



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



**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE
ARSÊNIO, ANTIMÔNIO E SELÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS
USANDO AMOSTRAGEM POR SUSPENSÃO E HG AAS**

Samuel Marques Macedo

**Salvador
Julho de 2010**

Samuel Marques Macedo

**ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE
ARSÊNIO, ANTIMÔNIO E SELÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS
USANDO AMOSTRAGEM POR SUSPENSÃO E HG AAS**

Tese submetida ao Colegiado de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal da Bahia
como parte dos requisitos para obtenção do título de
Doutor em Química (Química Analítica).

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Luís Costa Ferreira

Salvador

Julho de 2010

Dedico esse trabalho a **Deus**, por sua presença em todos os momentos, por todo o amor que nos dedica e pelas pessoas maravilhosas que colocou em meu caminho, meus pais **Alvimar** e **Marielce**, minha esposa **Elba**, minhas Irmãs **Ana Elisa** e **Nínive**, e meu “filhote” **Luiz Felipe**.

Ao Prof. Dr. **Sérgio Luís Costa Ferreira** pela orientação, apoio concedido no desenvolver desse trabalho, pela confiança, liberdade, incentivo para o desenvolvimento de novas ideias.

Muito obrigado!

AGRADECIMENTOS

Aos membros da comissão examinadora: Maria Goreti, Bernhard Welz, Luciana Almeida e Walter Nei, pela importante contribuição para este trabalho;

Aos amigos do GRPQQ por toda contribuição e por tornarem o ambiente de trabalho um local agradável;

Aos meus familiares e amigos, por compartilhar todos os momentos, difíceis e felizes;

Ao programa de pós-graduação, pela oportunidade de realizar esse trabalho, aos professores da graduação e pós-graduação e seus funcionários;

Ao professor Dr. Jailson Bittencourt de Andrade, pela parceria neste trabalho, fornecendo suporte para a amostragem, análise do material particulado atmosférico e pelas importantes críticas;

Ao professor Dr. Antônio Fernando por disponibilizar equipamentos e infraestrutura para realização de parte desse trabalho;

À professora Dr. Vanessa Hatje, pela parceria no trabalho de análise de sedimento;

À professora Dr. Gisele Olímpio, pelas importantes sugestões e colaboração durante o desenvolvimento desse trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela Bolsa;

Ao apoio dos amigos, Karina, Raildo, Geraldo, pela colaboração mais direta neste trabalho;

Muito Obrigado!

RESUMO

Um procedimento analítico simples e rápido foi desenvolvido para a determinação de As em amostras de sedimento e determinação de As, Sb e Se em amostras de material particulado atmosférico por geração de hidreto acoplado ao espectrômetro de absorção atômica (HG-AAS). Procedimentos de amostragem de suspensão foram avaliados quanto a determinação de As, Sb e Se inorgânicos por geração de hidreto acoplado a AAS, usando HCl e sonicação por 30 min. As amostras foram preparadas com KI e ácido ascórbico para determinação de As e Sb total e com HCl 8 mol L⁻¹ em banho de ultra-som para a determinação de Se total. Para a determinação seletiva de As (III) foi usado tampão ácido cítrico/citrato, para Sb (III) foi usado ácido cítrico e Se (IV) foi determinado considerando que Se (VI) não forma hidreto. Suspensões das amostras foram tratadas com NaBH₄ para obter o hidreto correspondente. O procedimento foi otimizado para taxa de fluxo de NaBH₄, concentração de NaBH₄ e HCl usando planejamento fatorial dois níveis completo e também um planejamento Box-Behnken para As e Sb e usando planejamento fatorial dois níveis completo para Se. A preparação das suspensões com HCl em ultra-som permitiu a determinação de As, Sb e Se total com limites de detecção de 0,1, 0,05 e 0,1 µg L⁻¹, respectivamente e As (III), Sb (III) e Se (IV) com limites de detecção de 0,3, 0,1 e 0,3 µg L⁻¹ respectivamente. A exatidão do método foi confirmada pela análise de materiais de referência certificado de sedimento marinho (MESS-2 e MESS-3) e poeira urbana (1649a), ao passo que o procedimento permite a calibração com padrões aquosos. Concentrações encontradas nas amostras variaram de 2,81 a 5,38 mg kg⁻¹ para As total (RSD < 5 %), de 0,59 a 1,25 mg kg⁻¹ para As (III) (RSD < 8%), em material particulado atmosférico variaram de 9,1 a 19,0 ng m⁻³ para As total (RSD < 4 %), de 2,7 a 11,0 ng m⁻³ As (III) (RSD < 5 %) e para Sb total variaram de 0,49 a 0,63 ng m⁻³ (RSD < 9 %). Nas amostras analisadas de material particulado atmosférico, as concentrações de Sb (III) ficaram abaixo do limite de quantificação. O selênio foi determinado somente no SRM 1649a.

ABSTRACT

A simple and fast analytical procedure has been developed for the determination of As in sediment samples and As, Sb, Se, in atmospheric particulate matter samples by hydride generation atomic absorption spectrometry (HG-AAS). Slurry preparation procedures were evaluated concerning the determination of inorganic As, Sb and Se by hydride generation coupled to AAS, using HCl and sonication for 30 min. Samples were prepared with KI and ascorbic acid for total As and Sb and HCl 8 mol L⁻¹ in an ultrason water for total Se determination. For the selective determination of As (III) was used buffer citric acid / citrate, for Sb (III), we used citric acid and Se (IV) was determined considering that Se (VI) do not form hydride. Slurries of samples were treated with NaBH₄ to obtain the corresponding hydrides. The procedure was optimized for the flow rate of NaBH₄, NaBH₄ and hydrochloric acid concentrations using a full two-level factorial and also a Box-Behnken design for As and Sb and using a full two-level factorial for the Se. Slurry preparation with HCl in an ultrasonic bath allowed the determination of total As, Sb and Se with limits of detection of 0.1, 0.05 and 0.1 µg L⁻¹, respectively and As (III), Sb (III) and Se (IV) with limits of detection of 0.3, 0.1 and 0.3 µg L⁻¹ respectively. The accuracy of the method was confirmed by the analysis of a certified reference material of sediment marine (MESS-2 and MESS-3) and urban dust (1649a), while the procedure also allows for calibration using aqueous external standards. Concentrations found in sediments samples varied from 2.81 to 5.38 mg kg⁻¹ total As (RSD < 5 %), from 0.59 to 1.25 mg kg⁻¹ As (III) (RSD < 8%), in atmospheric particulate matter samples ranged from 9.1 to 19.0 ng m⁻³ total As (RSD < 4 %), from 2.7 to 11.0 ng m⁻³ As (III) (RSD < 5 %) and for total Sb varied from 0.49 to 0.63 ng m⁻³ (RSD < 9 %). In samples of atmospheric particulate matter, concentrations of Sb (III) were below the detection limit. Selenium was determined only in SRM 1649a.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Sistema de geração de hidretos em batelada (Modelo adaptado de Moreda-Pineiro <i>et al.</i> , 2002 [93]).	26
Figura 2. Sistema empregado como gerador de vapor químico. A – vista lateral/superior da tampa, B - vista lateral/inferior da tampa, C e D - tubos cônicos, de polipropileno, graduados com 50 mL de capacidade e as tampas de borossilicato.	27
Figura 3. Esquema ilustrativo do método de geração de vapor para determinação por AAS.	30
Figura 4. Estudo do comportamento do sinal analítico de \blacklozenge As (III) e \blacksquare As (V) em função do tempo, para o sistema proposto.	49
Figura 5. Efeito do sinal analítico de \blacklozenge As (III) e \blacksquare As (V) em função do volume do tampão.	50
Figura 6. Influência da concentração de HCl sobre a extração de As total. \blacksquare Poeira urbana (SEM 1649a) e \blacklozenge sedimento marinho (MESS-2).	51
Figura 7. Avaliação de possíveis mudanças no estado de oxidação de \blacklozenge As (III) e \blacksquare As (V).	52
Figura 8. Medida do sinal analítico em função da alíquota de suspensão empregada na geração de hidreto de As total.	53
Figura 9. Curvas de calibração de As (III) com \blacklozenge padrão aquoso e com \blacksquare adição de analito.	54
Figura 10. Estudo do comportamento do sinal analítico de \blacklozenge Sb (III) e \blacksquare Sb (V) em função do tempo, para o sistema proposto.	63

Figura 11. Efeito do sinal analítico de \blacklozenge Sb (III) e \blacksquare Sb (V) em função do volume do ácido cítrico.	64
Figura 12. Estudo da recuperação de Sb em função da concentração de HCl em 30 min de sonicação.....	65
Figura 13. Avaliação de possíveis mudanças no estado de oxidação de \blacklozenge Sb (III) e \blacksquare Sb (V).	66
Figura 14. Estudo da influência da concentração de HCl sobre a extração de selênio no material de referência de poeira urbana (SRM 1649a).	72
Figura 15. Estudo do comportamento do sinal analítico de selênio, na avaliação de uma possível mudança no estado de oxidação (para Se (IV)) em função da concentração de HCl utilizado no processo de extração.....	73
Figura 16. Medida do sinal analítico de selênio em função da concentração de HCl empregado no processo de redução do Se (VI) a Se (IV).	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento fatorial dois níveis completo - otimização do processo de HG.....	46
Tabela 2. Planejamento Box-Behnken - otimização do processo de HG.	48
Tabela 3. Resultados da determinação de As total após digestão ácida e As total e As (III) empregando amostragem de suspensão em materiais de referência de sedimentos e de poeira urbana (n = 3).....	55
Tabela 4. Resultados da determinação de As total e As (III) em amostras de sedimentos (n = 3).....	55
Tabela 5. Resultados da determinação de As total e As (III) em amostras de material particulado atmosférico (n = 3).	56
Tabela 6. Determinação de As total e As (III) em amostras de material particulado atmosférico (n = 3).....	57
Tabela 7. Planejamento fatorial dois níveis completo - otimização do processo de HG.....	60
Tabela 8. Planejamento Box-Behnken - otimização do processo de HG.	61
Tabela 9. Resultados da determinação de Sb total e Sb (III) empregando amostragem de suspensão no material de referência de poeira urbana (n = 3).	67
Tabela 10. Resultados da análise de especificação de Sb em material particulado atmosférico com intervalo de confiança de 95%.	67
Tabela 11. Planejamento fatorial dois níveis completo - otimização do processo de HG.....	70

Tabela 12. Resultados da determinação de Se total e Se (IV) empregando amostragem de suspensão em material de referência de poeira urbana (n = 3).

..... 75

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
1. A GERAÇÃO DE HIDRETO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	6
2. O PROCESSO DE DETERMINAÇÃO POR GERAÇÃO DE HIDRETOS.....	7
2.1. Sistema de Redução $\text{NaBH}_4/\text{Ácido}$	7
2.2. Transporte dos Hidretos Voláteis.....	8
2.3. Mecanismo de Atomização	9
3. PARÂMETROS QUÍMICOS PARA A GERAÇÃO DE HIDRETO	12
4. AMOSTRAGEM DE SUSPENSÃO	14
5. CONSIDERAÇÕES PARA A PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES	17
5.1. Granulometria	17
5.2. A extração do analito para a solução aquosa	18
5.2.1. Solvente e partição do analito	18
5.2.2. Massa de amostra e volume do diluente	20
5.3. Estabilizantes e homogeneização das suspensões.....	20
6. CALIBRAÇÃO	22
7. OBJETIVOS	23
7.1. OBJETIVO GERAL.....	23

7.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	23
SISTEMA EMPREGADO PARA GERAÇÃO DE VAPOR	24
1. INTRODUÇÃO	25
2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA	27
3. MÉTODO PROPOSTO PARA A GERAÇÃO DE HIDRETO	29
DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO, ANTIMÔNIO E SELÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS.....	31
1. DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO E MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	32
2. DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	36
3. DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO	39
4. EXPERIMENTAL.....	41
4.1. Instrumentação	41
4.2. Reagentes e Soluções.....	41
4.3. Limpeza do material.....	42
5. ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO	43
5.1. Sedimento.....	43
5.1.1. <i>Preparação das suspensões</i>	43
5.2. Material particulado atmosférico	43

5.2.1. Preparação das suspensões.....	44
5.3. Preparação das amostras utilizando um bloco digestor e “dedo frio” .	44
5.4. Procedimento analítico para a determinação de arsênio inorgânico	45
5.4.1. Arsênio total	45
5.4.2. Arsênio (III).....	45
5.4.3. Arsênio (V)	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	46
6.1. Otimização multivariada do sistema proposto para a geração de hidreto	46
6.1.1. Planejamento fatorial.....	46
6.1.2. Planejamento Box-Behnken.....	47
6.2. Otimização do procedimento para análise de especiação de arsênio ...	48
6.3. Validação do método	50
6.3.1. Método de extração.....	50
6.3.2. Estudo da influência do procedimento de extração na mudança do estado de oxidação	51
6.3.3. Teste do volume de suspensão.....	52
6.3.4. Teste de adição recuperação.....	53
6.3.5. Figuras de mérito	54
6.4. Aplicações	55
7. Análise de especiação de antimônio.....	58

7.1. Preparação das suspensões	58
7.2. Procedimento analítico para a determinação de antimônio inorgânico..	58
7.2.1. <i>Antimônio total</i>	59
7.2.2. <i>Antimônio (III)</i>	59
7.2.3. <i>Antimônio (V)</i>	59
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
8.1. Otimização multivariada do sistema proposto para a geração de hidreto	60
8.1.1. <i>Planejamento fatorial</i>	60
8.1.2. <i>Planejamento Box-Behnken</i>	61
8.2. Otimização do procedimento para análise de especiação de antimônio	62
8.3. Validação do método	64
8.3.1. <i>Método de extração</i>	64
8.3.2. <i>Estudo da influência do procedimento de extração na mudança do estado de oxidação</i>	65
8.3.3. <i>Figuras de mérito</i>	66
3.4. Aplicação	67
9. Análise de especiação de selênio.....	68
9.1. Preparação das suspensões	68
9.1.1. <i>Selênio total</i>	68
9.2. Curva de calibração	69

9.3. Determinação de Se inorgânico.....	69
10. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
10.1. Otimização multivariada do sistema proposto para a geração de hidreto	70
10.1.1. <i>Planejamento fatorial</i>	70
10.2. Validação do método	71
10.2.1. <i>Método de extração</i>	71
10.2.2. <i>Estudo da influência do procedimento de extração na mudança do estado de oxidação</i>	72
10.2.3 <i>Redução do Se (VI) a Se (IV) empregando banho ultra-sônico</i>	73
10.2.4. <i>Figuras de mérito</i>	74
11. CONCLUSÕES	76
PERSPECTIVAS FUTURAS	77
REFERÊNCIAS.....	78

INTRODUÇÃO

É bem conhecida a toxicidade de arsênio, antimônio, selênio e outros elementos que formam hidretos, por isso o interesse no monitoramento desses elementos em amostras biológicas, ambientais e de alimentos tem sido feita, a fim de controlar suas concentrações abaixo dos níveis de segurança. Além disso, o selênio também é considerado essencial, apresentando uma faixa de concentração muito estreita entre os níveis de essencialidade e toxicidade [1]. O conhecimento da concentração total de um elemento não é suficiente para avaliar a sua toxicidade e biodisponibilidade, dessa forma, a análise de especiação torna-se necessária [2].

Os métodos de análise de especiação não cromatográfica são geralmente mais acessíveis e rápidos que os métodos cromatográficos, sendo aplicável para uma série de situações. Análise de especiação é geralmente definida como a determinação das concentrações das formas físico-químicas individuais de um elemento em uma amostra, que juntas constituem a concentração total. Em revisão recente [3] foram apresentadas discussões de diferentes métodos não cromatográficos para a análise de especiação em amostras de alimentos, biológicas e ambientais.

Considerando que As, Sb e Se são tóxicos e acumulativos, sendo a água potável uma das mais importantes fontes de introdução destes minerais na dieta humana, as organizações internacionais, World Health Organization (WHO) [4-6], European Union (E.U.) [7], (U.S EPA) United States Environmental Protection Agency [8], recomendam uma concentração limite de $0,005 \text{ mg L}^{-1}$ para Sb e $0,01 \text{ mg L}^{-1}$ para As e Se, como medida de proteger a saúde humana.

O selênio é bem conhecido também como elemento essencial e sua deficiência provoca diversos danos à saúde humana, como doenças respiratórias, quedas de cabelo, etc. Neste contexto, a agência nacional de vigilância sanitária (ANVISA) estabeleceu valores de Ingestão Diária Recomendada (IDR) para atender as necessidades nutricionais da maior parte

dos indivíduos e grupo de pessoas de uma população sadia. O IDR para os diferentes grupos são: 0,070 mg para adultos; 0,075 mg para lactantes; 0,065 mg para gestantes; 0,010 mg para lactente; e 15-30 µg para crianças de 0,5 a 10 anos [9].

O solo, pesticidas, inseticidas e a água utilizada no cultivo agrícola são as principais fontes de introdução de minerais, tanto essencial quanto tóxico, em alimentos [10]. Processos antrópicos e eventos naturais como erosão de solos, erupções vulcânicas, podem causar aumento dos níveis de elementos tóxicos em águas, alimentos e na atmosfera. Dessa forma, a ingestão de água, alimentos e a inalação representam fontes de introdução de elementos no organismo humano. Entre os vários métodos existentes para a determinação desses elementos em amostras ambientais e de alimentos em técnicas espectroanalíticas, o mais comum baseia-se na introdução da amostra, por nebulização pneumática de soluções. Apesar da simplicidade na introdução da amostra e oferecer boa estabilidade, é ineficiente, pois menos de 5% da amostra chega até a chama ou plasma, sendo o restante perdido no dreno devido à baixa eficiência de nebulização [11]. Assim, esforços têm sido feitos como alternativa para introdução do analito para ampliar a faixa de aplicação dessas técnicas.

Considerações importantes sobre o potencial do método de geração de hidreto acoplada a técnicas de espectrometria de absorção atômica (AAS) foram descritas detalhadamente por Dedina e Tsalev [12]. Revisões recentes [13-15] também fizeram importantes considerações sobre o método de geração de hidretos em espectrometria atômica. Sem dúvida, a determinação por geração de hidreto tem sido empregada preferencialmente em AAS, entretanto, interesse crescente pelo método é reportado empregando técnicas como, espectrometria de fluorescência atômica (AFS) [16-20], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [21-24], espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) [25-29].

Vários estudos têm mostrado que a sensibilidade e limites de detecção, em geração de vapor são muito melhores, quando são utilizados como forma

de introdução do analito, em diversas técnicas espectroanalíticas de medida. Além disso, também foi mostrado que a geração de vapor provoca a separação do analito da matriz, que de outra forma pode causar interferências espectrais e não espectrais [12- 15].

Para a determinação de espécies voláteis, empregando a geração de vapor químico, várias considerações devem ser feitas a respeito da reação de formação de vapor, por cada espécie. A concentração do NaBH_4 e o tipo e concentração do ácido são fatores mais estudados em geração de hidreto. Entretanto, cada espécie formadora de hidreto apresenta particularidades para a reação com o NaBH_4 em meio ácido, podendo depender do seu estado de oxidação, pH da solução, ambiente redutor ou oxidante, entre outros [12- 15].

Outra consideração importante é a configuração do sistema de geração de vapor utilizado, sendo comumente empregado sistema em batelada, em fluxo contínuo e injeção em fluxo. Vários sistemas de geração de hidretos são utilizados para a formação de espécies voláteis e, para cada sistema, é necessário uma otimização considerando os fatores envolvidos [12].

A geração de hidreto acoplado a técnicas espectrométricas (AAS, AFS, ICP OES, ICP-MS), exige uma decomposição completa e / ou dissolução das amostras antes da análise quantitativa, o que aumenta tanto o tempo de análise como risco de contaminação da amostra além de perdas de analito por volatilização [30].

A etapa de pré-tratamento da amostra é reconhecidamente a mais demorada e trabalhosa do que a análise propriamente dita, sendo os procedimentos de preparação de amostra para determinação de As, Sb e Se muito críticos devido à alta volatilidade destes compostos. Esta realidade tem levado pesquisadores a buscar alternativas mais simples e rápidas de tratamento da amostra, particularmente para análise de rotina.

Uma alternativa simples para minimização do preparo da amostra é o emprego da amostragem de suspensão, diminuindo o tempo de preparo da amostra, reduzindo o risco de contaminação da amostra e evitando perdas de

analito por volatilização, além de poder, em muitos casos, utilizar a técnica de calibração com padrões aquosos [31, 32]. Granulometria, natureza e concentração ácida e calibração são importantes fatores a serem considerados empregando amostragem de suspensão [31]. O método de geração de hidretos aplicado diretamente em amostras suspensas em solução, utilizando AAS como técnica de detecção [33] e AAS e MS [34], demonstrou a simplicidade e a aplicabilidade em diversas amostras.

No presente trabalho, foram desenvolvidos procedimentos para a análise de especiação de As, Sb e Se inorgânicos, empregando a amostragem de suspensão como estratégia analítica para minimização do preparo das amostras. Foi desenvolvido e otimizado um sistema simples para a quantificação desses elementos empregando o método de geração de hidreto.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. A GERAÇÃO DE HIDRETO EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O primeiro marco na geração de hidreto foi o trabalho de Holak [35], onde utilizou zinco metálico como redutor para produzir arsina, pela redução do arsênio presente na amostra acidificada, sendo a arsina transportada para a atomização por um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS). Foi observado um ganho em sensibilidade devido a maior eficiência de transporte do analito, em comparação com a nebulização pneumática. Assim, toda arsina formada alcança o atomizador, carregada por um fluxo de gás inerte e também pelo próprio gás hidrogênio gerado na reação. Porém, fortes interferências ocorrem para elementos que absorvem em comprimentos de onda abaixo de 200 nm, devido à absorção da radiação pela chama nestes comprimentos de onda.

A elevada eficiência de transporte e maior concentração do analito em tubo de quartzo e de grafite permitem limites de detecção baixíssimos, aumenta a sensibilidade e a precisão dos resultados, além disso, a separação do analito da matriz e a atomização em tubo de quartzo eliminam possíveis interferentes espectrais e não espectrais na fase gasosa. Entretanto, limitações devido a presença da matriz e concomitantes podem ocorrer durante a reação de formação, liberação e atomização do hidreto [12, 36].

2. O PROCESSO DE DETERMINAÇÃO POR GERAÇÃO DE HIDRETOS

O processo de determinação espectrométrica por geração química de hidreto pode ser dividido em três partes: a geração do hidreto volátil, ou seja, a reação química, o transporte do hidreto volátil para o atomizador (que inclui também sua liberação da solução) e a atomização/quantificação dos hidretos.

2.1. Sistema de Redução NaBH_4 /Ácido

Metais em pó em meio ácido como zinco metálico/HCl, suspensão de alumínio/HCl e mistura de magnésio e cloreto de titânio em meio HCl e H_2SO_4 foram utilizados no desenvolvimento da técnica de geração de hidretos. O emprego desses agentes redutores limitou a técnica, que ficou restrita a poucos elementos formarem os seus respectivos hidretos (As, Se e Sb), sinais elevados para os brancos (devido à dificuldade de obtenção de metais com alto grau de pureza) e medidas pouco reprodutíveis.

O uso de uma solução de NaBH_4 em meio alcalino para a formação de hidretos voláteis é mais eficiente com maior reprodutibilidade nas medidas e cinética de reação mais definida, além de possibilitar a automação. Foi observado que os sinais de As e Se diminuem, ao longo do tempo, devido a degradação da solução de NaBH_4 [12]. Portanto, ela deve ser preparada em meio alcalino (geralmente NaOH, KOH), pouco antes do uso, para prevenir sua rápida decomposição [37]. Por outro lado, a concentração de NaOH deve ser adequada para não causar supressão do sinal analítico [38].

Com a utilização do NaBH_4 foi possível a determinação de elementos por geração química de vapor, como As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn e Te [12] entre outros. O NaBH_4 é o agente redutor mais empregado em geração de hidreto por mostrar-se mais eficiente e versátil, podendo ser empregado tanto por sistemas em batelada quanto por sistemas em fluxo, visto sua rápida cinética

de reação e maior reprodutibilidade, qualquer que seja o método de detecção empregado [12].

O primeiro mecanismo descrito de geração de hidreto [39] indica que o processo de formação do hidreto ocorre a partir da evolução de hidrogênio atômico, também chamado de hidrogênio nascente, que é formada através da hidrólise ácida do agente redutor [12].

Outros mecanismos foram propostos por outros autores que discordam com a hipótese de formação do hidreto a partir do hidrogênio nascente. Sabe-se hoje que o mecanismo de formação do hidreto ocorra através da ação do hidrogênio ligado diretamente ao boro, por formação de alguns intermediários [40- 43]. De acordo com essa hipótese, o processo pode ser escrito da seguinte maneira [40]:



O uso de reagentes deuterados em vários trabalhos tem demonstrado que o hidrogênio ligado diretamente ao boro é o responsável pela formação do hidreto. Em um destes estudos com reagentes deuterados [43], foi observado que a reação de As (III) e As (V) com NaBD_4 em HCl 3 mol L^{-1} e H_2O foi obtida como principal produto AsD_3 e quando utilizou-se NaBH_4 em DCl e D_2O , foi obtido como principal produto o AsH_3 . Assim, os autores puderam afirmar que a arsina foi produzida a partir da transferência do hidrogênio ligado diretamente ao boro. Segundo os autores, caso estivesse o hidrogênio nascente envolvido no processo de geração do hidreto, o principal produto seria $\text{AsH}_n\text{D}_{3-n}$.

2.2. Transporte dos Hidretos Voláteis

O processo de transporte do hidreto ao sistema de detecção pode ser dividido em dois modos: transferência direta ou coleta. No modo de

transferência direta, os hidretos voláteis formados são transportados para o sistema de atomização para posterior quantificação. Uma alternativa é a coleta dos hidretos, em uma “armadilha” à medida que a reação se processa e logo após a liberação e quantificação [44-46,48 -53].

Procedimentos envolvendo a coleta do hidreto foram muito utilizados quando os agentes redutores metal/ácido eram empregados. Estas reações eram relativamente lentas, podendo levar alguns minutos. Assim, a coleta do hidreto e sua liberação ao sistema de medida produziam sinais maiores, devido à pré-concentração, e sinais mais reprodutíveis [12].

A técnica de coleta dos hidretos [12] em forno de grafite ocorre na parede interna do tubo de grafite ou na plataforma, com ou sem tratamento prévio por um modificador químico. Dessa forma, além de uma atmosfera sem interferentes provenientes da matriz e de outros elementos que formam hidretos (devido a seletividade na retenção do hidreto do analito), a pré-concentração do analito é possível, resultando num aumento do poder de detecção da técnica [54].

2.3. Mecanismo de Atomização

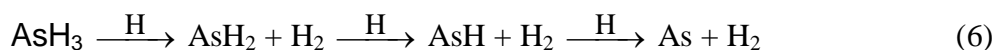
Elevadas temperaturas de plasmas e chamas permitem um mecanismo de atomização via decomposição térmica. Em tubos de quartzo, as temperaturas são relativamente baixas, menores que 1000 °C, assim, a atomização não deve ser provocada devido à decomposição térmica [12]. Acredita-se que a atomização dos hidretos gasosos no tubo de quartzo aquecido ocorre devido aos átomos de hidrogênio livres [36]. Foi observado que o As não produz sinal de atomização quando a arsina é introduzida em uma célula de quartzo aquecida, em uma atmosfera contendo apenas o gás inerte [55]. O fato da influência do hidrogênio, na atomização do hidreto de As, ser menor em temperaturas maiores no forno de grafite sugere que o

mecanismo de atomização por decomposição térmica desempenha a principal função [56].

Os mecanismos envolvidos na atomização da arsina, em atomizadores de tubo de quartzo, são dependentes da reação do hidreto com radicais hidrogênio presentes no interior do tubo, sendo necessário um suprimento de oxigênio [57]. Para a formação dos radicais hidrogênio, traços de oxigênio desempenham um papel fundamental, conforme é apresentado nas reações abaixo [36]:



Assim, a decomposição da arsina pela ação da temperatura e colisão com radicais hidrogênio, resultando em átomos livres em fase gasosa, que pode ser descrito pela equação:



Alguns parâmetros que influenciam diretamente na sensibilidade quando utilizado atomizadores de quartzo são: suprimento de oxigênio, vazão de gás inerte, temperatura, modelo do atomizador e condições da superfície interna do tubo [12].

Uma quantidade de oxigênio inadequada induz a uma atomização ineficiente e, conseqüentemente, a uma redução na sensibilidade causando, na maioria das vezes, problemas com a redução da faixa linear. Entretanto altos suprimentos de oxigênio (na faixa de mililitros por minuto) podem acabar reduzindo a sensibilidade devido à maior expansão térmica causada pela formação de micro-chamas internas. Entretanto, a quantidade de oxigênio

dissolvido, presente na solução das amostras e padrões é suficiente para uma boa eficiência de atomização [12].

3. PARÂMETROS QUÍMICOS PARA A GERAÇÃO DE HIDRETO

A transferência do analito até o sistema de atomização, é feita pela conversão do analito ao hidreto volátil correspondente, por reação com NaBH_4 em meio ácido, liberação e arraste empregando um gás inerte. Ácidos como H_2SO_4 e HNO_3 , têm sido empregados como meio reacional para a geração de hidretos, porém, o HCl é mais frequentemente usado. A presença de H^+ no meio reacional mostrou-se necessária para a reação com o NaBH_4 que reagirá com os elementos que formam hidretos. Foi observado que quando a amostra é preparada com água desionizada em vez de HCl , a intensidade dos sinais pode diminuir acentuadamente [58].

Estudos das condições experimentais para a geração seletiva de hidretos voláteis envolvem particularmente a concentração de NaBH_4 e a concentração e tipo de ácido utilizado, tanto em procedimentos em batelada quanto em fluxo. Entretanto, é difícil obter-se uma descrição clara de como estes fatores influenciam na sensibilidade das medidas, devido à variedade de configurações de sistemas de geração de hidretos. Assim, para cada situação uma otimização deve ser considerada.

Em geração de hidreto, As e Sb são comumente determinados na forma de As (III) e Sb (III), enquanto para o Se, somente o Se (IV) forma hidreto.

Para a determinação de As e Sb total, considerando que existem em solução dois estados de oxidação (+3 e +5) e que a redução com NaBH_4 não é eficiente para seus estados mais altos de oxidação [59,60], pré-redutores com potencial padrão de redução menor do que os pares As (V)/As (III) ($E^0 +0,56$ V) e Sb (V)/Sb (III) ($E^0 + 0,58$ V) como por exemplo, o iodeto de potássio [61,62] ou uma combinação iodeto/ácido ascórbico [63,64], L-cisteína [65,66], tiuréia [67,68], podem ser usados.

A determinação seletiva de As (III) pode ser feita ajustando o meio a pH 4,5 com tampão citrato/ácido cítrico, que inibe a redução de As (V) à arsina [69]. Da mesma forma, somente Sb (III) forma hidreto em meio de ácido cítrico

[70]. Assim, a determinação da concentração de As (V) e Sb (V) é dada pela diferença entre as concentrações de As e Sb total e As (III) e Sb (III) respectivamente.

Quando se utiliza NaBH_4 como redutor, o seleneto de hidrogênio (H_2Se) é formado seletivamente a partir de Se (IV), assim, para a determinação da concentração total de Se, é necessário uma etapa de pré-redução do Se (VI) ao Se (IV). Os melhores resultados foram obtidos utilizando HCl, HBr, mistura de HCl com HBr e mistura de HCl com KBr [71].

Para concentrações mais elevadas de HCl, algumas vantagens são observadas, como: redução de interferências causadas pela fase líquida [12], por metais de transição [72,73] e favorece a pré-redução de As e Sb pelo KI [12].

Para a determinação de espécies orgânicas de As, Se e Sb é necessário serem transformadas em espécies inorgânicas, e pré-reduzidas para a determinação do conteúdo total. Normalmente são utilizados procedimentos de digestão para a decomposição da matéria orgânica e liberação do analito na forma inorgânica, em meio aquoso [36].

A concentração de NaBH_4 na solução tem variado de 0,25% (m/v) [74] a 10% (m/v) [75] e a de NaOH de 0,1 a 2% (m/v) [13], dependendo do tipo de amostra, do tipo de atomizador, do separador gás-líquido e do tipo de sistema empregado. Geralmente concentrações mais elevadas de NaBH_4 são utilizadas em sistema em batelada. Em concentrações muito elevadas do agente redutor, apesar de aumentar o sinal do analito, torna a reação turbulenta, devido à grande produção de H_2 , resultando em uma pobre reprodutibilidade da análise e altos valores do branco analítico [76-79].

4. AMOSTRAGEM DE SUSPENSÃO

A determinação de elementos como As, Sb e Se, empregando o método de geração de hidreto acoplado a técnicas espectroanalíticas, apresenta elevada sensibilidade, seletividade, exatidão e precisão quando comparado ao método convencional de introdução da amostra [29, 33, 80, 81]. No entanto, o grande problema é a decomposição da amostra, principalmente quando a matriz é sólida [30]. Isto pode ser alcançada por procedimentos de digestão ácida ou básica, em batelada, na qual todas as espécies são convertidas à forma inorgânica. Entretanto, estes procedimentos são trabalhosos, lentos e impraticáveis, quando se tem um grande número de amostras a serem analisadas [82]. O pré-tratamento de amostras para a determinação de elementos traços está sempre associado ao risco de contaminação e perdas por volatilização e adsorção.

Em geração de hidreto, amostras com alto teor de compostos orgânicos necessitam de decomposição para a disponibilização do analito na forma inorgânica, em solução. A decomposição é necessária, pois, muitos compostos orgânicos de As, Sb e Se não formam hidretos [12, 36].

A mineralização por via seca é um método padrão de preparação de amostras orgânicas [83]. A utilização de substâncias como MgO e $Mg(NO_3)_2$ na preparação de amostras sólidas, por via seca, previne a perda de analito por volatilização e aumenta a velocidade de oxidação, entretanto, ainda assim, consome muito tempo quando comparada com o método de amostragem de suspensão, tornando-se inadequada para uso em rotina.

Devido à volatilidade de algumas espécies de arsênio, todas as operações empregando procedimentos de digestão ácida em sistemas abertos estarão sobre risco de perdas e, conseqüentemente, os resultados analíticos não podem ser corrigidos. Obviamente, existem várias alternativas eficazes para o pré-tratamento da amostra, para determinação das concentrações de arsênio por geração de hidreto, incluindo sistema fechado de digestão assistida por microondas [17, 84, 85], extração em sistema on-line [86, 87] entre outras.

A amostragem de suspensão apresenta uma excelente alternativa comparada às técnicas de digestão, pois elimina várias etapas de pré-tratamento da amostra, reduz riscos de perdas de elementos que formam compostos voláteis, evita contaminação, pode ser empregada em diversas técnicas de detecção acopladas ao método de geração de hidreto.

Amostragem de suspensão consiste em uma amostra sólida, finamente dividida, suspensa em um líquido e possui vários atrativos diante de procedimentos clássicos de preparação de amostras sólidas, apresentando as seguintes vantagens: minimiza o risco de contaminação da amostra; elimina ou reduz perdas de analitos que podem ser eventualmente volatilizado durante o pré-tratamento da amostra; reduz o uso de reagentes perigosos ou corrosivos; pode ser igualmente aplicadas à determinação de amostras orgânicas e inorgânicas; é bastante aplicável à determinação de elementos voláteis por abordagens de geração de vapor químico, promove a análise de especiação (em oposição à análise direta de amostras sólidas) com reações de derivação ou processos adequados para a separação; elimina várias etapas de pré-tratamento da amostra, reduzindo o tempo de análise; é facilmente automatizado ou mecanizado através de abordagens baseadas em fluxo [17, 87, 88].

Considerando as vantagens citadas, a amostragem de suspensão tem sido objeto de pesquisa para determinação de vários elementos acoplada à geração de vapor químico. Entretanto, a precisão dos métodos analíticos envolvendo a amostragem de suspensão está intimamente relacionada com a homogeneidade da amostra analisada. Considerações sobre a homogeneidade da amostra é crucial para emprego desta técnica, porque a quantidade de amostra suspensa pode não ser representativa da composição real da amostra global.

Vários métodos têm sido propostos para a determinação de arsênio considerando o método de amostragem de suspensão em matrizes sólidas após uma etapa de geração de hidreto. Essa abordagem foi aplicada com sucesso para a determinação de arsênio em diversas amostras sólidas por HG AAS [89]. Desde então, vários métodos, usando amostragem de suspensão e

geração de vapor químico, têm sido propostos [33, 34, 90], como a determinação de As, Bi, Ge, Hg e Se em cinzas de carvão (*coal fly ash*) [91] e As, Bi e Se em sedimento marinho, solo e carvão [92].

Métodos de análise de especiação de As empregando amostragem de suspensão e geração de hidreto foram relatados [93-95]. Em trabalhos recentes foi estabelecido um método simples e rápido para a análise de especiação de As inorgânico em material particulado atmosférico [93], em fertilizantes fosfatados e fosfato de rocha [94] e em sedimento [96] empregando amostragem de suspensão. Nestes trabalhos foram propostos procedimentos para a quantificação de arsênio total e arsênio (III) empregando amostragem de suspensão e geração de hidretos por espectrometria de absorção atômica (HG AAS), com a atomização em tubo de quartzo aquecido por chama. O arsênio (III) foi determinado diretamente, inibindo a formação do As (V) com tampão ácido cítrico/citrato de sódio, e arsênio total foi determinado após a reação de redução do As (V) a As (III) com KI e ácido ascórbico. A determinação de As (V) foi dada pela diferença entre a concentração de As total e As (III).

5. CONSIDERAÇÕES PARA A PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES

Importantes fatores a serem considerados empregando a amostragem de suspensão são: método de moagem; granulometria; solvente; particionamento do analito; massa da amostra e proporção de volume de diluente; reagentes estabilizantes e; sistema de homogeneização da suspensão [31].

5.1. Granulometria

O método de moagem para a preparação da suspensão deve ser empregado considerando a natureza da matriz, o analito, o tempo de moagem e a técnica de detecção.

Vários métodos de moagem empregados para o preparo de amostras, utilizados em amostragem de suspensão, são reportados na literatura [33,97]. Moinhos criogênicos, moinhos de bolas, moinhos de facas, moinhos de moagem com disco, são exemplos de moinhos empregados em laboratórios para redução do tamanho das partículas.

O tamanho da partícula é um fator muito importante que muitas vezes pode afetar a estabilidade e a homogeneidade da suspensão e, conseqüentemente, a exatidão e a precisão da análise. Uma aplicação simples de procedimento de moagem é a trituração do sólido pelo atrito com o pistilo e o almofariz, onde a eficiência na redução das partículas pode ser aumentada pelo maior tempo de moagem ou com uso de peneiras de porosidades adequadas [87, 95, 98, 99].

A moagem é necessária para obter tamanhos reduzidos de partículas, facilitando a homogeneização do analito para que as alíquotas tomadas sejam representativas. Em geração de hidreto o tamanho das partículas é crítico, principalmente em análise em fluxo, onde pode causar eventuais bloqueios dos canais e conectores promovidos por concentrações elevadas das suspensões,

diminuindo a eficiência de transporte do analito quando comparado com introdução de soluções aquosas [87, 92].

Outro aspecto a considerar em geração de hidreto, sobre a influência do tamanho da partícula, é a formação do hidreto pelo analito que ainda está retido nas partículas sólidas, a partir da reação com NaBH_4 . Empregando o método de amostragem de suspensão e HG AAS para determinação de As em cigarro [100], foi encontrado que um tempo aproximado de 20 min de moagem num almofariz de ágata é necessário para assegurar a homogeneidade das partículas. Este procedimento assegurou tamanho médio de partículas inferior a 60 μm , em que a eficiência de moagem foi verificada por um microscópio óptico.

5.2. A extração do analito para a solução aquosa

5.2.1. Solvente e partição do analito

Os solventes empregados para o preparo das suspensões são componentes cruciais, pois podem funcionar como diluentes extratores do elemento de interesse para a fase líquida, de modo que a eficiência da transferência influencia para melhorar a exatidão e a precisão do processo analítico [31, 32].

A quantidade de analito extraído das partículas para o solvente pode ser influenciado pela matriz da amostra, a natureza do analito, a interação entre o analito e a matriz, o tamanho das partículas sólidas, o tipo e a concentração do solvente e do tempo de exposição ao solvente. A seleção do solvente é comumente feita com base na matriz da amostra, características do analito e a técnica de detecção [31, 32].

A exatidão dos resultados analíticos, empregando amostragem de suspensão como método de preparo da amostra, depende da eficiência de extração do analito para a fase líquida, antes da geração de vapor [33, 34].

Esses fatores são de fundamental importância na avaliação de técnicas de calibração para o uso em geração de hidreto.

Interferências de transporte provocadas pela matriz devido à utilização de amostragem de suspensão, em geração de hidreto, são encontradas quando se utiliza sistemas de fluxo. Entretanto, interferências provocadas por adsorção irreversível ou diferença na cinética de formação do hidreto entre o analito extraído para a solução aquosa e o analito contido nas partículas, podem ser encontradas tanto em sistemas de análise em fluxo como em sistemas de batelada. Assim, os processos de calibração para as soluções aquosas não podem ser diretamente extrapolados para as suspensões. Importantes considerações sobre estratégias de calibração para determinação de elementos diversos, em amostragem de suspensão, foram abordadas por Ferreira *et al.* [31].

A determinação quantitativa de arsênio em sedimentos marinhos foi possível, usando HCl 20% (v/v) e lixiviação assistida por ultra-som durante 30 s, indicando também que a sonicação promove boa exatidão (recuperação de arsênio foi cerca de 100%) [101]. Neste trabalho, observou-se que a recuperação de arsênio não é quantitativa utilizando HNO₃ como meio de extração.

Suspensões foram preparadas em HCl 2% (v/v) para a determinação de As total e As (III) em amostras ambientais e biológicas utilizando um sistema de fluxo contínuo para geração do hidreto e posterior coleção e pré-concentração “in situ” usando Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS) [95]. Neste trabalho, a adição de ozônio na solução e agitação ultra-sônica promoveu a extração total do arsênio da amostra para o meio aquoso dentro de um intervalo de confiança de 95%. Alguns trabalhos utilizaram banhos ultra-sônicos para melhorar a eficiência de extração do analito para a fase aquosa [93, 94, 98- 103].

Para avaliar a eficiência de extração de As, Hg, Sb, Se e Sn em amostras de sedimento e determinação empregando HG-ICP OES [104], dois sistemas, com diferentes frequências (25 kHz e 40 kHz), de banho de ultra-som

foram avaliados. As suspensões foram preparadas com adição de 1,5 mL de água régia (HNO₃:HCl 1:3 (v/v)) em balões de 15 mL, essa mistura foi colocada no banho de ultra-som por 30 min, completadas com água desionizada, filtradas e analisadas. Os resultados obtidos demonstraram que para o banho de ultra-som com maior frequência a eficiência de extração para As, Hg e Se foi maior. Para Sb e Sn a eficiência foi semelhante para ambos os sistemas.

5.2.2. Massa de amostra e volume do diluente

A quantidade de amostra sólida e volume de diluente devem ser selecionados tendo em conta tanto a homogeneidade da amostra como o nível de concentração final do analito que possa ser quantificado. Com uma proporção adequada, entre massa e volume de diluente, para um determinado método analítico, uma relação linear da quantidade de suspensão da amostra contra o sinal analítico deve ser esperada [100]. Entretanto, é importante afirmar que as suspensões com proporções diferentes entre massas de amostra e volumes de diluentes, podem fornecer resultados analíticos completamente diferentes [102, 105].

5.3. Estabilizantes e homogeneização das suspensões

O objetivo de estabilizar a suspensão é dispersar aglomerados e / ou evitar a sedimentação de partículas para evitar gradientes de concentração da suspensão. Existe um grande número de alternativas relatadas na literatura para a homogeneização da suspensão, antes da introdução da amostra para o sistema de geração de hidreto e posterior detecção do analito, todas com vantagens e limitações. A abordagem mais simples é a agitação manual [98, 99]. A agitação utilizando agitadores magnéticos é uma alternativa simples antes da análise [87, 103]. A aplicação de ultra-som como fonte de energia

externa através de banho de ultra-som [95] ou uma sonda de ultra-sons [106], são alternativas empregadas para a homogeneização das suspensões antes da análise.

Quando se utiliza sistemas em batelada, a estabilização e homogeneização da suspensão são feitas antes da tomada da alíquota para o frasco de reação [98-100], pois dentro do frasco, o fluxo de argônio e o próprio hidrogênio formado durante a reação de geração de hidreto favorecem a homogeneização do sistema. Entretanto, em sistema de fluxo a suspensão deve apresentar estabilidade durante a introdução para evitar diferenças de concentração introduzidas ao longo do tempo [87, 95, 103]. A suspensão pode ser estabilizada também através de um meio altamente viscoso [87]. A influência da presença de vários surfactantes sobre a estabilidade das suspensões e a formação de hidreto de arsênio em amostras de cinzas (fly-ash) [107] foi investigada. Triton X-100 e glicerol são os agentes estabilizantes mais empregados [31].

6. CALIBRAÇÃO

Uma questão importante para a validação adequada de métodos de análise baseados em amostragem de suspensão é a avaliação das estratégias de calibração.

Em vários trabalhos utilizando amostragem de suspensão e empregando a geração de hidreto como estratégia para a introdução do analito no sistema de detecção, a técnica de calibração com padrões aquosos pôde ser empregada com êxito [87, 93, 94, 99-101, 103]. Em alguns trabalhos, padrões aquosos não puderam ser empregados para a calibração devido à interferência da matriz. Esta interferência é verificada pela diferença entre as inclinações das curvas com padrões aquosos e a técnica de adição de analito. Neste contexto, estratégias como calibração com adição de analito [87, 95, 98, 106], adição de analito e diluição isotópica [102], calibração com adição de padrão interno [104], foram empregadas para a quantificação de As por amostragem de suspensão e geração de hidreto, utilizando técnicas espectroanalíticas.

7. OBJETIVOS

7.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver procedimentos analíticos simples, rápidos e confiáveis, para a otimização do sistema de geração de hidretos e análise de especiação de As, Sb e Se inorgânicos em amostras ambientais, empregando amostragem de suspensão no preparo das amostras e quantificação por HG AAS.

7.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Desenvolver um sistema simples de geração de hidreto e otimizar as condições deste sistema, para a determinação de As, Sb e Se empregando HG AAS.

Desenvolver um método analítico baseado na aplicação da amostragem de suspensão como método alternativo para análise de especiação de As inorgânico em amostras de sedimento e determinação de As, Sb e Se em material particulado atmosférico.

SISTEMA EMPREGADO PARA GERAÇÃO DE VAPOR

1. INTRODUÇÃO

Existem, basicamente, dois tipos de sistemas de geração de hidretos, e estes são classificados como sistemas em batelada e sistemas em fluxo. É importante salientar que o formato desses influencia diretamente na formação e liberação do respectivo hidreto [12,36]. Por isso, para cada sistema, considerações independentes devem ser feitas relacionando os parâmetros envolvidos em geração de hidreto para obtenção da melhor resposta analítica.

Os sistemas de análise em fluxo comumente utilizados em geração de hidretos são: análise por injeção em fluxo ou análise em fluxo contínuo.

O princípio da análise por injeção em fluxo baseia-se na inserção de uma alíquota da solução da amostra, a qual sofre dispersão ao ser conduzida através do percurso analítico por uma solução transportadora, que pode ser o próprio reagente, até o detector [36]. Em análise empregando fluxo contínuo, amostras e reagentes são introduzidos continuamente, geralmente por bombas peristálticas, assim, a geração de hidreto ocorre dentro do sistema de linhas utilizado.

O processo analítico divide-se basicamente em três estágios: pré-tratamento das amostras, determinação dos analitos e processamento e análise dos dados. O primeiro estágio envolve etapas críticas como: amostragem e preservação da amostra, dissolução, separação/pré-concentração, reações químicas e transporte para a decomposição e quantificação, as quais poderão influenciar a exatidão e a precisão dos resultados. É justamente nesse estágio que a versatilidade da análise em fluxo foi reconhecida, uma vez que tornava possível a execução, em linha, dessas operações, as quais eram, normalmente, realizadas em batelada [36].

Um exemplo simples de sistemas em batelada é mostrado na Figura 1. Neste sistema, o gás de purga e a solução de NaBH_4 são direcionados para o frasco de reação. Dessa forma, o agente redutor é adicionado sobre uma solução ácida (amostras ou padrões) contendo o analito. A reação e a

liberação do hidreto ocorrem no frasco de reação [91]. Sistemas em batelada são comumente empregados para a geração de hidretos em amostras suspensas, em soluções ácidas, pois evita entupimento dos canais que podem ocorrer em sistemas em fluxo [91].

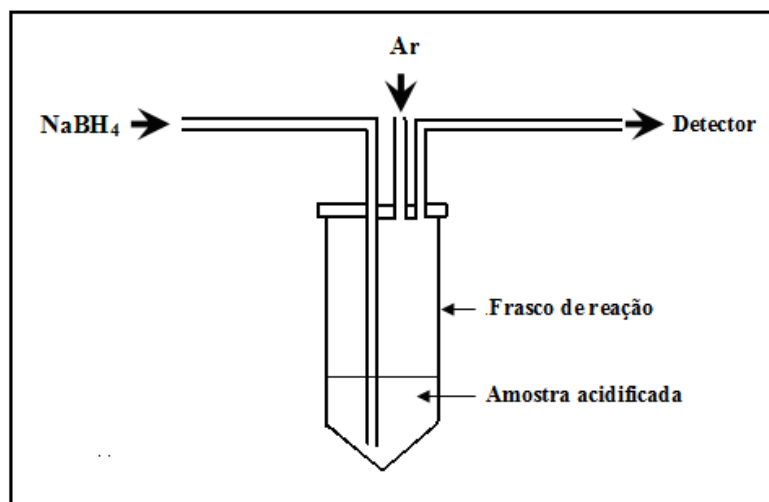


Figura 1. Sistema de geração de hidretos em batelada (Modelo adaptado de Moreda-Pineiro *et al.*, 2002 [91]).

Procedimentos analíticos para a preparação da solução da amostra e determinação de elementos como As, Sb, Se, Bi [108, 109], entre outros, que podem ser quantificados após uma etapa de geração de hidreto encontram-se bem elucidados na literatura.

2. DESCRIÇÃO DO SISTEMA

Vários trabalhos referentes à determinação por geração de hidreto são encontrados na literatura [12-14,36]. Dessa forma os fatores envolvidos na formação do hidreto correspondente a cada analito para posterior quantificação são bem conhecidos. Entretanto, para avaliar o sistema em estudo, as proporções destes fatores foram investigadas mediante otimização empregando técnicas de planejamento multivariado.

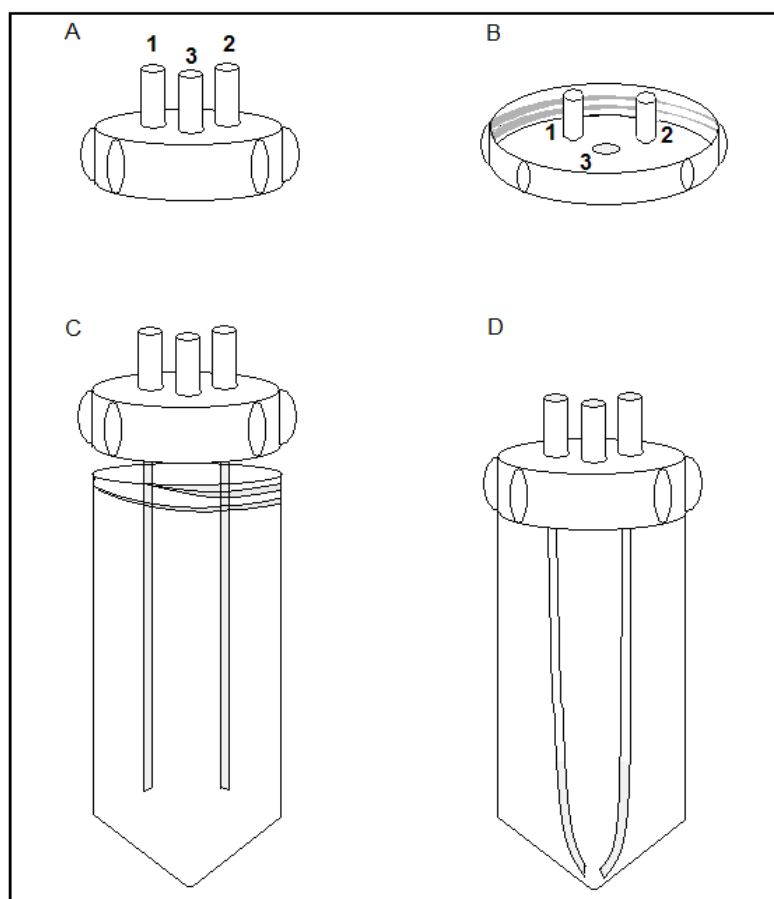


Figura 2. Sistema empregado como gerador de vapor químico. A – vista lateral/superior da tampa, B - vista lateral/inferior da tampa, C e D - tubos cônicos, de polipropileno, graduados com 50 mL de capacidade e as tampas de borossilicato.

Um sistema de simples operação foi desenvolvido para a determinação de elementos que formam espécies voláteis. Este sistema é composto por um tubo cônico com tampa (Figura 2). A tampa (Figura 2 A e B) foi confeccionada em vidro borossilicato com duas entradas, uma para o borohidreto (1) e outra para o gás inerte (2), e uma saída (3) para o vapor do analito. O sistema proposto é uma adaptação com base em sistemas, em batelada, disponíveis na literatura [91, 12]. Para a introdução do borohidreto e do gás inerte foram colocadas mangueiras de teflon que vai desde a entrada da tampa até o fundo do tubo, ficando imerso na solução das amostras e padrões. A tampa possui um anel de vedação que se ajusta aos tubos, impedindo saída de gases pelas laterais. Um desenho ilustrativo da tampa com o tubo é mostrado na Figura 2 C/D. A tampa foi confeccionada de modo a se ajustar perfeitamente aos tubos de centrífuga de polietileno com volume igual a 50 mL. Estes tubos são de uso rotineiro em laboratórios, assim, não foram desenvolvidos especificamente para esse trabalho.

3. MÉTODO PROPOSTO PARA A GERAÇÃO DE HIDRETO

Métodos analíticos são desenvolvidos ou modificados para simplificar e viabilizar aplicações específicas. Estes métodos necessitam de validação para que seja avaliada a confiabilidade dos resultados e a sua viabilidade [110].

Neste trabalho foram analisados parâmetros de validação, na quantificação de arsênio, antimônio e selênio empregando geração de hidretos e um espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) com atomização em tubo de quartzo aquecido, para demonstrar que o sistema proposto leva a resultados confiáveis e apresenta bom desempenho analítico.

A Figura 3 ilustra o sistema desenvolvido para a determinação por geração de hidreto, onde são introduzidos ao frasco de reação uma solução de NaBH_4 , um gás inerte (argônio) e a saída do hidreto formado para o tubo de quartzo, onde vai ser atomizado e quantificado.

Mangueiras de Tygon foram utilizadas para a introdução do NaBH_4 com um auxílio de uma bomba peristáltica e a introdução do argônio.

Para o emprego do sistema proposto, com objetivo de obter o melhor sinal e maior velocidade analítica, os fatores envolvidos no processo de geração de hidreto devem ser otimizados considerando os elementos formadores de hidreto de forma individual.

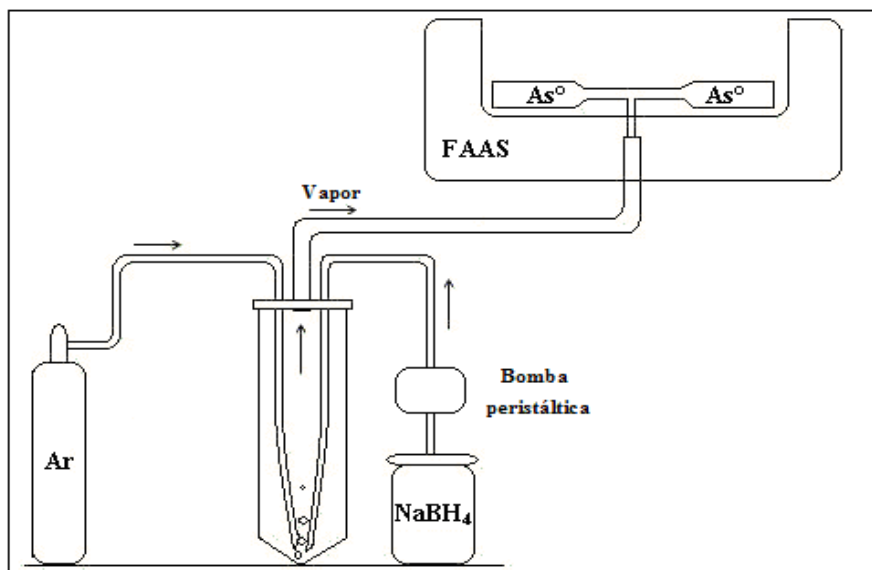


Figura 3. Esquema ilustrativo do sistema de geração de vapor para determinação por AAS.

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA
ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO, ANTIMÔNIO E
SELÊNIO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS**

1. DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTO E MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

Arsênio é encontrado naturalmente na crosta terrestre em ambientes aquáticos, oriundo de intemperismo de minerais [111]. Este elemento está presente na natureza em diversas formas químicas, incluindo espécies orgânicas e inorgânicas, devido sua participação em complexos biológicos, processos químicos e algumas aplicações industriais [112-114]. Entretanto, é encontrado principalmente como arsenito (As (III)) e arseniato (As (V)).

Os mais importantes minérios de arsênio são: pirita arsenical ou arsenopirita (FeAsS), realgar (As_4S_4) e orpimento (As_2S_3). As atividades antrópicas têm acelerado a transferência progressiva de arsênio a partir da geosfera para o ambiente de superfície e tem distribuído através da biosfera [115]. Medidas da concentração de arsênio total em matrizes ambientais, como nos sedimentos, do ar atmosférico e da água, é uma indicação do estado de contaminação ambiental.

Em termos de exposição ambiental, os estados de oxidação mais importantes para arsênio são o trivalente e pentavalente [116]. Como estas espécies são altamente tóxicas podem ocasionar riscos à saúde humana. Arsênio (V) é menos tóxico e também menos móvel do que As (III), além disso, o As (V) está mais fortemente ligado aos minerais que As (III) [117]. A razão entre essas duas formas depende das condições locais do ambiente, pH e oxidação ou redução. Formas metiladas podem estar presentes como resultados da atividade biológica e antrópica como o ácido monometilarsônico (MMA) e o ácido dimetilarsínico (DMA) [118-121].

A arsina é a forma de arsênio de maior toxicidade seguido por arsenito, depois arseniato, ácidos alquil-arsênicos, compostos de arsênio e arsênio elementar, respectivamente. Os compostos inorgânicos são 100 vezes mais tóxicos do que as formas parcialmente metiladas (MMA e DMA) [122].

Arsênio é um elemento potencialmente tóxico para humanos, animais e plantas. Uma vez ingerido, formas solúveis de arsênio são absorvidas a partir do trato gastrintestinal para o sangue e distribuídas para órgãos e tecidos depois da primeira passagem pelo fígado [123]. Muitos casos de envenenamento agudo e crônico por arsênio têm sido relatados em várias partes do mundo [124-126]. Como resultado, o arsênio é classificado como número um em toxicidade pela U.S. EPA.

Águas subterrâneas contêm arsênio na forma de arsenito e arseniato. Em águas de mar, lagoas, lagos, contêm arsenito e arseniato juntamente com MMA e DMA devido a processos de biometilação [126]. Uma longa exposição a compostos inorgânicos de arsênio, como por exemplo, através da água potável, pode conduzir a várias doenças [127, 128] tais como: conjuntivite, hiperqueratose, hiperpigmentação, doenças cardiovasculares, distúrbios no sistema nervoso central e vascular periférico, câncer de pele e gangrena nos membros. Mudanças na pigmentação da pele, queratoses e carcinomas podem estar associados à contaminação por arsênio [123]. Porém, alguns compostos contendo arsênio são utilizados no tratamento de determinadas doenças e, na agricultura, o arsênio encontra-se nos herbicidas, inseticidas e desfolhantes [129].

Dentre vários incidentes de intoxicação humana por arsênio devido ao consumo de águas subterrâneas, relatadas em todo o mundo, Bangladesh, Índia, foi severamente afetada, apresentando estado de calamidade, onde milhões de pessoas vivem em áreas afetadas [¹³⁰]. Lesões de pele e nos órgãos internos foram manifestações de enfermidades provocadas por intoxicação por arsênio.

A água potável representa a maior ameaça para a saúde pública em relação à intoxicação por arsênio. Diante do exposto, o Ministério de Estado da Saúde [131], o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) [132], a WHO [133] estabeleceram um limite máximo de 0,01 mg L⁻¹ de arsênio total em águas potáveis.

A compreensão mais avançada sobre os problemas causados pela ingestão de arsênio induz maior controle sobre os níveis deste contaminante em alimentos, com vistas a minimizar os riscos à saúde humana. Neste contexto, a Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde do Brasil estabeleceram os limites máximos de tolerância para arsênio em alimentos entre 0,1 e 1,0 mg kg⁻¹ [134].

Arsênio também ocorre na atmosfera como compostos na fase gasosa e como partículas. Estes compostos de arsênio são facilmente absorvidos, tanto oralmente quanto por inalação, sendo a extensão da absorção dependente da solubilidade do composto. Alguns compostos de arsênio são toxinas cancerígenas, que são emitidos principalmente por atividades antrópicas sendo responsáveis pela mudança natural do ciclo biogeoquímico deste elemento.

Material particulado atmosférico (MPA) em áreas urbanas é proveniente de muitas fontes, sendo a maioria delas relacionadas com a atividade humana [135]. Como exemplos dessas atividades humanas estão a mineração, a exploração industrial, queima de carvão para a produção de energia, refino de combustíveis fósseis, produção de fertilizantes fosfatados, fundição de metais, preservativos de madeira e o uso de pesticidas, enquanto que atividade vulcânica é a principal fonte natural. O homem tem feito lançamentos de arsênio para a atmosfera cerca de três vezes superior aos naturais [136- 139]. O tempo de residência na atmosfera de metais que estão associados a partículas, é geralmente de curta duração (inferior a 40 dias). Apesar disso, podem ser transportadas e alcançar longas distâncias causando perturbações nos ecossistemas em uma escala global [140]. Vários estudos concluíram que o tamanho e a composição química das partículas são os dois parâmetros mais importantes associados a uma grande variedade de efeitos para a saúde humana [139- 142].

Os efeitos nocivos do arsênio à saúde humana levou recentemente a União Européia a estabelecer um valor limite de 6 ng m⁻³ de As em material particulado (PM₁₀) a serem cumpridos até Dezembro de 2012. No entanto, os níveis de toxicidade para As (III) e As (V) são tão diferentes que não é suficiente determinar apenas o conteúdo total de arsênio [143] para a maioria

das aplicações ou estudos. Portanto, a análise de especiação de arsênio em materiais particulado atmosférico é um instrumento importante para a avaliação de riscos a saúde da população, causados por partículas inaláveis, assim como para a identificação de possíveis fontes de emissões.

Considerando o elevado grau de toxicidade do arsênio e sua importância em análise ambiental, foi desenvolvido e otimizado um procedimento rápido, de baixo custo, para a determinação da concentração de espécies inorgânicas de arsênio em sedimento e material particulado atmosférico. Neste trabalho foi proposto um procedimento para a quantificação de arsênio total e arsênio (III) em sedimento e material particulado atmosférico empregando amostragem de suspensão (SS) e espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto (HG-AAS).

2. DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O antimônio é um elemento traço potencialmente tóxico, que pode produzir efeitos adversos ao homem e ao meio ambiente, com nenhum papel biológico conhecido [144]. A exposição aos compostos de antimônio causa efeitos adversos para a saúde humana devido à sua toxicidade acumulativa, semelhante ao arsênio. Análise de especiação é extremamente útil na obtenção de um entendimento sobre os efeitos de um elemento ao ecossistema, tais como toxicidade, biodisponibilidade e características metabólicas, pois, dependem de suas propriedades físico-químicas. A toxicidade e risco ambiental do antimônio dependem do seu estado de oxidação e das formas compostos em que ele pode ser encontrado. O antimônio trivalente é considerado mais tóxico que o pentavalente [145].

Análise de especiação de antimônio em amostras sólidas representa uma tarefa difícil, pois envolve um processo de extração adequado com recuperações quantitativas das espécies, evitando a interconversão das espécies. A análise de especiação de antimônio em material particulado atmosférico foi pouco estudada, apesar do impacto ambiental causado pela alta concentração de metais e metalóides em partículas a partir de fontes antropogênicas [146, 147]. As técnicas analíticas comuns, empregadas para a especiação de antimônio são baseadas no acoplamento on-line de cromatografia líquida de alta resolução com detectores de elementos específicos. Duas importantes técnicas acopladas a HPLC para a especiação de Sb em material particulado atmosférico são ICP-MS [148] e HG-AFS [149], por apresentar elevada sensibilidade e permitir a determinação de Sb na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Na última década, a atenção centrou-se sobre os diversos tipos de substâncias químicas nocivas contidas no ar, em material particulado, do ponto de vista ambiental e toxicológico. Emissões vulcânicas parecem representar

apenas 3-5% das emissões globais de Sb e intemperismo de rochas e drenagem do solo têm sido identificados como outras fontes naturais [150].

Nos últimos anos, as aplicações de compostos de antimônio (Sb) em materiais industriais têm aumentado, como por exemplo, compostos utilizados como retardadores de chama para produtos plásticos, agentes de endurecimento de ligas de chumbo para baterias, catalisadores de policondensação na produção de tereftalato de polietileno (PET), e como lubrificantes de materiais em atrito, em pastilhas de freios de carro [151].

Uma revisão crítica das diversas técnicas e metodologias empregadas para a determinação de antimônio, suas implicações ambientais, o progresso alcançado e os problemas enfrentados, em amostras de aerossol atmosférico foi apresentado por Smichowski P. [151]. Neste trabalho é mostradas evidências que as emissões atmosféricas de antimônio para o ambiente requerem mais atenção. Outros trabalhos sobre o aumento extraordinário de Sb em amostras ambientais tais como material particulado atmosférico são encontrados na literatura [148, 149, 151 - 158]. A presença elevada de Sb em partículas suspensas na atmosfera foi identificada em diversos países como, Japão [153, 154], E.U.A. [156], Argentina [157], Alemanha [158].

Em um estudo de análise de especiação, Sb (III) e Sb (V) foram separados por HPLC e determinados por ICP-MS [148]. As amostras foram submetidas à extração em banho de ultra-som com 30 mmol L⁻¹ de ácido cítrico para evitar a conversão de Sb (III) a Sb (V) durante o processo de extração e foi observada uma concentração mais elevada de Sb (III) nas partículas maiores, enquanto Sb (V) encontrava distribuída nos vários tamanhos de partículas analisadas.

Material particulado atmosférico foi coletado em Tóquio, Japão, no período de 1995 a 2004 para o monitoramento de metais e metalóides [153]. As amostras foram digeridas com HNO₃, HF e H₂O₂ por microondas. Neste trabalho, antimônio foi o elemento que apresentou quantidades mais elevadas comparada com níveis normais atmosféricos. Em investigação feita, esses

valores elevados foram atribuídos à incineração de plásticos e o desgaste de pastilhas de freio de automóveis.

Um estudo com mulheres expostas a poeiras contendo antimônio metálico, trióxido de antimônio e pentassulfeto de antimônio sugeriram que elas podem ter tido um excesso de incidência de partos prematuros e abortos espontâneos e que o crescimento de seus filhos pode ter sido retardado [159].

3. DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO EM MATERIAL PARTICULADO ATMOSFÉRICO

O selênio é um micronutriente essencial para a maioria dos organismos [160] e também tóxico, sendo muito pequena a diferença de concentração entre a toxicidade e a essencialidade [161]. Este elemento existe naturalmente em quatro estados de oxidação (-2, 0, +4 e +6) e também, nas formas, inorgânica e orgânica [162]. Alguns de seus compostos são voláteis, o que facilita sua distribuição no ambiente [162].

A toxicidade e a essencialidade dos compostos de selênio dependem da sua forma química [163]. Selênio (VI) e Selênio (IV) são altamente solúveis em água e apresenta toxicidade em concentrações relativamente baixas. O selênio elementar (Se^0) é insolúvel em água e não apresenta nenhuma toxicidade para os sistemas biológicos. Entretanto, os selenetos (Se^{-2}) são espécies altamente tóxicas e reativas, oxidando-se rapidamente a Se^0 [164], enquanto, as formas orgânicas, em geral, apresentam biodisponibilidade para os organismos. Neste contexto, a determinação das diferentes formas de selênio é, portanto, uma medida muito importante para uma correta avaliação dos níveis essenciais e tóxicos à saúde humana.

A atmosfera é considerada a maior fonte natural de selênio para a superfície terrestre, sendo, o ambiente marinho a maior fonte de selênio para a atmosfera. Outras fontes naturais são: solo, poeiras e gases vulcânicos. As fontes antropogênicas de selênio para o ambiente são: beneficiamento de carvão, Indústrias de refino de cobre, produtoras de vidro e de equipamentos eletrônicos, águas de drenagem, efluentes, refinarias, fertilizantes, mineração de fosfatos e outros metais [165, 166]. Assim, a determinação do teor de metais e metalóides, em material particulado atmosférico, é de grande interesse devido aos seus efeitos adversos sobre saúde humana.

Elementos podem ser liberados a partir do carvão durante a mineração, beneficiamento e combustão. Durante esses processos, os elementos

liberados podem se associar como partículas ou vapores, dispersando-se pela atmosfera. Alguns desses elementos são essenciais para o crescimento saudável da vida animal, enquanto outros são tóxicos quando presentes em quantidades suficientes [167]. Estudos realizados em Taiwan [167] para obter uma estimativa quantitativa da poluição atmosférica promovida pela emissão de material particulado da combustão de carvão revelaram, principalmente, elevadas concentrações de arsênio e selênio, quando comparados com estudos em outros lugares.

Em Portugal, os níveis de selênio são geralmente baixos e, portanto, o aparecimento de altos valores é facilmente notado. No final de 2001, foi observado um aumento considerável na concentração de selênio principalmente em PM 2,5, indicando fontes antrópicas de emissão de poluentes contendo esse elemento [168].

As principais vias de exposição humana ao selênio podem ser identificadas como exposição aguda em ambientes de trabalho (principalmente envolvendo a inalação de poeiras e gases) [169]. As emissões de um processo industrial devem ser avaliadas periodicamente por meio de determinação da concentração e quantidade dos poluentes emitidos, por meio da análise dos poluentes emitidos pela chaminé ou dutos de um determinado processo industrial [169]. Muitas técnicas analíticas foram aplicadas na determinação de traços de selênio em amostras de material particulado atmosférico, incluindo ICP OES [167], ICP-MS [167, 170], HG AFS [171, 172], FAAS [173], GF AAS [173]. Foi publicado um grande número de aplicações para a determinação de selênio total em material particulado atmosférico [167, 168, 170, 171, 174], mas poucos trabalhos lidam com a análise de especiação de selênio neste tipo de amostra [172, 173].

Este trabalho corresponde ao desenvolvimento de um procedimento de análise de especiação não cromatográfica de selênio em material particulado atmosférico por SIS HG AAS após a otimização dos parâmetros analíticos referentes à geração de hidreto em AAS pelo sistema proposto e preparo de suspensão.

4. EXPERIMENTAL

4.1. Instrumentação

As concentrações de arsênio, antimônio, selênio foram determinadas empregando um espectrômetro de absorção atômica, modelo Varian SpectrAA 220 (Mulgrave, Victoria, Austrália), utilizando uma lâmpada de cátodo oco de como fonte de radiação. O comprimento de onda de absorção foi fixado em 193,7 nm, 217,6 nm e 196,0 nm para arsênio, antimônio e selênio respectivamente. As medidas foram feitas utilizando uma lâmpada com corrente de 10 mA e largura de fenda de 0,5 nm para arsênio e antimônio, para selênio foi utilizada largura de fenda igual a 1,0 nm. A correção de fundo foi feita empregando-se uma lâmpada de deutério. A atomização das espécies foi conduzida em tubo de quartzo com formato em T, com comprimento de 165 mm e um diâmetro de 12 mm, aquecido por uma chama de composição acetileno ($2,0 \text{ L min}^{-1}$) e ar ($13,5 \text{ L min}^{-1}$).

Uma bomba peristáltica, Alitea C-6 XV (Estocolmo, Suécia), equipado com tubulação de Tygon foi usada para impulsionar todas as soluções. Argônio com elevado grau de pureza (99,99%) foi usado como gás de purga, com uma taxa de fluxo de 100 mL min^{-1} . Todas as pesagens foram feitas utilizando balança analítica (Sartorius Analítica, Goettingen, Alemanha). Suspensões das amostras foram sonicadas em temperatura ambiente usando um banho ultrassônico VWR modelo 75D (Cortland, New York, USA). Moinho de bolas modelo 8000M (Spex Sample Prep, USA), com esferas e frasco de carboneto de tungstênio, foi empregado para moer as amostras de sedimento.

4.2. Reagentes e Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico e todas as soluções foram preparadas com água desionizada por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA, com resistividade igual $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

Solução padrão de 1000 mg L^{-1} de As (III) foi preparada por dissolução de aproximadamente $0,1320 \text{ g}$ de As_2O_3 em $25,0 \text{ mL}$ de solução de KOH 1 mol L^{-1} . Esta solução foi neutralizada com H_2SO_4 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e diluído para $100,0 \text{ mL}$ com água desionizada. Solução padrão de As (V) foi preparada dissolvendo aproximadamente $0,1465 \text{ g}$ de $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em uma mistura de ácido sulfúrico 5% (v/v) e ácido clorídrico 20% (v/v) em balão volumétrico de 100 mL . Soluções padrão de 1000 mg L^{-1} de Sb (III) e Sb (V) foram preparadas por dissolução adequada de SbCl_3 e SbCl_5 , respectivamente, em 20 % de HCl e diluídas para $100,0 \text{ mL}$ com água desionizada.. Solução padrão de 1000 mg L^{-1} de Se (IV) e Se (VI) foram preparadas por dissolução de quantidades adequadas de Na_2SeO_3 em HCl 2 mol L^{-1} e Na_2SeO_4 em HNO_3 0,5 %, respectivamente. Uma solução de ácido clorídrico (6 mol L^{-1}) foi preparada a partir de HCl concentrado (37%, v/v, Merck). As soluções estoque foram armazenadas a 4°C . As soluções de trabalho foram preparadas diariamente nas mesmas condições das amostras.

As soluções aquosas de tetrahidroborato de sódio 2 % (m/v) foram preparadas diariamente dissolvendo NaBH_4 em 0,5 % (m/v) NaOH e filtrando com membrana de $0,45 \mu\text{m}$. A solução de pré-redução (10/2,0 % (m/v) de KI /ácido ascórbico) foi preparada diariamente em água recentemente desionizada. Uma solução tampão ácido cítrico/citrato de sódio ($0,5/0,5 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,1) e uma solução de ácido cítrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas com água desionizada.

Os materiais de referência de sedimento marinho, MESS-2 e MESS-3 (Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá, Ottawa, Canadá) e o material de referência de poeira urbana, SRM 1649a foram utilizados para a calibração e validação do método.

4.3. Limpeza do material

Toda a vidraria e os materiais de laboratório foram lavados, por imersão em HNO_3 10 % por 24 horas e enxaguados com água desionizada.

5. ANÁLISE DE ESPECIAÇÃO DE ARSÊNIO

5.1. Sedimento

As amostras foram coletadas em frascos de PVC por mergulhadores, no rio Subaé, Baía de Todos os Santos, Bahia, Brasil. Estas amostras foram secas, congeladas e depois trituradas utilizando um moinho de bolas. Antes da análise química, os sedimentos foram peneirados em malhas para separar a fração inferior a 63 μm que foi utilizada na determinação de As total e As (III).

5.1.1. Preparação das suspensões

As suspensões das amostras de sedimento foram preparados pela combinação de 0,1 g de amostra seca com 3,0 mL de 6,0 mol L⁻¹ de HCl em balões de 25,0 mL, imergindo em um banho de ultra-som por 30 minutos antes de se diluir para 25,0 mL com água Milli-Q. As soluções do branco analítico foram preparadas exatamente da mesma maneira como as suspensões das amostras.

5.2. Material particulado atmosférico

Neste estudo, três amostras reais de partículas totais suspensas (PTS) coletadas na comunidade de Bananeiras, situada em Ilha de Maré (Bahia, Brasil) foram utilizadas para validar a abordagem proposta de análise de especiação de As inorgânico em material particulado atmosférico. Bananeira é uma pequena aldeia composta de aproximadamente 1.000 habitantes, cuja atividade é essencialmente baseada no trabalho artesanal e de pesca, localizada perto do porto e uma área industrial.

As amostras foram coletadas com um amostrador TSP do tipo Hi-Vol com um fluxo médio de $1,16 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$ com um tempo 24 h de amostragem empregando filtros de quartzo ($22,8 \times 17,7$ centímetros, Energética, RJ, Brasil). As massas das amostras foram determinadas por diferença entre as massas dos filtros antes e depois da amostragem.

Antes da análise, cada amostra individual de filtro foi cortada em pedaços inferiores a 1 cm^2 , com tesoura de aço inoxidável e foi utilizado uma massa aproximada de 8 mg.

5.2.1. Preparação das suspensões

As suspensões foram preparadas colocando 8 mg do filtro e 4,0 mL de ácido clorídrico $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ em balões volumétricos de 25,0 mL. Em seguida, esta mistura foi sonicada à temperatura ambiente por 30 min e logo após completou o volume com água desionizada. As soluções do branco analítico foram preparadas exatamente da mesma maneira como as suspensões das amostras.

5.3. Preparação das amostras utilizando um bloco digestor e “dedo frio”

Cerca de 100 mg das amostras de sedimento foram transferidas para tubos digestores de vidro, seguido por 2,0 mL de HNO_3 concentrado. Os tubos foram tampados, usando o dedo frio contendo água em temperatura ambiente. Os tubos foram aquecidos até o ponto de ebulição do HNO_3 ($135 \text{ }^\circ \text{C}$) por 2 h. As soluções finais foram transferidas para balões volumétricos de 25,0 mL e os volumes completados com água desionizada. O mesmo procedimento foi empregado para a digestão das amostras de material particulado atmosférico utilizando aproximadamente 8 mg do filtro.

5.4. Procedimento analítico para a determinação de arsênio inorgânico

5.4.1. *Arsênio total*

O procedimento para a determinação de arsênio total foi aplicado nas amostras de suspensões e também nas amostras digeridas, após uma etapa de redução do As (V) a As (III). Alíquotas adequadas das soluções das amostras foram adicionadas aos frascos de reação contendo 3,0 mL de HCl 6 mol L⁻¹ e 1 mL da solução de pré-redução (KI/ácido ascórbico 10/2 % (m/v)). Após 30 min, estas soluções resultantes foram diluídas para 10,0 mL com água desionizada.

As curvas de calibração foram preparadas diariamente, com padrões aquosos (3,0 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ e 1,0 mL da solução de pré-redução).

5.4.2. *Arsênio (III)*

As (III) foi determinado nas amostras de suspensão, mascarando o As (V) com 2,0 mL do tampão ácido cítrico/citrato de sódio. Alíquotas adequadas das suspensões e 2,0 mL da solução tampão foram transferidas para os frascos de reação e diluídas para 10,0 mL com água desionizada.

As curvas de calibração foram preparadas diariamente, com padrões aquosos, da mesma forma que as amostras (com adição de 2,0 mL de tampão).

5.4.3. *Arsênio (V)*

A concentração de As (V) foi determinada pela diferença do As total e As (III).

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Otimização multivariada do sistema proposto para a geração de hidreto

A otimização foi conduzida utilizando 10,0 mL de uma solução $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (III) e os experimentos foram realizados em ordem aleatória. As variáveis escolhidas para a otimização, que influenciam na etapa de geração de hidreto, foram: fluxo de NaBH_4 (FBH_4^-), concentração de NaBH_4 ($[\text{BH}_4^-]$) e concentração do ácido clorídrico ($[\text{HCl}]$).

6.1.1. Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial completo (2^3) foi empregado para avaliar o nível de significância dos fatores. Os domínios experimentais para cada fator foram definidos com base em dados da literatura. Valores codificados e valores reais, bem como sinais analíticos (absorvância), estão apresentados na Tabela 1. As concentrações de hidróxido de sódio (0,5% m/v), do pré-redutor (solução de 1%/0,2% (m/v) KI/ácido ascórbico,) e fluxo de argônio (100 mL min^{-1}) foram selecionadas com base em valores reportados na literatura.

Os efeitos dos coeficientes calculados para cada fator [175] foram: (0,1109) (0,0672) e (0,0016) para $[\text{BH}_4^-]$, FBH_4^- e $[\text{HCl}]$, respectivamente. A avaliação desses dados demonstrou que $[\text{BH}_4^-]$ e FBH_4^- foram fatores significativos, entretanto $[\text{HCl}]$ não foi. O sinal positivo dos coeficientes significativos indica que a absorvância aumentou com o aumento da concentração e da vazão do borohidreto, dentro do domínio experimental estabelecidos para cada fator. No entanto, uma Análise de Variância (ANOVA) indicou falta de ajuste destes dados a um modelo linear ($P = 0,086$). Um teste

de curvatura [176] também foi aplicado, no qual a curvatura foi calculada pela equação:

$$C = REP - RPC \quad (7)$$

onde C é a curvatura, REP é a média das respostas obtidas a partir de experimentos especificados pelo planejamento fatorial, e RPC é a média das respostas obtidas para o ponto central. Uma análise dos resultados, REP = (0,1812) e RPC = (0,2392), sugere curvatura negativa, indicando assim, um máximo de sinal analítico na região do ponto central.

Tabela 1. Planejamento fatorial dois níveis completo - otimização do processo de HG.

Experimento	[BH ₄] %(m/v)	FBH ₄ ⁻ (mL min ⁻¹)	[HCl] (mol L ⁻¹)	Absorvância
1	1,5 (-)	1,0 (-)	1,0 (-)	0,0683
2	2,5 (+)	1,0 (-)	1,0 (-)	0,1679
3	1,5 (-)	3,0 (+)	1,0 (-)	0,2032
4	2,5 (+)	3,0 (+)	1,0 (-)	0,2016
5	1,5 (-)	1,0 (-)	3,0 (+)	0,0142
6	2,5 (+)	1,0 (-)	3,0 (+)	0,1655
7	1,5 (-)	3,0 (+)	3,0 (+)	0,2177
8	2,5 (+)	3,0 (+)	3,0 (+)	0,2371
9	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2462
10	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2308
11	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2407

6.1.2. Planejamento Box-Behnken

Com base nestes resultados, um planejamento multivariado Box-Behnken [177, 178] foi realizado a fim de ajustar um modelo quadrático para os dados e identificar as condições ótimas para o procedimento de SIS/HG AAS (Tabela 2).

Tabela 2. Planejamento Box-Behnken - otimização do processo de HG.

Experimento	[BH ₄ ⁻] %(m/v)	FBH ₄ ⁻ (mL min ⁻¹)	[HCl] (mol L ⁻¹)	Absorvância
1	1,5 (-)	1,0 (-)	2,0 (0)	0,0164
2	2,5 (+)	1,0 (-)	2,0 (0)	0,1265
3	1,5 (-)	3,0 (+)	2,0 (0)	0,1854
4	2,5 (+)	3,0 (+)	2,0 (0)	0,2340
5	1,5 (-)	2,0 (0)	1,0 (-)	0,0822
6	2,5 (+)	2,0 (0)	1,0 (-)	0,2085
7	1,5 (-)	2,0 (0)	3,0 (+)	0,1130
8	2,5 (+)	2,0 (0)	3,0 (+)	0,2032
9	2,0 (0)	1,0 (-)	1,0 (-)	0,1256
10	2,0 (0)	3,0 (+)	1,0 (-)	0,2303
11	2,0 (0)	1,0 (-)	3,0 (+)	0,0949
12	2,0 (0)	3,0 (+)	3,0 (+)	0,2192
13	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2392
14	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2309
15	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2469

Esta abordagem resultou no modelo quadrático:

$$R = 0,2390 + 0,0469 [\text{BH}_4^-] - 0,0571 [\text{BH}_4^-]^2 + 0,0632 \text{FBH}_4^- - (\text{FBH}_4^-)^2 0,0413 - 0,0301 [\text{HCl}] \quad (8)$$

Através deste modelo foi obtida a resposta máxima para as seguintes condições experimentais:

- [BH₄⁻] = 2,15%;
- FBH₄⁻ = 2,70 mL min⁻¹ e;
- [HCl] = 1,97 mol L⁻¹.

As condições usadas foram: [BH₄⁻] 2%, FBH₄⁻ 3 mL min⁻¹ e [HCl] 2 mol L⁻¹.

Os pontos críticos foram calculados conforme descrito na literatura [179]. O tempo de reação e medida do sinal de absorção ideal para as análises foi de 15 s.

6.2. Otimização do procedimento para análise de especiação de arsênio

O comportamento do sinal analítico de As (III) e As (V), em meio de HCl 2,0 mol L⁻¹, em função do tempo de reação empregando o sistema proposto foi

investigado (Figura 4). Nestas condições não é possível à determinação de As total, assim, o As (V) deve ser convertido a As (III). Também não é possível a determinação das espécies individuais de As (III) e As (V), devido à sobreposição do sinal de As (V) ao sinal de As (III), dessa forma, deve-se mascarar o As (V) para que somente o As (III) forme hidreto.

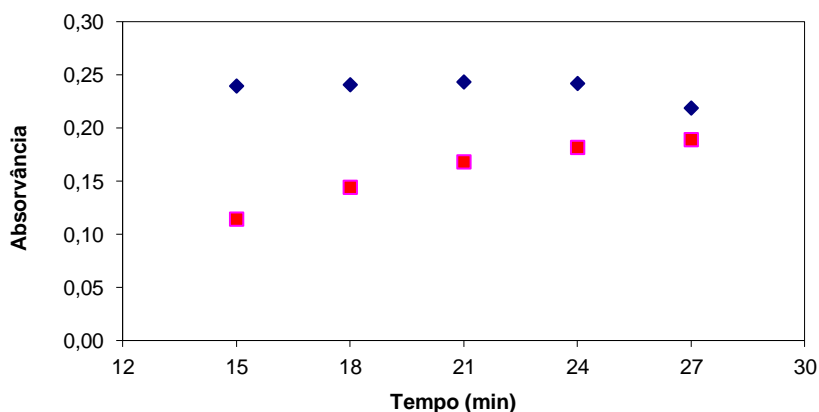


Figura 4. Estudo do comportamento do sinal analítico de \blacklozenge As (III) e \blacksquare As (V) em função do tempo de reação, para o sistema proposto.

O efeito da adição de diferentes volumes de tampão ácido cítrico/citrato de sódio ($0,5/0,5 \text{ mol L}^{-1}$) em soluções padrão de As (III) e As (V) com concentrações de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, sobre o sinal analítico de ambas as espécies foi estudado para determinar a condição em que somente o As (III) possa formar hidreto.

Preparou-se 10 mL de solução padrão de As (III) e As (V) $3 \mu\text{g L}^{-1}$ contendo 1, 2 e 3 mL do tampão. Para as soluções aquosas, contendo 1, 2 e 3 mL do tampão, não foi observado diferença significativa no sinal de As (III). Entretanto, para as soluções contendo As (V) o sinal diminuiu com a adição do tampão, não sendo observado sinal perceptível a partir de 2 mL desse tampão (Figura 5), isso indica que a adição de 2 mL de tampão é suficiente para mascarar o As (V) e impedir de formar hidreto.

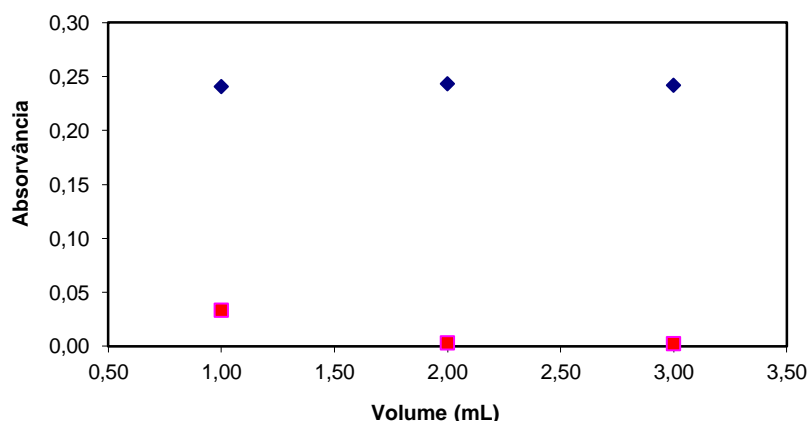


Figura 5. Efeito do volume de tampão ácido cítrico/citrato de sódio (0,5/0,5 mol L⁻¹) sobre o sinal analítico de ♦As (III) e ■ As (V).

6.3. Validação do método

6.3.1. Método de extração

A concentração de HCl empregada no procedimento de extração utilizando banho ultra-sônico, em sedimento e material particulado atmosférico, foi estudada pela medida da recuperação de arsênio. Neste estudo foram utilizados os materiais de referência certificado: MESS-2 (sedimento) e SEM 1649a (poeira urbana) (Figura 6).

Para o sedimento, concentrações de HCl a partir de 6,0 mol L⁻¹, a recuperação de As total foi entre 100 e 108%, após 30 min de sonicação. Na ausência de HCl (somente água desionizada) a recuperação foi de 33%.

Em concentrações de HCl a partir de 2,0 mol L⁻¹ a recuperação de As total, em material particulado atmosférico, foi entre 98 e 105% e na ausência de HCl, 70% de As total foi recuperado. Essa maior recuperação de arsênio, na ausência de HCl, em material particulado atmosférico, indica maior biodisponibilidade deste elemento.

Foi escolhida uma concentração de $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl para a extração e posterior determinação de arsênio nas amostras de sedimento. Essa concentração foi escolhida por ser mais adequada considerando sua robustez, uma vez que para concentrações menores ($\text{HCl } 5,5 \text{ mol L}^{-1}$) não foi encontrado diferença significativa sobre a recuperação. Para as amostras de material particulado atmosférico foi escolhido como sendo ótima, uma concentração de $\text{HCl } 4 \text{ mol L}^{-1}$.

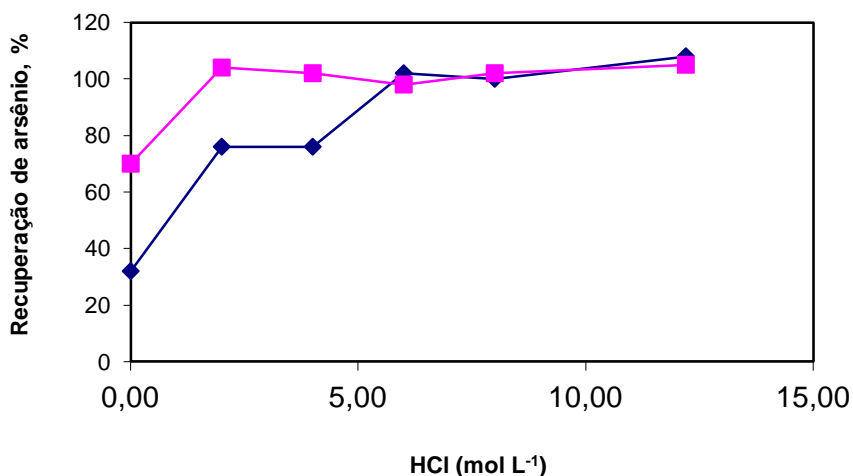


Figura 6. Influência da concentração de HCl sobre a extração de As total. ■Poeira urbana (SEM 1649a) e ◆sedimento marinho (MESS-2).

6.3.2. Estudo da influência do procedimento de extração na mudança do estado de oxidação

Padrões de As (III) e As (V), com concentrações conhecidas (próxima a das amostras), foram adicionadas a balões de 25 mL e levados a um banho de ultra-som por 30 min, nas mesmas condições das amostras (4 mL de $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$). Alíquotas dessas soluções foram adicionadas aos frascos de reação contendo 2 mL do tampão e levadas para volume de 10 mL. Este procedimento foi analisado em triplicata e o resultado obtido foi repetitivo (Figura 7). Não houve mudança significativa no sinal analítico de As (III) e As (V) quando comparado com os sinais destas espécies, sem passar pelo procedimento de

extração. Assim, pode-se afirmar que não há mudança no estado de oxidação das espécies utilizando o procedimento de extração proposto (Figura 7).

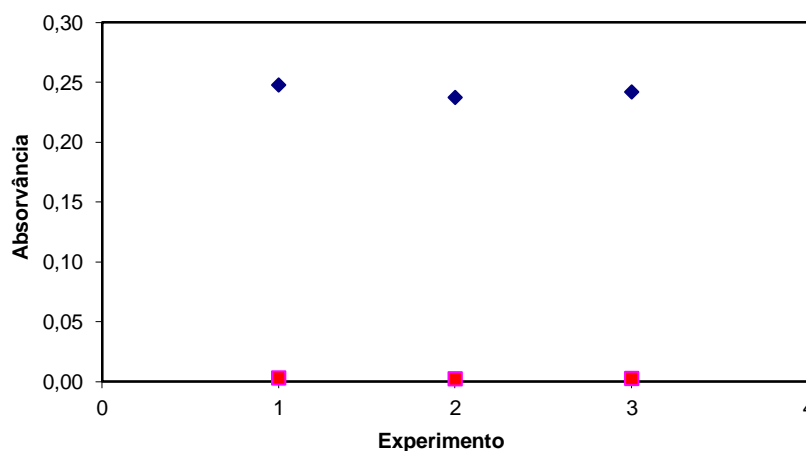


Figura 7. Avaliação de possíveis mudanças no estado de oxidação de \blacklozenge As (III) e \blacksquare As (V) durante o procedimento de extração (n=3).

6.3.3. Teste do volume de suspensão

Uma vez preparadas às suspensões, alíquotas adequadas destas foram transferidas para os frascos de reação, para a posterior quantificação. Uma vez que o volume destas suspensões reflete a massa de amostra contida no frasco de reação, o estudo do volume da suspensão é uma medida indireta da massa de amostra. Dessa forma, a influência da massa de amostra foi estudada variando o volume de suspensão adicionada aos frascos de reação. Para esse estudo foi escolhido uma amostra de sedimento (amostra 4, Tabela 4) com menor concentração de arsênio, assim, uma maior massa de amostra (200 mg) foi empregada. Os volumes estudados estão entre os volumes que foram necessários para a determinação de As (III) e As total nas amostras reais. Os resultados mostram que não há efeito do volume de amostra sobre a recuperação de arsênio dentro do intervalo de volume estudado A (Figura 8).

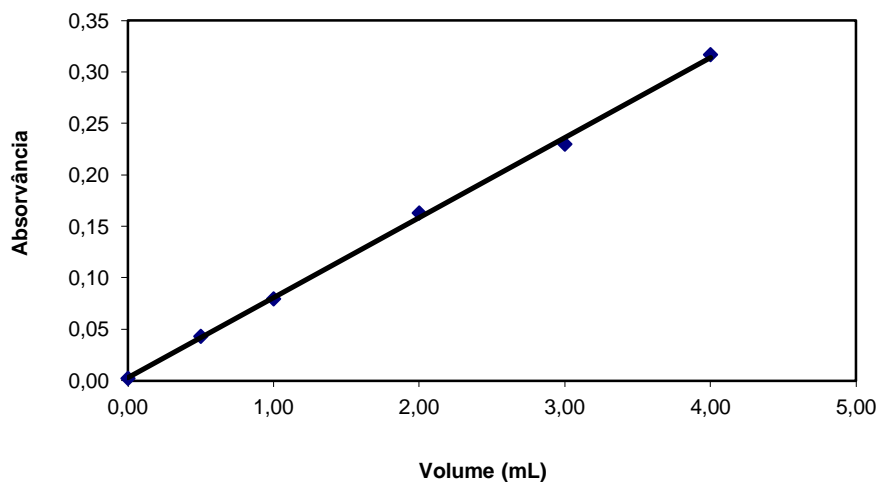


Figura 8. Medida do sinal analítico em função da alíquota de suspensão empregada na geração de hidreto de As total.

6.3.4. Teste de adição recuperação

A inclinação da curva de calibração com padrão aquoso encontrado foi $0,0812 \pm 0,0024$ e é bastante semelhante com a inclinação da curva obtida pela técnica de calibração com adição de analito, $0,0798 \pm 0,0030$ (Figura 9). Estes resultados demonstram que a quantificação de arsênio, em matrizes de sedimento, empregando amostragem de suspensão, pode ser realizada pela técnica de calibração com solução padrão aquosa.

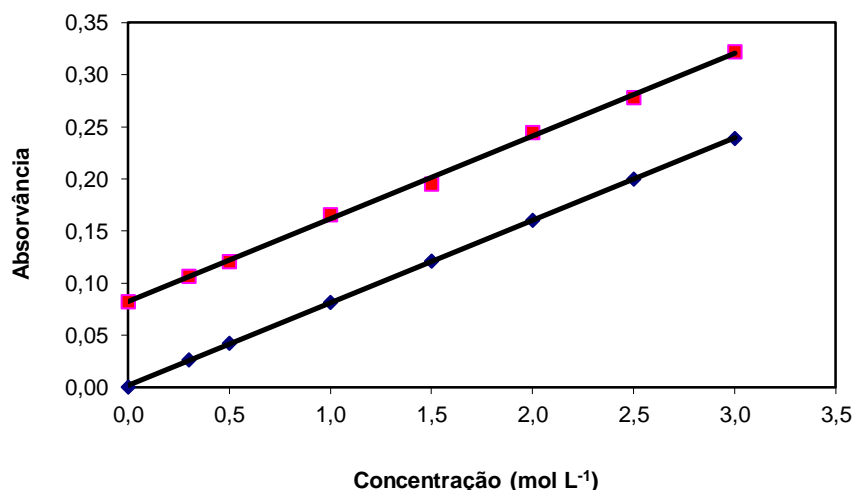


Figura 9. Curvas de calibração empregando \blacklozenge padrão aquoso e \blacksquare adição de analito (determinação de As III).

6.3.5. Figuras de mérito

O método proposto SIS HG AAS descrito acima foi validado de acordo com as normas IUPAC [180]. O sinal de arsênio empregando o sistema proposto, nas condições otimizadas, para a HG AAS varia com a concentração de arsênio, segundo a equação: $Abs = (0,0812 \pm 0,0024) CAs (L \mu g^{-1}) + (0,0123 \pm 0,0042)$, $r^2 = 0,999$ no intervalo de linearidade entre 0,3-5,0 $\mu g L^{-1}$. Os limites de detecção (3 sd/S) e de quantificação (10 sd/S) calculados como recomendado pela IUPAC [181] foram: 0,1 e 0,3 $\mu g L^{-1}$ para As total, 0,2 e 0,5 para As (III), respectivamente.

A precisão do método proposto de geração de hidreto expressa, como desvio padrão relativo (RSD %) foi avaliada através de dez medidas do sinal de As (III) com concentração de 0,3 $\mu g L^{-1}$ e foi encontrado para ser sempre igual a 4,3 % e na análise de seis amostras de sedimento e três amostras de material particulado atmosférico, foi encontrado para ser sempre inferior a 8 %.

A exatidão do método foi avaliada através da análise dos materiais de referência: MESS-2 e MESS-3 e SRM 1649a. O valor certificado

da concentração de arsênio total e os resultados obtidos por amostragem de suspensão e após digestão ácida empregando HG-AAS são apresentados na Tabela 3. As concentrações de arsênio total obtidas pelos dois métodos foram concordantes com os valores certificados. Os valores de concentração de As (III) nos materiais de referência apresentaram sempre boa precisão.

Tabela 3. Resultados da determinação de As total após digestão ácida e As total e As (III) empregando amostragem de suspensão em materiais de referência de sedimentos e de poeira urbana (n = 3).

CRM	Digerido As total		Suspensão As total		Suspensão As (III)		Certificado
	(mg kg ⁻¹)	RSD %	(mg kg ⁻¹)	RSD %	(mg kg ⁻¹)	RSD %	(mg kg ⁻¹)
MESS-2	20,9 ± 0,9	3	20,5 ± 1,2	2	5,4 ± 0,4	3	20,7 ± 0,8
MESS-3	21,6 ± 0,1	1	20,2 ± 0,5	1	8,7 ± 0,1	1	21,2 ± 1,1
1649 ^a	65 ± 2	2	68 ± 1	2	36 ± 2	5	67 ± 2

6.4. Aplicações

O método proposto SIS HG AAS foi aplicado para a determinação do As total e As (III) em seis amostras reais de sedimento de rio e três amostras de material particulado atmosférico. Nas amostras de sedimento, as concentrações de As total variaram de 2,81 a 5,38 mg kg⁻¹ e as concentrações de As (III) variaram de 0,59 a 1,25 mg kg⁻¹. Estes resultados, expressos com intervalos de 95% de confiança, são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Resultados da determinação de As total e As (III) em amostras de sedimentos (n = 3).

Amostra	Digestão As total		Suspensão As total		Suspensão As (III)	
	(mg kg ⁻¹)	RSD%	(mg kg ⁻¹)	RSD%	(mg kg ⁻¹)	RSD%
1	4,81 ± 0,23	2	4,60 ± 0,13	1	0,78 ± 0,14	7
2	5,04 ± 0,42	4	5,38 ± 0,63	5	1,20 ± 0,12	4
3	5,11 ± 0,47	4	4,78 ± 0,37	3	1,25 ± 0,11	3
4	2,93 ± 0,24	4	2,81 ± 0,33	5	0,59 ± 0,08	5
5	4,89 ± 0,61	5	5,08 ± 0,44	4	1,13 ± 0,10	4
6	4,03 ± 0,56	6	3,67 ± 0,42	5	0,77 ± 0,16	8

Em comparação com o método SIS HG AAS, triplicatas das amostras foram digeridas com HNO₃ em um sistema fechado com dedo frio antes da determinação de As total por HG AAS (Tabelas 4 e 5). A comparação estatística usando um teste t pareado [182] (95% de confiança) não apresentou diferenças significativas entre os resultados obtidos pelos dois métodos.

Tabela 5. Resultados da determinação de As total e As (III) em amostras de material particulado atmosférico (n = 3).

Amostra	Digestão As total		Suspensão As total		Suspensão As (III)	
	(mg kg ⁻¹)	RSD%	(mg kg ⁻¹)	RSD%	(mg kg ⁻¹)	RSD%
1	263 ± 12	4	248 ± 8	2	185 ± 4	2
2	93 ± 5	5	88 ± 5	4	63 ± 1	1
3	644 ± 22	3	626 ± 20	3	342 ± 20	5

A regressão linear dos resultados obtidos com os dois métodos obteve a equação [amostragem de suspensão] = 0,979 ± 0,012 [método de digestão] – 5,684 ± 4,849, r = 0,9999. Estes resultados demonstram que a inclinação calculada e intercessão não diferem significativamente dos valores "ideais" de 1 e 0, respectivamente, e que não há nenhuma evidência de uma diferença sistemática entre os resultados obtidos, empregando qualquer dos métodos de determinação de arsênio nas amostras de sedimento.

Os valores de concentração de As total e As (III) em material particulado atmosférico também estão apresentados como massa de arsênio por volume de ar amostrado, para apresentar uma ideia mais realista de sua concentração no ambiente atmosférico (Tabela 6). As concentrações encontradas foram entre 3,8 e 19,0 ng m⁻³ para As total e 2,7 e 11,0 ng m⁻³ de As (III).

Tabela 6. Valores de massa de As total e As (III) em amostras de material particulado atmosférico por volume de ar amostrado (n = 3).

Amostra	Digestão As total	Suspensão As total	Suspensão As (III)
	(ng m ⁻³)	(ng m ⁻³)	(ng m ⁻³)
1	9,6 ± 0,5	9,1 ± 0,2	6,8 ± 0,1
2	3,9 ± 0,3	3,8 ± 0,3	2,7 ± 0,1
3	20,0 ± 0,7	19,0 ± 0,8	11,0 ± 0,7

7. Análise de especiação de antimônio

Neste estudo, cinco amostras reais de material particulado atmosférico com tamanhos de partículas menores que 10 μm (PM_{10}) coletadas em Ilha de Itaparica, localizado na Baía de Todos os Santos (Bahia, Brasil) foram utilizadas para validar a abordagem proposta de análise de especiação de Sb inorgânico em material particulado atmosférico.

As amostras foram coletadas com um amostrador do tipo Hi-Vol com um fluxo médio de 1,16 $\text{m}^3 \text{min}^{-1}$ com um tempo 24 h de amostragem empregando filtros de quartzo (22,8 \times 17,7 centímetros, Energética, RJ, Brasil). As massas das amostras foram determinadas por diferença entre as massas dos filtros antes e depois da amostragem.

Antes da análise, cada amostra individual de filtro foi cortada em pedaços de comprimento inferior a 1 cm^2 , com tesoura de aço inoxidável.

7.1. Preparação das suspensões

As suspensões foram preparadas colocando 20 mg da amostra e 4,0 mL de HCl 4,0 mol L^{-1} em balões volumétricos de 25,0 mL. Em seguida, esta mistura foi sonicada a temperatura ambiente por 30 min e logo após completou o volume com água desionizada. As soluções do branco analítico foram preparadas exatamente da mesma maneira como as suspensões das amostras.

7.2. Procedimento analítico para a determinação de antimônio inorgânico

7.2.1. Antimônio total

Antimônio total foi medido nas amostras e no material de referência após uma etapa de pré-redução do Sb (V) a Sb (III). Alíquotas adequadas das soluções das amostras foram adicionadas aos frascos de reação contendo 3,0 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ e 1,0 mL da solução de pré-redução (KI/ácido ascórbico 10/2 % (m/v)). Após 30 min, estas soluções resultantes foram diluídas para 10,0 mL com água desionizada.

As curvas de calibração foram preparadas diariamente, com padrões aquosos, da mesma forma que as amostras (3,0 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ e 1,0 mL da solução de pré-redução).

7.2.2. Antimônio (III)

Sb (III) foi determinado nas amostras e no material de referência adicionando 1,0 mL de ácido cítrico. Alíquotas adequadas das suspensões e 1,0 mL de ácido cítrico foram transferidas para os frascos de reação e diluídas para 10,0 mL com água desionizada.

As curvas de calibração foram preparadas diariamente, com padrões aquosos, da mesma forma que as amostras (com adição de 1,0 mL de ácido cítrico).

7.2.3. Antimônio (V)

A concentração de Sb (V) foi determinada pela diferença do Sb total e Sb (III).

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. Otimização multivariada do sistema proposto para a geração de hidreto

A otimização foi conduzida utilizando 10,0 mL de uma solução 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Sb (III) e os experimentos foram realizados em ordem aleatória. As variáveis escolhidas para a otimização, que influenciam na etapa de geração de hidreto, foram: fluxo de NaBH_4 (FBH_4^-), concentração de NaBH_4 ($[\text{BH}_4^-]$) e concentração do ácido clorídrico ($[\text{HCl}]$).

8.1.1. Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial completo 2^3 foi empregado para a otimização. Os domínios experimentais para cada fator foram definidos com base em dados da literatura. Valores reais e valores codificados, bem como sinais analíticos estão apresentados na Tabela 7. As concentrações de hidróxido de sódio (0,5 % m/v), do pré-redutor (solução de 1/0,2 % (m/v) KI/ácido ascórbico,) e fluxo de argônio (100 mL min^{-1}) foram selecionados com base em valores reportados na literatura.

Tabela 7. Planejamento fatorial dois níveis completo - otimização do processo de HG.

Experimento	$[\text{BH}_4^-]$ %(m/v)	FBH_4^- (mL min^{-1})	$[\text{HCl}]$ (mol L^{-1})	Absorvância
1	1,5 (-)	1,0 (-)	1,0 (-)	0,0921
2	2,5 (+)	1,0 (-)	1,0 (-)	0,2223
3	1,5 (-)	3,0 (+)	1,0 (-)	0,2063
4	2,5 (+)	3,0 (+)	1,0 (-)	0,2415
5	1,5 (-)	1,0 (-)	3,0 (+)	0,1166
6	2,5 (+)	1,0 (-)	3,0 (+)	0,2281
7	1,5 (-)	3,0 (+)	3,0 (+)	0,2214
8	2,5 (+)	3,0 (+)	3,0 (+)	0,2387
9	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2441
10	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2422
11	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2435

Os efeitos dos coeficientes calculados para cada fator [175] foram: (0,0736), (0,0666) e (0,0165) para $[BH_4^-]$, FBH_4^- e $[HCl]$, respectivamente. A avaliação desses dados demonstrou que $[BH_4^-]$ e FBH_4^- foram fatores significativos, entretanto $[HCl]$ foi menos significativo. O sinal positivo dos coeficientes significativos indica que a absorvância aumentou com o aumento da concentração e da vazão do borohidreto, dentro do domínio experimental estabelecido para cada fator. No entanto, uma Análise de Variância (ANOVA) indicou falta de ajuste destes dados a um modelo linear ($P = 0,086$). Um teste de curvatura [176] também foi aplicado, no qual a curvatura calculada pela equação 12 também sugere curvatura negativa, indicando assim, um máximo de sinal analítico na região do ponto central.

8.1.2. Planejamento Box-Behnken

Com base nestes resultados, um planejamento multivariado Box-Behnken [177, 178] foi realizado a fim de ajustar um modelo quadrático para os dados e identificar as condições ótimas para o procedimento de SIS HG AAS (Tabela 8).

Tabela 8. Planejamento Box-Behnken - otimização do processo de HG.

Experimento	$[BH_4^-]$ %(m/v)	FBH_4^- (mL min ⁻¹)	$[HCl]$ (mol L ⁻¹)	Absorvância
1	1,5 (-)	1,0 (-)	2,0 (0)	0,0932
2	2,5 (+)	1,0 (-)	2,0 (0)	0,1755
3	1,5 (-)	3,0 (+)	2,0 (0)	0,1623
4	2,5 (+)	3,0 (+)	2,0 (0)	0,1908
5	1,5 (-)	2,0 (0)	1,0 (-)	0,1361
6	2,5 (+)	2,0 (0)	1,0 (-)	0,1839
7	1,5 (-)	2,0 (0)	3,0 (+)	0,0784
8	2,5 (+)	2,0 (0)	3,0 (+)	0,2256
9	2,0 (0)	1,0 (-)	1,0 (-)	0,2301
10	2,0 (0)	3,0 (+)	1,0 (-)	0,1997
11	2,0 (0)	1,0 (-)	3,0 (+)	0,2493
12	2,0 (0)	3,0 (+)	3,0 (+)	0,2358
13	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2499
14	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2520
15	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2509

Esta abordagem resultou no modelo quadrático:

$$R = -1,2483 + 1,3765 [\text{BH}_4^-] - 0,3364 [\text{BH}_4^-]^2 + 0,0959 \text{FBH}_4^- - 0,0114 (\text{FBH}_4^-)^2 - 0,0596 [\text{HCl}] \quad (9)$$

Através deste modelo foi obtida a resposta máxima para as seguintes condições experimentais:

- $[\text{BH}_4^-] = 2,15\%$;
- $\text{FBH}_4^- = 2,16 \text{ mL min}^{-1}$ e;
- $[\text{HCl}] = 2,61 \text{ mol L}^{-1}$.

Os valores empregados para as análises foram: $[\text{BH}_4^-]$ 2%, FBH_4^- 2,0 mL min⁻¹ e $[\text{HCl}]$ 2,0 mol L⁻¹.

Os pontos críticos foram calculados como descrito em trabalho anterior [179]. O tempo de reação/medida do sinal de absorção ideal para as análises foi de 15 s.

8.2. Otimização do procedimento para análise de especiação de antimônio

O comportamento do sinal analítico de Sb (III) e Sb (V), em meio de HCl 2,0 mol L⁻¹, em função do tempo de reação empregando o sistema proposto foi investigado (Figura 10). Nestas condições não é possível à determinação de Sb total, assim, o Sb (V) deve ser convertido a Sb (III). Também não é possível à determinação das espécies individuais de Sb (III) e Sb (V), devido à sobreposição do sinal de Sb (V) ao sinal de Sb (III), dessa forma, deve-se mascarar o Sb (V) para que somente o Sb (III) forme hidreto.

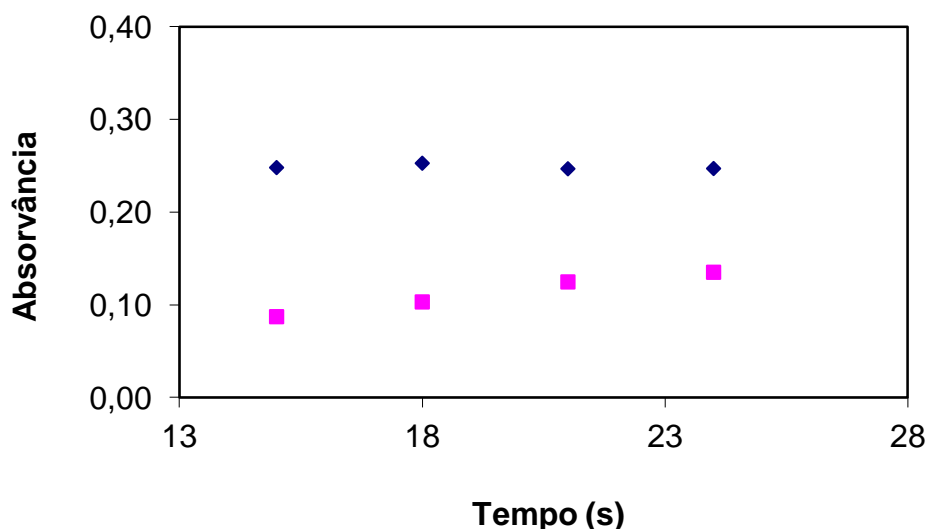


Figura 9. Estudo do comportamento do sinal analítico de \blacklozenge Sb (III) e \blacksquare Sb (V) em função do tempo de reação, para o sistema proposto.

O efeito da adição do ácido cítrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em soluções padrão de Sb (III) e Sb (V) com concentrações de $3 \mu\text{g L}^{-1}$, sobre o sinal analítico de ambas as espécies foi estudado. Preparou-se $10,0 \text{ mL}$ de solução padrão de Sb (III) e Sb (V) $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$ com volumes variados de ácido cítrico como mostra a Figura 11. Não foi observada diferença significativa no sinal de Sb (III) para diferentes volumes de ácido cítrico. Entretanto, para as soluções contendo Sb (V) não foram observados sinais analíticos em volumes a partir de $0,5 \text{ mL}$ de ácido cítrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Para garantir a robustez, $1,0 \text{ mL}$ do ácido cítrico foi empregado em todas as análises. Assim, somente Sb (III), presente nas amostras, forma hidreto e é quantificado.

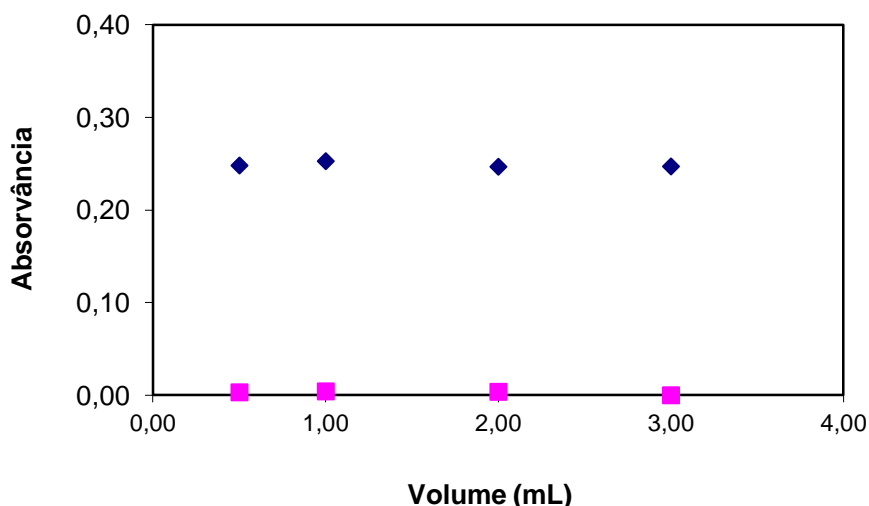


Figura 10. Efeito do volume de ácido cítrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sobre o sinal analítico de \blacklozenge Sb (III) e \blacksquare Sb (V).

8.3. Validação do método

8.3.1. Método de extração

A concentração de HCl empregada no procedimento de extração utilizando banho ultra-sônico por 30 min, em material particulado atmosférico, foi estudada pela medida da recuperação de antimônio. Neste estudo foi utilizado o material de referência certificado SRM 1649a (poeira urbana) (Figura 12).

Em concentrações de HCl a partir de $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ a recuperação de Sb total, em material particulado atmosférico, foi entre 93 e 104 % e na ausência de HCl, 59% de Sb total foi recuperado. Foi escolhida uma concentração de HCl $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ como sendo ótima para a extração de antimônio em material particulado atmosférico.

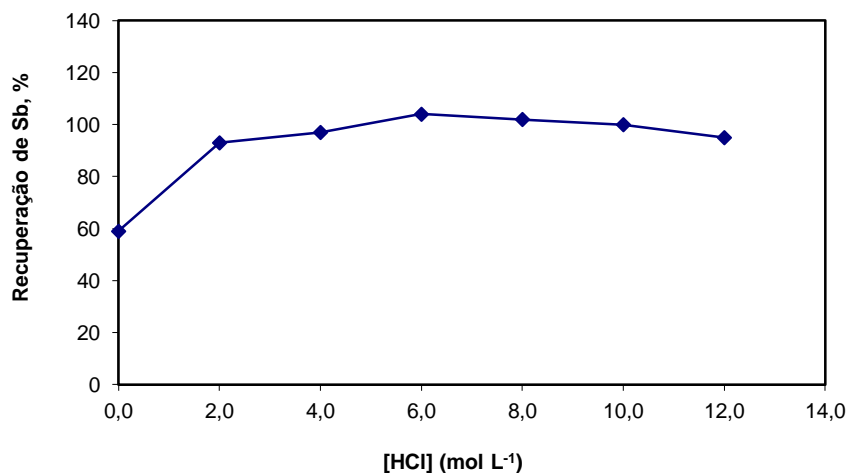


Figura 11. Estudo da recuperação de Sb em função da concentração de HCl em 30 min de sonicação.

8.3.2. Estudo da influência do procedimento de extração na mudança do estado de oxidação

Padrões de Sb (III) e Sb (V), com concentrações conhecidas (próxima a das amostras), foram adicionados a balões de 25 mL e levados a um banho de ultra-som por 30 min, nas mesmas condições das amostras (4 mL de HCl 6 mol L⁻¹). Alíquotas dessas soluções foram adicionadas aos frascos de reação contendo 1 mL de ácido cítrico e levadas para volume de 10 mL. Este procedimento foi analisado em triplicata e o resultado obtido foi repetitivo (Figura 13). Não houve mudança significativa no sinal analítico de Sb (III) e Sb (V) quando comparado com os sinais destas espécies, sem passar pelo procedimento de extração. Dessa forma, pode-se afirmar que não houve mudança no estado de oxidação das espécies utilizando o procedimento de extração proposto (Figura 13).

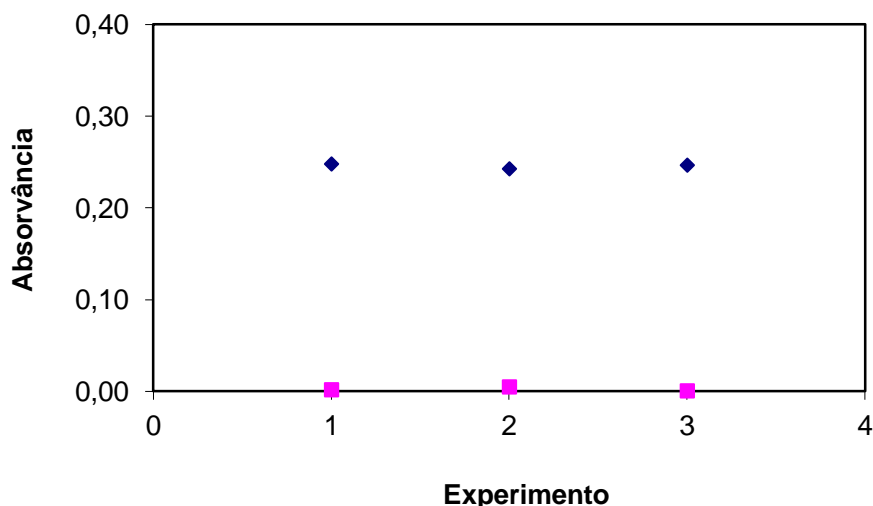


Figura 12. Avaliação de possíveis mudanças no estado de oxidação de ◆Sb (III) e ■Sb (V) durante o procedimento de extração (n=3).

8.3.3. Figuras de mérito

O método proposto SLS HG AAS descrito acima foi validado de acordo com as normas IUPAC [180]. O sinal de antimônio empregando o sistema proposto, nas condições otimizadas, para a HG AAS varia com a concentração de antimônio, segundo a equação: $Abs = (0,0847 \pm 0,0031) CAs (L \mu g^{-1}) + (0,0080 \pm 0,0018)$, $r^2 = 0,999$ no intervalo de linearidade entre $0,3-5,0 \mu g L^{-1}$. Os limites de detecção (3 sd/S) e de quantificação (10 sd/S) calculados como recomendado pela IUPAC [181] foram: $0,05$ e $0,15 \mu g L^{-1}$ para Sb total, $0,10$ e $0,30 \mu g L^{-1}$ para Sb (III), respectivamente.

A precisão expressa, como desvio padrão relativo (RSD %) foi avaliada através da análise de cinco amostras de MPA foi encontrado para ser sempre inferior a 9 %.

A exatidão do método foi avaliada através da análise de um material de referência SRM 1649a. O valor certificado da concentração de antimônio total e os resultados obtidos por amostragem de suspensão empregando HG-AAS são apresentados na Tabela 9. As concentrações de

antimônio total obtidas pelos dois métodos foram concordantes com os valores certificados. Os valores de concentração de Sb (III) nos materiais de referência apresentaram sempre boa precisão.

Tabela 9. Resultados da determinação de Sb total e Sb (III) empregando amostragem de suspensão no material de referência de poeira urbana (n = 3).

Espécie	Valor certificado	Suspensão	
	(mg kg ⁻¹)	(mg kg ⁻¹)	RSD %
Sb total	29,9 ± 0,7	28,5 ± 1,3	1,7
Sb (III)	---	6,5 ± 0,6	3,7

3.4. Aplicação

O método proposto SIS HG AAS foi aplicado para a determinação do Sb total e Sb (III) em cinco amostras reais de MPA. Nestas amostras, as concentrações de Sb total variaram de 3,4 a 5,3 mg kg⁻¹. Os valores de concentração de Sb total expresso em massa de antimônio por volume de ar amostrado variaram de 4,9 a 6,3 ng m⁻³. As concentrações de Sb (III) ficaram abaixo do limite de quantificação (LOQ). Essa unidade apresenta uma idéia mais realista de sua concentração no ambiente atmosférico. Estes resultados, expressos com intervalos de confiança de 95 %, são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10. Resultados da análise de especificação de Sb em material particulado atmosférico com intervalo de confiança de 95%.

Sb total (ng m ⁻³)	Sb total (mg kg ⁻¹)	RSD%	Sb (III)
0,54±0,06	3,9±0,5	5	<LOQ
0,55±0,13	3,9±0,9	9	<LOQ
0,49±0,01	3,4±0,1	1	<LOQ
0,51±0,07	3,6±0,5	6	<LOQ
0,63±0,04	5,3±0,4	3	<LOQ

9. Análise de especiação de selênio

9.1. Preparação das suspensões

9.1.1. Selênio total

As suspensões foram preparadas, em triplicata, colocando 10 mg do material certificado (SRM 1649a) e 6,0 mL de HCl 8,0 mol L⁻¹ em balões volumétricos de 25,0 mL. Em seguida, esta mistura foi sonicada a 50 °C por 30 min para redução de Se (VI) a Se (IV) e logo após completou o volume com água desionizada. As soluções do branco analítico foram preparadas exatamente da mesma maneira.

Para a determinação de Se total, alíquotas adequadas das suspensões foram adicionadas aos frascos de reação contendo 3,0 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ e diluídas para 10,0 mL com água desionizada.

9.1.2. Selênio (IV)

Triplicata das suspensões foram preparadas colocando 10 mg do material certificado (SRM 1649a) e 6,0 mL de HCl 2,0 mol L⁻¹ em balões volumétricos de 25,0 mL. Em seguida, esta mistura foi sonicada a temperatura ambiente por 30 min e logo após completou o volume com água desionizada. Nestas condições de temperatura e concentração de HCl, com sonicação por 30 min, Se (VI) não é reduzido ao Se (IV). As soluções do branco analítico foram preparadas exatamente da mesma maneira.

Para a determinação de Se (IV), alíquotas adequadas das suspensões foram adicionadas aos frascos de reação contendo 3,0 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ e diluídas para 10,0 mL com água desionizada.

9.1.3. Selênio (VI)

A concentração de Se (VI) foi determinada pela diferença entre o Se total e Se (IV).

9.2. Curva de calibração

A curva de calibração foi preparada, com padrão aquoso, da mesma forma que o material certificado (3,0 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹, diluindo para 10,0 mL com água desionizada).

9.3. Determinação de Se inorgânico

A determinação das espécies de selênio inorgânico foi feita empregando o sistema proposto (Figura 2) com o procedimento descrito pela Figura 3.

10. RESULTADOS E DISCUSSÃO

10.1. Otimização multivariada do sistema proposto para a geração de hidreto

A otimização foi conduzida utilizando 10,0 mL de uma solução 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Se (IV) e os experimentos foram realizados em ordem aleatória. As variáveis escolhidas para a otimização, que influenciam na etapa de geração de hidreto, foram: fluxo de NaBH_4 (FBH_4^-), concentração de NaBH_4 ($[\text{BH}_4^-]$) e concentração do ácido clorídrico ($[\text{HCl}]$).

10.1.1. Planejamento fatorial

Um planejamento fatorial completo de dois níveis foi empregado para a otimização. Os domínios experimentais para cada fator foram definidos com base em dados da literatura. Valores codificados e valores reais, bem como sinais analíticos (absorvância), estão apresentados na Tabela 11. As concentrações de hidróxido de sódio (0,5 % m/v) e fluxo de argônio (100,0 mL min^{-1}) foram selecionadas com base em valores reportados na literatura.

Tabela 11. Planejamento fatorial dois níveis completo - otimização do processo de HG.

Experimento	$[\text{BH}_4^-]$ %(m/v)	FBH_4^- (mL min^{-1})	$[\text{HCl}]$ (mol L^{-1})	Absorvância
1	1,5 (-)	1,0 (-)	1,0 (-)	0,1962
2	2,5 (+)	1,0 (-)	1,0 (-)	0,2090
3	1,5 (-)	3,0 (+)	1,0 (-)	0,2109
4	2,5 (+)	3,0 (+)	1,0 (-)	0,2336
5	1,5 (-)	1,0 (-)	3,0 (+)	0,1981
6	2,5 (+)	1,0 (-)	3,0 (+)	0,2110
7	1,5 (-)	3,0 (+)	3,0 (+)	0,2185
8	2,5 (+)	3,0 (+)	3,0 (+)	0,2446
9	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2513
10	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2508
11	2,0 (0)	2,0 (0)	2,0 (0)	0,2460

Os efeitos dos coeficientes calculados para cada fator [175] foram: (0,0186), (0,0233) e (0,0056) para $[\text{BH}_4^-]$, FBH_4^- e $[\text{HCl}]$, respectivamente. A avaliação desses dados demonstrou que $[\text{BH}_4^-]$ e FBH_4^- foram fatores significativos, entretanto $[\text{HCl}]$ não foi. O sinal positivo dos coeficientes significativos indica que a absorvância aumentou com o aumento da concentração e da vazão do borohidreto, dentro do domínio experimental estabelecidos para cada fator. No entanto, uma Análise de Variância (ANOVA) indicou falta de ajuste destes dados. As condições usadas foram: $[\text{BH}_4^-]$ 2 %, FBH_4^- 2 mL min⁻¹ e $[\text{HCl}]$ 2 mol L⁻¹.

Um teste de curvatura também foi aplicado, calculada pela equação 7 e foi negativa, indicando assim, um máximo de sinal analítico na região do ponto central. As condições do ponto central foram empregadas, considerando serem ótimas (maior resposta analítica) para a geração de hidreto de selênio.

10.2. Validação do método

10.2.1. Método de extração

A concentração ótima de HCl empregada no procedimento de extração utilizando banho ultra-sônico a 25 °C, por 30 min, no material de referência (10 mg do SRM 1649a), foi estudada pela medida da recuperação de Se total. (Figura 14). Após a extração, a suspensão foi aquecida a 90 °C, em banho-maria, por 30 min para a redução do Se (VI) a Se (IV) e determinação do Se total na forma de Se (IV) por HG AAS.

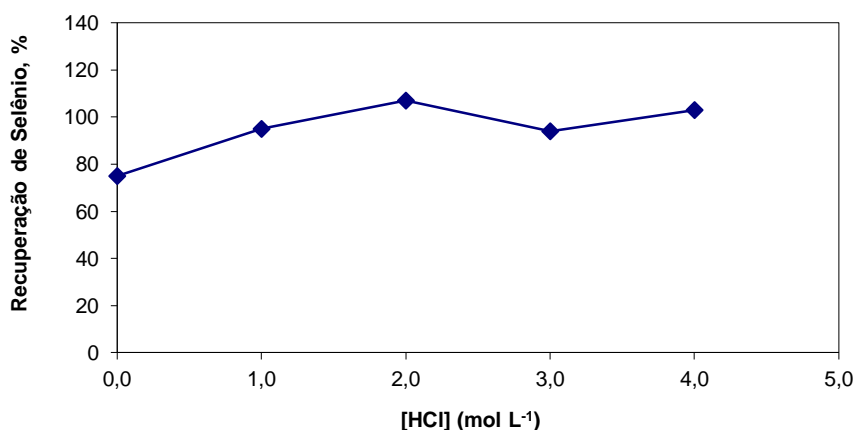


Figura 13. Estudo da influência da concentração de HCl sobre a extração de selênio no material de referência de poeira urbana (SRM 1649a).

Em concentrações de HCl a partir de 1 mol L⁻¹ a recuperação de Se total, no material particulado, foi entre 94 e 107 % e na ausência de HCl, 75 % de Se total foi recuperado. Essa recuperação elevada de selênio (75 %), mesmo na ausência de HCl, durante o procedimento de extração, no material particulado, indica biodisponibilidade elevada deste elemento.

Foi escolhida uma concentração de 2,0 mol L⁻¹ de HCl como sendo ótima para a extração de selênio em material particulado atmosférico. Essa concentração foi escolhida por ser mais adequada considerando sua robustez.

10.2.2. Estudo da influência do procedimento de extração na mudança do estado de oxidação

Foi feito um estudo com padrões de concentrações conhecidas de Se (VI), passando pelo mesmo procedimento que o material particulado, para avaliar possíveis mudanças no estado de oxidação, de Se (VI) para Se (IV), em torno da concentração escolhida como ótima para a extração de Se total (HCl 2,0 mol L⁻¹), para avaliação da robustez. Observou-se que o Se (VI) não é

reduzido a Se (IV) nessas condições, dessa forma, este procedimento pode ser usado para a extração e quantificação seletiva de Se (IV).

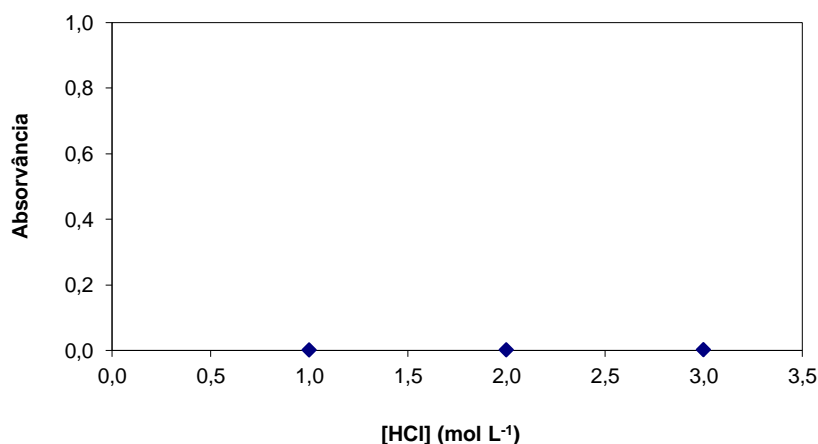


Figura 14. Estudo do comportamento do sinal analítico de selênio, na avaliação de uma possível mudança no estado de oxidação (para Se (IV)) em função da concentração de HCl utilizado no processo de extração.

Volumes conhecidos do padrão de Se (VI) foram transferidos para balões de 25,0 mL contendo 6,0 mL de HCl 2,0 mol L⁻¹ e levados a um banho de ultra-som por 30 min. Alíquotas dessas soluções foram adicionadas aos frascos de reação contendo 2,0 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹, levadas para volume de 10,0 mL e logo após, aplicou-se o método proposto de geração de hidreto. Neste estudo, não foi observado mudança significativa no estado de oxidação, considerando que Se (VI) não apresentou sinal analítico aplicando o método de geração de hidreto, como era de esperar para o Se (IV), considerando que Se (VI) não forma hidreto (Figura 15).

10.2.3 Redução do Se (VI) a Se (IV) empregando banho ultra-sônico

Neste estudo, volumes iguais, conhecidos, da solução padrão de Se (VI) (1000 µg L⁻¹) foram transferidos para balões de 25,0 mL, contendo 6,0 mL de HCl com diferentes concentrações. Essas soluções foram levadas para um

banho de ultra-som a 50 °C por 30 min e logo após completou o volume com água desionizada. Volumes adequados dessas soluções foram transferidos para os frascos de reação contendo 3,0 mL de HCl 6,0 mol L⁻¹ e completado para 10,0 mL com água desionizada. O método proposto de HG AAS foi aplicado, nessas soluções, para a medida do sinal analítico de selênio e os resultados são mostrados na Figura 16. Os resultados indicam mudança no estado de oxidação do Se (VI) para Se (IV). Essa conversão de Se (VI) para Se (IV) torna-se quantitativa para concentrações de HCl a partir 6,0 mol L⁻¹.

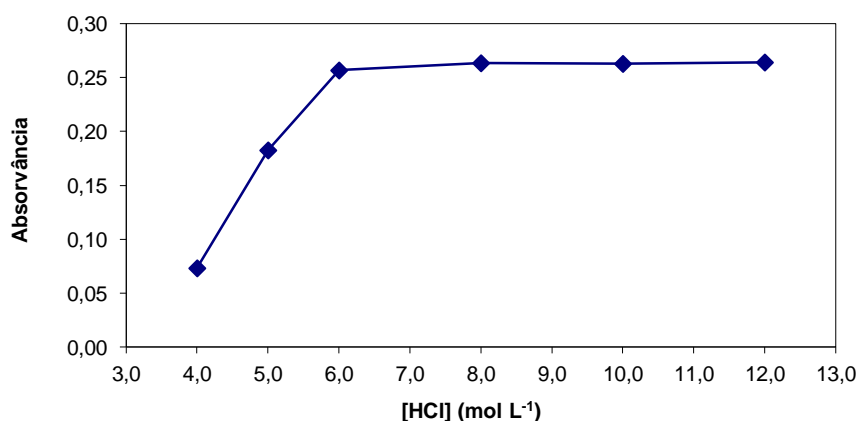


Figura 15. Medida do sinal analítico de selênio em função da concentração de HCl empregado no processo de redução do Se (VI) a Se (IV).

Para garantir a robustez do método, uma concentração de HCl 8,0 mol L⁻¹ foi escolhida para ser a concentração ótima na redução de Se (VI) para Se (IV).

10.2.4. Figuras de mérito

O método proposto SIS HG AAS descrito acima foi validado de acordo com as normas IUPAC [180]. O sinal de selênio empregando o sistema proposto, nas condições otimizadas, para a HG AAS varia com a concentração de selênio, segundo a equação: $Abs = (0,0851 \pm 0,0032) CA_s (L \mu g^{-1}) + (0,0032$

$\pm 0,0015$), $r^2 = 0,999$ no intervalo de linearidade entre $0,3-5,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Os limites de detecção (3 sd/S) e de quantificação (10 sd/S) calculados como recomendado pela IUPAC [181] foram: $0,1$ e $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ para Se total e também para Se (IV).

A precisão do método proposto de geração de hidreto expressa, como desvio padrão relativo (RSD %) foi avaliada através de dez medidas do sinal de Se (IV) com concentração de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e foi encontrado para ser sempre igual a $6,2 \%$.

A exatidão do método proposto para a redução de Se (VI) a Se (IV), em banho de ultra-som, foi avaliada através da análise do material de referência de poeira urbana (SRM 1649a). O valor certificado da concentração de Se total e os resultados obtidos por amostragem de suspensão empregando HG AAS são apresentados na Tabela 12. A concentração de Se total obtida pelo método proposto foi concordante com o valor certificado. O valor de concentração de Se (IV) no material de referência apresentou boa precisão.

Tabela 12. Resultados da determinação de Se total e Se (IV) empregando amostragem de suspensão em material de referência de poeira urbana ($n = 3$).

CRM	Suspensão Se total		Suspensão Se (IV)		Certificado
	(mg kg^{-1})	RSD %	(mg kg^{-1})	RSD %	(mg kg^{-1})
1649a	$25,2 \pm 0,8$	2	$4,6 \pm 0,3$	3	$25,6 \pm 0,7$

11. CONCLUSÕES

Neste trabalho, amostragem de suspensão demonstrou ser um método de extração útil comparado a métodos de digestão, especialmente dada à volatilidade das espécies de As, Sb e Se e pela possibilidade de análise de especiação.

A otimização do sistema proposto, utilizando planejamento multivariado, forneceu condições de máximo de resposta analítica de forma simples e os resultados obtidos para a determinação de As, Sb e Se demonstram sua viabilidade.

O método SIS HG AAS demonstrou exatidão, limites de detecção e precisão adequados para a determinação das concentrações de As em sedimento, As e Sb material particulado atmosférico e Se em poeira urbana de forma simples e com boa velocidade analítica.

As concentrações de As encontradas nas amostras de sedimento e As e Sb total encontradas nas amostras de material particulado analisadas estão de acordo com valores reportados na literatura. Entretanto, as concentrações de Sb (III) nas amostras estão abaixo do limite de quantificação, assim, os valores de concentração encontrados correspondem predominantemente de Sb (V).

O banho ultra-sônico empregado para o preparo das suspensões pode ser utilizado para a extração, sem mudança no estado de oxidação, e determinação somente de Se (IV), como também para a redução de Se (VI) a Se (IV) para a determinação total de selênio a depender das condições empregadas.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Como perspectivas futuras, o método desenvolvido será aplicado em mais amostras de material particulado atmosférico, para a determinação de As, Se e Sb inorgânicos para avaliar os impactos ambientais provocados e as fontes de introdução desses elementos na atmosfera.

A análise de especiação de Se inorgânico também será aplicada a análise de alimentos.

REFERÊNCIAS

- [1] McLaughlin, M. J.; Parker, D. R.; Clarke, J. M., Metals and micronutrients - food safety issues, *Field Crop Research* 60 (1999) 143-163.
- [2] Vieira, M. A.; Grinberg, P.; Bobeda, C. R.R.; Reyes, M. N. M.; Campos, R. C., Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: A review, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 459-476.
- [3] Vieira, M. A.; Grinberg, P.; Bobeda, C. R. R.; Reyes, M. N. M.; Campos, R. C., Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: A review, *Spectrochimica Acta Part B* 64 (2009) 459-476.
- [4] WHO (2003) Antimony in drinking-water. Background document for preparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/74).
- [5] WHO (2003) Selenium in drinking-water. Background document for reparation of WHO Guidelines for drinking-water quality. Geneva, World Health Organization (WHO/SDE/WSH/03.04/13).
- [6] WHO (2001) Arsenic and arsenic compounds. 2nd ed. Environmental Health Criteria 224. World Health Organization, Geneva.
- [7] European Union, Council Directive Relating to the Quality of Water Intended for Human Consumption (1998), *Official Journal of the European Communities* (98/83/CE).
- [8] United States Environmental Protection Agency (U.S. EPA), Document EPA/600/R-07/081 (2007).
- [9] Secretária de Vigilância Sanitária, do Ministério da Saúde, Ingestão diária recomendada (IDR) para proteínas, vitaminas e minerais Portaria n^o 33, de 13 de janeiro de 1998.

-
- [10] Heredia, O. S.; Cirelli, A. F., Trace elements distribution in soil, pore water and groundwater in Buenos Aires, Argentina, *Geoderma* 149 (2009) 409-414.
- [11] Takase, I.; Pereira, H. B.; Luna, A. S.; Grimberg, P.; Campos, R. C., A geração química de vapor em espectrometria atômica, *Química Nova* 25 (2002) 132-144.
- [12] Dedina, J.; Tsalev, D.L., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley, Chichester (1995).
- [13] Sturgeon, R. E.; Mester, Z., Analytical applications of volatile metal derivatives, *Applied Spectroscopy* 56 (2002) 202-213.
- [14] D'Ulivo, A.; Baiocchi, C.; Pitzalis, E.; Onor, M.; Zamboni, R., Chemical vapor generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides using borane complexes, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 471-489.
- [15] Nakahara, T., Development of Gas-phase Sample-introduction Techniques for Analytical Atomic Spectrometry, *Analytical Sciences* 21 (2005) 477-484.
- [16] Liu, X. L.; Duan, T. C.; Han, Y.; Jia, X. Y.; Chen, H. T., On-line solid phase extraction-hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of trace arsenic in high purity antimony(III) oxide, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 206-209.
- [17] Liu, L. W.; Zhou, Q.; Zheng, C. B.; Hou, X. D.; Wu, L., Simultaneous Speciation Analysis of Inorganic Arsenic and Antimony by On-Line Microwave-Assisted Oxidation and Hydride Generation-Atomic Fluorescence Spectrometry, *Atomic Spectrometry* 30 (2009) 59-64.
- [18] Chen, M. L.; Huo, Y. M.; Wang, J. H., Speciation of inorganic arsenic in a sequential injection dual mini-column system coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Talanta* 78 (2009) 88-93.

[19] Reyes, M. N. M.; Cervera, M. L.; Campos, R. C.; de la Guardia, M., Determination of arsenite, arsenate, monomethylarsonic acid and dimethylarsinic acid in cereals by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 62 (2007) 1078-1082.

[20] Zhu, Z. L.; Liu, J. X.; Zhang, S. C.; Na, X.; Zhang, X. R.; Evaluation of a hydride generation-atomic fluorescence system for the determination of arsenic using a dielectric barrier discharge atomizer, *Analytica Chimica Acta* 607 (2008) 136-141.

[21] Tyburska, A.; Jankowski, K.; Ramsza, A.; Reszke, E.; Strzelec, M.; Andrzejczuk, A., Feasibility study of the determination of selenium, antimony and arsenic in drinking and mineral water by ICP-OES using a dual-flow ultrasonic nebulizer and direct hydride generation, *Journal of Analytical Atomic Spectroscopy* 25 (2010) 210-214.

[22] Lopes, W. D.; Santelli, R. E.; Oliveira, E. P.; de Carvalho, M. D. B.; Bezerra, M. A., Application of multivariate techniques in the optimization of a procedure for the determination of bioavailable concentrations of Se and As in estuarine sediments by ICP OES using a concomitant metals analyzer as a hydride generator, *Talanta* 79 (2009) 1276-1282.

[23] Grotti, M.; Lagomarsino, C.; Frache, R., Multivariate study in chemical vapor generation for simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth, germanium, tin, selenium, tellurium and mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005) 1365-1373.

[24] Rojas, I.; Murillo, M.; Carrion, N.; Chirinos, J., Investigation of the direct hydride generation nebulizer for the determination of arsenic, antimony and selenium in inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 376 (2003) 110-117.

[25] Chang, Y. T.; Jiang, S. J., Determination of As, Cd and Hg in emulsified vegetable oil by flow injection chemical vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23 (2008) 140-144.

[26] Xie, R. M.; Johnson, W.; Spayd, S.; Hall, G. S.; Buckley, B., Determination of total toxic arsenic species in human urine using hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 22 (2007) 553–560.

[27] Anderson, S. L.; Pergantis, S. A., Sequential hydride generation/pneumatic nebulisation inductively coupled plasma mass spectrometry for the fractionation of arsenic and selenium species, *Talanta* 60 (2003) 821-830.

[28] Zhang, Z. F.; Chen, S. Y.; Yu, H. M.; Sun, M.; Liu, W. Q., Simultaneous determination of arsenic, selenium, and mercury by ion exchange-vapor generation-inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 513 (2004) 417-423.

[29] Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; Curtius, A. J., Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 243-253.

[30] Sneddon, J.; Hardaway, C.; Bobbadi, K.; Reddy, A., Sample preparation of solid samples for metal determination by atomic spectroscopy - An overview and selected recent applications, *Applied Spectroscopy Reviews* 41 (2006) 1-14.

[31] Ferreira, S. L. C.; Miro, M.; da Silva E. G. P.; Matos, G. D.; dos Reis, P. S.; Brandão, G. C.; dos Santos, W. N. L.; Duarte, A. T.; Vale, M. G. R.; Araujo, R. G. O., Slurry Sampling-An Analytical Strategy for the Determination of Metals and Metalloids by Spectroanalytical Techniques, *Applied Spectroscopy Reviews* 45 (2010) 44-62.

[32] Vale, M. G. R.; Oleszczuk, N.; dos Santos W. N. L., Current Status of Direct Solid Sampling for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry – A Critical Review of the Development between 1995 and 2005, *Applied Spectroscopy Reviews* 41 (2006) 377-400.

[33] Matusiewicz, H., Chemical vapor generation with slurry sampling: a review of atomic absorption applications, *Applied Spectroscopy Reviews* 38 (2003) 263-294.

[34] Matusiewicz, H., Chemical vapor generation with slurry sampling: A review of atomic and mass spectrometry applications, *Ecological Chemistry and Engineering-Chemia I Inzynieria Ekologiczna* 14 (2007) 427-454.

[35] Holak, W., Gas-Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry, *Analytical Chemistry* 41 (1969) 1712-&.

[36] Welz, B.; Sperling M., *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany (1999) 437-483.

[37] Lee, D. K.; Choi, B. S., Effect of hydrochloric acid concentrations on the hydride generation efficiencies in ICP-AES, *Bulletin of the Korean Chemical Society* 17 (1996) 964-966.

[38] Feng, Y. L.; Chen, H. Y.; Tian, L. C.; Narasaki, H., Off-Line Separation and determination of inorganic arsenic species in natural water by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with hydride generation combined with reaction of arsenic (V) and L-cysteine, *Analytica Chimica Acta*, 375 (1998b) 167-175.

[39] Robbins, W. B.; Caruso, J. A., Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis, *Analytical Chemistry* 51 (1979) 889-899.

[40] D'ulivo, A., Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media - A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 793-825.

[41] D'ulivo, A.; Master, Z.; Sturgeon, R. F., The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate(III) derivatization: A mass spectrometric study performed with deuterium labeled reagents, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 423-438.

[42] D'ulivo, A.; Master, Z.; Meija, J.; Sturgeon R. E., Mechanism of generation of volatile hydrides of trace elements by aqueous tetrahydroborate(III). Mass spectrometric studies on reaction products and intermediates, *Analytical Chemistry* 79 (2007) 3008-3015.

[43] Pergantis, S. A.; Winnik, W.; Heithmar E. M.; Cullen W. R., Investigation of arsine-generating reactions using deuterium-labeled reagents and mass spectrometry, *Talanta* 44 (1997) 1941-1947.

[44] Yan, X. P.; Ni, Z. M., Vapor generation atomic-absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 291 (1994) 89-105.

[45] Branch, C. H.; Hutchison, D., Simultaneous determination of arsenic and selenium in geochemical samples by hydride evolution and atomic-absorption spectrometry - success and failure, *Analyst* 110 (1985) 163-167.

[46] Sanzalone, R. F.; Chao, T. T.; Welsch, E. P., Determination of arsenic in geological-materials by electro-thermal atomic-absorption spectrometry after hydride generation, *Analytica Chimica Acta* 108 (1979) 357-361.

[47] Hoover, W. L.; Melton, J. R.; Howard, P. A.; Bassett, J. W., Atomic-absorption spectrometric determination of arsenic, *Journal of the Association of Official Analytical Chemists* 57 (1974) 18-21.

[48] Shaikh, A. U.; Tallman, D. E., Determination of sub-microgram per liter quantities of arsenic in water by arsine generation followed by graphite furnace atomic-absorption spectrometry, *Analytical Chemistry* 49 (1977) 1093-1096.

[49] Godden, R. G.; Thomerson, D. R., Generation of covalent hydrides in atomic-absorption spectroscopy - a review, *Analyst* 105 (1980) 1137-1156.

[50] Narasaki, H.; Ikeda, M., Automated-determination of arsenic and selenium by atomic-absorption spectrometry with hydride generation, *Analytical Chemistry* 56 (1984) 2059-2063.

[51] Korkmaz, D. K.; Ertas, N.; Ataman, O. Y., A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Parte B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 571-580.

[52] Korkmaz, D.; Dedina, J.; Ataman, O. Y., Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multiatomizer for atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 255-259.

[53] Kratzer, J.; Dedina, J., In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 60 (2005) 859-864.

[54] Ataman, O. Y., Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at the ng/L level, *Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 825-834.

[55] Welz, B.; Melcher, M., Investigations on atomization mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell .1. gas-phase and surface effects - decomposition and atomization of arsine, *Analyst* 108 (1983) 213-224.

[56] Dittrich, K.; Mandry, R.; Udelnow, C.; Udelnow, A., Hydride atomization in graphite-furnace atomizers, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* 323 (1986) 793-799.

[57] Dedina, J.; Welz, B., Quartz tube atomizers for hydride generation atomic-absorption spectrometry - mechanism for atomization of arsine - invited lecture, *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 7 (1992) 307-314.

[58] Cadore, S.; Baccan, N., Continuous hydride generation system for the determination of trace of bismuth in metallurgical materials by atomic absorption spectrometry using an on-line stripping-type generator/gas-liquid separator, *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 637-642.

[59] Bowman, J.; Fairman, B.; Catterick, T.; Development of a multi element hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry procedure for the simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in waters, *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 313-316.

[60] Halciz, L.; Russell, G. M., Simultaneous determination, by hydride generation and inductively coupled plasma atomic emission-spectrometry, of arsenic, antimony, selenium and tellurium in silicate rocks containing the noble-metals and in sulfide ores, *Analyst* 111 (1986) 15-18.

[61] Nygaard, D. D.; Lowry, J. H., Sample digestion procedures of simultaneous determination of arsenic, antimony, and selenium by inductively coupled argon plasma emission spectrometry with hydride generation, *Analytical Chemistry* 54 (1982) 803-807.

[62] Pretorius, L.; Kempster, P. L.; Vanvliet, H. R.; Vanstaden, J. F., Simultaneous determination of arsenic, selenium and antimony in water by an inductively coupled plasma hydride method, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 342 (1992) 391-393.

[63] Cava-Montesinos P, Cervera, M. L.; Pastor, A.; Guardia, M., Determination of As, Sb, Se, Te and Bi in Milk by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Talanta* 62 (2004) 175-184.

[64] Deoliveira, E.; Malaren, J. W.; Berman, S. S., Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in marine samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytical Chemistry* 55 (1983) 2047-2050.

[65] Feng, Y. L.; Chen, H. W.; Chen, H. Y.; Tian, L. C., Sequential determination of tin, arsenic, bismuth and antimony in marine sediment material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a small concentric hydride generator and L cysteine as prereductant, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 361 (1998a) 155-157.

[66] Sun, H. W.; Qiao, F. X.; Suo, R.; Li, L. X.; Liang, S. X., Simultaneous determination of trace arsenic (III), antimony (III), total arsenic and antimony in Chinese medicinal herbs by hydride generation-double channel atomic fluorescence spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 505 (2004) 255-261.

[67] Uggerud, H.; Lund, W., Use of thiourea in the determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 10 (1995) 405-408.

[68] Bowman, J.; Fairman, B.; Catterick, T.; Development of a multi element hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry procedure for the simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in waters, *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 313-316.

[69] Lopez, A.; Torralba, R.; Palacios, M. A.; Camara, C., Generation of AsH₃ from As(V) in the absence of KI as prereducing agent - speciation of inorganic arsenic, *Talanta* 39 (1992) 1343-1348.

[70] Fuentes, E.; Pinochet, H.; De Gregori I.; Potin-Gautier M., Redox Speciation Analysis of Antimony Extracts by Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 58 (2003) 1279-1289.

[71] Gallignani, M., Sequential determination of Se (IV) and Se (VI) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry with HCl/HBr microwave aided pre-reduction of Se (VI) to Se (IV), *Talanta* 52 (2000) 1015-1024,.

[72] Schramel, P.; Xu, L. Q., Determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tin in biological and environmental-samples by continuous-flow hydride generation ICP-AES without gas-liquid separator, *Fresenius Journal Analytical Chemistry* 340 (1991) 41-47.

[73] Welz, B.; Melcher, M., Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic-absorption Spectrometry Part 2.* Influence of the Valency State of Arsenic on the Degree of Signal Depression Caused by Copper, Iron and Nickel, *Analyst* 109 (1984) 573-575.

[74] Smichowski, P.; Marrero, J., Comparative study to evaluate the effect of different acids on the determination of germanium by hydride generation-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 376 (1998) 283-291.

[75] Temprano, M. C. V.; Fernandez, B. A.; Delacampa, M. R. F.; Sanzmedel, A., Study of the influence of ordered media on the determination of lead by hydride generation inductively coupled plasma-atomic emission-spectrometry, *Analytica Chimica Acta* 283 (1993) 175-182.

[76] Pinillos, S. C.; Asensio, J. S.; Bernal, J. G., Simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium by gas-phase diode array molecular absorption spectrometry, after preconcentration in a cryogenic trap, *Analytica Chimica Acta* 300 (1995) 321-327.

[77] Tao, G. H.; Sturgeon, R. E., Sample nebulization for minimization of transition metal interferences with selenium hydride generation ICP-AES, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 54 (1999) 481-489.

[78] Cadore, S.; Baccan, N., Continuous hydride generation system for the determination of trace of bismuth in metallurgical materials by atomic absorption spectrometry using an on-line stripping-type generator/gas-liquid separator, *Journal Analytical Atomic Spectrometry* 12 (1997) 637-642.

[79] Ribeiro, A. S.; Vieira, M. A.; Curtius, A. J., Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 59 (2004) 243-253.

[80] Regmi, R.; Milne, B. F.; Feldmann, J., Hydride generation activity of arsenosugars and thioarsenicals, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 388 (2007) 775-782.

[81] Brindle I. D.; Vapour-generation analytical chemistry: from Marsh to multimode sample-introduction system, *Analytical Bioanalytical Chemistry* 388 (2007) 735-741.

[82] Damkroger, G.; Grote, M.; Janben, E., Comparison of sample digestion procedures for the determination of arsenic in certified marine samples using the FI-HG-AAS technique, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 357 (1997) 817-821.

[83] Atallah, R. H.; Kalman, D. A., Online photooxidation for the determination of organoarsenic compounds by atomic-absorption spectrometry with continuous arsine generation, *Talanta* 38 (1991) 167-173.

[84] Salgado, S. G.; Nieto, M. A. Q.; Simon, M. M. B., Assessment of total arsenic and arsenic species stability in alga samples and their aqueous extracts, *Talanta* 75 (2008) 897-903.

[85] Gomez, M. M.; Kovecs, M.; Palacios, M. A.; Pizarro, I.; Camara, C., Effect of the mineralization method on arsenic determination in marine organisms by hydride generation atomic fluorescence spectroscopy, *Microchimica Acta* 150 (2005) 9-14.

[86] Burguera, M.; Burguera J. L.; Rivas, C.; Carrero P., On-line cryogenic trapping with microwave heating for the determination and speciation of arsenic by flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry, *Talanta* 45 (1998) 531-542.

[87] Gurleyuk, H.; Tyson, J. F.; Uden, P. C., Determination of extractable arsenic in soils using slurry sampling-on-line microwave extraction-hydride generation-atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 55 (2000) 935-942.

[88] Tian, Y.; Chen, M. L.; Chen, X. W.; Wang, J. H.; Hirano, Y.; Sakamoto, H.; Setsu, I., Arsenic speciation with gradient hydride generation interfacing liquid chromatography and atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 48-54.

[89] Haswell, S. J. Mendham, J.; Bluttner, M. J.; Smith, D. C., Determination of arsenic in solid samples by cold acid solubilization-hydride generation atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 3 (1988) 731-734.

[90] Garcia, I. L.; Cortez, J. A.; Cordoba, M. H., Generation of vapors from slurried samples for the fast determination of As and Hg in coal fly-ash and diatomaceous-earth, *Atomic Spectroscopy* 14 (1993) 144-147.

[91] Moreda-Pineiro, J.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernandez-Fernandez, E.; Prada-Rodriguez, D., Direct As, Bi, Ge, Hg and Se(IV) cold vapor/hydride generation from coal fly ash slurry samples and determination by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 883–895.

[92] Moreda-Pineiro, J.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernandez-Fernandez, E.; Prada-Rodriguez, D., Determination of As, Bi and Se in acidified slurries of marine sediment, soil and coal samples by hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17 (2002) 721–726.

[93] Macedo S. M.; dos Santos, D. C.; de Jesus, R. M.; da Rocha, G. O.; Ferreira, S. L. C.; de Andrade, J. B., Development of an analytical approach for determination of total arsenic and arsenic (III) in airborne particulate matter by slurry sampling and HG-FAAS, *Microchemical Journal* 96 (2010) 46-49.

[94] Macedo, S. M.; de Jesus, R. M.; Garcia, K. S.; Hatje, V.; Queiroz, A. F. de S.; Ferreira, S. L. C., Determination of total arsenic and arsenic (III) in phosphate fertilizers and phosphate rocks by HG-AAS after multivariate optimization based on Box-Behnken design, *Talanta* 80 (2009) 974-979.

[95] Matusiewicz, H.; Mroczkowska, M., Hydride generation from slurry samples after ultrasonication and ozonation for the direct determination of trace amounts of As (III) and total inorganic arsenic by their in situ trapping followed by graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18 (2003) 751-761.

[96] Hatje, V.; Macedo, S. M.; de Jesus, R. M.; Cotrim, G.; Garcia, K. S.; Queiroz, A. F. de S.; Ferreira, S. L. C., Inorganic As speciation and bioavailability in estuarine sediments of Todos os Santos Bay, BA, Brazil, *Marine Pollution* (artigo aceito para publicação).

[97] Cal-Prieto, M. J.; Felipe-Sotelo, M.; Carlosena, A.; Andrade, J. M.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui, S.; Prada, D., Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. *Talanta*, 56 (1) (2002) 1-51.

[98] Vieira, M. A.; Welz, B.; Curtius, A. J., Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 2057-2067.

[99] Torres, D. P.; Veira, M. A.; Ribeiro, A. S.; Curtius, A. J., Slurry Sampling for Arsenic Determination in Sediments by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 18 (2007) 728-732.

[100] Mierzwa, J.; Adeloju, S. B.; Dhindsa, H. S., Slurry Sampling for Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometric Determination of Arsenic in Cigarette Tobaccos, *Analyst* 122 (1997) 539-542.

[101] Bentlin, F. R. S.; Duarte, F. A.; Dressler, V. L.; Pozebon D., Arsenic Determination in Marine Sediment Using Ultrasound for Sample Preparation, *Analytical Sciences* 23 (2007) 1097-1101.

[102] Chen, F. Y.; Jiang, S. J., Slurry Sampling Flow Injection Chemical Vapor Generation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry for the Determination of As, Cd, and Hg in Cereals, *Journal Agricultural Food Chemistry* 57 (2009) 6564-6569.

[103] Mierzwa, J.; Dobrowolski, R., Slurry sampling hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of extractable/soluble As in sediment samples, *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy* 53 (1998) 117-122.

[104] Dos Santos, E. J.; Herrmann, A. B.; Frescura, V. L. A. Curtius, A. J., Simultaneous determination of As, Hg, Sb, Se and Sn in sediments by slurry sampling axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry using on-line chemical vapor generation with internal standardization, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20 (2005) 538-543.

[105] Caballo-López A.; de Castro M. D. L., Slurry Sampling-Microwave Assisted Leaching Prior to Hydride Generation-Pervaporation-Atomic Fluorescence Detection for the Determination of Extractable Arsenic in Soil, *Analytical Chemistry* 75 (2003) 2011-2017.

[106] Matusiewicz, H.; Slachcinski, M., Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in sonicate slurries of biological and environmental reference materials by hydride generation microwave induced plasma optical emission spectrometry (SS-HG-MIP-OES) *Microchemical Journal* 82 (2006) 78 – 85.

[107] Nerin, C.; Zufiaurre, R.; Cacho, J., Determination of arsenic in fly-ash by hydride generation in a slurry, *Mikrochimica Acta* 108 (1992) 241-249.

[108] Camero, R.M.; Sturgeon, R.E., Hydride generation-electrostatic deposition-graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of arsenic, selenium and antimony, *Spectrochimica Acta Part B* (1999) 54: 753-762.

-
- [109] Li, Z. X.; Guo, Y. A., Simultaneous determination of trace arsenic, antimony, bismuth and selenium in biological samples by hydride generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry, *Talanta* 65 (2005) 1318-1325.
- [110] INMETRO DOQ-CGCRE-008 Orientações sobre Validações de Métodos Analíticos. RJ, Brasil, 2010.
- [111] Datta, R.; Markris, K. C.; Sarkar, D., Arsenic fractionation and bioaccessibility in two alkaline Texas soils incubated with sodium arsenate, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 52 (2007) 475-482.
- [112] Howard, A. G.; Hunt, L. E., Coupled photooxidation hydride AAS detector for the hplc of arsenic compounds, *Analytical Chemistry* 65 (1993) 2995-2998.
- [113] Stockwell, P. B.; Corns, W. T.; Environmental sensors based on atomic fluorescence, *Analyst* 119 (1994) 1641-1645.
- [114] Stummeyer, J.; Harazim, B.; Wippermann, T., Speciation of arsenic in water samples by high-performance liquid chromatography hydride generation atomic absorption spectrometry at trace levels using a post-column reaction system, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 354 (1996) 344-351.
- [115] Plant, J. A.; Kinniburgh, D. G.; Smedley, P. L.; Fordyce, F. M.; Klinck, B. A., Arsenic and Selenium In: *Environmental Geochemistry* (ed. B.S. Lollar), *Treatise on Geochemistry*, Elsevier-Pergamon, Oxford. 9 (2005) 17-66.
- [116] Hughes, M. F., Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, *Toxicology Letters* 133 (2002) 1-16.
- [117] Pierce, M. L.; Moore, C. B., Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide, *Water Research* 16 (1982) 1247-1253.
- [118] Carrero, P.; Malave, A.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; Rondón, C., Determination of various arsenic species by flow injection hydride generation atomic spectrometry: investigation of the effects of the acid concentration of

different reaction media on the generation of arsines, *Analytica Chimica Acta* 438 (2001) 195-204.

[119] Shraim, A.; Chiswell, B.; Olszowy, H., Speciation of arsenic by hydride generation-atomic absorption spectrometry (HG-AAS) in hydrochloric acid reaction medium, *Talanta* 50 (1999) 1109-1127.

[120] Samanta, G.; Chowdhury, T. R.; Mandal, B. K.; Biswas, B. K.; Chowdhury, U. K.; Basu, G. K.; Chanda, C. R.; Lodh, D.; Chakraborti, D., Flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of arsenic in water and biological samples from arsenic-affected districts of West Bengal, India and Bangladesh, *Microchemical Journal* 62 (1999) 174-191.

[121] Quinaia, S. P.; Rollemberg, M. C. E., Selective reduction of arsenic species by hydride generation- atomic absorption spectrometry. part 2 - Sample storage and arsenic determination in natural waters, *Journal of the Brazilian of Chemical Society* 12 (2001) 37-41.

[122] Chatterjee, A.; Das, D.; Mandal, B. K.; Chowdhury, T. R.; Samanta, G.; Chakabrti, D.; Arsenic in ground-water in 6 districts of west-bengal, India - the biggest arsenic calamity in the world .1. Arsenic species in drinking-water and urine of the affected people, *Analyst* 120 (1995) 643-650.

[123] Mandal, B. K.; Ogra, Y.; Anzai, K.; Suzuki, K. T., Speciation of arsenic in biological samples, *Toxicology and Applied Pharmacology* 198 (2004) 307-318.

[124] Gray J. R.; Khalil, A.; Prior, J. C., Acute arsenic toxicity: an opaque poison, *Journal of the Canadian Association of Radiologists-Journal del Association Canadienne des Radiologistes* 40 (1989) 226-227.

[125] Senesse, P.; Justrabo, E.; Boschi, F.; Goegebeur, G.; Collet, E.; Boutron, M. C., The Cronkhite-Canada syndrome and arsenic intoxication: fortuitous association or a new etiological hypothesis?, *Gastroenterologie Clinique Biologique* 23 (1999) 399-402.

[126] Saha, K. C., Review of arsenicosis in West Bengal, India: a clinical perspective, *Critical Reviews in Environmental Science Technology* 30 (2003) 27-163.

[127] Pizarro, M.; Gómez, M.; Cámara, C.; Palacios, M. A.; Roman-Silva, D. A., Evaluation of arsenic species-protein binding in cardiovascular tissues by bidimensional chromatography with ICP-MS detection, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 19 (2004) 292-296.

[128] Hadi, A.; Parveen, R., Arsenicosis in Bangladesh: prevalence and socio-economic correlates, *Public Health* 118 (2004) 559-564.

[129] Burguera, M.; Burguera, J. L., Flow-injection electrothermal atomic-absorption spectrometry for arsenic speciation using the fleitmann reaction, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 8 (1993) 229-233.

[130] Burguera, M.; Burguera, J. L.; Brunetto, M. R.; de la Guardia, M.; Salvador, A., Flow-injection atomic spectrometric determination of inorganic arsenic(III) and arsenic(V) species by use of an aluminum-column arsine generator and cold-trapping arsine collection, *Analytica Chimica Acta* 261 (1992) 105-113.

[131] Brasil. Ministério de Estado da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). Portaria nº 518, de 25 de março de 2004. Estabelece os procedimentos e responsabilidades relativos ao controle e vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade, e dá outras providências. *Diário Oficial da União; Poder Executivo*, de 26 de março de 2004. Disponível em: <<http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=22322#>>. Acesso em: 02 de março de 2010.

[132] Resolução CONAMA Nº 357/2005 - "Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências." - Data da legislação: 17/03/2005 - Publicação DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

[133] WHO (2006) Chemical Fact Sheets. In *Guidelines for Drinking-Water Quality*; World Health Organization, Geneva, Switzerland.

[134] Brasil. Ministério da Saúde. Secretaria de Vigilância Sanitária. Portaria nº 685, de 27 de agosto de 1998. Aprova o Regulamento Técnico: "Princípios Gerais para o Estabelecimento de Níveis Máximos de Contaminantes Químicos em Alimentos" e seu Anexo: "Limites máximos de tolerância para contaminantes inorgânicos". Diário Oficial da União; Poder Executivo, de 28 de agosto de 1998. Disponível em: <http://e-legis.anvisa.gov.br/leisref/public/showAct.php?id=90>. Acesso em: 02 de março de 2010.

[135] Tsai Y. I.; Kuo, S. C.; Lin, Y. H., Temporal characteristics of inhalable mercury and arsenic aerosols in the urban atmosphere in southern Taiwan, *Atmospheric Environment* 37 (2003) 3401–3411.

[136] Tsopelas, F.; Tsakanika, L.A.; Ochsenkühn-Petropoulou, M., Extraction of arsenic species from airborne particulate filters - application to an industrial area of Greece, *Microchemical Journal* 89 (2008) 165-170.

[137] Sanchez-Rodas, D.; de la Campa, A. M. S.; de la Rosa, J. D.; Oliveira, V.; Gómez-Ariza, J. L.; Querol, X.; Alastuey, A., Arsenic speciation of atmospheric particulate matter (PM10) in an industrialised urban site in southwestern Spain, *Chemosphere* 66 (2007) 1485-1493.

[138] Gioda, A.; Perez, U.; Rosa, Z.; Jimenez-Velez B. D., Concentration of trace elements in airborne PM10 from Jobos Bay national estuary Puerto Rico, *Water, Air and Soil Pollution* 174 (2006) 141-159.

[139] Tsopelas, F.; Tsakanika, L. A.; Ochsenkühn-Petropoulou, M., Extraction of arsenic species from airborne particulate filters — application to an industrial area of Greece, *Microchemical Journal* 89 (2008) 165–170.

-
- [140] Pallares S.; Vicente, A. B.; Jordan, M. M.; Sanfeliu, T., Study of the levels of concentration of As Cd and Ni, in a ceramic cluster, *Water, Air & Soil Pollution* 180 (2007) 51–64.
- [141] Allen, A. G.; Nemitz, E.; Shi, J. P.; Harrison, R. M.; Greenwood, J.C., Size distributions of trace metals in atmospheric aerosols in the United Kingdom, *Atmospheric Environment* 35 (2001) 4581–4591.
- [142] Birmili, W.; Allen, A. G.; Bary, F.; Harrison, R. M., Trace metal concentrations and water solubility in size-fractionated atmospheric particles and influence of road traffic, *Environmental Science & Technology* 40 (2006) 1144-1153.
- [143] Kumar, A. R.; Riyazuddin, P., Determination of arsenic(III) and total inorganic arsenic in water samples using variable tetrahydroborate(III) and acid concentrations by continuous-flow hydride-generation atomic absorption spectrometry, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 88 (2008) 255-266.
- [144] Filella, M.; Belzile, N.; Chen, Y. W., Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence, *Earth-Science Reviews* 57 (2002) 125-176.
- [145] Leffler, P.; Gerhardsson, L.; Brune, D.; Nordberg, G. F., Lung retention of antimony and arsenic in hamsters after the intratracheal instillation of industrial dust, *Scandinavian Journal of Work Environment & Health*, 10 (1984) 245-251.
- [146] Maenhaut, W.; Cornille, P., Trace-element composition and origin of the atmospheric aerosol in the norwegian arctic, *Atmospheric Environment* 23 (1989) 2551-2569.
- [147] Ravindra, K.; Bencs, L.; Grieken, V. R., Platinum group elements in the environment and their health risk, *Science of the Total Environment* 318 (2004) 1-43.

[148] Iijima, A.; Sato, K.; Ikeda, T.; Sato, H.; Kozawa, K.; Furuta, N., Concentration distributions of dissolved Sb (III) and Sb (V) species in size-classified inhalable airborne particulate matter, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 356-363.

[149] Bellido-Martin, A.; Gomez-Ariza, J. L.; Smichowsky, P.; Sanchez-Rodas, D., Speciation of antimony in airborne particulate matter using ultrasound probe fast extraction and analysis by HPLC-HG-AFS, *Analytica Chimica Acta* 649 (2009) 191-195.

[150] Shotyk, W.; Krachler, M.; Chen, B., Antimony in recent, ombrotrophic peat from Switzerland and Scotland: Comparison with natural background values (5,320 to 8,020 C-14 yr BP) and implications for the global atmospheric Sb cycle, *Global Biogeochemical Cycles* 18 (2004) 1016.

[151] Smichowski, P., Antimony in the environment as a global pollutant: A review on analytical methodologies for its determination in atmospheric aerosols, *Talanta* 75 (2008) 2-14.

[152] Araujo R. G. O.; Welz, B.; Castilho, I. N. B.; Vale, M. G. R.; Smichowski, P.; Ferreira, S. L. C.; Becker-Ross, H., Determination of antimony in airborne particulate matter collected on filters using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 25 (2010) 580-584.

[153] Furuta, N.; Iijima, A.; Kambe, A.; Sakai, K.; Sato, K., Concentrations, enrichment and predominant sources of Sb and other trace elements in size classified airborne particulate matter collected in Tokyo from 1995 to 2004, *Journal of Environmental Monitoring* 7 (2005) 1155-1161.

[154] Iijima, A.; Sato, K.; Fujitani, Y.; Fujimori, E.; Saito, Y.; Tanabe, K.; Ohara, T.; Kozawa, K.; Furuta, N., Clarification of the predominant emission sources of antimony in airborne particulate matter and estimation of their effects on the atmosphere in Japan, *Environmental Chemistry* 6 (2009) 122-132.

-
- [155] Iijima, A.; Sato, K.; Yano, K.; Kato, M.; Kozawa, K.; Furuta, N., Emission Factor for Antimony in Brake Abrasion Dusts as One of the Major Atmospheric Antimony Sources, *Environmental Science & Technology* 42 (2008) 2937-2942.
- [156] Gao, Y.; Nelson, E. D.; Field, M. P.; Ding, Q.; Li, H.; Sherrell, R. M.; Gigliotti, C. L.; Van Ry, D. A.; Glenn, T. R.; Eisenreich, S. J.; Characterization of atmospheric trace elements on PM_{2.5} particulate matter over the New York-New Jersey harbor estuary, *Atmospheric Environment* 36 (2002) 1077-1086.
- [157] Gomez, D. R.; Gine, M. F.; Bellato, A. C. S.; Smichowski, P., Antimony: a traffic-related element in the atmosphere of Buenos Aires, Argentina, *Journal of Environmental Monitoring*, 7 (2005) 1162-1168.
- [158] Weckwerth, G., Verification of traffic emitted aerosol components in the ambient air of Cologne (Germany), *Atmospheric Environment* 35 (2001) 5525–5536.
- [159] International Agency for Research on cancer (IARC), Summary & Evaluations, 47 (1989) 291 <http://www.inchem.org/documents/iarc/vol47/47-11.html>.
- [160] Chatterjee, A.; Bhattacharya, B.; DAS, R., Temporal and organ-specific variability of selenium in marine organisms from the eastern coast of India, *Advances in Environmental Research*, 5 (2001) 167-174.
- [161] Chapman, P. M., Selenium – A potential time bomb or just another contaminant?, *Human and Ecological Risk Assessment* 5 (1999) 1123-1138.
- [162] OMS, Selenium. Environmental Health Criteria N° 58 (1987), World Health Organization, Geneva, Switzerland.
- [163] Olivas, R. M.; Donard, O. F. X.; Camara, C.; Quevauviller, P., Analytical techniques applied to the speciation of selenium in environmental matrices. *Analytica Chimica Acta* 286 (1994) 357-370.

[164] Wachowicz, B.; Zbikowska, H. A.; Nowak, P., Selenium compounds in the environment: their effect on human health. *Cellular and Molecular Biology Letters* 6 (2001) 375-381.

[165] Eisler, R., Selenium hazards to fish, wildlife and invertebrates: a synoptic review. U.S. Fish and Wildlife Service Biological Report, Publication N° 85 (1985) (1.5) 57.

[166] Azimi, S.; Ludwig, A.; Thevenot, D R.; Colin J. L., Trace metal determination in total atmospheric deposition in rural and urban areas, , *The Science of the Total Environment* 308 (2003) 247-256.

[167] Xie, R.K.; Seip, H. M.; Wibetoe, G.; Nori, S.; McLeod C. W., Heavy coal combustion as the dominant source of particulate pollution in Taiyuan, China, corroborated by high concentrations of arsenic and selenium in PM10, *Science of the Total Environment* 370 (2006) 409-415.

[168] Freitas, M. C.; Farinha, M. M.; Pacheco A. M. G.; Ventura M. G.; Almeida S. M.; Reis M. A.; Atmospheric selenium in an industrialized area of Portugal, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 263 (2005) 711-719.

[169] Fishbein, L., Overview of Analysis of Carcinogenic and or Mutagenic Metals in Biological and Environmental-Samples .1. Arsenic, Beryllium, Cadmium, Chromium and Selenium, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 17 (1984) 113-170.

[170] Kulkarni, P.; Chellam, S.; Flanagan, J. B.; Jayanty, R.K.M., Microwave digestion-ICP-MS for elemental analysis in ambient airborne fine particulate matter: Rare earth elements and validation using a filter borne fine particle certified reference material, *Analytica Chimica Acta* 599 (2007) 170-176.

[171] Moscoso-Perez, C.; Moreda-Pineiro, J.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernandez-Fernandez, E.; Prada-Rodrigueza, D.; Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of As, Bi, Sb, Se

(IV) and Te (IV) in aqua regia extracts from atmospheric particulate matter using multivariate optimization, *Analytica Chimica Acta* 526 (2004) 185-192.

[172] Moscoso-Perez, C.; Moreda-Pineiro, J.; Lopez-Mahia, P.; Muniategui-Lorenzo, S.; Fernandez-Fernandez, E.; Prada-Rodrigueza, D., Pressurized liquid extraction followed by high performance liquid chromatography coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry for arsenic and selenium speciation in atmospheric particulate matter, *Journal of Chromatography A* 1215 (2008) 15-20.

[173] Profumo, A.; Spini, G.; Cucca, L.; Mannucci, B., Sequential extraction procedure for speciation of inorganic selenium in emissions and working areas, *Talanta* 55 (2001) 155-161.

[174] Zhang, B.; Xu, H.; Yu, J. C., Determination of total gaseous selenium in atmosphere by honeycomb denuder/differential pulse cathodic stripping voltammetry, *Talanta* 57 (2002) 323-331.

[175] Bruns, R. E.; Scarminio, I. S.; Neto, B. B., *Statistical Design-Chemometrics*, Elsevier, Amsterdam, 2006.

[176] Massart, D. L.; Vandeginste, B. G. M.; Buydens, L. M. C.; de Jong, S.; Lewi, P. J.; Smeyers-Verbeke, J., *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier, Amsterdam, 1997.

[177] Ferreira, S. L. C.; Bruns, R. E.; Ferreira, H. S.; Matos, G. D.; David, J. M.; Brandão, G. C.; da Silva, E. G. P.; Portugal, L. A.; dos Reis, P. S.; Souza, A. S. dos Santos, W. N. L., Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods, *Analytica Chimica Acta* 597 (2007) 179.

[178] Ferreira, S. L. C.; Korn, M. D. G. A.; Ferreira, H. S.; da Silva, E. G. P.; Araujo, R. G. O.; Souza, A. S.; Macedo, S. M.; Lima D. D. C.; de Jesus, R. M.; Amorim, F. A. C.; Bosque-Sendra, J. M., Application of multivariate techniques

in optimization of spectroanalytical methods, *Applied Spectroscopy Reviews* 42 (2007) 475.

[179] Ferreira, S.L.C.; Bezerra, M.A.; dos Santos, W.N.L.; Neto, B.B., Application of Doehlert designs for optimisation of an on-line preconcentration system for copper determination by flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* 61 (2003) 295.

[180] Thompson; M.; Ellison, S. L. R.; Wood, R., Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis - (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry* 74 (2002) 835-855.

[181] Thompson, M.; Brown, D. W.; Fearn, T.; Gardner M. J.; Greenhow, E. J.; Howarth, R.; Miller, J. N.; Newman, E. J.; Ripley B. D.; Swan K. J.; Williams A.; Wood R.; Wilson, J. J., IS MY CALIBRATION LINEAR, *Analyst* 119 (1994) 2363-2366.

[182] Christian G. D., *Analytical Chemistry*, 5th ed., EUA, 1994.