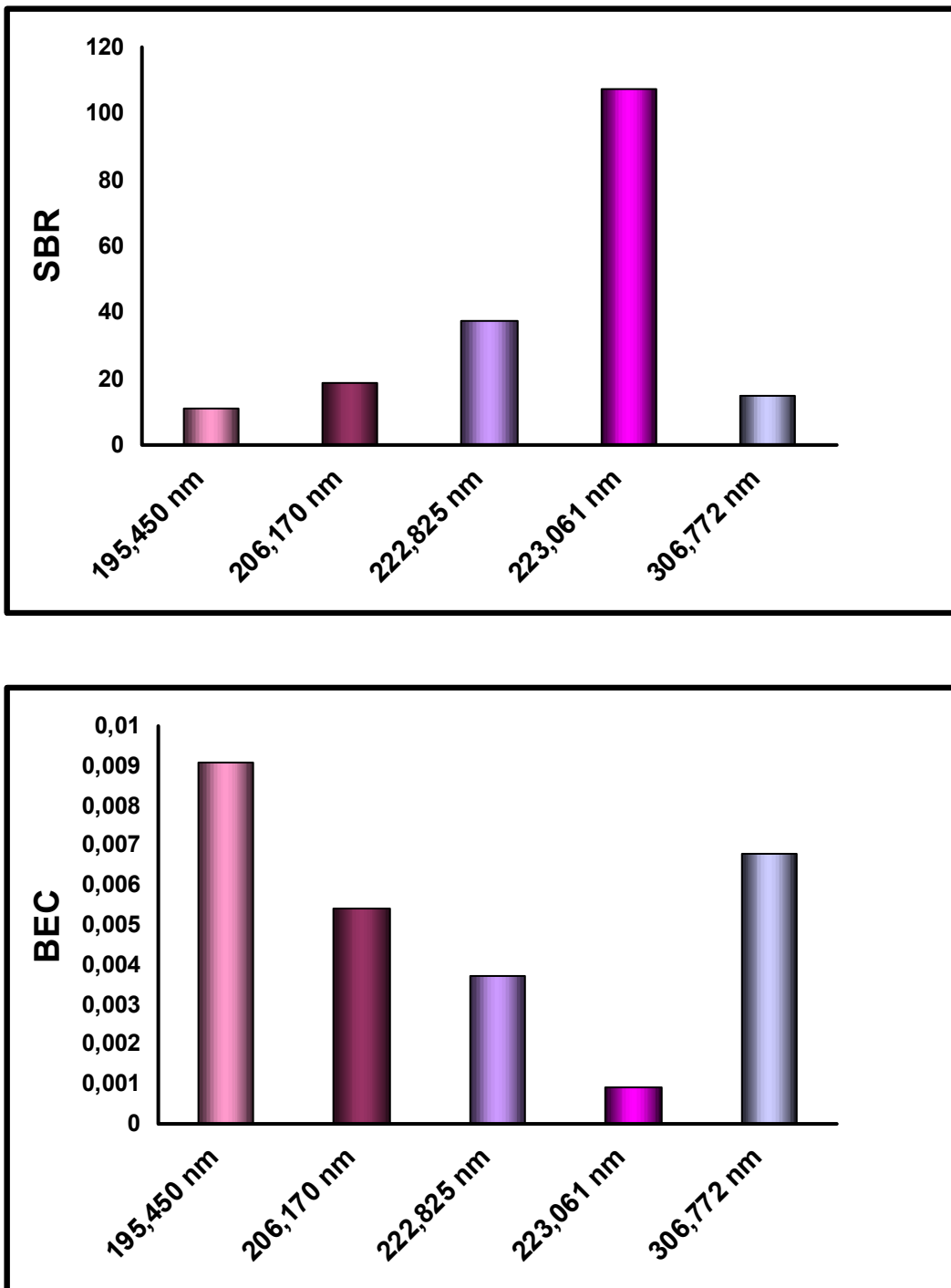


Fig. 16 – Gráfico de comparação de SBR e BEC entre as cinco linhas de emissão mais sensíveis para bismuto segundo Winge et al. (1985)

Na Tabela 7 são apresentados os comprimentos de onda escolhidos para a execução deste trabalho, baseados naqueles que resultaram menor BEC, maior SBR e baixo DL.

Segundo Arellano et al. (1985), o BEC e o DL indicam, respectivamente a sensibilidade do equipamento para um determinado comprimento de onda e a menor concentração detectável em uma análise.

Tabela 7 – Comprimentos de onda escolhidos para os elementos de estudo

Elem.	λ nm	BEC	SBR	DL
As	189,042	0,0008	118,830	0,0015
Sb	206,833	0,0007	133,782	0,0007
Bi	223,061	0,0009	107,071	0,0004

Onde:

SBR à razão sinal-background (sensibilidade)

BEC é concentração equivalente do background

DL é o limite de detecção

A etapa seguinte do presente trabalho consistiu na calibração do ICPOES utilizando curvas analíticas dos elementos de interesse, com as seguintes concentrações: 1; 2,5; 5; 10; 25; 50; 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, de arsênio, antimônio e bismuto

5.3 – Curvas de calibração

Nesta etapa foram traçadas as curvas de calibração para os elementos em estudo, utilizando as condições instrumentais e analíticas e os comprimentos de onda definidos na seção 5.2.

As curvas de calibração obtidas para os elementos estudados estão nas Figuras 17, 18 e 19.

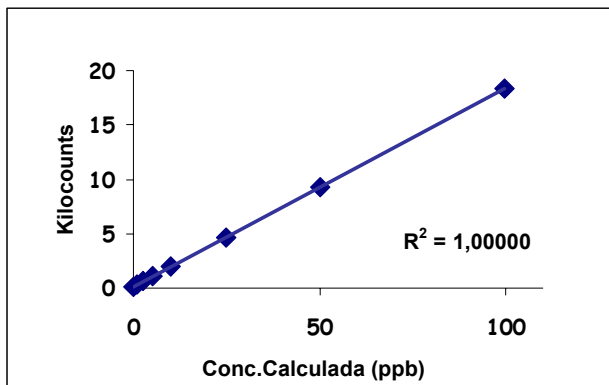


Fig. 17 – Gráfico da curva de calibração para arsênio

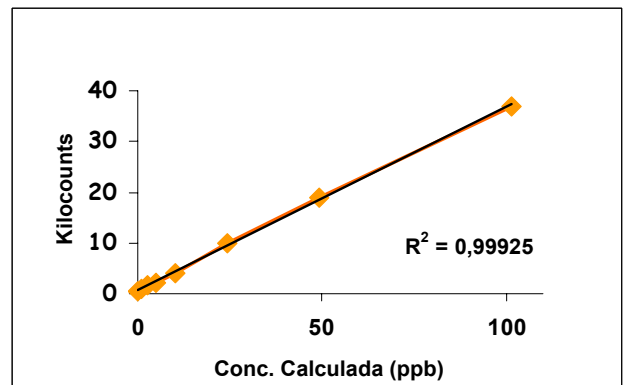


Fig. 18 – Gráfico da curva de calibração para antimônio

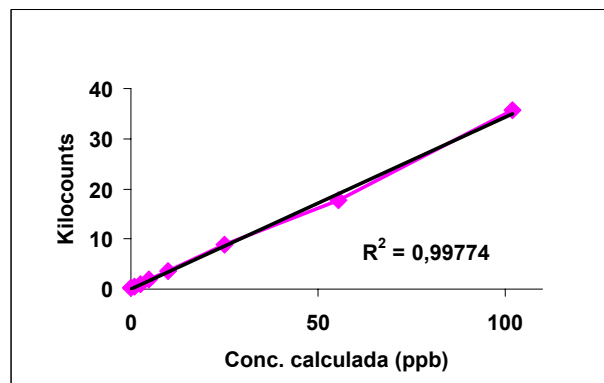


Fig. 19 – Gráfico da curva de calibração para bismuto

5.4 – Validação do método

Segundo Leite (1998) validar, em análise química, é estar com o objetivo voltado para a confiabilidade analítica do laboratório e do método escolhido ou desenvolvido para se obter o resultado. Não existe modelo pronto para sistemas de validação, mas um resultado sem validação é apenas um número.

Para testar uma metodologia Leite (1998) propõe como um dos métodos de validação a determinação de um fator de recuperação, pois com isso o resultado ficaria mais próximo da realidade, para esse procedimento deve-se obter um valor para a amostra e um outro valor com o adicionado sobre a resposta analítica da amostra, considerar a amostra como um branco. Buscar o fator de recuperação é determinar a eficiência do método, ou seja, garantir que o analito seja analisado na totalidade de sua massa presente na amostra. O melhor fator de recuperação é o obtido através da diferença entre o produto matriz com e sem o analito.

Para a validação da metodologia de solubilização para determinação de arsênio, antimônio e bismuto foram analisadas amostras de granito e efetuados ataques, com as amostras em meio HCl 3 mol.L⁻¹, como definido no item 5.1.2.3., nestas foram utilizadas 8 repetições sendo 3 delas somente com a amostra, 2 apenas com os reagentes utilizados na solubilização da rocha e o restante com a amostra e as adições de 10, 25 e 50 µg.L⁻¹ dos padrões de arsênio, antimônio e bismuto.

Para a definição do pré-redutor a ser usado, foram feitos testes com tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico, como sugerem alguns autores como Uggerud & Lund (1995) e Hall & Pelchat (1997), em várias concentrações. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 8, 9 e 10, onde também são apresentados os percentuais de recuperação, e nas Figura 20, 21 e 22 que mostram a comparação entre todos os pré-redutores nas diferentes concentrações utilizadas para cada elemento de interesse.

Os resultados obtidos para arsênio estão na Tabela 8, nesta pode-se observar que nas concentrações de tiouréia a 0,02 e 0,04 mol.L⁻¹ as recuperações foram na faixa de 90% e quase não variaram de uma concentração para outra.

Quando empregada uma solução de tiouréia a $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ estas ultrapassaram 110%, com concentrações acima dos valores adicionados à amostra, provavelmente provocada por algum tipo de interferência. Nos testes realizados com iodeto de potássio e ácido ascórbico as recuperações ficaram abaixo de 50% na concentração de 0,005%, se mostrando insuficiente para minimizar as interferências, e acima de 110% em 0,5%, causando algum tipo destas.

A Figura 20 compara as concentrações de arsênio obtidas com o uso de tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico nas diferentes concentrações com as concentrações de analito adicionadas nas amostras, nesta observa-se que a tiouréia é o melhor pré-redutor e que não há diferença significativa entre 0,02 e $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$, mesmo assim optou-se pela concentração de $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ para garantir que na solubilização das amostras certificadas todas as interferências sejam minimizadas ou conseguiu reduzir todo elemento presente na amostra.

Tabela 8 – Resultados obtidos na recuperação de arsênio com tiouréia, e iodeto de potássio com ácido ascórbico em várias concentrações.

Amostra		Arsênio			KI e ácido ascórbico (%)	
		Tiouréia (mol.L ⁻¹)			0,005	0,50
		0,02	0,04	0,1		
1A	adição (ppb)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	obtido (ppb)	8,90	9,23	11,7	4,32	11,9
	% recup.	89,0	92,3	117	43,2	119
2A	adição (ppb)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
	obtido (ppb)	23,1	23,2	30,0	11,8	29,1
	% recup.	92,3	92,8	120	47,2	116
3A	adição (ppb)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
	obtido (ppb)	49,1	48,5	58,5	21,6	54,3
	% recup.	98,1	96,9	117	43,1	109

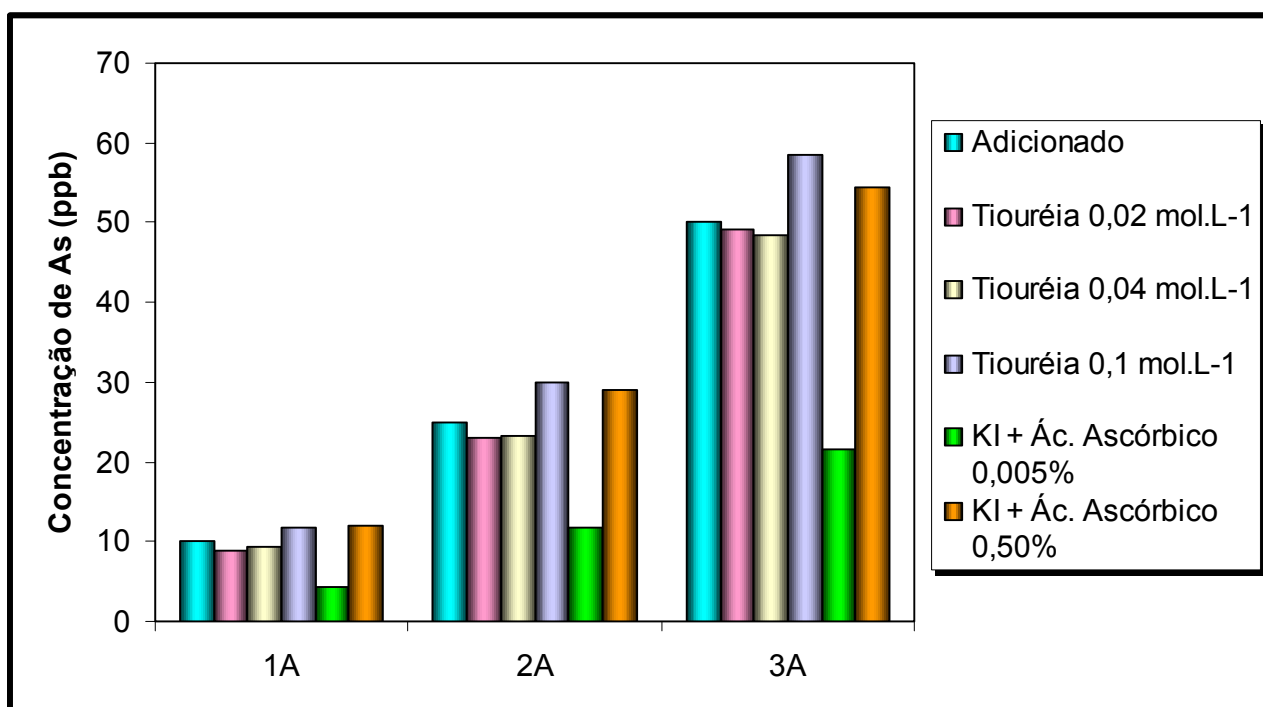


Fig. 20 – Gráfico de comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para determinação de arsênio.

Na Tabela 9 estão os testes realizados para bismuto, nesta observa-se que esse elemento se comportou de forma semelhante ao arsênio com tiouréia nas concentrações de 0,02 e 0,04 mol.L⁻¹.

Na concentração de 0,1 mol.L⁻¹ a recuperação de bismuto apresentou um resultado não satisfatório, com um decréscimo em relação aos testes anteriores, com uma recuperação em média de 75%.

Os resultados obtidos para o iodeto de potássio com ácido ascórbico mostram uma recuperação superior a 110%, nas duas concentrações testadas, apresentando valores absolutos maiores que os dopados nas amostras, sendo consideradas inadequadas, por estarem provavelmente provocando algum tipo de interferência.

A Figura 21 compara as concentrações de bismuto obtidas com o uso de tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico nas diferentes concentrações com as concentrações de analito adicionadas nas amostras, nesta observa-se que a tiouréia é o melhor pré-redutor e que não há diferença significativa entre 0,02 e 0,04 mol.L⁻¹, optou-se pela concentração de 0,04 mol.L⁻¹ para garantir uma melhor minimização das interferências ou conseguir reduzir todo elemento presente nas amostras certificadas, e uma análise simultânea com o arsênio.

Tabela 9 – Resultados obtidos na recuperação de bismuto com tiouréia, e iodeto de potássio com ácido ascórbico em várias concentrações.

		Bismuto					
		Tiouréia (mol.L ⁻¹)			KI e ácido ascórbico (%)		
Amostra		0,02	0,04	0,1	0,005	0,50	
1A	adição (ppb)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	
	obtido (ppb)	9,86	9,01	7,30	11,3	12,1	
	% recup.	98,6	90,1	73,0	113	121	
2A	adição (ppb)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	
	obtido (ppb)	25,8	25,7	19,9	36,8	30,8	
	% recup.	103	103	79,5	147	123	
3A	adição (ppb)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	
	obtido (ppb)	50,0	52,9	35,9	59,5	61,1	
	% recup.	100	106	71,8	119	122	

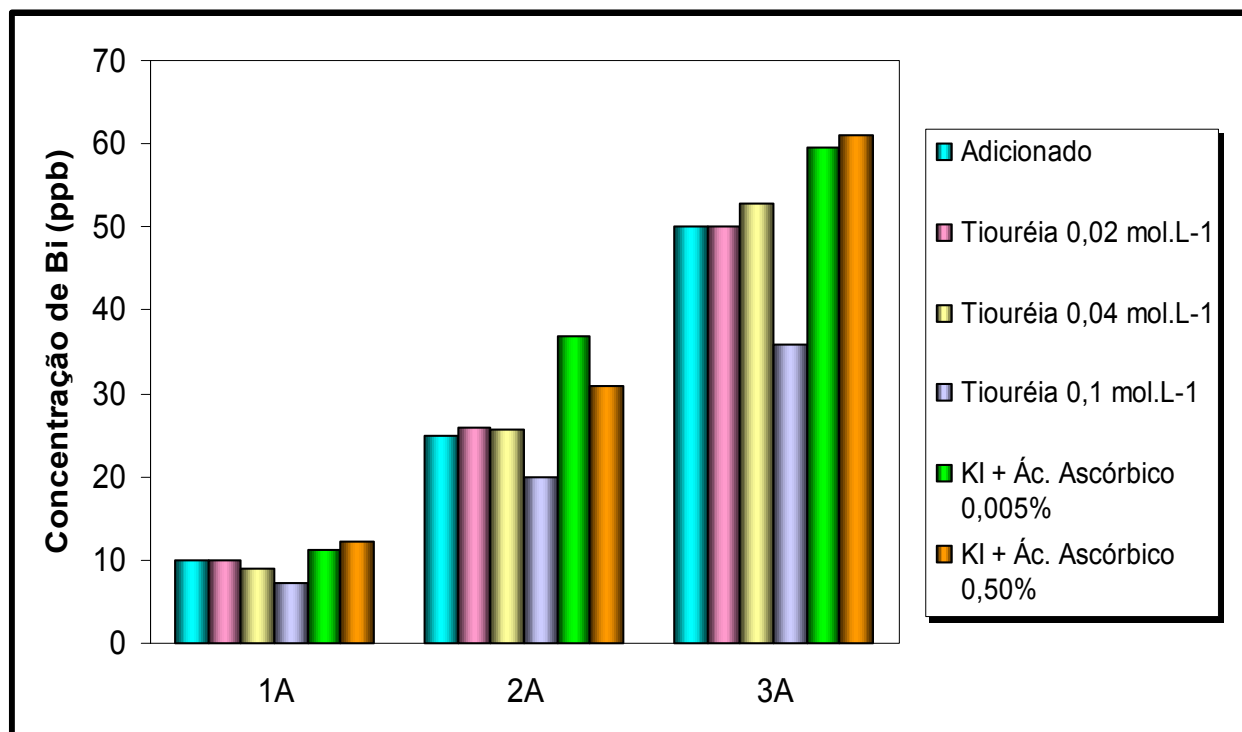


Fig. 21 – Gráfico de comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para determinação de bismuto.

Os valores obtidos para antimônio mostrados na Tabela 10, apresentam uma recuperação baixa com o uso da tiouréia na concentração de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$, não solucionando os problemas de interferência. Nos testes utilizando tiouréia nas concentrações de $0,04 \text{ mol.L}^{-1}$ e $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ as recuperações foram um pouco maiores, mas não suficientes para mascarar todas as interferências presentes na amostra.

Com o uso de iodeto de potássio e ácido ascórbico pode-se observar que a recuperação de antimônio na concentração de 0,005% apresentou resultados ruins, sendo até menores que com o uso da tiouréia. Nos testes com 0,5% a recuperação se mostrou melhor do que nos testes anteriores, sendo bem mais satisfatória, mas necessitando ainda de alguns ajustes.

Na tentativa de minimizar ainda mais as interferências e obter um maior percentual de recuperação para a determinação de antimônio, outro ataque foi realizado na concentração de 0,75% e as recuperações se apresentaram semelhante à concentração de 0,5%, mas tiveram uma pequena alta.

A Figura 22 compara as concentrações de antimônio obtidas com o uso de tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico nas diferentes concentrações com as concentrações de analito adicionadas nas amostras, nesta observa-se que iodeto de potássio com ácido ascórbico 0,75% é o melhor pré-redutor.

Tabela 10 – Resultados obtidos na recuperação de antimônio com tiouréia, e iodeto de potássio com ácido ascórbico em várias concentrações.

		Antimônio					
		Tiouréia (mol.L ⁻¹)			Iodeto de potássio e ácido ascórbico (%)		
Amostra		0,02	0,04	0,1	0,005	0,50	0,75
1A	adição (ppb)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
	obtido (ppb)	5,90	5,64	7,25	0,11	9,00	9,10
	% recup.	59,0	56,4	72,5	1,10	90,0	91,0
2A	adição (ppb)	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
	obtido (ppb)	15,6	18,0	19,5	6,08	21,5	22,1
	% recup.	62,5	71,8	77,9	24,3	86,1	88,6
3A	adição (ppb)	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
	obtido (ppb)	29,1	36,5	39,9	16,1	45,4	46,1
	% recup.	58,2	73,0	79,8	32,1	90,8	92,2

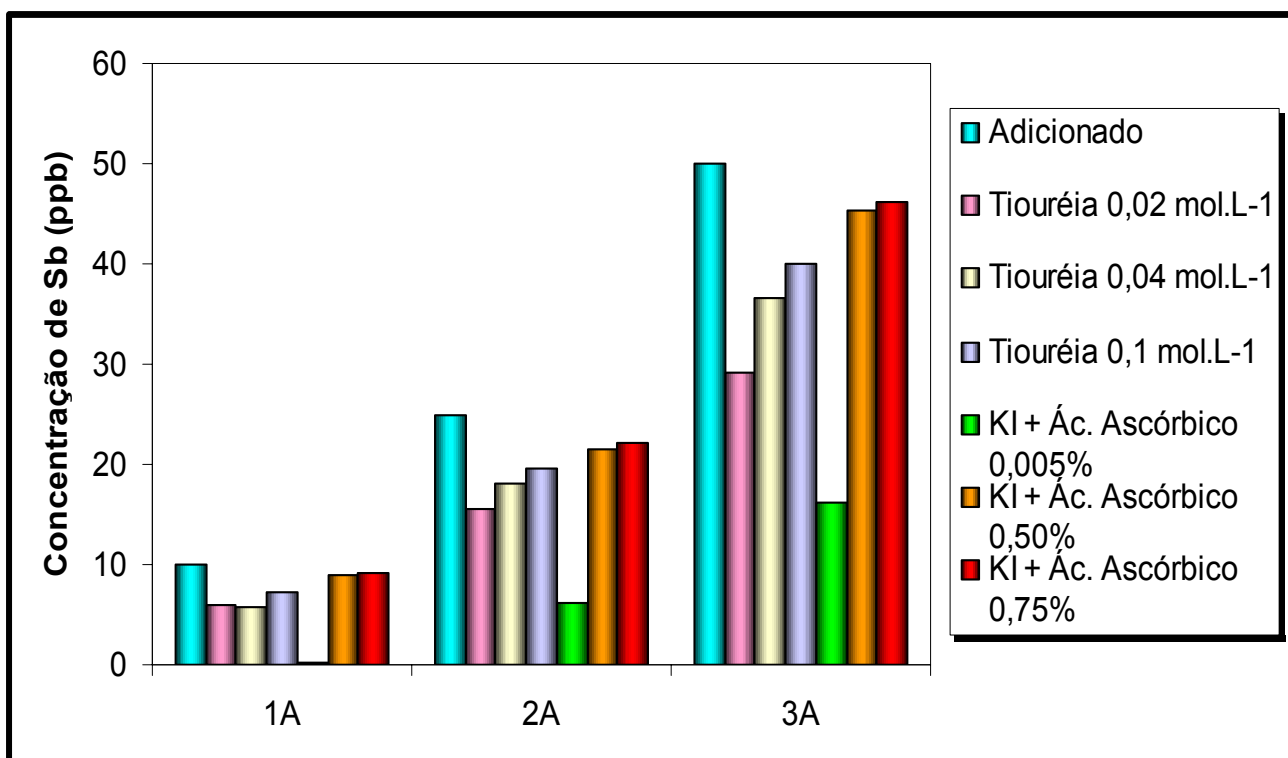


Fig. 22 – Gráfico de comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para determinação de antimônio.

Mesmo apresentando uma pequena diferença na recuperação entre a concentração de 0,02 e 0,04 mol.L⁻¹ de tiouréia para arsênio e bismuto e entre 0,50 e 0,75% de iodeto de potássio e ácido ascórbico para antimônio, as concentrações mais altas foram escolhidas de modo preventivo, pois as amostras certificadas podem apresentar uma concentração maior de interferentes ou mesmo dos próprios elementos de interesse desse trabalho.

A comparação de eficiência entre os dois tipos de pré-redutores mais utilizados na literatura teve o intuito de verificar se os três elementos de interesse desse trabalho poderiam ser determinados com uma análise multielementar, mas comparando todos os resultados obtidos concluiu-se que para a quantificação de antimônio deverá ser feito um ataque na rocha em separado, pois o melhor pré-redutor testado foi o iodeto de potássio com ácido ascórbico a 0,75%, e para arsênio e bismuto o melhor pré-redutor foi a tiouréia a 0,04 mol.L⁻¹, podendo ser analisados simultaneamente, necessitando apenas de uma solubilização da amostra para esses dois elementos.

5.5 – Resultados obtidos para os materiais de referência

Para análise das amostras certificadas DTS-1 (dunito), G-2 (granito), QLO-1 (quartzo latito), AN-G (anortosito), DT-N (distênio) e RGM-1 (riolito), a determinação de antimônio foi feita separadamente do arsênio e bismuto, pois conforme os testes realizados no item 5.4, observou-se que o pré-redutor não deveria ser igual para os três elementos, sendo necessário um ataque somente para determinação de antimônio utilizando iodeto de potássio com ácido ascórbico a 0,75%, e outro utilizando tiouréia a 0,04 mol.L⁻¹ para determinação de arsênio e bismuto. Foram realizados três ataques para cada amostra certificada, cada ataque com dois brancos.

Na avaliação dos resultados obtidos considerou-se a porcentagem de recuperação, o cálculo de uma linha de tendência e seus coeficientes de correlação. Porém, deve ser ressaltado que esses valores certificados podem

conter variações, pois alguns apresentam pouca precisão, e alguns resultados são apresentados como números inteiros, e sem a indicação de desvio padrão, já que a maioria das concentrações apresentadas são valores propostos.

Na Tabela 11 estão os resultados para análise de arsênio nas amostras certificadas empregadas nesse trabalho. Nesta observa-se que a recuperação está entre 65% e 110%. Mesmo algumas amostras revelando um valor de recuperação acima de 100%, esses resultados foram considerados satisfatórios, pois as concentrações obtidas estão muito próximas das recomendadas, sendo que provavelmente o resultado certificado não possui uma precisão com duas casas decimais como o proposto por esse trabalho.

Na Figura 23 são apresentadas as correlações entre os resultados obtidos para arsênio quantificado nos materiais de referência e seus valores certificados. Nesta pode-se observar uma boa correlação para a maioria das amostras. Entretanto, RGM-1 e QLO-1, apresentaram inconsistências, que devem ser estudadas com maior detalhe, provavelmente a quantidade de pré-redutor utilizado não foi suficiente para minimizar todas as interferências ou não conseguiu reduzir todo elemento presente na amostra.

Na Tabela 12 estão os resultados das concentrações de bismuto para as amostras certificadas. Esta mostra uma recuperação entre 83 e 97%, que em termos de concentração os valores obtidos estão muito próximos aos certificados, sendo assim considerados satisfatórios.

Na Figura 24 são apresentadas as correlações entre os resultados obtidos na determinação de bismuto nas amostras e seus valores certificados. Nesta pode-se observar uma ótima correlação entre todos os valores com um r^2 com três noventa.

Na Tabela 13 estão os resultados das análises de antimônio. Nesta observa-se uma recuperação entre 70% e 104%. Apenas a amostra certificada RGM-1, pode ter seu resultado considerado insatisfatório, pois apresentou 70% do valor de referência.

Na Figura 24 são apresentadas as correlações entre os resultados obtidos para antimônio nos materiais de referência e seus valores certificados. Nesta pode-se verificar uma boa correlação para a maioria das amostras. Entretanto, RGM-1 e QLO-1, apresentaram inconsistências, provavelmente a quantidade de

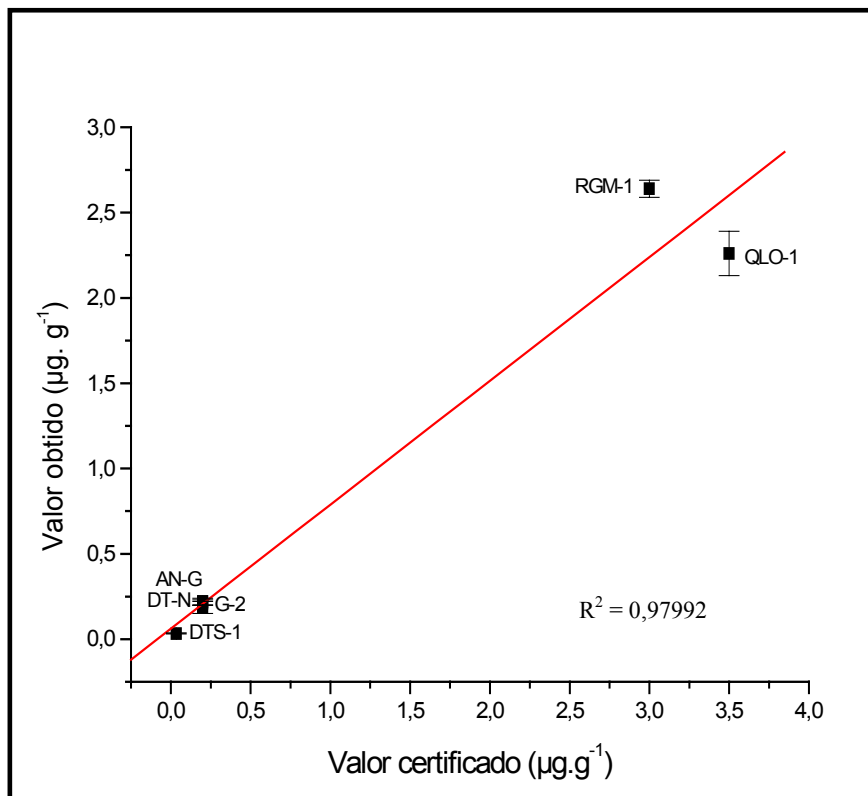
pré-redutor utilizado não foi suficiente para minimizar todas as interferências ou não conseguiu reduzir todo elemento presente na amostra.

Tabela 11 - Resultados obtidos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) para determinação de arsênio nas amostras

Arsênio								
	a	b	c	Média	s	N	Valores de referência	% de recuperação
	(valores obtidos)							
DTS-1	0,03	0,033	0,035	0,033	0,003	3	0,034	97
G-2	0,22	0,20	0,22	0,21	0,01	3	0,2	105
QLO-1	2,22	2,16	2,41	2,26	0,13	3	3,5	65
AN-G	0,24	0,21	0,22	0,22	0,02	3	0,2	110
DT-N	0,16	0,23	0,19	0,19	0,04	3	0,2	95
RGM-1	2,68	2,58	2,65	2,64	0,05	3	3	88

certificadas

s refere-se ao desvio padrão dos resultados obtidos.



Arsênio			
Ref.	Obtido	S	Certif.
DTS-1	0,033	0,003	0,034
G-2	0,21	0,01	0,2
QLO-1	2,26	0,13	3,5
AN-G	0,22	0,02	0,2
DT-N	0,19	0,04	0,2
RGM-1	2,64	0,05	3

Fig. 23 – Correlação entre os resultados obtidos e certificados para determinação de arsênio nas amostras certificadas. – s refere-se ao desvio padrão dos resultados obtidos

Tabela 12 - Resultados obtidos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) para determinação de bismuto nas amostras certificadas

Bismuto								
	a	b	c	Média	s	N	Valores de referência	% de recuperação
	(valores obtidos)							
DTS-1	0,005	0,006	0,005	0,005	0,001	3	0,006	83
G-2	0,036	0,042	0,027	0,035	0,008	3	0,037	95
QLO-1	0,065	0,058	0,060	0,061	0,004	3	0,063	97
AN-G	ND	ND	ND	ND	-	3	-	-
DT-N	0,07	0,05	0,05	0,05	0,01	3	0,06	83
RGM-1	0,247	0,279	0,259	0,262	0,016	3	0,274	96

s refere-se ao desvio padrão dos resultados obtidos.

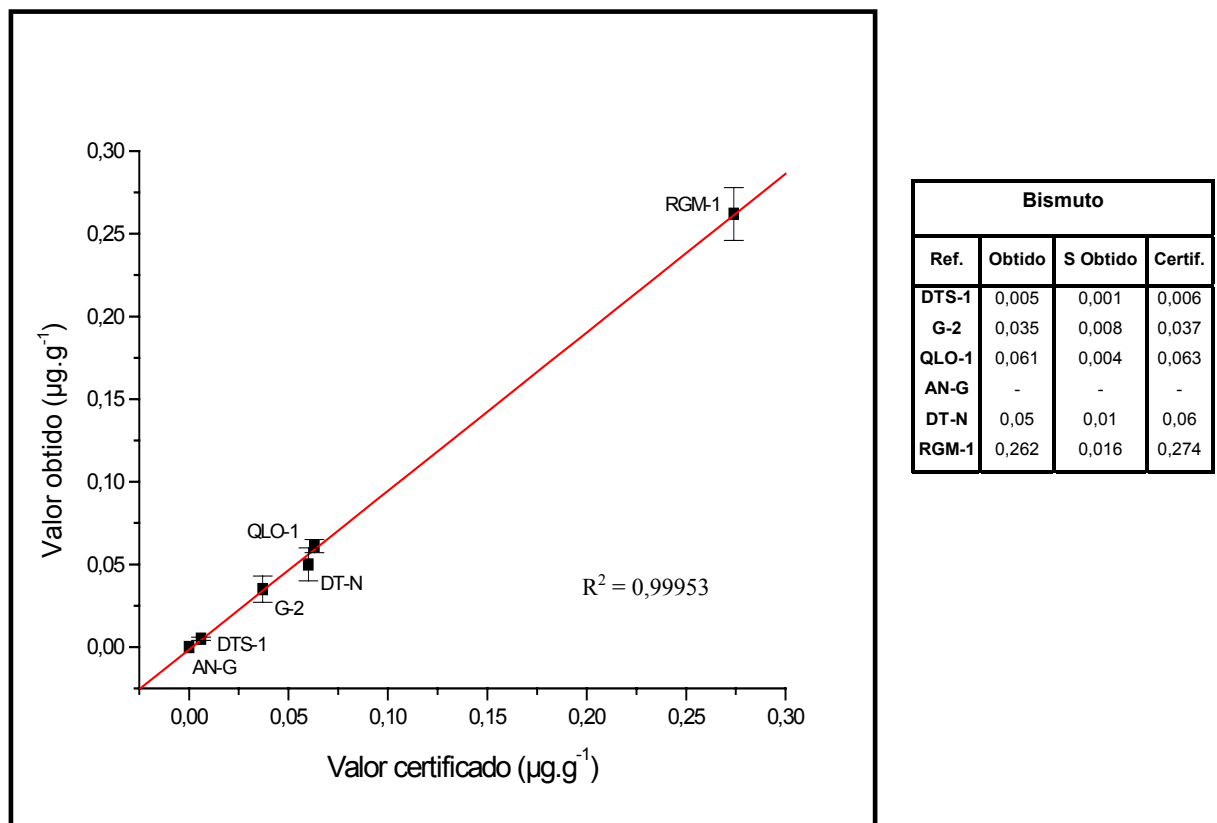


Fig. 24 - Correlação entre os resultados obtidos e certificados para determinação de bismuto nas amostras certificadas. – s refere-se ao desvio padrão dos resultados obtidos

Tabela 13 - Resultados obtidos (em $\mu\text{g.g}^{-1}$) para determinação de antimônio nas amostras certificadas

Antimônio								
	a	b	c	Média	s	N	Valores de referência	% de recuperação
	(valores obtidos)							
DTS-1	0,50	0,52	0,55	0,52	0,02	3	0,5	104
G-2	0,07	0,07	0,07	0,07	-	3	0,07	100
QLO-1	2,08	2,01	2,06	2,05	0,03	3	2,1	98
AN-G	0,10	0,12	0,08	0,10	0,02	3	0,1	100
DT-N	0,21	0,20	0,24	0,22	0,02	3	0,25	88
RGM-1	0,80	0,88	0,97	0,88	0,08	3	1,26	70

s refere-se ao desvio padrão dos resultados obtidos

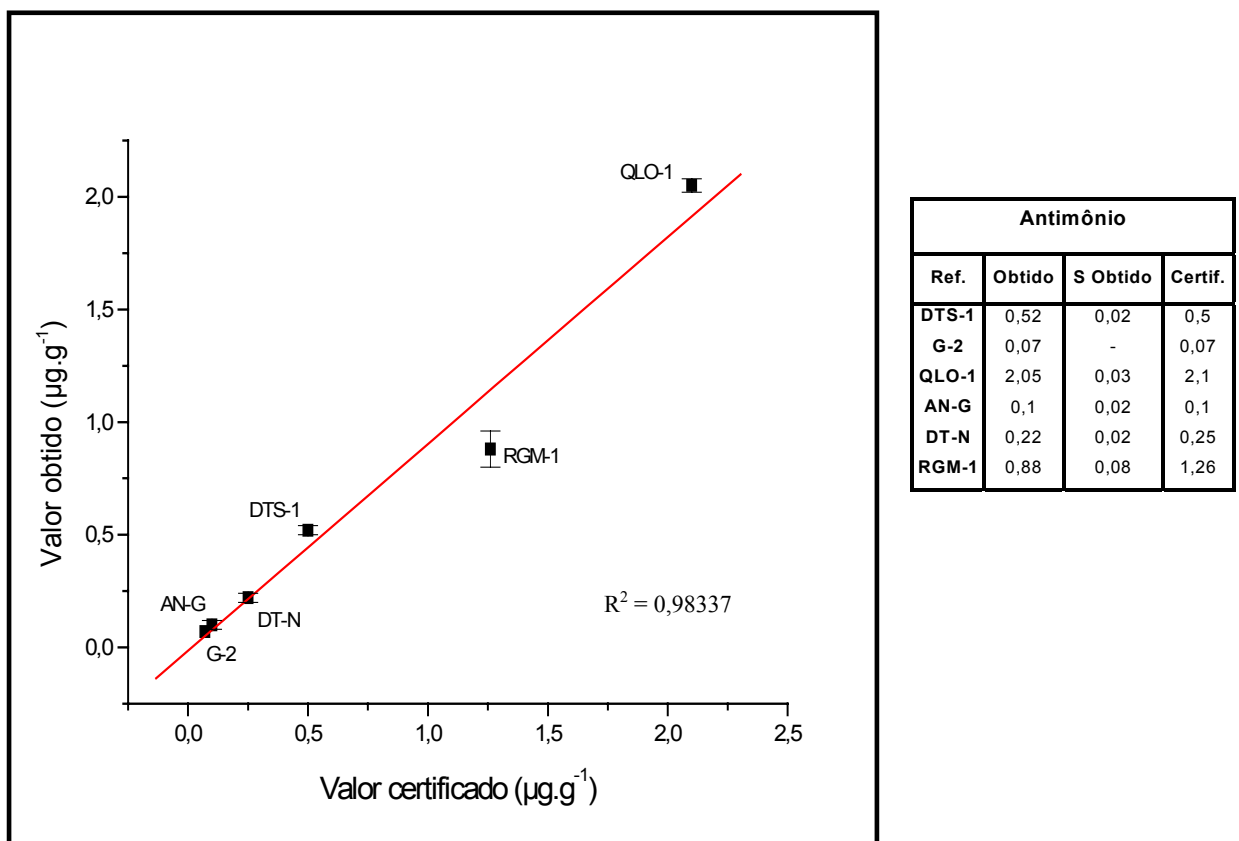


Fig. 25 - Correlação entre os resultados obtidos e certificados para determinação de antimônio nas amostras certificadas. – s refere-se ao desvio padrão dos resultados obtidos

6 – Conclusões

Os estudos realizados demonstram que as condições instrumentais a seguir: potência do plasma 705 W, fluxo do gás Ar refrigerante em 35 psi, fluxo do gás Ar de arraste em $937 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, velocidade da bomba peristáltica em 30 rpm e altura de observação acima da bobina de cobre em 11mm, junto com as condições analíticas para a geração de hidretos, tempo de integração do sinal em 60s, concentração de NaBH_4 em 0,75% e concentração de HCl em $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, e as linhas de emissão escolhidas, 206,833 nm para antimônio, 189,042 nm para arsênio e 223,060 nm para bismuto, possuem uma sensibilidade alta, o que garantiu a definição de ótimas curvas de calibração para ambos os elementos, com coeficiente de correlação de 1,0000 para arsênio, 0,99925 para antimônio e 0,99774 para bismuto.

Os pré-redutores testados, tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico, mostraram que a determinação simultânea não seria possível, pois a eficiência de cada um desses não se mostrou igual para todos os elementos de interesse desse trabalho, sendo necessário solubilizações separadas. Para determinação de antimônio foi utilizado iodeto de potássio com ácido ascórbico a 0,75% e para quantificação de arsênio e bismuto a tiouréia a $0,04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, para garantir uma maior eficiência na eliminação ou minimização de interferências.

A metodologia de solubilização empregada se mostrou muito eficiente para determinação desses elementos presentes nas amostras certificadas em concentrações de até $1 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$, pois nestas houve uma recuperação superior a 90%. Apenas QLO-1 com uma recuperação de 65% para arsênio e RGM-1 com 70% do valor certificado para antimônio, apresentaram problemas, provavelmente por algum tipo de interferência não eliminada ou minimizada com o uso de pré-redutores testados no trabalho, ou mesmo não conseguiu reduzir todo elemento presente na amostra, sendo necessário um estudo mais aprofundado, já que essas possuem concentrações superiores à testada na etapa de validação e a técnica está sujeita a diversos tipos de interferências, principalmente de íons presentes na matriz.

Algumas amostras certificadas, como DT-N para bismuto e antimônio e a RGM-1 para arsênio, apresentaram uma recuperação por volta de 80%, mas em termos de concentração os resultados se aproximaram muito do certificado, sendo assim considerados satisfatórios.

Pode-se concluir que a técnica de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma acoplado indutivamente associado à geração de hidretos é altamente sensível, e a metodologia empregada na solubilização de rochas foi eficiente, permitindo a determinação de arsênio, antimônio e bismuto presentes em concentrações abaixo de $1 \mu\text{g.g}^{-1}$.

7 - Referências Bibliográficas

ARELLANO, S.D.; ROUTH, M. W.; DALAGER, P. D. *Criteria for Evaluation of ICP-AES Performance*. [S.L]: American Laboratory, 1985. 8p.

ARIZA, M.I. *Estudo de Ligas de Alumínio por Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma de Argônio Induzido (ICP-AES)*. 1994. 55f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

BATISTA, M. J. A. F. *Comportamento de Elementos Químicos no Sistema Rocha – Solo – Sedimento - Planta na Área Mineira de Neves Corvo: Implicações Ambientais*. 2003. 353f. Tese (Doutorado em Geociências) – Instituto Geológico e Mineiro, Universidade de Aveiro, Portugal, 2003.

BUDAVARI, S. *The Merk Index*. 20th ed. I, Whitehouse Station, New Jersey : Merk & Co, 1996.

DANA HURLBURT, JR, C.S. - 1969 - *Manual de Mineralogia*. Trad. Rui Ribeiro Franco. Rio de Janeiro: Ao livro Técnico; São Paulo: EDUSP, 1969. V. 1.

DRINKWATER, J. E. Atomic Absorption Determination of Bismuth in Complex Nickel-Base Alloys by Generation of its Covalent Hydride. *Analyst*, London: v. 101, p. 672-677, 1976.

GOMES, A. C. F. *Determinação Simultânea das Concentrações de Arsênio e Selênio por Fluorescência de Raio X com Reflexão Total em Amostras Ambientais, Após Pré-Concentração pela Geração de Hidretos em Sistema de Fluxo*. 2004. 76f. Tese (Doutorado em Ciências: Energia Nuclear na Agricultura) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

GOVINDARAJU, K. *Compilation of working values and sample description for 383 geostandards*. Geostandards Newsletter, Vandoeuvre-lès-Nancy, v. 18 sp. Issue, p. 15, p. 16, p. 20, p. 21, 1994.

GUIMONT, J.; PICHETTE, M.; RHÉAUME, N. Determination of Arsenic in Water, Rocks and Sediments by Atomic Absorption Spectrophotometry. *Atomic Absorption Newsletter*, Norwalk, v.16, n. 3, p. 53-57, 1977.

HALL, G. E. M.; PELCHAT, J.-C. Analysis of Geological Material for Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium by Continuous Flow Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.1.Mutual Hydride Interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, London, v.12, p. 97 – 102, 1997.

HALL, G. E. M.; PELCHAT, J.-C. Analysis of Geological Material for Bismuth, Antimony, Selenium and Tellurium by Continuous Flow Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.2.Methodology and Results. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, London, v.12, p. 103 – 106, 1997.

HOLAK, W. Gas-Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 41, n. 12, p. 1712-1713, 1969.

HURD, D. T. Chemistry of the Hydrides. New York: John Willey and Sons Inc., 1952. p. 1-5.

LEITE, F. *Validação em análise química*. Campinas: Editora Átomo, 1998. p. 53-55.

LINCHTE, K. C; SKOGERBOE, R. K. Emission Spectrometric Determination of Arsenic. *Analytical Chemistry*, Washington, v. 44, n. 08, p. 1480-1482, 1972.

MANUAL de Operação do Espectrômetro de Emissão Atômica, modelo 3410+ com minitocha – marca Fisons Instruments.

McLAUGHLIN, K.; DADGAR, D.; SMYTH, M. R.; McMASTER, D. Determination of Selenium in Blood Plasma and Serum by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst*, London, v. 115, p. 275 – 278, 1990.

MENEGÁRIO, A. A.; GINÉ, M. F. Rapid Sequential Determination of Arsenic and Selenium in Waters and Plants Digests by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma-mass Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, Oxford, v. 55, p. 355 – 362, 2000.

MONTASIER, A.; GOLIGHTLY, D. W. *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. 2th ed. New York: VCH Publishes, 1992.

OZAKI, E. A. *Determinação Simultânea de Arsênio, Bismuto, Antimônio, Selênio e Estanho em Aço e Ligas de Níquel por Espectrometria de Emissão com Plasma de Argônio Induzido Acoplado a Geração de Hidretos (ICP-HG)*. 1990. 75f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

PARKER JR., L. R.; TIOH, N. H.; BARNES, R. M. Optimization Approaches to the Determination of Arsenic and Selenium by Hydride Generation and ICP-AES. *Applied spectroscopy*, Baltimore, v. 39, p. 45 – 47, 1985.

PRETORIUS, L.; KEMPSTER, P. L.; VLIET, H. R.; STADEN, J. F. Simultaneous Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Water by an Inductively Coupled Plasma Hydride Method. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, Berlin, v. 342, p. 391 – 393, 1992.

RUBESKA, I.; HLAVINKOVÁ, V. Determination of Arsenic in Rocks and Soil by Atomic Absorption Spectrophotometry Using the MHS-1 Automated Hydride Sistem. *Atomic Absorption Newsletter*, Norwalk, v. 18, n. 1, p. 5-7, 1979.

SMITH, A. E. Interferences in the Determination of Elements that Form Volatile Hydrides with Sodium Borohydride Using Atomic-Absorption Spectrophotometry and the Argon-Hydrogen Flame. *Analyst*, London, v. 100, p. 300-306, 1975.

STORM, A.; VÖLLKOPF, U. Optimization and Use of Flow Injection Vapour Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of Arsenic, Antimony and Mercury in Water and Sea-Water at Ultratrace Levels. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, London, v. 08, p. 35-40, 1993.

THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B.; WALTON, S. J.; KIRKBRIGHT, G. F. Simultaneous Determination of Trace Concentrations of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium in Aqueous Solutions by Introduction of Gaseous Hydrides into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry.1. Preliminary Studies. *Analyst*, London, v. 103, p. 705 – 713, 1978.

THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B.; WALTON, S. J.; KIRKBRIGHT, G. F. Simultaneous Determination of Trace Concentrations of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium in Aqueous Solutions by Introduction of Gaseous Hydrides into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry.2. Interference Studies. *Analyst*, London, v. 103, p. 705 – 713, 1978.

THOMPSON, K.C; THOMERSON, D. R. Atomic-absorption on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilizing the generation of covalent hydrides. *Analyst*, London, v. 99, p. 565-600, 1974.

UGGERDUD, H.; LUND, W. Use of Thiourea in the Determination of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, London, v.10, p. 405 – 408, 1995.

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. *Espectrochimica Acta*, London, v. 36B, n. 5, p. 439-462, 1981.

WINGE, R. K.; FASSEI, V. A.; PETERSON, V. J.; FLOYD, M. A. *Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectroscopy: an Atlas of Spectral Information*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., 1985. v. 20.