

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química

3.911
543.40
C 316 d.
MEM

**DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUAS POR ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETO EM UM SISTEMA DE
ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO.**

Jane Ferreira Neves Carrijo

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Nívia Maria Melo Coelho

Uberlândia, MG – dezembro 2001

SISBI/UFU



1000204755



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
Instituto de Química – UFU
Uberlândia/MG - Fone: (34) 3239-4385
e-mail: cpgquimica@ufu.br
www.cpgquimica.iqf.u.ufu.br

ALUNA: JANE FERREIRA NEVES CARRIJO

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5992405-2

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ANALÍTICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

**"DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM ÁGUAS ATRAVÉS DE
GERAÇÃO DE HIDRETOS COM DETECÇÃO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FLUXO".**

ORIENTADORA: Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

A Dissertação foi **APROVADA** em reunião pública, realizada no Anfiteatro do Bloco "X" do Campus Santa Mônica, em 12 de dezembro de 2001, às 09:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

ASSINATURA

Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho

(IQ/UFU)

Prof. Dr. Paulo Sérgio de Souza

(IQ/UFG)

Prof. Dr. Nivaldo Baccan

(IQ/UNICAMP)

Uberlândia, 12 de dezembro de 2001.

Eu Vos amo Senhor, minha força !

Aos meus pais, marido e filhos

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Nívia Maria Melo Coelho, o reconhecimento pela sua dedicação, competência, paciência e amizade.

À Fundação Educacional e Cultural de Araguari - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Araguari - Universidade Prof. Antônio Carlos, pela ajuda financeira.

Aos professores e funcionários do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia pela contribuição ao meu desenvolvimento profissional.

Aos colegas de curso e, em especial, ao ex-aluno Luciano, pela amizade colaboração e estímulo.

Aos membros da Comissão Examinadora, pela contribuição para a solidificação deste trabalho.

À direção e aos colegas da Escola Estadual “ Isolina França Soares Tôrres ”, pela colaboração e compreensão.

À minha família e aos meus amigos pelo incentivo, apoio, abdicação e paciência.

Agradeço a todas as pessoas que, de uma forma direta ou indireta, colaboraram para a realização deste trabalho.

Índice

1-Introdução.....	01
1-1-Objetivo.....	04
2- Revisão Bibliográfica.....	05
2.1- O Chumbo.....	05
2.2- Análise por Injeção em Fluxo.....	09
2.3- Métodos de determinação de chumbo.....	11
2.3.1-Principais métodos espectroquímicos.....	11
2.3.2-Método de geração de hidretos.....	15
2.4- Atomização de hidretos.....	16
2.5- Determinação de chumbo por geração de hidretos/FIA/AAS	17
2.5.1- Estudo das misturas ácido-oxidante na geração de hidreto de chumbo.....	19
2.5.2- Mecanismo de atomização de chumbo em tubo de quartzo.....	22
2.5.3- Mecanismo da geração do hidreto de chumbo.....	23
2.6- Estudo dos interferentes na geração do hidreto de chumbo.....	24
2.6.1- Elementos formadores de hidretos.....	25
2.6.2-Metais alcalinos e alcalino-terrosos.....	26
2.6.3-Ânions e agentes quelantes.....	26
2.6.4-Metais de transição.....	27
2.6.5- Eliminação ou diminuição do efeito de interferentes.....	29
3- Parte Experimental	33
3.1-Metodologia analítica.....	34
3.1.1-Sistema de Análise por Injeção em Fluxo.....	34
3.1.2- Atomizador.....	34
3.1.3- Detecção do sinal analítico.....	35
3.1.4- Preparação do atomizador.....	36
3.2- Reagentes e Padrões.....	36
3.3- Amostras Certificadas.....	37
3.4- Estudo das variáveis no Sistema FIA e Geração de Hidreto.....	37

3.5- Estudo de interferentes.....	38
3.6- Amostras.....	38
4- Resultados e Discussões.....	40
4.1- Testes Preliminares	40
4.2 -Otimização das Variáveis no Sistema AIF e Geração de Hidretos	41
4.2.1- Efeito da Concentração de Ácido Tartárico	41
4.2.2- Efeito da Concentração de Borohidreto	43
4.2.3- Efeito da Concentração de Oxidante	45
4.2.4- Efeito do Volume Injetado	46
4.2.5 -Efeito do Gás de Arraste	47
4.2.6 -Efeito do Comprimento das Bobinas de Reação	48
4.2.7 -Efeito da Vazão dos Carregadores	48
4.2.8 -Efeito da Temperatura de Atomização	52
4.2.9 – Condições experimentais otimizadas.....	53
4.3-Estudo do Efeito de Interferentes e Mascarantes.....	54
4.3.1- Estudo de Interferentes na Fase Líquida.....	54
4.3.2- Estudo de Interferentes na Fase Gasosa.....	55
4.3.3-Eliminação de Interferentes.....	57
4.4 – Calibração, Precisão, Exatidão e Limite de detecção.....	59
4.4.1- Determinação de Chumbo em Amostras de Água.....	60
5- Conclusões.....	61
6- Referências Bibliográficas	63

Índice de Tabelas e Figuras

Tabela 1: Níveis de chumbo aceitáveis em água.....	09
Tabela 2: Evolução dos métodos de análise para chumbo e respectivos limites de detecção.....	12
Tabela3: Comparação de Métodos Espectrométricos de Absorção Atômica.....	14

Tabela 4: Aplicações da Técnica de Geração de Hidretos para determinação de chumbo.....	31
Tabela 5: Efeito de alguns elementos no sinal do chumbo.....	56
Tabela 6: Efeito de elementos formadores de hidreto.....	56
Tabela 7: Efeito do uso de mascarantes na determinação de chumbo.....	57
Tabela 8: Determinação de chumbo em amostras certificadas.....	60
Tabela 9: Determinação de chumbo em amostras de águas.....	60
Tabela 10: Índice de recuperação de chumbo em amostra de água mineral.....	61
Figura 1: Sistema FIA utilizado na determinação de chumbo.....	33
Figura 2: Separador gás-líquido.....	34
Figura 3: Atomizador.....	35
Figura 4: Sistema FIA. para eliminação de interferentes.....	39
Figura 5: Efeito da concentração de ácido tartárico.....	42
Figura 6: Efeito da concentração de borohidreto de sódio.....	44
Figura 7: Efeito da concentração de oxidante	45
Figura 8: Efeito do volume injetado	46
Figura 9: Efeito do gás de arraste	47
Figura 10: Efeito do comprimento da bobina de reação 1.....	49
Figura 11: Efeito do comprimento da bobina de reação 2.....	50
Figura 12: Efeito da vazão dos carregadores	51
Figura 13: Efeito da temperatura de atomização	53
Figura 14: Curva de calibração para determinação de chumbo.....	59
Anexo I.....	68

ABSTRACT

A method was developed for determination of lead by Atomic Absorption Spectrometry- Hydride Generation in Flow Injection Analysis.

The flow injection system was operated in the merging zones configuration, where sample and reagent are simultaneously injected into two carrier streams, tartaric acid and water, respectively. There were difficulties with lead hydride formation, namely the low stability of the volatile hydride, therefore, an oxidant must be used to determine lead by this technique.

For separation of lead hydride a continuous gas-liquid separator was used. The liquid phase flows to a free-running drain while the gaseous phase was purged by nitrogen into the atomization cell.

The optimum conditions for the generation of lead hydride were established as: sample and reagent injected volume of 100 µL, 3.0 % (m/v) solution of sodium tetrahydroborate, 8.0 % (m/v) of ammonium peroxodisulfate as oxidizing agent, and 0.5 % (m/v) tartaric acid, cell temperature of 960 °C, flow rates of 2.8 mL min⁻¹ for tartaric acid and tetrahydroborate solutions and a flow rate of 50 mL min⁻¹ for the carrier gas (N₂).

Many elements cause interferences in this technique in gaseous and liquid phases. It was found that Ni (II), Cu (II), Al (III), Zn (II), Cd (II), Co (II), Mn (II), Fe (III), Hg (II), Sb (III), As (III), Se (IV) and Te (IV) cause signal reductions for lead of at least 10 %.

Under the optimum experimental conditions, the detection limit, defined as three times the standard deviation of the blank measurement, was found to be 0,31 ng mL⁻¹. The relative standard deviation of 3.2 % for 0.1 mg L⁻¹ of Pb (II). The method was shown to be satisfactory for determination of traces lead in water samples (natural and certificate).

Key-words: *lead, hydride generation, waters, atomic absorption spectrometric, flow sistem.*

RESUMO

Foi desenvolvida uma metodologia para determinação de chumbo em águas por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em um sistema de análise por injeção em fluxo.

O sistema em fluxo foi montado propiciando a injeção simultânea de amostra e reagentes, em dois carregadores, ácido tartárico e água, respectivamente. Houve dificuldades com a formação do PbH₄ (hidreto de chumbo), devido à baixa estabilidade do hidreto volátil, e houve a necessidade de utilização de um oxidante.

Para a separação do PbH₄ foi utilizado um separador gás-líquido. A fase líquida é descartada, enquanto a fase gasosa é conduzida através de nitrogênio para a cela de atomização.

As condições otimizadas para a geração de hidreto foram estabelecidas: volume da amostra e de reagente injetados: de 100 µl, solução de NaBH₄ de 3,0 % (m/v), solução de oxidante de persulfato de amônio a 8 % (m/v), ácido tartárico de 0,5 % (m/v), temperatura de atomização de 960 °C, vazão dos carregadores de 2,8 mL min⁻¹ para soluções de ácido tartárico e borohidreto de sódio e vazão do gás carregador (N₂) de 50 mL min⁻¹.

Muitos elementos causam interferências nas fases líquida e gasosa. Foram testados Ni (II), Cu (II), Al(III), Zn (II), Cd (II), Co (II), Mn (II), Fe (III), Hg (II), Sb (III), As (III), Se (IV) e Te (IV), que causaram redução no sinal analítico de chumbo maior que 10 % para uma solução de Pb 0,1 mg L⁻¹.

Nas condições experimentais otimizadas, o limite de detecção, definido como três vezes o desvio padrão da medida do branco, foi de 0,31 ng mL⁻¹. O desvio padrão relativo apresentou valor de 3,2 % para 0,1 mg L⁻¹ de chumbo (II).

O método mostrou-se satisfatório para a determinação de traços de chumbo em amostras de águas ambientais e certificadas.

Palavras-chave: chumbo, geração de hidretos, águas, espectrometria de absorção atômica, sistema em fluxo.

1-INTRODUÇÃO

Na vida, os menores movimentos dos seres vivos estão relacionados a processos químicos naturais que determinam, em cada organismo, todas as características e todos os movimentos, por menores que sejam. Por outro lado, a vida está também intimamente ligada e dependente de uma química desenvolvida pelo homem. Hoje, é muito difícil imaginar a vida sem a indústria química. A química também é um agente de mudança social. Os alquimistas e químicos fizeram o passado, preparam o presente e constróem o futuro. Da mesma forma que contribui para melhorar a vida das pessoas, a química interage com o homem e o meio ambiente, muitas vezes de maneira prejudicial.

O homem progride junto com a química. Com o grande avanço da ciência e tecnologia principalmente no último século, notoriamente visível no cotidiano, ressalta-se a participação efetiva da química. Desta forma, os seus conhecimentos teóricos ou fundamentos experimentais fornecem condições para solucionar uma vasta gama de problemas em diferentes níveis e escalas de abrangência econômica e social.

As aplicações da química analítica são inúmeras e, atualmente, existe uma maior atenção com a análise aplicada ao meio ambiente, com o desenvolvimento de metodologias aplicadas a questões ambientais. O monitoramento de espécies químicas consideradas poluentes quando presentes em concentrações normalmente altas, é importante para o conhecimento de mecanismos e processos que têm lugar no ecossistema, envolvendo o meio ambiente interno e externo. A partir deste contexto, é inegável o papel que a química analítica desempenha no aspecto de monitoramento de contaminantes, fornecendo métodos analíticos que sejam eficientes, rápidos, exatos e precisos.

O desenvolvimento tecnológico tem propiciado a evolução dos instrumentos de análise em todas as áreas da química analítica, especialmente na área de química ambiental, onde o desenvolvimento de sistemas automatizados tende a suprir a grande demanda de análises, para atender às necessidades da sociedade.

A modernização dos instrumentos de análise sempre esteve associada ao desenvolvimento da química analítica. Métodos sensíveis têm importância essencial na determinação de concentrações mínimas de espécies químicas. A multielementariedade da análise também é desejável para permitir com rapidez analogias e avaliações ambientais mais abrangentes. Nas duas últimas décadas, tal demanda foi responsável por um progresso notável nos métodos de análise. À comunidade científica coube a oportunidade e a responsabilidade de fornecer respostas mais profundas e mais abrangentes sobre a presença de metais e outras espécies no meio ambiente, particularmente relacionados com a vida do homem.

Todavia, o grande desafio da análise química ainda persiste para a maioria dos químicos analíticos, porque estes se defrontam com grande freqüência com a determinação de elementos presentes em baixas quantidades e em matrizes cada vez mais complexas. Os métodos instrumentais analíticos nem sempre apresentam em sua totalidade a requerida sensibilidade e seletividade para detectar, de forma direta, espécies em concentrações muitos baixas, menores que 1 mg L^{-1} , conhecidas como elementos traço.

É freqüente a necessidade de se combinar procedimentos analíticos com uma instrumentação eficiente, através do uso de métodos adequados, caracterizados por boa precisão, exatidão e simplicidade operacional.

As primeiras tentativas para automatizar as etapas de uma análise química foram feitas através da mecanização e da simulação das operações de métodos manuais. Os analisadores utilizados para estas propostas eram de alto custo e não suficientemente eficientes para aplicações em laboratórios de rotina.

A técnica FIA contribuiu de forma considerável para a automatização de ensaios seriais. Atualmente, a técnica de inserção em fluxo tem importância determinante para substituir os procedimentos manuais. Através da aplicação destes sistemas é possível implementar praticamente todas as etapas envolvidas no processo de análise química como amostragem, separação, diluição, adição de reagentes e pré-concentração.

No processo de determinação de elementos traço, a Geração de Hidretos com detecção por AAS é uma técnica útil, sendo aplicada na determinação de elementos como Pb, As, Bi, Ge, Sn, Sb, Te e Ge. Sua aplicação se deve a vantagens como: separação da espécie analítica da matriz, boa sensibilidade e fácil automatização. Estas vantagens adicionadas à eficiência da técnica em fluxo são de interesse para o desenvolvimento de novos métodos analíticos.

Dentre os elementos que são determinados pela técnica AAS por Geração de Hidretos, o chumbo é um dos elementos que despertou grande interesse devido à importância da sua presença no meio ambiente, por apresentar propriedades tóxicas. O chumbo é considerado um metal pesado. Este último termo, livremente usado, embora a princípio se refira a metais com densidade acima de 6 g cm^{-3} , é reconhecido e associado a metais causadores de poluição e toxicidade. Estes metais são encontrados em rochas, sedimentos, águas e organismos vivos. A poluição ocorre quando concentrações dos metais excedem os níveis normais ou aceitáveis.

A determinação da concentração total de um elemento é uma informação limitada, especialmente sobre o seu comportamento no meio ambiente e sobre as consequências que pode causar aos seres vivos. As propriedades físicas, químicas e biológicas estão associadas à forma química em que o elemento se apresenta. Para que se possa fazer uma estimativa de riscos envolvidos, alguns fatores devem ser considerados, como a variação na toxicidade, o transporte e a biodisponibilidade.

É de grande importância um planejamento com relação às etapas analíticas envolvidas numa análise química, visando manter o equilíbrio estabelecido entre as formas químicas do elemento nas amostras, desde a coleta até a análise.

A determinação do chumbo, devido à sua importância em processos industriais, e suas consequências, tem despertado grande interesse. Vários métodos têm sido desenvolvidos para a sua determinação, tanto em meio inorgânico como em meio orgânico. Várias matrizes têm sido avaliadas como águas, alimentos, bebidas, materiais contendo soldas, tintas, materiais provenientes de resíduos industriais, sedimentos, materiais biológicos, dentre outros.

Os resultados destas determinações propiciam o fornecimento de dados que podem ser de grande importância para a sociedade, pois permitem uma avaliação do meio ambiente em que vivem, dos materiais, alimentos e bebidas que consomem, o que está intrinsecamente ligado à qualidade de vida do ser humano.

1.1- Objetivo

O objetivo deste trabalho é desenvolver e aplicar uma metodologia para a determinação de chumbo em águas por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos em um sistema de análise por injeção em fluxo.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- O Chumbo

O chumbo é um dos metais cuja descoberta se deu em tempos bastante remotos (7000-5000 A.C.). Este metal foi citado num dos primeiros livros do Antigo Testamento (“...submergiram como chumbo na vastidão das águas.” Ex. 15:10). Os Jardins da Babilônia tiveram o piso recoberto por uma camada de chumbo para reter a umidade e os romanos usavam o chumbo para reservatórios de água e tubulações [1].

O chumbo é considerado um metal-pesado, potencialmente poluente e tóxico [2,3,4].

O mais abundante dos metais pesados encontrados no planeta é o chumbo (13 mg Kg^{-1}). Esta abundância está relacionada ao fato de que 3 (Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208}) dos 4 isótopos do chumbo resultam como compostos estáveis. Apenas Pb^{204} não é radioativo. O minério mais comum contendo chumbo é a galena (PbS). Outros minerais são anglesita (PbSO_4), cerusita (PbCO_3), piromorfita ($\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$) e mimetita ($\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$). Outros 25 minerais são conhecidos, mas, não são economicamente importantes. Minérios de chumbo são largamente distribuídos nos cinco continentes e encontrados principalmente nos EUA (16%), Rússia (15%) Austrália (13%) e Canadá (9%) [1].

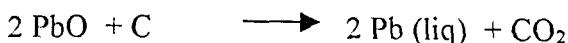
Embora este metal seja utilizado na forma metálica, na grande maioria, o chumbo é usado na forma de ligas. Sua maior aplicação é na fabricação de baterias, onde está presente em uma liga de 91 % Pb e 9 % Sb. Neste processo, cerca de 80 % do chumbo é recuperado e reciclado [1].

Embora o “design” das baterias convencionais baseadas nos sistemas chumbo-ácido e níquel-cádmio tenha sido aperfeiçoado nos últimos anos, adequando-as para o uso em aparelhos portáteis como microcomputadores e telefones celulares, os problemas ambientais relacionados ao descarte destas baterias levaram ao desenvolvimento de novos sistemas de armazenamento de energia. Estudos recentes [5] apresentam as baterias de níquel-hidreto metálico (Ni-MH) como as sucessoras das baterias tradicionais, com a vantagem de não

conterem metais pesados tóxicos como o chumbo e cádmio em sua composição, e de possuírem maior densidade de energia [6].

Em alguns países os compostos organometálicos de chumbo são usados como aditivos em combustíveis derivados de petróleo (gasolina). Outros países consideram o uso destes produtos desnecessário e perigoso. A legislação ambiental recomenda a redução gradativa de tetraetil-chumbo e tetrametil-chumbo como aditivos em automóveis [7,8]. Pigmentos contendo chumbo em tintas são largamente usados como anticorrosivos em materiais de ferro e aço. Devido às suas propriedades, o Pb_3O_4 é utilizado em pigmentos de coloração vermelha, o Ca_2PbO_4 tem sido utilizado para galvanização de aço e o, $PbCrO_4$ (cromato de chumbo) é um componente do pigmento muito usado em tintas amarelas, tintas verdes e plásticos coloridos [1].

O chumbo é obtido a partir da galena PbS , em processos industriais na presença de oxigênio e aquecimento, de acordo com as seguintes etapas [9]:



Pulverizado, o chumbo tem propriedade inflamável mas a reatividade deste metal é bastante diminuída pela formação de ligas.

O chumbo reage lentamente com HCl formando o $PbCl_2$. Ácido nítrico reage rapidamente com este metal liberando óxidos de nitrogênio, e forma o $Pb(NO_3)_2$, bastante solúvel. Ácidos orgânicos como ácido acético também dissolvem chumbo em presença de ar produzindo $Pb(OCH_3COO)_2$ etc.; isto impede o contato com o metal quando são produzidos ou armazenados: vinho, suco de frutas, e outras bebidas. O chumbo reage com flúor à temperatura ambiente produzindo PbF_2 , e reagindo com Cl_2 fornece $PbCl_2$ mediante aquecimento. Quando fundido, o chumbo reage com elementos do Grupo VI formando PbS , $PbSe$ e $PbTe$ [1].

Chumbo está presente no meio ambiente como resultado dos vários processos de industrialização. É encontrado principalmente nas indústrias de mineração, fábricas de acumuladores elétricos, tipografias, indústrias de acabamentos de peças metálicas e soldas, etc.

A intoxicação por chumbo provoca o saturnismo, uma doença ocupacional que atinge principalmente operários de indústrias extractivas e de fábricas de baterias elétricas [10].

O chumbo e seus derivados são, em outros países, particularmente nos EUA, importantes causas de intoxicações em crianças. No Brasil, embora existam os fatores responsáveis ou favorecedores de intoxicações de chumbo em adultos nos ambientes de trabalho, não há dados científicos com respeito a intoxicação de chumbo em crianças [11].

As crianças são particularmente mais suscetíveis aos efeitos tóxicos do chumbo. A intoxicação, na grande maioria dos casos, ocorre de forma lenta: a maioria das crianças contaminadas inicialmente não apresenta sintomas [12]. A maior vulnerabilidade infantil é o somatório de vários fatores: o desenvolvimento do sistema nervoso é comprometido pelos efeitos tóxicos do chumbo; crianças pequenas costumam colocar objetos na boca, a absorção de chumbo no trato intestinal é maior em crianças que em adultos, deficiências de ferro e cálcio que prevalecem em crianças facilitam a absorção e tornam exacerbados os efeitos tóxicos do chumbo [13].

A literatura mostra que o chumbo na forma de compostos inorgânicos é preferencialmente absorvido pelos ossos. Por outro lado, os compostos orgânicos de chumbo seguem a rota para o sistema nervoso central, provocando lesões no cérebro e após a decomposição total, segue integralmente a trajetória do chumbo inorgânico [10].

Na contaminação do ar, partículas de chumbo são emitidas de automóveis como haletos de chumbo. Partículas de chumbo são emitidas de indústrias extractivas na forma de $PbSO_4$, $PbO \cdot PbSO_4$ e PbS . Na atmosfera, o chumbo existe na forma de $PbSO_4$ e $PbCO_3$ [14].

Os níveis de chumbo encontrados na água são normalmente baixos, mas podem ser aumentados uma vez que a água passa por um processo de distribuição e armazenamento. A contaminação da água potável pode ocorrer por exemplo, nas junções de tubulação de construções antigas que apresentam solda contendo

chumbo. Fatores como o pH, presença de minerais na água, idade das juntas soldadas com chumbo, quantidade e área de exposição destas juntas, temperatura e tempo de contato da água com as superfícies contendo chumbo, pode influir no nível de contaminação [12].

O chumbo em água potável é mais absorvido pelo organismo do que o chumbo contido em alimentos por que estes últimos apresentam variedade de substâncias que podem interagir com o chumbo, atenuando o seu efeito. Adultos absorvem de 35 a 50 % do chumbo ingerido através da água, e a taxa de absorção em crianças pode ser maior que 50 % [12].

Em presença de água, o chumbo tem a tendência de formar compostos de baixa solubilidade com ânions (acetato, cloreto, cromato, nitrato, óxido, sulfato). Em ambientes naturais, a forma bivalente é a espécie iônica mais estável do chumbo. Hidróxido, carbonato, sulfeto, e de forma menos comum o sulfato, atuam como controladores de solubilidade na precipitação do chumbo na água. Uma fração significante de chumbo pode ser levada pelas águas de rios na forma de compostos pouco solúveis. Isto pode consistir de partículas coloidais ou partículas maiores de chumbo em compostos com baixa solubilidade [14].

O chumbo pode ser encontrado em rios [15] em substâncias húmicas, que são formadas pela transformação de biomoléculas, durante o processo de decomposição de resíduos vegetais e animais presentes no ambiente. Pouco se sabe sobre a estrutura química destas substâncias, apresentam-se como misturas heterogêneas de moléculas polidispersas com elevada massa molar [15,16,17].

O chumbo presente nas tintas em edificações apresenta a maior contribuição na contaminação do solo [14]. Existem evidências que o chumbo da atmosfera é absorvido no solo como sulfato de chumbo ou é convertido rapidamente em sulfato na superfície do solo.

O chumbo pode ser absorvido no organismo humano por via cutânea, intramuscular ou por inalação, mas a maioria dos casos de intoxicações são conseqüentes à ingestão. Após absorção, o chumbo entra na corrente sanguínea, de onde é rapidamente retirado, depositando-se inicialmente no fígado, rins, cérebro, pulmões, baço e medula, sob a forma de difosfato; destes órgãos é transferido para os ossos onde se deposita como trifosfato insolúvel [11].

Os sintomas da intoxicação por chumbo são: dor de cabeça, irritabilidade, vômito, anemia, gengiva azulada, dor abdominal, perda de peso, dificuldade de aprendizagem, hiperatividade, desenvolvimento lento da fala, falta de atenção.

Os efeitos da intoxicação por este metal são: problemas de leitura e aprendizagem, dificuldade na fala e linguagem, baixa de quociente de inteligência problemas neurológicos, retardamento mental, problemas nos rins, problemas no coração, apoplexia e até a morte [10,18].

A maioria dos casos fatais é de origem não ocupacional e resultante de descuidos e contato físico de compostos de chumbo, proporcionando a absorção pela pele e a inalação de vapores tóxicos. Na indústria, em ordem de importância, as vias de penetração do chumbo são: pulmonar, digestiva e cutânea (raro). O chumbo tetraetila e os compostos orgânicos afins são importantes exceções em relação a forma de absorção, penetrando pela pele, seja na forma líquida ou na forma de vapor [10].

A Tabela 1 mostra os níveis de chumbo toleráveis em água destinadas ao consumo humano em diferentes regiões.

Tabela 1 Níveis de chumbo aceitáveis em água

Teor de Pb ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Região	Referência
5	EUA	19
50	União Européia	19
10	Organização Mundial de Saúde	19
30	Brasil	20

2.2 Análise por Injeção em Fluxo

A análise por injeção em fluxo, é a versão mais usual em português do título em inglês “Flow Injection Analysis” de onde foi derivada a sigla FIA internacionalmente conhecida. Este processo de análise química foi proposto por Jaromir Ruzicka e H. Hansen, em 1975 [21].

O processo por injeção em fluxo tem como princípio básico a introdução de volumes definidos de soluções (amostras, padrões, reagentes) em um fluido

carregador através de dispositivos como: injetor proporcional [22,23], válvula rotativa [24], válvula de 6 e 8 vias (25, 26), dentre outros.

O diagrama de fluxos mais simples é o de linha única. Neste tipo de configuração, ocorre a mistura da amostra com o reagente enquanto a mesma é transportada em direção ao detector. Em sistemas mais complexos, além da dispersão física da amostra, ocorrem interações químicas.

O sistema FIA é constituído basicamente por quatro componentes essenciais: bomba peristáltica, injetor, linha analítica e detector. A bomba peristáltica é o propulsor dos líquidos. As vazões das soluções dependem da velocidade dos roletes e do diâmetro interno dos tubos. Uma válvula injetora ou um injetor é usado para inserir um volume de amostra no fluido carregador, sem perturbar o mesmo. Os injetores podem ser operados manual ou automaticamente. A amostra injetada no fluido carregador percorre a linha analítica, formada de tubos de material quimicamente inerte [27]. Quanto aos detectores, têm sido empregados, praticamente, todos aqueles usuais em química analítica; espectrofotômetros de UV-VIS [21,27], espectrofotômetros de absorção atômica [28,29], condutivímetros [30], espectrômetros de emissão com plasma [31], dentre outros.

Quando a razão entre os volumes da alíquota de amostra e do percurso analítico é inadequada, o reagente pode não alcançar o centro da amostra em quantidade suficiente para satisfazer os requisitos para a ocorrência das reações químicas. Este entrave foi resolvido com a utilização de diagramas de fluxo que permitem a adição dos reagentes através de confluência. A partir da confluência se inicia a reação química, podendo haver uma variação no tamanho do percurso analítico, a fim de se obter um aumento na freqüência analítica.

Empregando-se a adição do reagente por confluência, a vazão do mesmo pode ser menor que a do carregador [32,33], o que leva a uma diminuição do consumo de reagente.

Alguns fatores provocam dispersão e consequente alteração no sinal analítico. O principal fator é a razão entre os comprimentos da alça de amostragem e do percurso analítico [34]. Em vista disso, quando pretendemos quantificar uma determinada espécie analítica, cuja concentração é baixa, o comprimento da alça de amostragem deve ser igual ao percurso analítico. Pelo contrário, quando as amostras são concentradas, podemos diminuir a razão entre a

alça de amostragem e o percurso analítico, impondo à amostra uma grande dispersão.

Podemos ressaltar várias vantagens na utilização do processo de FIA. A realização de todo o processo em sistema fechado evita a perda da espécie analítica, principalmente quando esta espécie é gasosa. A instrumentação utilizada é de baixo custo, utiliza pouca vidraria e apresenta baixo consumo de reagentes [35].

2.3 Métodos de determinação de chumbo

2.3.1 Principais métodos espectroquímicos

Nos últimos anos tem sido de grande relevância a necessidade de determinação de elementos cuja presença é significativa para o meio ambiente e é grande a necessidade de se obter métodos analíticos que apresentam baixos limites de detecção.

A Tabela 2 [36] apresenta uma síntese da evolução dos métodos de determinação de chumbo, e as respectivas diminuições dos limites de detecção, nos dois últimos séculos (1823 até anos 2000).

Houve uma evolução significativa nas três últimas décadas, com a utilização de AAS, espectrometria de emissão atômica, combinada com a utilização de métodos como o de geração de hidretos, uso de forno de grafite, espectrometria de massa com plasma inductivamente acoplado, dentre outros. A aplicação destes métodos tem possibilitado a determinação de baixos níveis de chumbo.

A Espectrometria por Absorção Atômica (AAS, do inglês, Atomic Absorption Spectrometry) é usada extensivamente para a determinação de chumbo, combinada com uma série de métodos.

Tabela 2: Evolução dos métodos de análise para chumbo e respectivos limites de detecção [36].

Data	Método	LD
1823	Testes com sulfeto de chumbo	-
1823-1920	Precipitação do cromato de chumbo	-
1920-1960	Complexação com ditizona	20-500 $\mu\text{g L}^{-1}$
< 1980	Fluorescência utilizando porfírina	> 250 $\mu\text{g L}^{-1}$
1960-2000	Voltametria anódica	20-50 $\mu\text{g L}^{-1}$
1960-1970	Espectroscopia absorção atômica-chama	20-50 $\mu\text{g L}^{-1}$
1970-80	Geração de hidreto- absorção atômica	40 $\mu\text{g L}^{-1}$
1960	Espectrosc. fluorescência atômica-chama	500 $\mu\text{g L}^{-1}$
1960	Membranas seletivas PbS/Ag ₂ S	2 mg L ⁻¹
1970-1985	Absorção atômica –forno de grafite	50 $\mu\text{g L}^{-1}$
1970-1985	Absorção atômica –forno de grafite com pré-concentração	0,05 $\mu\text{g L}^{-1}$
1970-1985	Fluorescência-Raio-X	0,9 mg/cm ²
1970	Ressonância magnética nuclear	1%
1980	Espectroscopia Raman	Qualitativa
1980	Fluorescência atômica –excitação laser	0,2 a 9 pg L ⁻¹
1980	Cromatografia de troca iônica	50 $\mu\text{g L}^{-1}$
1980	Emissão atômica por plasma inductivamente acoplado	20 $\mu\text{g L}^{-1}$
1980	Espec. massa por plasma indut. Acoplado	1-10 pg L ⁻¹
1990	Absorção Raio-X	Qualitativa
1995	Laser induzido –bombardamento	0,055 $\mu\text{g m}^{-3}$
1990	UV-Vis acoplados a fibra ótica	sub pg L ⁻¹
2000	Anticorpos marcados com chumbo através de quelação	sub pg L ⁻¹

O uso de AAS com chama não apresenta sensibilidade para determinação de chumbo ao nível de $\mu\text{g L}^{-1}$, embora procedimentos de pré-concentração da amostra, incluindo evaporação, extração por solvente, e troca iônica têm sido usados para aumentar a sensibilidade do método [37]. AAS é empregada em conjunto com a Atomização Eletrotérmica (ET, do inglês electrothermal). AAS com Atomização Eletrotérmica (ET-AAS), e a AAS com Geração de Hidretos (HG-AAS), oferecem a sensibilidade para a análise de diferentes tipos de amostras [38,39].

As principais características da técnica Espectrométrica de Absorção Atômica por Chama, com Atomização Eletrotérmica e com Geração de Hidretos são mostradas na Tabela 3.

A Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) tem sido muito utilizada na ultima década. Maior especificidade para determinar elementos, baixos limites de detecção e capacidade para determinações multielementares são algumas das vantagens desta técnica [40].

A Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES) com detecção simultânea (CID, “*charge-injection device*”) foi utilizada por Júnior et al [15] para determinação de chumbo e outros metais. O método foi utilizado em análise de água de rio e a concentração de chumbo encontrada foi de $110 \mu\text{g L}^{-1}$.

Outro método que tem sido empregado é a utilização de forno de grafite (GF, do inglês, graphite furnace) e apresenta como vantagens: o aumento na eficiência da atomização, alta seletividade porque a espécie a ser determinada é removida da matriz como um composto volátil, e limites de detecção a $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ainda mais baixos [41]. Este método geralmente é utilizado com detecção por Espectrometria de Absorção Atômica (GF-AAS) [40]. Segundo Madrid e Câmara [41] esta é a técnica mais utilizada para a determinação de baixos níveis de chumbo em matrizes complexas.

Tabela 3- Comparaçao de Métodos Espectrométricos de Absorção Atômica [42]

Sinal	Chama estado estacionário	Eletrotérmica transiente	Geração de hidretos transiente ou estado estacionário
Freqüência analítica (amostras/min)	≥ 4	0,5	≥ 2
introdução da amostra	aspiração	amostrador automático	hidreto gasoso
sensibilidade	mg L^{-1}	$\mu\text{g L}^{-1}$	$\mu\text{g L}^{-1}$
absorção de fundo	baixa	alta	baixa
precisão	$\leq 1\% \text{ (dpr)}^*$	$\leq 10\% \text{ (dpr)}^*$	$\leq 5\% \text{ (dpr)}^*$
matriz	líquido	líquido, sólido	sólido

* d.p.r.: desvio padrão relativo

A geração de hidretos combinada com detecção por AAS tem sido um dos mais freqüentes métodos de determinação de elementos como As, Se, Bi, Sb, Sn, Ge e Te. Sua popularidade se deve às seguintes vantagens: separação de espécie analítica da matriz, alta eficiência na introdução da amostra, resultando em boa sensibilidade e fácil automação. Este método será abordado com mais detalhes no item 2.3.2..

A técnica Espectrométrica de Fluorescência de Raio-X de Energia Dispersiva (EDXRF – Energy Dispersive X-Ray Fluorescence) em virtude de sua adequada resolução espectral, permite a determinação simultânea de muitos elementos. A sua capacidade de operar adequadamente com amostras sólidas, faz com que a técnica seja compatível com procedimentos preliminares de separação utilizando-se técnicas de adsorção em fase sólidas, o que melhora a sua sensibilidade, geralmente não muito alta. As vantagens desta técnica são a simplicidade operacional e a rapidez. Esta técnica foi utilizada por Ponce et al [43] na determinação de chumbo em amostras aquosas provenientes da lavagem de roupas utilizadas por trabalhadores de uma fábrica de baterias.

2. 3. 2. Método de geração de hidretos

A Espectrometria de Absorção Atômica através da Geração de Hidretos é um método utilizado para a determinação de elementos traço em vários tipos de matrizes. Esta técnica é utilizada na determinação de elementos como As, Bi, Ge, Sb, Sn, Te e Se [44]. O princípio da técnica de Geração de Hidretos é a conversão da espécie de interesse em hidreto covalente gasoso, que através de um gás de arraste, é transportado até a cela de atomização, onde ocorre a dissociação térmica dos átomos. O processo de geração de hidretos envolve quatro etapas básicas: geração, coleta, transporte e atomização do hidreto [45].

Para que se possa obter uma maior sensibilidade é necessário gerar o hidreto rapidamente ou coletá-lo e propiciar o rápido transporte para o atomizador. Vários reagentes são usados para converter a espécie analítica em seu hidreto. O redutor mais utilizado é o NaBH_4 (borohidreto de sódio). Este redutor foi recomendado desde 1972 por Braman [46]. O borohidreto promove a formação rápida de hidretos de vários elementos.

O NaBH_4 é utilizado na forma de solução. A concentração de borohidreto de sódio depende da espécie analítica e do sistema de geração de hidretos. Recomenda-se o uso de solução de borohidreto em concentrações na faixa de 0,5 a 10% (m/v) em solução aquosa estabilizada por KOH ou NaOH 0,1–2% (m/v) [48-49].

No sistema de geração de hidretos, o ácido mais usado é o HCl. Também foram utilizados ácidos como H_2SO_4 e HNO_3 , bem como alguns ácidos orgânicos como o ácido tartárico, málico e oxálico para determinação de elementos como Ge, Sn e Pb.

Grande parte dos sistemas é modificada no sentido de automatizar o sistema, tornar mais fácil a adição de reagentes, tornar a análise mais rápida, e minimizar as interferências.

Nos sistemas de geração de hidretos mais simples, o hidreto gerado e o H_2 são transportados imediatamente para o atomizador, através de um gás de arraste. Nos sistemas de fluxo contínuo, a solução contendo a amostra e outra solução contendo o borohidreto são introduzidas continuamente com vazões constantes no gerador através do uso de uma bomba peristáltica. Este tipo de equipamento para a geração de hidreto pode utilizar separadores gás-líquido convencionais [42] ou a

separação é feita através de membrana [50]. Estes sistemas têm a vantagem de misturar os reagentes com controle de pH e são mais tolerantes a elementos que interferem na técnica de geração de hidretos.

No sistema de injeção em fluxo, o ácido e o NaBH₄ fluem a vazões constantes no gerador e um volume limitado de amostra é injetado na corrente do ácido. A técnica AAS tem apresentado vantagens quando associada à técnica de FIA como: maior freqüência analítica, melhor seletividade, maior sensibilidade e menor consumo de reagentes [51].

Assim que o hidreto é gerado, pode ser transportado à cela de atomização de duas formas distintas: o hidreto é arrastado diretamente ao atomizador da mesma forma como gerado ou coletado e transferido para o atomizador. O hidreto gerado pode ser coletado em recipiente fechado sob pressão, em um tubo- U imerso em nitrogênio líquido [52] através do qual passa H₂ a frio e então a coleta é feita em uma solução de HgCl₂- H₂SO₄-KMnO₄ [47], KI- I₂ [53], e a seguir determinado por Espectrometria de Absorção Atômica. Vários métodos de transferência direta são usados: módulo de fluxo contínuo [52], módulo de injeção em fluxo [51] e módulo em série [45]. A etapa de coleta pode eliminar a possível influência da cinética de geração do hidreto. A estabilidade do hidreto é importante no caso da transferência e coleta, não sendo recomendada a etapa de coleta para hidretos muito instáveis.

2.4. Atomização de hidretos

Nos primeiros trabalhos com geração de hidretos, Holak [45] usou a chama convencional de ar-acetileno, que foi substituída posteriormente por uma de H₂-argônio [51]. A atomização por chama é inferior a outros tipos de atomizadores. A sensibilidade é menor devido à diluição do hidreto com os gases da chama. Além disso, a chama apresenta alto valor de absorção de fundo e o ruído afeta o limite de detecção. Por estes motivos, a chama não é recomendada para a determinação de elementos que geram hidretos.

Para a técnica de geração de hidretos, o uso de atomizadores de quartzo aquecidos eletricamente [53] ou aquecidos em chama [47] foi proposto por Chu et al. em 1972 e Thompson e Thomerson em 1974, respectivamente. Desde então os tubos de quartzo aquecidos externamente tornaram-se os atomizadores mais

usados [54]. Estes atomizadores consistem em tubos em forma de T, que são alinhados no caminho ótico do aparelho. O tubo central é aquecido eletricamente por uma resistência enrolada no tubo. As saídas deste podem ser abertas ou fechadas com janelas de quartzo. Quando as saídas do tubo central estão abertas pode ocorrer a ignição do H₂ na saída do tubo. Este problema pode ser contornado com a passagem de uma corrente de gás inerte na entrada do segundo tubo perpendicular ao tubo central. Uma outra forma de evitar a ignição do H₂ é não aquecer as saídas do tubo [55].

A qualidade da superfície interna do tubo de quartzo tem um efeito marcante na sensibilidade do método [56]. A superfície do tubo pode ser condicionada com HF 40 % ou com alumina [57]. Comparados com atomizadores com chama, os tubos de quartzo aquecidos externamente apresentam como vantagens: o sinal de fundo gerado pela chama é eliminado, há melhor sensibilidade devido ao maior tempo de residência do elemento no caminho ótico, e a diluição do hidreto é menor.

2.5 Determinação de chumbo por geração de hidretos/FIA/AAS

A geração de hidretos combinada com AAS tem se tornado um método analítico comumente utilizado para a determinação de elementos como As, Se, Sn, Ge, Sb e Te. As vantagens deste método sobre outros como a chama e o forno de grafite são: aumento na eficiência da atomização, maior seletividade porque a espécie de interesse é removida da matriz como composto volátil e limites de detecção de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou menores para os elementos citados acima.

Considerando estas vantagens, o método em questão se torna bem aceito para a determinação de elementos que formam hidretos a baixas concentrações. No entanto, alguns aspectos nesta técnica não estão totalmente esclarecidos e exigem investigações [41].

A geração de hidretos para o chumbo tem sido relativamente pouco estudada em comparação com a geração de outros hidretos. Este fato pode ser atribuído às dificuldades com a formação do hidreto de chumbo, principalmente o baixo rendimento e à baixa estabilidade do hidreto gerado [41].

O PbH_4 (hidreto de chumbo), é instável à temperatura ambiente (o ponto de ebulação descrito é de aproximadamente -13°C [58]), e por isso não é encontrado comercialmente como reagente. No entanto os métodos de síntese que têm sido aplicados com sucesso para obter hidretos dos elementos do grupo IV-B não têm dado bons resultados com o chumbo [59].

Inicialmente a preparação do PbH_4 envolvia a reação de HCl em liga de Mg-Pb, eletrólise de H_2SO_4 diluído usando um eletrodo de Pb e reação direta de chumbo com hidrogênio atômico. No entanto, para nenhum destes procedimentos houve uma evidência da formação do hidreto de chumbo [60].

Jeffes e McKerrell [61] concluíram que PbH_4 e BiH_3 são mais instáveis que aqueles hidretos mais comumente usados com propósitos analíticos (AsH_3 , GeH_4 , TeH_4 , SeH_4 , SnH_4).

A baixa estabilidade e a volatilidade do PbH_4 explica a falta de dados nas suas propriedades físicas, químicas e termodinâmicas e o baixo desenvolvimento nas técnicas de formação do PbH_4 , usando NaBH_4 como agente redutor.

Thompson e Thomerson [47] publicaram o primeiro resultado na geração de hidretos de chumbo com propósitos analíticos. PbH_4 foi gerado pela reação direta entre uma amostra acidificada ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ HCl) e solução NaBH_4 1 %. A atomização foi feita num tubo de silíca aquecido numa chama de ar-acetileno. A baixa sensibilidade obtida para chumbo comparando com os hidretos de outros elementos indica a baixa eficiência da conversão do hidreto. O limite de detecção foi de $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$.

A tentativa de melhorar a eficiência da geração de hidretos veio de Fleming e Ide [62] e Vijan e Wood [63] que foram os pioneiros no uso de agentes oxidantes $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e H_2O_2 , respectivamente e NaBH_4 para melhorar a eficiência da geração de hidreto. Logo após a oxidação, há um aumento da sensibilidade e da eficiência da geração do hidreto. Este trabalho foi o ponto de partida para a determinação de chumbo por geração de hidreto e detecção por AAS e, atualmente, é aceito que um oxidante deve ser usado para determinar chumbo por esta técnica [47].

O aumento da eficiência na geração de hidreto na presença de oxidantes tem sido atribuído à formação de compostos estáveis de Pb (IV) antes da reação de formação de PbH_4 na interação de chumbo com NaBH_4 [47].

2.5.1- Estudo das misturas ácido-oxidante na geração de hidreto de chumbo

Comparados com outros hidretos, poucos trabalhos têm sido publicados com relação ao chumbo. Todos os estudos prévios tem tentado aumentar a eficiência da geração de PbH_4 e diminuir o limite de detecção, para incluir este elemento em esquemas de análise multi-elementar usando a geração de hidretos [47].

Em 1976 Fleming e Ide (62) publicaram um método para a determinação de As, Pb, Bi, Se e Te em aço através da formação de seus hidretos voláteis e detecção por AAS. O PbH_4 foi gerado na presença de ácido tartárico e a eficiência da geração foi de 10 %. O rendimento proveniente do agente oxidante foi atribuído a um efeito modificador do $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ na redução com NaBH_4 . O método apresentado foi uma alternativa viável para a determinação de chumbo em ferro e aço.

No mesmo ano, Vijan e Wood [63] descreveram a determinação semi-automatizada de chumbo por geração de hidretos em espectrometria de absorção atômica. O chumbo foi convertido no seu hidreto através da reação da amostra contendo 0,7 % (v/v) de HNO_3 ou 1 % (v/v) de HClO_4 com H_2O_2 12 % e NaBH_4 4% (m/v). O hidreto gerado foi conduzido através de um tubo de sílica aquecido eletricamente a 860°C. A concentração característica (algumas vezes chamada de sensibilidade é a concentração para definir a grandeza da absorbância produzida por uma dada concentração do analito), e o limite de detecção foram 0,6 e 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A mistura ácido oxidante também foi empregada por Hon et al. [64], usando 10 % (v/v) de H_2O_2 e 0,5 % (v/v) de HNO_3 , e atomização num tubo T de sílica aquecido em chama ar-acetileno. A quantidade característica e o limite de detecção foram 11 e 24 ng, respectivamente, confirmando que a oxidação inicial aumenta a sensibilidade. A concentração de HNO_3 era crítica e devia ser estritamente controlada para encontrar boa precisão.

Jin e Taga [65] compararam misturas oxidante/ácido: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ácido málico; $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ e $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-HNO}_3$, em termos de eficiência de geração, seletividade e sensibilidade. Peroxidissulfato-ácido nítrico foi o mais eficiente agente oxidante, mas altos brancos e pobre seletividade comparado com os outros.

A influência do tipo de agente oxidante $K_2Cr_2O_7$, $Ce(SO_4)_2$, $KMnO_4$, H_2O_2 e $Na_2S_2O_8$ na geração de hidreto de chumbo também foi mencionada por Castillo et al. [66]. Estudos recentes têm mencionado um novo meio de geração de hidretos. Thao e Zhou [67] encontraram um limite de detecção de $0,37 \mu\text{g L}^{-1}$ para chumbo em amostras de alimentos usando 10 % (m/v) de $K_2Fe(CN)_6$, 0,2-0,6 mol L^{-1} de HCl e 2 % (m/v) de $NaBH_4$. Li et al. [68] usaram com sucesso 0,3 % (m/v) de ácido oxálico e 3,0 % (m/v) de nitrato cério-amônio com KBH_4 como agente redutor para determinar chumbo por AAS em amostras de solo.

Madrid et al.[69] estudaram o efeito de diferentes ácidos quanto à eficiência da Geração de Hidreto em meio $K_2Cr_2O_7$, o qual foi escolhido como o meio mais seletivo que H_2O_2 ou $(NH_4)_2S_2O_8$. Os ácidos testados foram lático, málico, tartárico, cítrico, benzóico e nítrico. Os ácidos lático, málico e tartárico deram os melhores resultados, enquanto cítrico e oxálico dão uma geração de hidreto inadequada possibilitando a própria redução do dicromato em seus ácidos antes da adição do borohidreto. Ácido benzóico é impraticável pois é insolúvel em água. Ácido nítrico, o mais largamente aplicável reagente para geração de hidreto, é insatisfatório neste meio. Ácido lático é eficiente na geração de hidreto e sua presença acelera a cinética da reação.

Um método diferente de geração de hidreto foi desenvolvido por Zhang et al.[70] usando um sal ácido dissódico de 1-nitroso 2-naftol, 3,6-disulfônico. A concentração característica foi de $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$. O mecanismo sugerido envolveu a oxidação de $Pb(II)$ a $Pb(IV)$ seguida pela formação do quelato com o sal. O método proposto foi aplicado para determinação de chumbo em solo e amostras vegetais.

Hengwu et al. [71] usaram um procedimento similar num estudo sistemático do efeito de agentes quelantes e concluiu que ácido 1-2-piridilazo 2-naftol-6-sulfônico (PAN-S), vermelho de bromopirogalol, violeta de pirocatecol, e vermelho de alizarim-S aumentaram significativamente a eficiência da geração de hidreto. PAN-S se mostrou o mais efetivo. A concentração característica foi de $1,3 \mu\text{g L}^{-1}$. O método foi validado pela determinação de chumbo em amostras de água apresentando recuperações entre 90 e 105%. O mecanismo proposto foi a geração direta de hidreto de chumbo a partir do $Pb(II)$ quelato ao invés do metaestável $Pb(IV)$.

A geração do PbH₄ em meio orgânico também tem sido relatada. No entanto, os resultados são contraditórios e o chumbo pode ou não ser gerado.

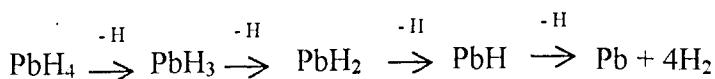
Aznarez et al. [72] foram os primeiros a relatar um método de geração de hidretos para chumbo com extração em fase não aquosa. O PbH₄ foi gerado numa alíquota de chumbo pirrolidina-carboditionato em N,N dimetilformamida (DMF). O método proposto teve um limite de detecção de 1 µg L⁻¹ de chumbo no extrato clorofórmico. A seletividade foi aumentada através da extração do chumbo na fase orgânica. Os autores afirmam que a geração de PbH₄ em fase orgânica evitou a necessidade de agentes oxidantes no meio reacional. O método foi aplicado para a determinação de chumbo em aço e partículas encontradas no ar.

O mesmo grupo de pesquisadores [73] desenvolveu posteriormente um método similar para determinação de chumbo em gasolina por AAS. A amostra (1 mL de gasolina) foi diluída com DMF e o hidreto foi gerado pela injeção direta de solução NaBH₄-DMF. O método foi aplicado para a determinação de chumbo em gasolina comercial com repetibilidade e precisão, o limite de detecção obtido foi 2,5 µg L⁻¹.

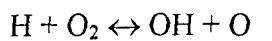
Nerin et al. [74] estudaram o comportamento de vários compostos de chumbo em meio orgânico através da geração de hidretos. Uma larga faixa de concentrações de NaBH₄, diferentes tipos de concentrações de ácidos e vários oxidantes foram testados, mas o hidreto não foi gerado e o sinal analítico obtido foi devido à própria volatilização do PbR₄ (onde R é um radical de agrupamento orgânico) e não à formação do PbH₄, como era esperado. O mesmo efeito foi observado quando NaHCO₃ foi usado ao invés de NaBH₄. A decomposição *in situ* do NaHCO₃ num meio ácido realizado junto com CO₂ e com o gás carregador, carregou o PbR₄ para o tubo de sílica do atomizador. Este artigo demonstrou que PbH₄ não é gerado em meio orgânico sob condições similares que aquelas requeridas em água. O método foi aplicado para a determinação de compostos voláteis de chumbo na gasolina. O limite de detecção foi de 17 µg L⁻¹ de chumbo em 20 mL de amostra.

2.5.2 Mecanismo de atomização de chumbo em tubo de quartzo

Dedina e Rubeska [75] e Welz e Melcher [76] propuseram que a atomização em chama e tubo de quartzo ocorre através da reação:

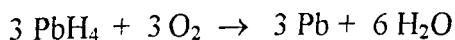


Embora o mecanismo de formação de radicais não seja plenamente esclarecido, a presença de traços de oxigênio é importante na formação de radicais de acordo com as seguintes reações [53]:

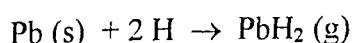


O aumento da sensibilidade é obtido minimizando a concentração do oxigênio, a qual depende não apenas do tipo de hidreto, mas também da temperatura da atomização. A altas temperaturas (em torno de 1000 °C) a pequena quantidade de oxigênio dissolvido na amostra pode ser o suficiente para se obter boa sensibilidade. A baixas temperaturas, o oxigênio presente no sistema atua como contaminante, e a sua quantidade não é suficiente para uma sensibilidade ótima, e oxigênio adicional pode ser necessário [41].

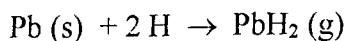
Agterdenbos e Bax [77] mostraram que os radicais não são abundantes o suficiente para este tipo de reação e propuseram uma reação catalizada por radicais H e O :



Forsyth e Marshall [78] concluíram que os radicais hidrogênio formados no tubo de quartzo aquecido não apenas participam na atomização do PbH_4 , mas podem também volatilizar chumbo depositado na superfície do quartzo:



Forsyth e Marshall [78] concluíram que os radicais hidrogênio formados no tubo de quartzo aquecido não apenas participam na atomização do PbH₄, mas podem também volatilizar chumbo depositado na superfície do quartzo:

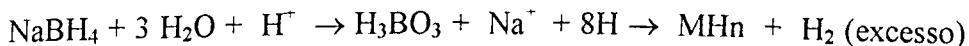


Dissociação térmica não foi excluída, mas foi constatado que esta reação leva a produtos de decomposição que ficam retidos no tubo, e atomizam quando o hidrogênio entra no tubo de quartzo através da formação de radicais hidrogênio.

A qualidade da superfície interna do tubo de atomização influencia consideravelmente a sensibilidade. A altas temperaturas (em torno de 1000° C) grupos SiOH da superfície do tubo de quartzo reagem com hidrogênio, resultando na liberação de radicais H. Recomenda-se lavar o tubo em HF a 40% (v/v) [76].

2.5.3 Mecanismo da geração de PbH₄

O PbH₄ é gerado através da redução ácido-NaBH₄ de acordo com a reação:

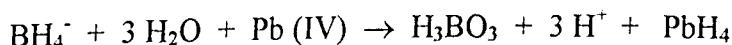


onde: M é um metal gerador de hidretos;

n é a valência do metal.

A presença de agentes oxidantes na geração do PbH₄ antes da etapa de redução acelera a reação e aumenta a sensibilidade na determinação de chumbo. Embora o efeito destes agentes oxidantes não seja bem caracterizado, a relação tem sido atribuída à formação de compostos metaestáveis de Pb (IV) antes que o hidreto seja produzido na reação do chumbo com NaBH₄ [41].

O papel do borohidreto na geração de PbH₄ seria atuar como íon doador de H⁺ ao composto metaestável Pb (IV) como mostra a reação:



A formação de quelatos de Pb favorece a conversão de Pb (II) a Pb (IV). Isto pode explicar a necessidade do uso de agentes quelantes quando PbH_4 é gerado com o oxidante $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Conseqüentemente ácido nítrico, que é o reagente mais usado na geração de PbH_4 , é insatisfatório neste meio, talvez porque o sistema Cr (IV)-Cr (III) não é um oxidante forte o suficiente para formar compostos metaestáveis de Pb (IV), produzindo uma espécie intermediária na formação do hidreto, estabilizado por agentes quelantes como ácido lático, málico ou tartárico, aumentando a eficiência da geração do PbH_4 [41].

Outros trabalhos como Wang e Barnes [79] consideraram que os agentes oxidantes diminuem o potencial de oxidação-redução criado no chumbo pelo hidrogênio. Este “potencial adicional” diminui significativamente a taxa de reação do NaBH_4 com espécies de chumbo.

2.6 Estudo de interferentes na geração de PbH_4

No método de geração de hidretos associado à AAS, como a espécie de interesse é separada na forma de hidreto gasoso, as interferências espectrais são usualmente insignificantes.

No entanto, existem dois tipos de interferências não espectrais: aquelas que afetam a espécie a ser determinada na fase gasosa e aquelas que resultam da fase líquida durante a geração do hidreto. Em virtude do número de elementos que podem ser volatilizados pela geração de hidretos, estas interferências são bastante indesejáveis.

Os interferentes na fase líquida têm sido bem mais pesquisados. Eles causam alteração na geração do hidreto, diminuindo a sua eficiência, e podem ser classificados em [41]:

- 1- Interferências causadas pela forma química da espécie em estudo
- 2- Interferências que surgem da matriz, quando esta afeta a eficiência da geração de hidreto.

Alguns destes interferentes, especialmente aqueles os metais de transição, podem inibir a geração do hidreto de chumbo. No entanto, por causa da especificidade da geração do hidreto de chumbo (sendo necessário o uso de um agente oxidante), o estudo de interferentes é inconclusivo, e mostra que a

seletividade depende do meio, agente oxidante, agente quelante e sistema de atomização [41].

Apesar da seletividade na geração de PbH₄ através da AAS, quatro tipos de interferentes têm sido identificados: 1- elementos formadores de hidretos, 2- metais alcalinos e alcalino-terrosos, 3- ânions e agentes quelantes, 4- metais de transição.

2.6.1-Elementos formadores de hidretos

As interferências causadas por estes elementos ocorrem geralmente no atomizador. O mecanismo de interferência destes elementos ainda não é bem conhecido, e depende de fatores como o procedimento da geração de hidreto e a temperatura.

Estudos com (NH₄)₂S₂O₈, K₂Cr₂O₇ e H₂O₂ como agentes oxidantes [65], mostram que Sb, As e Sn não apresentaram interferência em chumbo. Selênio e telúrio suprimiram severamente o sinal numa taxa de Pb/interferente de 1:1 e 1:10, respectivamente.

D'Ulivo e Papoff [80] também encontraram uma supressão no sinal de chumbo utilizando solução de 5 µg L⁻¹ de chumbo na presença de Se e Te a 200 µg L⁻¹, embora o mesmo nível de outros elementos formadores de hidreto não afetaram significativamente o sinal. O hidreto de chumbo foi gerado em meio HCl-H₂O₂.

Bonilla et al. [81] obteram, num meio HNO₃-H₂O₂, uma supressão de sinal do chumbo de 65 % e 84 % devido à interferência de Te e Se, respectivamente, numa taxa de Pb-interferente de 1:5. Não foi observada supressão de sinal na presença de As, Bi e Sb, numa taxa de 1:10000.

Madrid et al. [82] determinaram que num meio de geração em HNO₃-(NH₄)₂S₂O₈, houve supressão completa do sinal em presença de Se na razão 1:100. Estes resultados mostraram que, exceto para Se e Te, a interferência causada pelos elementos formadores de hidreto não é muito importante na determinação de chumbo por AAS com geração de hidretos. No entanto, existem discrepâncias consideráveis na magnitude das interferências [41].

Foi considerado a partir das pesquisas de interferentes para chumbo, que dependendo da forma de atomização (chama, tubo de quartzo, e tubos aquecidos

eletricamente) a sensibilidade e o nível de interferência também são diferenciados. A necessidade de utilização de agentes oxidantes resulta em maior variabilidade de resultados [41].

Embora grande parte destas interferências ocorram no atomizador, torna-se necessário considerar que durante a fase líquida pode ocorrer reação competitiva entre os interferentes e o chumbo, com o borohidreto.

2.6.2 Metais alcalinos e alcalino-terrosos

Estes elementos estão presentes numa grande variedade de matrizes e comumente não apresentam interferência considerável. Em alguns casos, em presença de quantidades consideráveis destes metais 1:10⁶, houve um efeito positivo na geração do hidreto, com um acréscimo no sinal analítico. A razão para este aumento de sinal ainda não é conhecida [81].

2.6.3 Ânions e agentes quelantes

As interferências causadas por diferentes ânions e agentes quelantes diferem significativamente dependendo do uso de peróxido de hidrogênio ou peroxidissulfato de amônio, com exceção do EDTA, que suprime totalmente o sinal. A presença de quantidades de Cl⁻ ou Br⁻ numa razão de 1:100000 não afeta a geração do hidreto de chumbo. Esta alta concentração em matrizes naturais tem um significado importante, particularmente para cloretos, que tem uma grande importância na determinação de chumbo por AAS em forno de grafite.

Alguns trabalhos tem mostrado um aumento de 50% no sinal de chumbo na presença de Cl⁻ e Br⁻ [80]. Este efeito foi encontrado independente da concentração de chumbo, e é explicado com a hipótese que Pb (IV) forma um complexo mais estável que Pb (II) com o ânion.

O mesmo trabalho mostrou que sulfato (5x10⁻³ mol L⁻¹), perclorato (0,2 mol L⁻¹), fosfato (2x10⁻³ mol L⁻¹) e EDTA (5 x10⁻⁷ mol L⁻¹) não afetam o sinal de chumbo no nível de 5 g L⁻¹ se a solução for preparada em 10⁻⁵ mol L⁻¹ em zinco. O forte efeito de agentes complexantes como EDTA foi eliminado com a adição de sais de zinco.

Para a determinação de chumbo em vinhos por GH-AAS, Cacho et al. [83] estudaram a influência de etanol, ácido tartárico e SO_2 , como componentes característicos do vinho. A eficiência da geração de hidreto diminui sensivelmente num meio contendo acima de 5 % de etanol, com variação muito pequena da eficiência. Isto foi atribuído a variações de pH e do potencial de oxidação-redução das substâncias presentes no meio reacional. A presença de ácido tartárico também afetou a eficiência da geração do hidreto, e trabalhando com concentrações do ácido acima de 8 g L^{-1} , o sinal de chumbo sofreu queda de 60 %. SO_2 não afetou o sinal na faixa de $0,2\text{--}1,0 \text{ g L}^{-1}$.

2.6.4 Metais de Transição

Uma das maiores desvantagens da geração de hidreto de chumbo por AAS é a interferência severa associada com o Grupo VIII (Fe, Co, Ni) e elementos do Grupo IB (Cu, Ag). Alguns trabalhos têm sido desenvolvidos, mas poucas informações sobre os mecanismos envolvidos tem sido encontradas.

Smith [84] e Welz e Melcher [85] propuseram a redução preferencial do metal interferente em solução, para um estado de oxidação diferente. O resultado foi um precipitado que pode também coprecipitar o elemento de interesse ou absorver o hidreto volátil e decompô-lo cataliticamente.

Aggett e Hayashi [86] relataram que a interferência ocorre porque o interferente num estado de oxidação baixo, estabilizado pelo tetrahidroborato (III), reage com o elemento formador de hidreto, formando espécies solúveis. Como mencionado anteriormente, a magnitude destas interferências depende do método de geração no sistema de atomização e dos reagentes utilizados.

A seletividade também depende da combinação ácido-oxidante. Em termos gerais, a seletividade diminui na ordem $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -ácido málico ou tartárico $> \text{H}_2\text{O}_2\text{-HCl} > (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{HNO}_3$. Neste caso, a mistura $\text{H}_2\text{O}_2\text{-HNO}_3$ apresenta a melhor seletividade, mais baixos os valores de brancos e efeitos de interferentes [80]. A literatura é contraditória com relação ao efeito dos metais de transição na eficiência da geração do hidreto de chumbo. Tem sido descritos perda e aumento do sinal analítico. Os mais sérios interferentes tem sido: Cu, Ni e Fe [41].

Jin e Taga [65] encontraram Ag, Au, Cd, Cu e Ni como sérios interferentes em todos os seus sistemas de reação. A presença de Cu no meio reacional numa razão de 1:10 provoca um decréscimo na sensibilidade de 60 % para $K_2Cr_2O_7$, 33 % em H_2O_2 e 75 % em $(NH_4)_2S_2O_8$.

Castillo et al.[87] concluiram que a presença de Fe (III) e especialmente de V(V) numa proporção de 0,016 aumenta a sensibilidade de 17 e 160 %, respectivamente, quando o PbH_4 é gerado em meio $H_2O_2-HNO_3$. Este fato pode ser atribuído ao aumento da cinética do processo de redução. No entanto, o efeito positivo para Fe (III) e V (V) não foi observado quando peroxidissulfato foi usado como agente oxidante. A presença de Fe (III) na razão 1:1 produziu uma queda de 54 % no sinal.

O duplo efeito de catalizador e interferente destes elementos também foi relatado por Bonilla et al. [81]. O efeito de metais de transição como Ni, Co e Mn na geração de PbH_4 em $H_2O_2-HNO_3$ mostrou que existem faixas de concentração destes metais em que a eficiência da geração de hidretos é aumentada. A maior sensibilidade foi encontrada com Ni à concentração de $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Este aumento depende da concentração de borohidreto.

Um efeito similar, mas com menor intensidade, foi obtido em meio peroxidissulfato [82]. A presença de metais de transição Mn, Fe, Co, Zn, Cu e Ni aumentou a eficiência da geração de hidreto de 20-60%. O Ni foi o mais efetivo e sua faixa de concentração ótima foi $0,1\text{-}0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$.

Um estudo similar foi desenvolvido em meio $K_2Cr_2O_7$ [88]. Nenhum dos elementos citados anteriormente teve um efeito positivo na eficiência da geração de hidretos, pelo contrário, foram verificadas sérias supressões de sinal em todos os casos.

A comparação dos resultados obtidos nos três meios de geração mostrou que o aumento na eficiência da geração de hidreto na presença destes metais de transição foi maior em $H_2O_2-HNO_3$ (300 %), que em $(NH_4)_2S_2O_8-HNO_3$ (60 %) e

$K_2Cr_2O_7$ -ácido lático. A concentração ótima na qual estes elementos aumentaram a geração do hidreto de chumbo foi mais baixa em $(NH_4)_2S_2O_8-HNO_3$ ($0,1 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ de Ni), que em $H_2O_2-HNO_3$ ($2,5 \text{ }\mu\text{g mL}^{-1}$ de Ni), indicando que o meio oxidante usado tem uma considerável influência na seletividade do método.

Em suma, os metais de transição produzem as mais sérias interferências na determinação de chumbo por geração de hidretos, suprimindo o sinal analítico. No entanto, é possível encontrar uma faixa de concentração na qual estes elementos não afetam o sinal e podem produzir um efeito adicional (catalítico). A magnitude destes dois efeitos é fortemente dependente do meio, do uso de agente oxidante, e do sistema de atomização [41].

2.6.7 Eliminação ou diminuição do efeito de interferentes

A identificação dos íons interferentes e procedimentos para eliminar, ou ao menos minimizar os seus efeitos são importantes para o desenvolvimento do método analítico. A presença e o efeito crítico destes interferentes dependem das condições experimentais, do sistema de geração de hidreto e do atomizador. São vários os procedimentos utilizados para eliminar ou minimizar a interferência dos elementos na fase líquida ou na fase gasosa.

A interferência dos metais de transição e outras espécies na geração de hidretos em vários casos é tão significante que se torna necessária a sua eliminação ou minimização. Vários métodos têm sido propostos para atenuar o efeito destes intereferentes, incluindo a otimização da concentração do ácido e do borohidreto, procedimentos de separação, e uso de agentes mascarantes [41].

A utilização do sistema de injeção em fluxo permite a inserção de colunas contendo espécies que podem propiciar a remoção de interferentes, e também, podem propiciar uma pré-concentração, em linha.

Procedimentos de separação são largamente utilizados quando o chumbo é determinado por geração de hidretos na presença de altos níveis de metais de transição e elementos formadores de hidreto.

Para evitar procedimentos de separação lentos tais como: diálise, extração líquido-líquido, alguns trabalhos recomendam o uso de agentes mascarantes como

mistura de ácido cítrico e cianeto de potássio [63], tiouréia [89], 1-10 fenantrolina, cianeto de sódio e ácido oxálico [90], ácido sulfosalicílico, e cianeto de sódio dissolvido em borohidreto [91].

O uso de resinas trocadoras de íons também tem sido explorado como um meio de diminuir interferências. Certas resinas que retêm espécies interferentes não retêm As, Se, e Pb. As resinas avaliadas foram Chelex 100, AG 500W-X16 e Dowex 50W-X16 [41].

Os compostos macrocíclicos contém uma cavidade na qual o cátion pode ser encapsulado, o que permite uma alta seletividade no processo de complexação dos íons. Esta seletividade do cátion depende, principalmente da relação entre o tamanho do íon e da cavidade do composto macrocíclico, e carga elétrica do íon. Os íons que exercem maior interferência são aqueles que apresentam um tamanho similar à espécie a ser determinada [92].

A Tabela 4 apresenta algumas aplicações da HG-AAS.

Tabela 4- Aplicação da técnica da geração de hidretos para determinação de chumbo com detecção por AAS.

AMOSTRA	OXIDANTE	* L.D.	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
Vinho	H ₂ O ₂ - HCl	24 µg L ⁻¹	NaBH ₄ 21%	93
	K ₂ Cr ₂ O ₇ -ácido lático	20 µg L ⁻¹	Amostras tratadas com HNO ₃	22
Gasolina	Desnecessário	2.5 µg L ⁻¹	Amostras diluídas em DMF e adição de NaBH ₄ ou NaHCO ₃ em meio ácido	72
	Desnecessário	17 µg L ⁻¹	Adição de NaBH ₄ ou NaHCO ₃ em meio ácido	73
Alimentos	H ₂ O ₂ -HNO ₃	0.1 µg g ⁻¹	Amostras digeridas em bomba de pressão	81
	HNO ₃ -(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	0.05 µg g ⁻¹	Comparação de procedimentos de digestão de amostras	82
	HNO ₃ -(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	Não fornecido	Digestão com HNO ₃ -HClO ₄ Extracão com ditizona-CH ₃	65
	K ₂ Cr ₂ O ₇ -ácido lático	0.04 µg g ⁻¹	Digestão com HNO ₃ -V ₂ O ₅	14
	H ₂ O ₂ -HNO ₃	4 ng g ⁻¹	Comparação de procedimentos de digestão	93
	H ₂ O ₂ -HNO ₃	0.04 µg g ⁻¹	Digestão com HNO ₃ -HClO ₄ em bomba de pressão	94
Ligas	(NH ₄) ₂ Ce(NO ₃) ₆ ácido oxálico	Não fornecido	Digestão com HNO ₃	68
	K ₂ Cr ₂ O ₇ -ácido tartárico	7 µg mL ⁻¹	Digestão com mistura de ácidos	62
	Desnecessário	1 µg L ⁻¹	Uso de CH ₃ Cl misturado com NaBH ₄ em DMF	16
	H ₂ O ₂ -HCl	0.05 µg L ⁻¹	Determinação de isotopo de chumbo	95
Solos	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ -HNO ₃	0.10 µg L ⁻¹	Digestão com HNO ₃ -HClO ₄	96
	Sal R-nitroso	Não fornecido	Digestão com HF-HCl	70
Amostras Ambientais		4.8 ng L ⁻¹	Uso de dietilditiosfato / Agente complexante. Ácido cítrico-agente mascarante Pré concentração	97

Continuação da tabela 4- Aplicação da técnica da geração de hidretos para determinação de chumbo com detecção por AAS.

AMOSTRA	OXIDANTE	* L.D.	OBSERVAÇÕES	REFERÊNCIA
Filtros de ar e musgo	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	40 ng mL^{-1}	Uso de HNO_3 0,75%, citrato de sódio 2%	99
Amostras Ambientais	Nitrato cérico-amônio	$0,007 \mu\text{g mL}^{-1}$	Sensibilidade 7,5 vezes maior com nebulizador ultrassônico	99
Água de Mar	H_2O_2	6 ng mL^{-1}	Prévia extração com solventes orgânicos pré concentração com resina quelante	100
Bebidas e suco de fruta	H_2O_2	$10 \mu\text{g mL}^{-1}$	Digestão de amostras em microondas	101
Cerâmica, solo	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$	$4,5 \text{ ng mL}^{-1}$	Uso de um meio sólido para geração de hidreto	102
Águas	H_2O_2	$3,5 \mu\text{g mL}^{-1}$	Pré-concentração com resina quelante	103
Vegetais e Sedimentos	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	2 ng mL^{-1}	Uso de ácido lático/ NaBH_4	104
		1 ng mL^{-1}	Uso de NaBEt_4	104

L.D. – Limite de Detecção = 3δ do branco.

3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1 – Metodología Analítica

3.1.1 Sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

O sistema FIA utilizado na determinação de chumbo está representado na Figura 1. Foi utilizado o sistema de confluência com injeção simultânea de mesmos volumes de amostra e de agente redutor na mesma vazão de carregadores, isto é, ácido tartárico e água, respectivamente. A amostra (100 µL) foi inserida no ácido tartárico 0,5 % (m/v) que confluui com a linha do oxidante $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 8,0 % (m/v), e em seguida ocorreu a confluência destes com a linha contendo o NaBH_4 3,0 % (m/v).

A fração líquida do processo, onde ocorreu a oxidação da amostra acidificada, seguida da reação com o borohidreto para formação do hidreto de chumbo, foi conduzida ao separador gás-líquido [105] como mostra a Figura 2. O gás N₂ foi inserido no separador gás-líquido e tem a função de arrastar o hidreto gerado para a câmara de atomização, onde ocorreu a decomposição do hidreto de chumbo. Os átomos de chumbo, submetidos ao feixe óptico proporcionaram o sinal analítico.

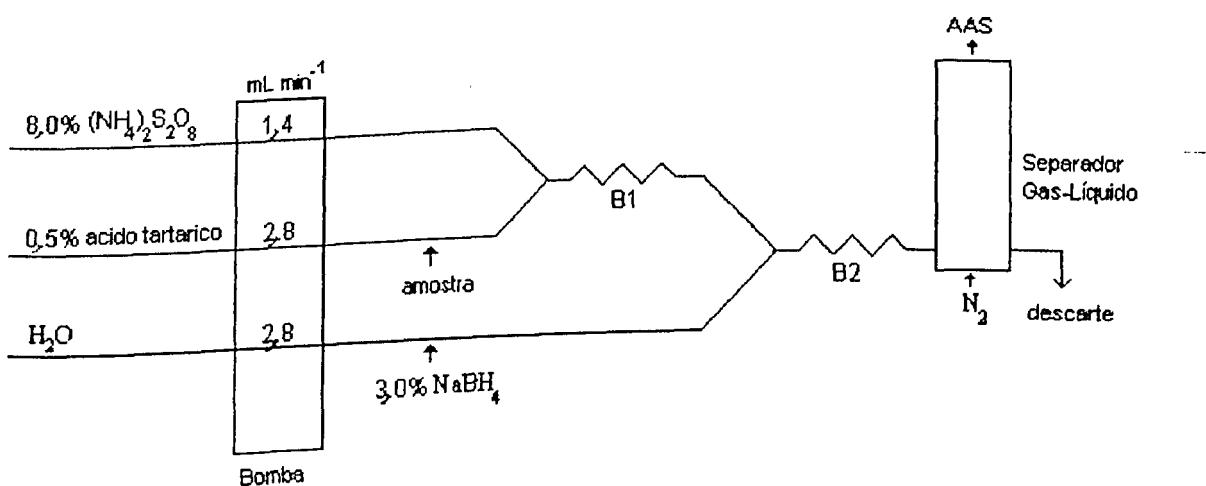


Figura 1: Sistema FIA utilizado para determinação do chumbo

R1 = Robina da reação de oxidação da amostra

B2 = Bobina da reação de formação do NaBH₄

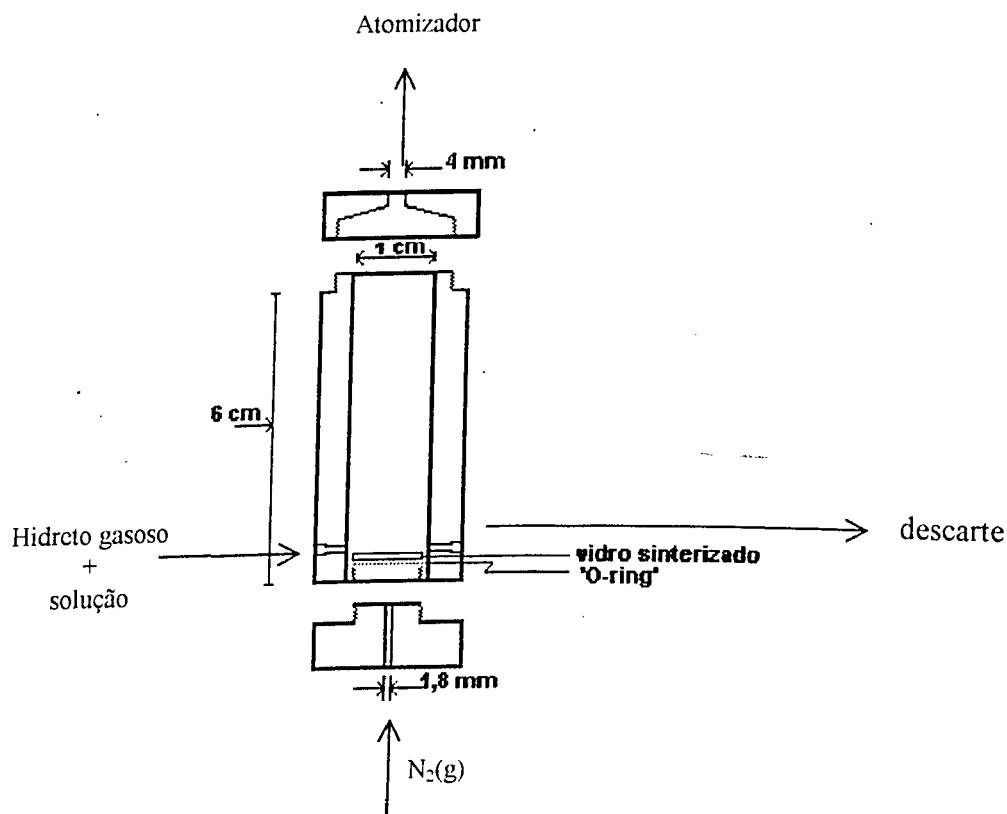


Figura 2: Separador Gás –Líquido.

3.1.2 Atomizador

O atomizador eletrotérmico está representado na Figura 3. É constituído de um tubo de quartzo (tubo “a”) de 17 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro interno (tubo “b”), onde o tubo a atua como câmara de atomização. O atomizador é enrolado num fio de Ni-Cr, a seguir com fio de amianto para isolamento térmico. A temperatura foi ajustada para propiciar a atomização do hidreto de chumbo, através de um regulador de voltagem Varivolt (Auje M-2407). O hidreto é conduzido ao atomizador através do tubo “b”.

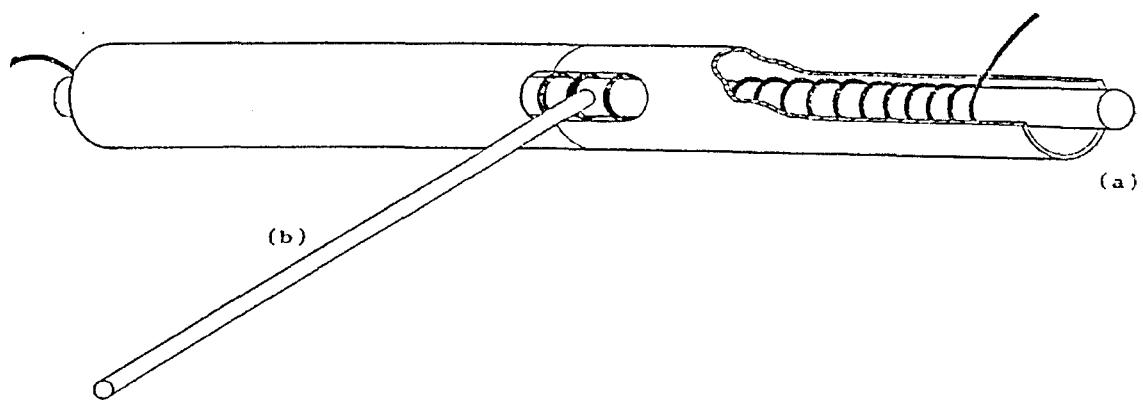


Figura 3 – Atomizador Eletrotérmico.

3.1.3 Detecção do sinal analítico

As medidas de absorbância foram feitas em AAS, Varian SpectrAA-220 (Victoria, Austrália), equipado com lâmpada de cátodo oco de chumbo e corretor de fundo (lâmpada de deutério) ligado para corrigir o sinal analítico. O comprimento de onda é de 217 nm, fenda de 1 nm e corrente da lâmpada de 10 mA. Os sinais analíticos obtidos foram registrados em uma impressora HP modelo Deskjet 692 C.

3.1.4 Preparação do atomizador

O atomizador foi lavado com HF (10% v/v) durante um tempo de 10-15 minutos e, em seguida, com água deionizada. Depois de seco, foi preenchido com uma solução silanizante (dicitrordimetilsilano 5% (m/v) em tolueno) por aproximadamente 24 horas. Este tratamento condiciona a sua superfície interna, evitando a presença de sítios ativos que catalizam a recombinação de radicais H e OH durante a atomização. Após a silanização, uma corrente de nitrogênio foi passada por 5 minutos propiciando a remoção de resíduos [106].

3.2 - Reagentes e padrões

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com reagentes de grau analítico e água deionizada, onde os volumes foram acertados com o uso de balões volumétricos, e as soluções estocadas em frascos de polietileno.

- *Soluções padrão de chumbo 1000 mg L⁻¹*: preparada a partir de Pb(NO₃)₂ (Carlo Erba- Val de Reuil - França) por diluição adequada com água deionizada. As soluções padrão de leitura foram preparadas por diluição da solução estoque nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0 mg L⁻¹.
- *Solução de boro hidreto de sódio 3,0 % (m/v)*: preparada por dissolução de 3,0 gramas de NaBH₄ (Vetec - Rio de Janeiro- Brasil) em solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹. O uso de NaOH tem como finalidade estabilizar o boro hidreto. A solução de NaBH₄ foi preparada diariamente.
- *Solução de NaOH 0,05 mol L⁻¹*: obtida a partir da dissolução de 2,06 g de NaOH (Synth - São Paulo - Brasil) com volume completado a 1 L.

- *Solução de ácido tartárico 0,5 % (m/v)*: preparada a partir da dissolução 0,5 g de ácido L(+) tartárico (Synth -São Paulo - Brasil) sólido com volume completado a 100 mL.
- *Solução do oxidante 8,0 % (m/v)*: obtida a partir da dissolução de 8,0 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (persulfato de amônio) sólido (Quimex- São Paulo- Brasil) com volume completado a 100 mL.
- Soluções de interferentes (Ni, Cu, Al, Zn, Cd, Co, Mn, Fe, Hg, Sb, As, Se e Te) Preparadas separadamente a partir de soluções de 1000 mg L^{-1} (Carlo Erba - Val de Reuil - França) para cada metal nas razões Pb/Interferente de 1:10, 1:100, 1:500, 1:1000, 1:5000. Neste estudo, a solução de chumbo utilizada foi de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$.

3.3 - Amostras Certificadas

Amostras de água para metais traço: Padrão certificado de água APS 1075 (lot# 918109) fornecido por Alpha Resources – Stevensville - U S A

- *Amostras de água*: Padrão certificado de água APS 1071 (lot# 918224) fornecido por Alpha Resources Stevensville - U S A

3.4 - Estudo das variáveis no sistema FIA e Geração de Hidreto

A otimização foi realizada através do método univariado, onde foram fixados os fatores estudados, menos um, que foi variado até que fosse obtido um melhor resultado, passando então a ser fixado, e outro fator foi submetido a variações, até que todos os fatores em questão estivessem ajustados para dar a melhor resposta analítica.

A avaliação dos resultados foi feita tendo como referência o aumento do sinal analítico, com as seguintes variáveis:

- a) concentração do ácido carregador da amostra;

- b) concentração de borohidreto de sódio;
- c) concentração do oxidante;
- d) volume da amostra;
- e) vazão do gás de arraste (N_2);
- f) temperatura de atomização do hidreto;
- g) comprimento das bobinas de reação e
- h) vazão dos carregadores;

3.5 - Estudo de interferentes

Foram avaliados os efeitos das seguintes espécies (Sb(III), Cu (II), Al (III), Fe (III), Mn (II), Zn (II), Cd (II), Ni (II), Co (II), Hg (II), As (III), Se (IV), Te (IV)) no sinal analítico. Para isto, foram preparadas soluções de Pb (II) na concentração de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ contendo cada interferente, nas proporções de 1:10; 1:100; 1:500; 1:1000; 1:5000.

Posteriormente, com o intuito de eliminar ou minimizar o efeito dos interferentes, foi acoplada ao sistema, uma mini-coluna contendo 50 mg de resina de troca catiônica (Amberlite IR-420 Synth - São Paulo - Brasil). Esta resina foi adicionada num pequeno tubo de polietileno. Para reter a resina dentro da coluna foi colocada lá de vidro nas suas extremidades. A coluna recheada foi acoplada ao sistema FIA, conforme a Figura 4.

Ainda com a finalidade de eliminar ou atenuar o efeito de interferentes, foram utilizadas soluções de tiouréia (Vetec - Rio de Janeiro - Brasil) e tiosemicarbazida (Sigma - Steinhein - Alemanha) ambas nas concentrações de 0,1 % (m/v) e 0,5 % (m/v), que foram adicionadas às soluções de chumbo contendo os interferentes.

3.6 –Amostras

Foi determinada a concentração de chumbo em amostras de águas certificadas. Os resultados foram comparados com o valor de referência fornecido no certificado.

Para a verificação e aplicação do método em amostras de interesse ambiental, foram analisadas amostras de água das margens do Córrego Brejo Alegre no Município de Araguari – MG – Brasil, coletadas na zona urbana e proximidades, água potável distribuída pelo abastecimento público, água proveniente de poço subterrâneo na periferia do citado município e água mineral comercial. As amostras foram acondicionadas ($\text{pH} \sim 2,0$) em frascos de polietileno.

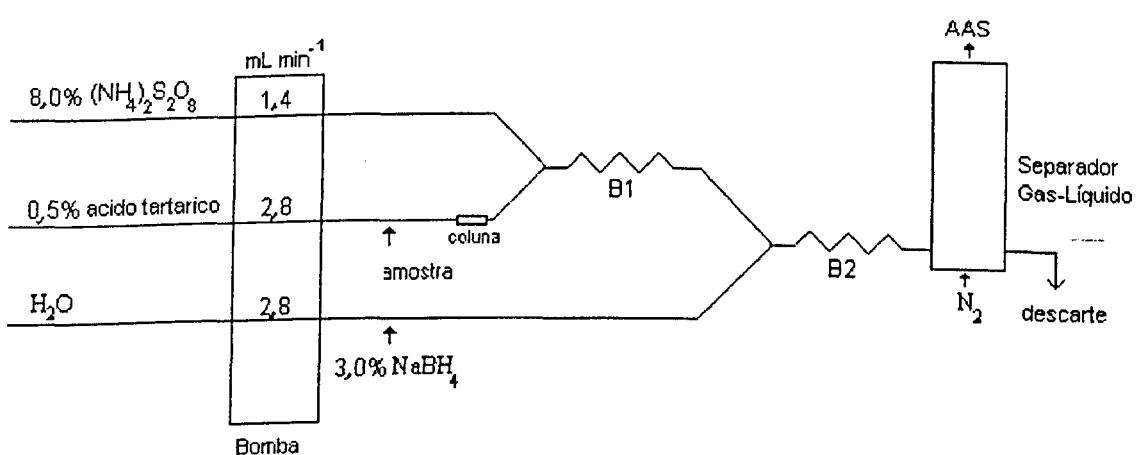


Figura 4: Sistema FIA utilizado para eliminação de interferentes na determinação do chumbo.

B1= Bobina da reação de oxidação da amostra

B2= Bobina da reação de formação do NaBH_4

4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Testes Preliminares

Os primeiros testes para determinação de chumbo através do sistema FIA foram efetuados por um sistema semelhante ao proposto por Silva [107] para determinação de arsênio. Os testes foram realizados com soluções padrão de Pb nas concentrações 0,1; 0,5 e 1,0 mg L⁻¹. O sistema FIA utilizado consistiu da introdução simultânea de amostra (100 µL) e NaBH₄ 0,4 % (m/v) (100 µL) em linhas carregadoras de HCl 1,0 mol L⁻¹ e água, respectivamente, com vazões de fluxo de 1,5 mL min⁻¹. Após confluência, a mistura reacional foi conduzida através de uma bobina de reação de 20 cm de comprimento para o separador gás-líquido. No entanto, os resultados apresentados foram insatisfatórios, pois, não foi observado nenhum sinal analítico de chumbo.

Segundo Madrid e Câmara [41], existem peculiaridades com a formação do PbH₄ devido ao baixo rendimento e a baixa estabilidade do hidreto gerado. O PbH₄ é instável e métodos utilizados para obter os hidretos dos elementos do grupo IVB não deram bons resultados com o chumbo. Portanto, é necessária a utilização de um oxidante para propiciar a geração do hidreto de chumbo. Ainda, segundo estas autoras, o aumento na eficiência da geração do hidreto de chumbo, em presença de agentes oxidantes, tem sido atribuído à formação de compostos estáveis de Pb IV antes da formação de PbH₄, na reação do chumbo com o borohidreto.

Os primeiros testes foram efetuados com solução padrão de Pb II na ausência de oxidante. De acordo com dados na literatura e os resultados experimentais observados, ficou evidente a necessidade da utilização de um oxidante para a conversão de Pb II a Pb IV.

Um novo sistema foi proposto com adição de (NH₄)₂S₂O₈ como agente oxidante, o qual consistia na introdução da amostra numa corrente carregadora contendo a mistura reacional proveniente da confluência de linhas contendo oxidante persulfato de amônio 4,0 % (m/v) e HCl 1,0 mol L⁻¹. Após este primeiro ponto de confluência, a mistura contendo a amostra, o oxidante e o ácido foi conduzida a uma bobina de reação, onde confluui com uma solução de NaBH₄ 2,0

% m/v sendo conduzido ao separador. O resultado ainda foi indesejável. O longo percurso analítico, propiciando a dispersão da amostra, a adição do borohidreto no final do percurso, provavelmente de maneira insuficiente para a formação do hidreto, podem ter contribuído para tal. A simplificação do sistema com uma mistura inicial ácido-oxidante numa única linha também não foi suficiente para melhorar o sinal. Utilizando este mesmo percurso analítico, porém substituindo HCl 1,0 mol L⁻¹ por HNO₃ 2,0 % (m/v), foi detectado um sinal para o PbH₄. No entanto, o sinal observado apresentou baixa magnitude e repetibilidade.

Todas estas dificuldades experimentais estão associadas à baixa eficiência e instabilidade na formação de PbH₄.

A modificação do sistema de fluxo que tornou viável a continuidade do trabalho está representado na Figura 1. De acordo com o sistema descrito (item 3.1.1), a utilização de uma linha contendo ácido tartárico foi determinante na obtenção do sinal analítico.

4.2 - Otimização das variáveis no sistema FIA e Geração de Hidreto

4.2.1 Efeito da concentração de ácido tartárico

O efeito da concentração do ácido tartárico na eficiência de geração de PbH₄ foi avaliado para soluções de ácido tartárico na faixa de 0,25 a 3,0 % (m/v), utilizando soluções padrão de chumbo nas concentrações de 0,1; 0,5 e 1,0 mg L⁻¹. Em baixas concentrações (0,25 a 0,5 %) houve um significativo aumento do sinal analítico. Porém, o aumento na concentração de ácido tartárico provocou uma queda significativa de sinal para as respectivas soluções de chumbo estudadas. Segundo Cacho et al.[83] o efeito do ácido tartárico na geração do PbH₄ é atribuído às variações de pH e nos potenciais de oxidação-redução destas espécies no meio reacional. Ainda de acordo com este autor, altas concentrações de ácido tartárico afetam a eficiência da geração de hidreto, sendo que concentrações maiores que 8,0 g L⁻¹ provocam queda do sinal analítico em 60 %.

De acordo com Smith [108], pequenas variações na concentração de ácido afetam significativamente a eficiência da geração do PbH₄ associado à detecção por AAS.

Como o aumento da concentração do ácido tartárico produz uma queda significativa do sinal analítico, supõe-se que este ácido, em altas concentrações, pode agir como um agente quelante, interagindo com o chumbo, e diminuindo a eficiência da geração do hidreto. A concentração escolhida para este estudo foi de 0,5 %, como mostra a Figura 5.

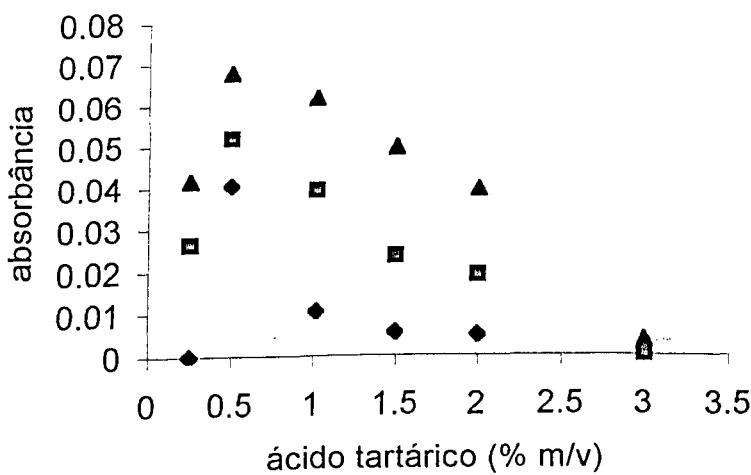


Figura 5: Efeito da concentração do ácido tartárico na determinação de chumbo.

Condições experimentais: concentração de NaBH_4 1,0 % (m/v); concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 8,0 % (m/v), volume injetado 50 μl ; bobinas de reação B1=20 cm; B2=30cm, vazão dos carregadores 2,8 mL/min; vazão de nitrogênio 25 mL/min; temperatura de atomização: 900 °C.

-♦- Pb 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -■- Pb 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -▲- Pb 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$

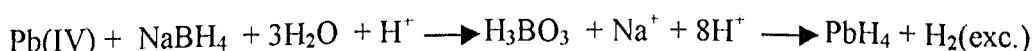
4.2.2 Efeito da concentração de NaBH₄

Foi estudado o efeito de diferentes concentrações de borohidreto de sódio na sensibilidade do método. Os valores destas concentrações variaram de 0,5 a 4,0 % (m/v). Em concentrações de 0,5 a 3,0 %, houve um aumento de sinal, sendo máximo nesta última concentração, e a partir da qual houve uma sensível diminuição.

As concentrações de NaBH₄ maiores que 3,0 % provocam uma maior quantidade de H₂ gerado e, consequentemente, o excesso de H₂ provoca uma perturbação no sistema de fluxo comprometendo a separação da fase gasosa e dificultando o descarte do líquido remanescente. Tal fato, comprometeu a reprodutibilidade do sinal analítico. Devido à instabilidade do NaBH₄ em solução aquosa, este reagente foi preparado em solução de NaOH 0,05 % (m/v). Segundo Madrid et all [109], a concentração de borohidreto tem um efeito mais marcante para o chumbo do que para outros elementos que geram hidretos. Dependendo da escolha do ácido e do oxidante, esta concentração pode ser até de 10 % m/v, o que pode onerar bastante a análise, devido ao alto custo deste reagente. No sistema de fluxo proposto, quando o injetor é comutado para a posição de inserção, ambas as alíquotas contendo a amostra e o NaBH₄, são inseridas nas respectivas correntes carregadoras e coalescem na confluência. Isto representa uma economia de borohidreto de sódio.

No presente trabalho, foi escolhida a concentração de 3,0 %, como mostra a Figura 6.

A função do borohidreto na geração de PbH₄ é atuar como íon doador de H⁺ ao Pb (IV) como mostra a reação [41]:



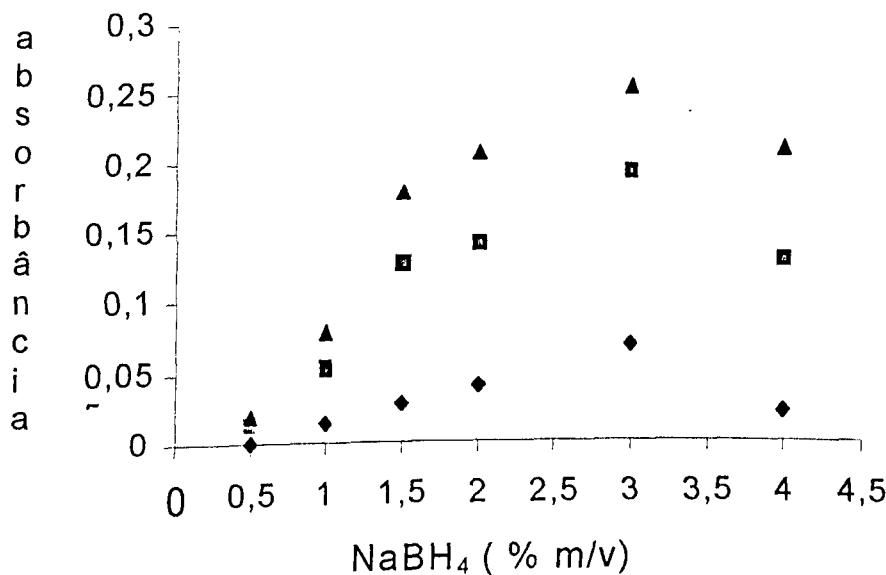


Figura 6: Efeito da concentração do NaBH₄.

Condições experimentais: ácido tartárico 0,5 % (m/v); concentração de (NH₄)₂S₂O₈ 8,0 % (m/v), volume injetado 50 µl; bobinas de reação B1=20 cm; B2= 30cm, vazão dos carregadores 2,8 mL/min; vazão de nitrogênio 25 mL/min; temperatura de atomização: 900 °C.

-◆- Pb 0,1µg mL⁻¹ , -■- Pb 0,5µg mL⁻¹ , -▲- Pb 1,0 µg mL⁻¹

4.2.3 Efeito da concentração do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$

Os testes preliminares comprovaram que não ocorre a geração de PbH_4 na ausência de um oxidante. Portanto, a presença do $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ como agente oxidante e a sua inserção no percurso analítico (Figura 1) foi um dos fatores determinantes no desenvolvimento do método analítico.

Nesta otimização foram avaliadas concentrações do oxidante em questão variando de 2,0 a 10,0 % (m/v). Em concentração 10 % do oxidante, houve uma queda relativa do sinal analítico para solução de chumbo $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$. A concentração de 8,0 % forneceu a melhor resposta, como mostra a Figura 7.

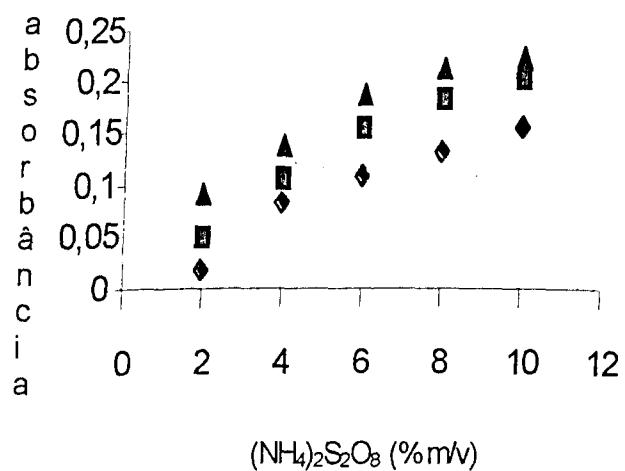


Figura 7: Efeito da concentração do oxidante na determinação de chumbo.

Condições experimentais: ácido tartárico 0,5 % (m/v) concentração de NaBH_4 3,0 % (m/v); volume injetado $50 \mu\text{l}$; bobinas de reação $B1=20 \text{ cm}$; $B2= 30\text{cm}$, vazão dos carregadores $2,8 \text{ mL/min}$; vazão de nitrogênio 25 mL/min ; temperatura de atomização: 900°C .

-♦- Pb $0,1 \mu\text{g mL}^{-1}$, -■- Pb $0,5 \mu\text{g mL}^{-1}$, -▲- Pb $1,0 \mu\text{g mL}^{-1}$

4.2.4 Efeito do volume injetado

O efeito do volume de amostra e de redutor NaBH_4 injetados no sistema foi estudado através da variação do comprimento da alça de amostragem. Foram utilizados volumes de 50; 100 e 150 μL . Segundo Reis et all [34], aumentando-se o comprimento da alça aumenta-se o sinal analítico, porém este valor máximo deve corresponder à situação de mínima dispersão. Foi observado que o aumento de volume de amostra e de redutor gerou um aumento na sensibilidade. Um aumento de volume também pode comprometer a limpeza do sistema, pois há um aumento no tempo gasto para o retorno do sinal analítico à linha base. Foi estabelecido o volume de 100 μL , pois nesta situação a sensibilidade foi maior em concentrações menores de chumbo. A Figura 8 mostra este efeito.

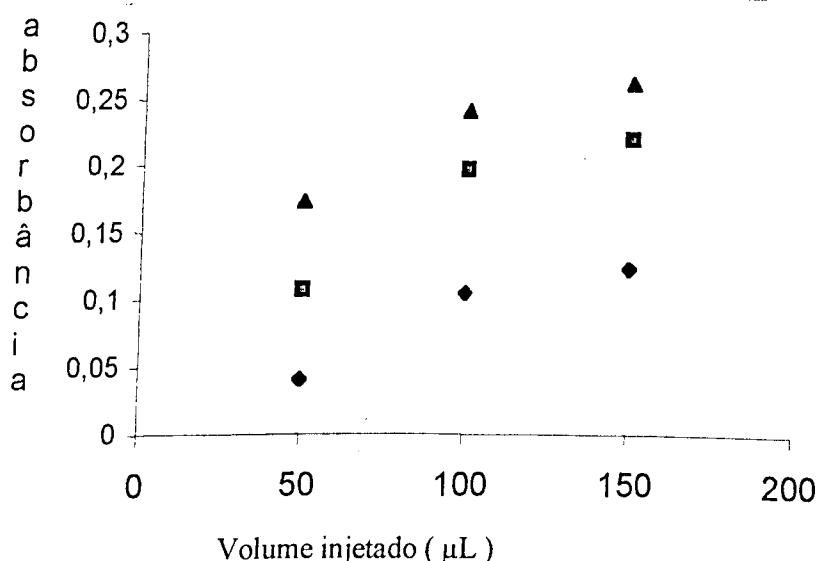


Figura 8: Efeito do volume injetado na determinação de chumbo.

Condições experimentais: ácido tartárico 0,5 % (m/v); concentração de NaBH_4 3,0 % (m/v); concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 8,0 % (m/v); bobinas de reação B1=20 cm; B2=30cm, vazão dos carregadores 2,8 mL/min; vazão de nitrogênio 25 mL/min; temperatura de atomização: 900 °C.

-♦- Pb 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -■- Pb 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -▲- Pb 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$

4.2.5 Efeito do Gás de Arraste

A importância da escolha da vazão adequada do gás de arraste (N_2) se deve ao fato de que este parâmetro também influencia no sinal analítico. O efeito do nitrogênio foi verificado nas vazões de 25; 50 e 100 mL/min. Em fluxos maiores, a sensibilidade pode ser diminuída pela diluição do PbH_4 no gás de arraste. Os resultados obtidos 50 e 100 mL/min foram bastante próximos, porém a repetibilidade dos mesmos foi melhor em 50 mL/min. Além disto, em vazões maiores, o gás de arraste conduz a fase líquida do sistema de separação para o atomizador, comprometendo o sinal analítico. Em vazões menores não há transporte efetivo do PbH_4 . A vazão escolhida foi de 50 mL/min, como mostra a Figura 9:

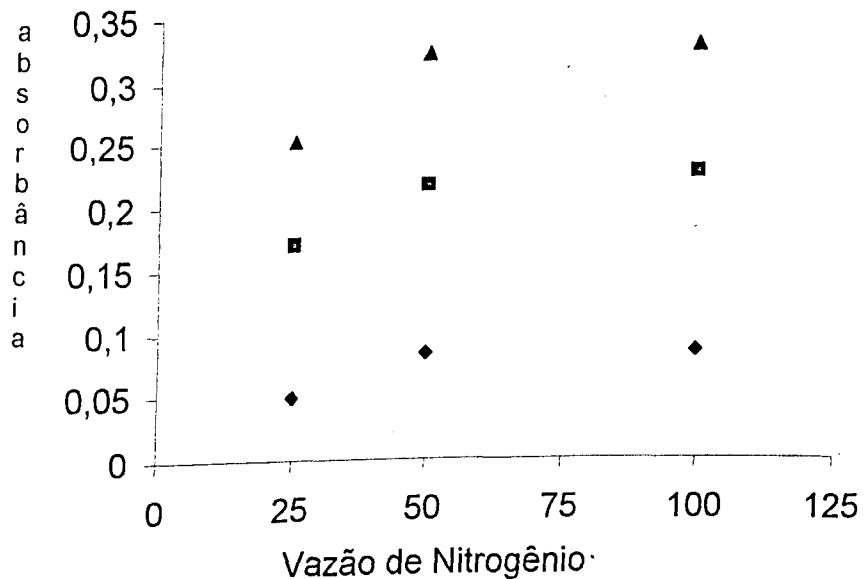


Figura 9: Efeito da vazão de nitrogênio na determinação de chumbo.

Condições experimentais: ácido tartárico 0,5 % (m/v); concentração de $NaBH_4$ 3,0 % (m/v); concentração de $(NH_4)_2S_2O_8$ 8,0 % (m/v), volume injetado 100 μl ; bobinas de reação B1=20 cm; B2= 30 cm, vazão dos carregadores 2,8 mL/min; temperatura de atomização: 900 °C.

-♦- Pb 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -■- Pb 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -▲- Pb 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$

4.2.6 Efeito do comprimento das bobinas de reação

No sistema em estudo, a reação da amostra acidificada com o oxidante ocorre na bobina (B1) e destes com o NaBH₄ na bobina (B2), como mostrado na Figura 1. O tempo necessário para que ocorram estas reações é de grande importância para a eficiência da formação do PbH₄. Este tempo de reação está diretamente relacionado com o comprimento das bobinas de reação. Como as reações químicas se iniciam nas confluências, o espaço percorrido da injeção até a detecção deve ser ajustado, pois se for insuficiente para que se complete a reação, ou de forma contrária propiciando a dispersão, pode ocasionar alteração no sinal analítico. Este tempo de reação foi estudado tendo como parâmetro o comprimento das bobinas. Os comprimentos de ambas foram variados de 20 a 50 cm, separadamente. A oxidação da amostra exigiu um tempo de reação maior, correspondendo a um comprimento de 40 cm de bobina (B1), enquanto a formação do hidreto foi mais eficiente numa bobina de 20 cm (B2). As Figuras 10 e 11 mostram a variação do sinal analítico em função deste parâmetro.

4.2.7 Efeito da vazão dos carregadores

A influência da vazão dos carregadores (solução de ácido tartárico e água desionizada) também é importante, pois está diretamente relacionada com o tempo de residência da amostra e do oxidante no sistema de fluxo.

Foram avaliadas vazões de 1,3; 1,9; 2,8 e 3,4 mL/min e observado um aumento de sinal analítico com o aumento da vazão, até o valor de 2,8 mL/min, havendo ligeira atenuação a partir deste valor. A vazão de 3,4 mL min⁻¹, a amostra não tinha tempo suficiente para interagir com os reagentes e, consequentemente, formar a espécie química detectável. A Figura 12 mostra os resultados obtidos. A melhor vazão foi 2,8 mL/min.

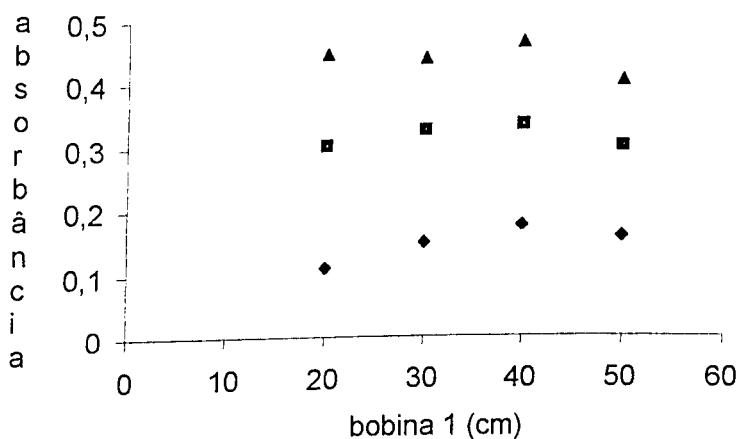


Figura 10: Influência do comprimento da bobina 1 de reação.

Condições experimentais: ácido tartárico 0,5 % (m/v), concentração de NaBH₄ 3,0 % (m/v); concentração de (NH₄)₂S₂O₈ 8,0 % (m/v), volume injetado 100 µL; bobina de reação B2 = 30 cm, vazão dos carregadores 2,8 mL/min; vazão de nitrogênio 50 mL/min; temperatura de atomização: 900 °C.

-♦- Pb 0,1µg mL⁻¹, -■- Pb 0,5µg mL⁻¹, -▲- Pb 1,0 µg mL⁻¹

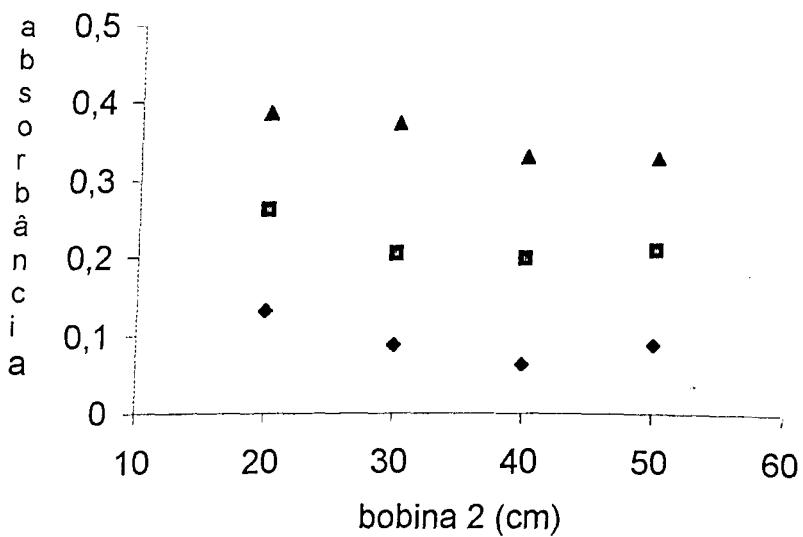


Figura 11- Influência do comprimento da bobina 2 de reação

Condições experimentais: ácido tartárico 0,5 % (m/v), concentração de NaBH₄ 3,0 % (m/v); concentração de (NH₄)₂S₂O₈ 8,0 % (m/v), volume injetado 100 µL; bobina de reação B1 = 40 cm, vazão dos carregadores 2,8 mL/min; vazão de nitrogênio 50 mL/min; temperatura de atomização: 900 °C.

-♦- Pb 0,1µg mL⁻¹, -■- Pb 0,5µg mL⁻¹, -▲- Pb 1,0 µg mL⁻¹

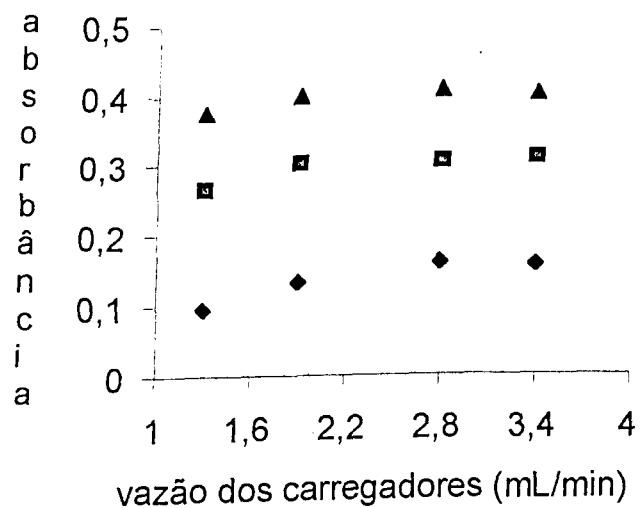


Figura 12: Efeito da vazão dos carregadores.

Condições experimentais: ácido tartárico 0,5 % (m/v), concentração de NaBH_4 3,0 % (m/v); concentração de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 8,0 % (m/v), volume injetado 100 μl ; bobinas de reação $B_1 = 40$ cm e $B_2 = 20$ cm, vazão de nitrogênio 50 mL/min; temperatura de atomização: 900 °C.

-◆- Pb 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -■- Pb 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -▲- Pb 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$

4.2.8 Efeito da temperatura de atomização

O estudo da influência da temperatura de atomização do PbH₄ foi feito, experimentalmente, através da variação da voltagem no Varivolt. O aumento da temperatura no interior do atomizador é diretamente proporcional ao aumento da voltagem.

O efeito da temperatura de atomização no sinal analítico foi estudado no intervalo de temperaturas entre 770 a 1300 °C. O gráfico, correspondente à Figura 14, mostra que a melhor temperatura para a atomização do PbH₄ é 960 °C. Em baixas temperaturas, a atomização do PbH₄ não ocorre de maneira efetiva e acima deste valor, o sinal diminui. Segundo Madrid e Câmara [41], em temperaturas acima de 1000 °C, grupos SiOH da superfície do tubo de quartzo reagem com hidrogênio, resultando na liberação de radicais H. Isto demonstra também que a qualidade da superfície interna do atomizador influencia consideravelmente a sensibilidade.

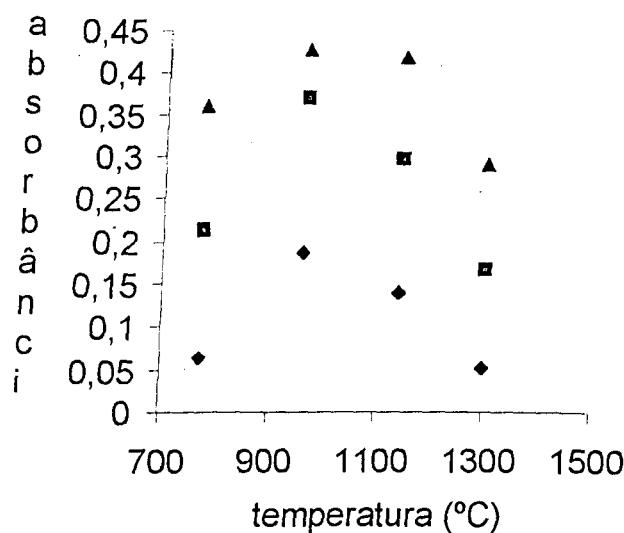


Figura 13: Efeito da temperatura de atomização.

Condições experimentais: ácido tartárico 0,5 % (m/v), concentração de NaBH₄ 3,0 % (m/v); concentração de (NH₄)₂S₂O₈ 8,0 % (m/v), volume injetado 100 μl ; bobinas de reação B1 = 40 cm e B2 = 20 cm, vazão de nitrogênio 50 mL/min, vazão dos carregadores 2,8 mL/min.

-♦- Pb 0,1 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -■- Pb 0,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$, -▲- Pb 1,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$

4.2.9 -Condições experimentais otimizadas :

- concentração de ácido tartárico: 0,5 % (m/v),
- concentração de borohidreto: 3,0 % (m/v),
- concentração de oxidante: 8,0 % m/v;
- vazão de nitrogênio: 50 mL/min;
- comprimento das bobinas de reação: B1=40 cm; B2=20 cm;
- volume de amostra: 100 μL ;
- vazão dos carregadores: 2,8 mL/min L;
- temperatura de atomização: 960 $^{\circ}\text{C}$.

4.3 Estudo do Efeito de Interferentes e Mascarantes

Após a otimização das variáveis que exercem influência no método proposto, foi avaliado o efeito de vários íons que podem exercer alterações na determinação de chumbo.

Este estudo foi desenvolvido em duas etapas. Na primeira, foram avaliados íons que podem causar interferência na fase líquida, principalmente, alguns metais de transição e na segunda etapa, foram testados íons geradores de hidretos, que podem interferir na fase gasosa. Os testes foram realizados com soluções padrão de Pb (II) de 0,1 mg L⁻¹ sendo acrescentado separadamente, os íons interferentes, em relação à concentração de chumbo: 1:10; 1:100; 1:500; 1:1000; 1:5000. A interferência é considerada crítica [85] quando a relação entre o sinal analítico para a solução contendo chumbo e interferente, e o sinal analítico para a solução contendo somente chumbo, for maior que 10 %. Os resultados avaliados foram considerados em relação porcentual.

4.3.1- Estudo de interferentes na fase líquida

O estudo de interferentes na fase líquida foi desenvolvido a partir dos seguintes íons: Ni(II), Cu(II), Al(III), Zn(II), Cd(II), Co(II), Mn(II), Fe(III) e Hg(II). Os resultados obtidos estão representados na Tabela 5.

Estes resultados mostram que todos os elementos avaliados causam sérias interferências na determinação do chumbo, pois os dados indicam que para todos os íons estudados, a relação entre sinal analítico na presença de interferentes e na ausência destes foi maior que 10 %. Em todos os casos, observou-se a diminuição do sinal analítico, ou seja, a interferência negativa. O sinal analítico foi totalmente extinto na presença de Mn (II) e dentre os íons estudados, na fase líquida, o Ni(II) foi o que apresentou menor efeito de interferência.

De acordo com a literatura, uma das desvantagens da determinação do chumbo pelo método HG-AAS, é a severa interferência associada a elementos do grupo VIII (Fe, Co e Ni) e IB (Cu e Ag). Pouco se conhece com relação aos mecanismos envolvidos [41]. Supõe-se que o Mn(II) possa estar consumindo o persulfato. A literatura mostra que a seletividade depende do sistema ácido-oxidante, do sistema de geração do hidreto, do tipo de atomização, qualidade dos

dos reagentes utilizados. Jin e Taga [65] relatam que Ag, Au, Cd, Cu e Ni interferem seriamente na determinação do chumbo em todas as condições avaliadas. A interferência dos metais de transição ocorre devido a co-precipitação de compostos interferentes, adsorvendo e/ou decompondo o hidreto gerado [41], portanto, diminuindo a eficiência do processo de geração de hidretos.

A literatura é contraditória com relação ao efeito dos metais de transição na eficiência da geração de hidretos. Há relatos de queda e também de acréscimo no sinal causado pela presença de interferentes [41].

4.3.2 Estudo de interferentes na fase gasosa

A interferência na fase gasosa ocorre geralmente com os elementos formadores de hidretos. O mecanismo ainda não é bem conhecido. Esta interferência pode ocorrer na superfície ou na porção líquida do gerador, nos tubos de condução e/ou no atomizador. Estes fatores teriam um efeito direto caso ocorra a geração simultânea do interferente e da espécie analítica, ou um efeito de memória, caso o efeito de interferência persistisse depois de cessar a geração do hidreto, na determinação da espécie analítica em particular.

A interferência na fase gasosa pode ser dividida em dois grupos: a interferência devido ao transporte que ocorre no caminho do gerador para o atomizador, causando decréscimo e /ou perda da espécie analítica e a interferência durante a atomização, a qual depende do mecanismo de atomização do hidreto e da espécie analítica num determinado tipo de atomizador.

Considerando o mecanismo de atomização do hidreto e a presença de átomos livres da espécie analítica transferida ao atomizador, dois tipos de atomização podem existir [110]: a interferência populacional de radicais que ocorre quando o interferente muda a população de átomos de hidrogênio, e a interferência causada quando um elemento diminui os átomos livres da espécie analítica devido a reações da espécie analítica com o interferente na fase gasosa.

Foi avaliada a interferência de Sb(III), As(III), Se(IV) e Te(IV). Cada uma destas espécies foi adicionada a solução de Pb (II) $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ nas mesmas razões Pb/interferente utilizadas para o estudo na fase líquida.

A Tabela 6 mostra o efeito destas espécies interferentes em termos de porcentagens. Foi constatado que Se e Te provocaram a supressão total do sinal em todas as razões Pb/interferente estudadas. As espécies Sb e As também provocaram interferência.

Tabela 5 – Efeito de alguns metais no sinal do chumbo ($0,1\text{mg L}^{-1}$)

Interferente	Razão Chumbo/ Interferente (%)				
	1:10	1:100	1:500	1:1000	1:5000
Ni (II)	-43	-47	-48	-50	-52
Cu (II)	-77	-83	-93	-95	-98
Al (III)	-95	-96	-99	-99	-100
Zn (II)	-86	-80	-82	-83	-91
Cd (II)	-91	-92	-99	-100	-100
Co (II)	-77	-83	-85	-86	-87
Mn (II)	-100	-100	-100	-100	-100
Fe (III)	-92	-93	-95	-96	-100
Hg (II)	-91	-93	-94	-95	-96

Tabela 6 : Efeito de elementos formadores de hidretos na determinação do chumbo ($0,1\text{ mg L}^{-1}$).

Interferente	Razão Chumbo/Interferente (%)				
	1:10	1:100	1:500	1:1000	1:5000
Sb (III)	-97	-98	-99	-100	-100
As (III)	-90	-90	-91	-92	-96
Se (IV)	-100	-100	-100	-100	-100
Te (IV)	-100	-100	-100	-100	-100

4.3.3 Eliminação de Interferentes

Com o intuito de eliminar, ou apenas minimizar o efeito de interferência das espécies, foi inserido ao sistema em fluxo um tubo de polietileno (30 mm x 2 mm) contendo 50 mg de resina catiônica (Amberlite IR-420), conforme Figura 4.

A presença da coluna contendo a resina provocou a supressão total do sinal analítico para as soluções contendo Pb/interferente e, também, não houve resposta de sinal utilizando a solução que continha apenas chumbo.

Com estes resultados conclui-se que a resina deve ter retido os ions chumbo, e este procedimento foi então descartado.

Ainda com a finalidade de eliminar ou atenuar o efeito dos elementos interferentes, foram realizados testes com outros mascarantes. As substâncias utilizadas foram tiouréia e tiosemicarbazida nas concentrações 0,1 e 0,5 % (m/v). Estas substâncias foram adicionadas na preparação da solução padrão de chumbo 0,1 mg L⁻¹ e na preparação da solução chumbo contendo os interferentes (coquetel 1 e 2). O Coquetel 1 foi preparado com elementos formadores de hidreto, isto é; As e Se na razão Pb/Interferente de 1:10. O Coquetel 2 foi preparado nas mesmas proporções do anterior, com utilização de metais de transição: Fe, Cr e Cu.

A Tabela 7 mostra os resultados obtidos com a utilização de tiouréia e tiosemicarbazida como mascarantes auxiliares para a determinação de chumbo pelo método proposto.

Tabela 7: Efeito do uso de mascarantes na determinação de chumbo

Amostra	Tiouréia	Tiouréia	Tiosemicarb.	Tiosemicarb.
	0,1%	0,5%	0,1%	0,5%
Pb	-29	-32	-49	-48
Pb + Coq. 1	-100	-95	-100	-100
Pb + Coq. 2	-52	-56	-58	-59

De acordo com os resultados obtidos, o uso dos mascarantes tiouréia e tiosemicarbazida não foi eficiente. Não houve eliminação dos efeitos de interferentes, e a atenuação destes efeitos não foi significativa. Foi verificado que, o uso destes mascarantes apenas com o chumbo, sem interferentes, provocou queda no sinal, levando à suposição que estes mascarantes interagem com o chumbo. Os elementos formadores de hidreto provocaram uma interferência mais severa que os metais de transição.

Apesar dos resultados para minimização do efeito de interferentes não terem sido considerados satisfatórios, convém ressaltar que, mesmo sem conseguir eliminar a interferência foi observado uma recuperação do sinal analítico para os metais de transição (coquetel 2).

A presença de interferentes na determinação de chumbo não é tão problemática em se tratando de uma amostra ambiental, pois as concentrações estudadas dos elementos interferentes no método desenvolvido são bem maiores que a concentração encontrada na prática.

4.4 - Calibração, precisão, exatidão e limite de detecção

Foram avaliadas as figuras de mérito para o método proposto. A curva de calibração obtida está representada na Figura 14. Os dados mostram que os pontos experimentais descreveram uma reta, representada pela seguinte equação:

$Y = 0,0022 X + 0,0169$ onde Y é o sinal analítico (medido em absorbância) e X é a concentração de chumbo (em $\mu\text{g L}^{-1}$). O coeficiente de correlação linear variando a concentração de chumbo de 10,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ é de 0,9983. A precisão do método foi avaliada através do desvio padrão relativo, calculado a partir de 10 determinações em replicata, foi de 3,2 % para 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ de chumbo.

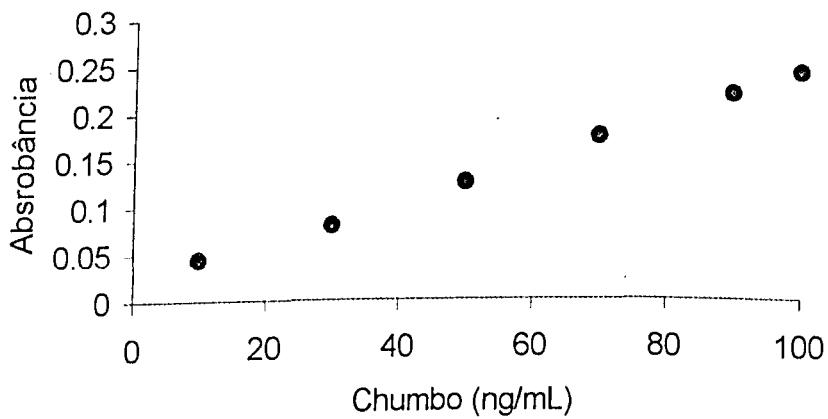


Figura 14: Curva de calibração para determinação de chumbo

O limite de detecção, considerando-se a relação sinal/ruído igual a três, segundo recomendações da IUPAC, obtido para chumbo foi de 0,31 $\mu\text{g L}^{-1}$.

A exatidão do método proposto foi avaliada com padrão certificado de água com respeito ao conteúdo de chumbo. Os elementos constituintes presentes no padrão certificado são mostrados no Anexo I. A Tabela 8 mostra os resultados obtidos para as amostras utilizando o método proposto e comparadas com os valores certificados. Estes dados mostram que os resultados obtidos usando o método desenvolvido estão em concordância com aquele obtido pelo valor

certificado, já que nenhuma diferença estatística entre os resultados foi observada a nível de confiança de 99%. O método mostrou boa exatidão.

Tabela 8: Determinação de chumbo utilizando o método proposto em amostras certificadas.

Amostra de água	Valor obtido $\mu\text{g L}^{-1}$	Valor certificado $\mu\text{g L}^{-1}$
APS 1075	$39,2 \pm 0,9$	$40,0 \pm 0,2$
APS 1071	$101,0 \pm 0,7$	$100,0 \pm 0,5$

4.4.1 Determinação de chumbo em amostras ambientais de águas

O propósito do trabalho para a determinação de chumbo em águas foi apenas de estabelecer um método químico de análise, não sendo abordado o aspecto de monitoramento ambiental e suas implicações.

A determinação de chumbo em amostras de água foi avaliada através da quantificação do teor deste metal em águas destinadas ao abastecimento público, água mineral comercial, águas de córrego e água de poço subterrâneo, em áreas urbanas. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela 9.

Tabela 9: Determinação de chumbo em amostras ambientais de águas.

Amostras de Água	Concentração de chumbo ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Água de córrego (1)	$10,9 \pm 0,3$
Água de córrego (2)	$8,1 \pm 0,2$
Água de córrego (3)	$8,9 \pm 0,2$
Água de poço	$7,2 \pm 0,2$
Água potável	$4,2 \pm 0,2$
Água mineral comercial	$4,2 \pm 0,2$

I, 2, 3 correspondem amostras coletadas em pontos distintos do Córrego Brejo Alegre – Araguari – MG. – Brasil.

Foi ainda realizado um ensaio com a amostra de água mineral onde foi aplicado o método de adição padrão com acréscimo de 40 e 80 $\mu\text{g L}^{-1}$ em chumbo e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 10:

Tabela 10: Índice de recuperação de chumbo em amostra de água mineral

Amostra + Pb adicionado	Valor encontrado ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Recuperação %
Amostra	-	-
Amostra + 4 μg	41,8	95,0
Amostra + 8 μg	85,4	97,0

5- CONCLUSÕES

A determinação de chumbo pelo método de geração de hidretos com detecção por AAS/FIA apresentou algumas dificuldades iniciais para a obtenção do sinal analítico. Tais dificuldades estavam relacionadas com as etapas de oxidação, adequação dos reagentes e do sistema de fluxo. O chumbo apresenta algumas peculiaridades que o difere de outros elementos formadores de hidreto. No entanto, todos estes entraves estão coerentes com a literatura.

Os acessórios utilizados na montagem do sistema em fluxo são acessíveis e de baixo custo. O sistema permite o baixo consumo de reagentes, principalmente de NaBH_4 , que pode onerar a análise.

A limpeza periódica do atomizador é de fundamental importância para o funcionamento adequado do sistema.

Nas condições experimentais otimizadas, os resultados obtidos para as variáveis que afetam o sinal analítico, para o método em estudo foram: concentração de ácido tartárico: 0,5 % (m/v); concentração de borohidreto de sódio: 3,0 % (m/v); concentração de oxidante: 8,0 % (m/v); vazão de nitrogênio:

50 mL/min, comprimento das bobinas de reação: B1 = 40 cm; B2 = 20 cm; volume de amostra: 100 μ L; vazão dos carregadores: 2,8 mL/min; temperatura de atomização: 960°C.

O estudo de interferentes para o método proposto mostrou que vários elementos apresentam séria interferência na técnica de geração de PbH₄, tanto na fase líquida, como na fase gasosa.

Conforme os resultados obtidos a resina de troca catiônica Amberlite IR-420 não foi eficiente para eliminar o efeito da grande maioria dos interferentes, sendo bastante provável a retenção de chumbo na resina.

Quanto à retenção de íons na fase gasosa, tiouréia e tiosemicarbazida promoveram, em alguns casos, uma diminuição do efeito de interferência dos íons estudados.

O método desenvolvido para a determinação de chumbo apresenta as seguintes figuras de mérito: precisão (desvio padrão relativo) de 3,2 % para 100 μ g L⁻¹, limite de detecção de 0,31 μ g L⁻¹.

Através deste trabalho foi possível comprovar que os parâmetros avaliados utilizando o sistema de fluxo combinado com a técnica de geração de hidretos possibilitaram a aplicação desta metodologia para amostras de águas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- Greenwood, N.N. ; Earnshaw, A. "Chemistry of the Elements" Pergamon Press Inc., New York, 1994 , 427.
- 2- Chisholm, J.J; Scientific American, 1973, 335, 43.
- 3- Weeks, M.E. ; Journal of Chemical Education Publ., 1956, 6th edn. 41-47.
- 4- Harrison, R.M., Laxen, D.P.H; "Lead Pollution", 1981, Chapman and Hall, London, 175.
- 5- Ambrosio, R.C., Ticianelli, E.A.; Química Nova , 2001, 24, 2
- 6- Geng, M., Han, J., Feng, F., Northwood, D.O.; J. Electrochem. Soc. 1999, 146, 3591.
- 7- Turner, D. ; Environmental Health, 1980, 16 part I, 308.
- 8- Turner, D. ; Environmental Health, 1980, 16 part II, 312.
- 9- Kirk- Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1981, 3rd edn, 14, 98.
- 10- Conselho Federal de Química- Brasil, Informativo, 1999, ano 27 out/dez.
- 11- Schvartsman,S., "Intoxicações Agudas", 1981, Ed.Sarvier, São Paulo,184-187.
- 12- Centers for Disease Control; "Preventing lead poisoning in your children",1985, CDC, 99, 2230.
- 13- <http://www.atsdr.cdc.gov/cxlead.htm>. data de acesso 18/12/1999.
- 14- United States Environmental Protection Agency, 1988 , 747-B-98-002.
- 15- Júnior, E.S., Rocha, J.C., Rosa, A.H., Zara, L.F., Santos, A.; Química Nova, 2001, 24, 3.
- 16- Aikem, G.R.; "Geochemistry isolation and characterization", 1985, John Wiley & Sons, New York, 363.
- 17- Senesi, N., Miano, T.M., " Humic substances in the global environment and applications on human health, 1994, Elsevier, Amsterdam,1368.
- 18- <http://www.knowlead.com/teach-your-children.htm>. data de acesso 10/11/1999.
- 19- Quarterman, J., " Trace elements in human and animal nutrition" 1986, Academic Press,Inc, 281.
- 20- Deliberação Normativa COPAM, 1986, art 4.
- 21- Ruzicka, J., Hansen, E.H., Anal.Chim.Acta, 1975, 78, 145.

- 22- Rocha, F.R.P.; Reis, B.F., Química Nova, **2000**, 23, 119.
- 23- Fang, Z.L., "Separation and Preconcentration in Flow", **1993**, VCH, Weinheim.
- 24- Mertz, W.; "Trace elements in human animal nutrition", **1986**, 5thed., Academic Press, New York.
- 25- Aurillo, A.C., Mason, R.P., Hemond, H.F., Environ. Sci. Technol., **1994**, 28, 577
- 26- Savory, J.; Wills, M.R.; Clinic Chem., **1992**, 38, 1565
- 27- Bergami, F.H., Reis, B.F.; Zagatto, E.A.G.; Anal. Chim. Acta, **1978**, 97, 427.
- 28- Zagatto, E.A.G., Krug, F.J.; Bergami, F.H.; Jorgensen, S.S.; Reis, B.F.; Anal. Chim. Acta, **1979**, 104, 279
- 29- Ruzicka, J., Hansen, E.H.; Zagatto, E.A.G.; Anal. Chim. Acta, **1977**, 88, 1
- 30- Pasquini, C., Faria, L.C.; Anal. Chim. Acta, **1987**, 193, 19
- 31- Zagatto, E.A.G., Jacintho, A.O., Krug, F.J., Reis, B.F.; Bruns, R.E., Araújo, M.C.V.; Anal. Chim. Acta, **1983**, 145, 169.
- 32- Nóbrega, J.A., Fatibelo, F.O., Vieira, I.C., Analyst, **1994**, 119, 2101
- 33- Tanaka, A., Deguchi, K., Deguchi, T., Anal. Chim. Acta, **1992**, 261, 281
- 34- Reis, B. F., Giné, M. F., Kronka, A. M.; Química Nova, **1989**, 12, 82.
- 35- Reis, B. F.; Química Nova, **1996**, 19, 51.
- 36- Fitch, A.; Critical Reviews in Analytical Chemistry, **1998**, 28 (3), 267.
- 37- Zhang, Y., Riby, P., Cox, A.G., McLeod, C.W., Analyst, **1988**, 113, 125.
- 38- Moreda-Pifiero, J.; Cervera, M.L.; De La Guardia, M.; J. Anal. At. Spectrom. **1997**, 12, 1377.
- 39- Kalähne, R.; Henrion, G.; Hulanicki, A.; Garbos, S.; Walcerz, M.; Spectrochim. Acta, **1997**, 52B, 1509.
- 40- Marawi, I., Wang, J., Caruso, J. A., Anal. Chim. Acta, **1994**, 291, 127
- 41- Madrid, Y., Câmara, C.; Analyst, **1994**, 119, 1647.
- 42- Hershei, J.W.; Keliher, P.N.; Appl. Spectrosc. Rev. **1990**, 25, 213
- 43- Ponce, L.C., Zamora, P.P., Bueno, M.I.M.S. Química Nova, **1996**, 19, 1.
- 44- Baluja-Santos, C.; Gonzales-Portal, A.; Talanta, **1992**, 39, 329
- 45- Holak, W.; Anal. Chem.; **1969**, 41, 1712
- 46- Braman, R.S., Justen L.I. and Foreback, C.C. Anal. Chem., **44** **1972**, 2195
- 47- Thompsom, K.C., Thomerson, D.R.; Analyst, **1974**, 99, 595.

- 48- Howard, A.G.; J. Anal. At. Spectrom.; **1997**, 12, 267
- 49- A.; Hajos, Complex Hydrides, **1979**, Elsevier, Amsterdam, p 43.
- 50- Brindle, I.D.; Alarabi, H.; Karshman, S.; Li, X.; Zheng, S.; Chen, H. Analyst; **1992**, 117, 407
- 51- Branch, C.H.; Hutchison, D.; Analyst; **1985**, 110, 163.
- 52- Sturman, B.T.; Appl. Spectrosc.; **1985**, 39, 48
- 53- Dedina, J. ; Prog. Anal. Spectrosc.;**1988**,11,251
- 54- Chu, R.C.; Barron, G.P.; Baumgarner, P.A W.; Anal. Chem.; **1972**, 44, 1476.
- 55- Petterson, J.; Hanson, L. Olin, A; Talanta, **1986**, 33, 249.
- 56- Parisis, N.E.; Heyndrickx, A; Analyst, **1986**, 111, 281.
- 57- Crock, J.G.; Lichte, F.E.; Anal. Chim. Acta, **1982**, 144, 223.
- 58- Paneth, F.; Rabinowish, E. Chem. Ber., **1975**, 78, 1138.
- 59- C.J.Porrit, Chem. Ind. **1985**, London, 398
- 60- Mueller, W.M.; Blakledge, J.P.; Libowitz, G.; Metal Hydrides, **1968** Academic Press, New York,
- 61- Jeffes, J.H.; and Mc Kerrel, H.; J. Iron Steel Inst., **1964**, 666
- 62- Fleming, H.D., Ide, G.R. Anal. Chim. Acta, **1976**, 83, 67.
- 63- Vlijan, P.N., Wood, G.R.; Analyst,**1976**, 101, 966.
- 64- Hon, P.K., Lau, O.W., Cheung, W.C.,Wong, M.C.; Anal. Chim. Acta, **1980**, 115, 355.
- 65- Jin, K., Taga, M.; Anal. Chim. Acta, **1982**, 143, 229.
- 66- Castillo, J.R., Mir, J.M., Martinez, C.Val, J. Colon, P.; Mikrochim. Acta, **1985**, 1, 253.
- 67- Thao, R., Zhou, H.; Fenxi Huaxue, **1985**, 13, 283.
- 68- Li, J., Liu, Y., Lin,T.; Anal. Chim. Acta, **1990**, 231, 151.
- 69- Madrid, Y., Meseguer, J., Bonilla, M., Câmara, C.; Anal. Chim Acta, **1990**, 238, 181
- 70- Zang, S., Hanj, H., Ni, Z., Anal. Chim. Acta, **1989**, 221, 85.
- 71- Hengwu, C., Fulong,T., Chang, G., Brindle, I.D.; Talanta, **1993**, 40, 1147.
- 72- Aznarez, J., Palacios, F., Vidal, J. C., Galban, J., Analyst, **1984**, 109, 13.
- 73- Aznarez, J., Vidal, J.C., Carnicer, R.J., J. Anal. At., Spectrom, **1987**, 2, 55
- 74- Nerin, C., Olavide, S., Cacho, J.; Anal. Chem.; **1987**, 59, 1918.
- 75- Dedina, J., Rubeska, I., Spectrochim Acta, Part B, **1980**, 35, 119

- 76- Welz, B., Melcher, M., *Analyst*, **1983**, 108, 213.
- 77- Agterdenbosd, J., Bax, D., *Fresenius' Z. Anal. Chim.*, **1986**, 323, 783.
- 78- Forsyth, D.S., Marshall, W.D., *Anal. Chem.*, **1985**, 57, 1299.
- 79- Wang, X., Barnes, R.M., *Spectrochim. Acta, Part B*, **1987**, 42, 139.
- 80- D'Ulivo, A., Papoff, P., *Talanta*, **1985**, 32, 383.
- 81- Bonilla, M., Rodrigues, L., Câmara, C., *J. Anal Acta Spectrom.*, **1987**, 2, 157.
- 82- Madrid, Y., Bonilla, M., Câmara, C.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1988**, 3, 1097.
- 83- Cacho, J., Ferreira,V., Nerin, C.; *Analyst*, **1992**, 117, 31.
- 84- Smith, A.E., *Analyst*, **1975**, 100, 300.
- 85- Welz, B., Melcher, M., *Analyst*, **1984**, 109, 569.
- 86- Agget, J., Hayashi, Y., *Analyst*, **1987**, 112, 277.
- 87- Castillo, J.R., Mir, J.M., Val, J. Colon, P., Martinez, C., *Analyst*, **1985**, 110, 1219.
- 88- Madrid, Y., Bonilla, M., Câmara, C., *Analyst*, **1990**, 115, 563.
- 89- Rigin,V.I., *Zh. Anal. Khim.*, **1986**, 41, 46.
- 90- Zhang, P.. Hu, Z., *Fenxie Huaxue*, **1985**, 15, 404.
- 91- Wang, X., Barnes, R., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1988**, 3, 1019.
- 92- Yan, X.P., Sperling, M., Welz,B., **1999**, 14, 1625
- 93- Aroza,I., Bonilla, M., Madrid, Y., Câmara, C.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1989**, 4, 163.
- 94- Yan, X.P., Ni, Z. M., *J. Anal. At. Spectrom* , **1991**, 6, 483.
- 95- Wang, X., Viczian, M., Lasztiky, A.Barnes, R.M., *J.Anal.At. Spectrom.*, **1988**, 3, 821.
- 96- Zang, B.,Tao, K.,Feng, J., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7 , 171.
- 97- Yan, X.P., Adams, F., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1997**, 12, 459.
- 98- Tavares, H.M.F., Vasconcelos, M.T.S.P., Machado, A.S.C., Silva, P.A.P., *Analyst*, **1993**, 118, 1433.
- 99- Li, J., Lu, F., Umemura,, T., Tsunoda, K., *Anal. Chim. Acta*, **2000**, 419, 65.
- 100- Reimer, R. A., Miyazaki, A.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1992**, 7, 1239.
- 101- Cabrera, C., Madrid, Y., Câmara, C. *J. Anal. At. Spectrom.*, **1994**, 9, 1423.
- 102- Maleki, N.Safavi, A. Ramezan, Z.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1999**, 14, 1227.
- 103- Chikuma, M., Aoki, H., *J.Anal. At. Spectrom.* **1993**, 8, 415.

- 104- Valdés-Hévia, M.C., Temprano, M.R., Fernandez de La Campa, A Sanz-Medel, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 309, 369.
- 105- Cadore, S., Baccan, N. J. *Anal. At. Spectrom.*, **1997**, 12, 637
- 106- Coelho, N. M. M. "Pré-concentração e determinação de selênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de análise por injeção em fluxo." Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, Brasil, 1995.
- 107- Silva, A. C., Silva, C. M., Coelho, N.M.M., Ciência e Engenharia, **2001**, 10, 105
- 108- Smith, R.; *At. Spectrosc.*, **1981**, 2, 155.
- 109- Madrid, Y., Meseguer, J., Bonilla, M., Câmara, C.; *Anal. Chim Acta*, **1989**, 221, 85
- 110- Tsalev, D S. L., Mandjukov, P. B., Stratis, J. A., *J. Anal. At. Spectrom.*, **1987**, 2, 135.

ANEXO I - Certificados de Amostras Padrão

Alpha Resources, Inc.

Certificate of Analysis

PRIMARY DRINKING WATER METALS

SOLUTION A

APS 1071

Lot# 918224

Source	Source Purity	Matrix	Standard Concentration ug/mL +/- 0.5%
High-Purity Metal, Salts & Oxides	99.99+%	HNO ₃ , 2%	
Arsenic	100	Barium	50
Cadmium	50	Chromium	100
Lead'	100	Selenium	50
Silver	10		

This spectrometric standard solution has been prepared from high-purity reference materials. Subboiled high-purity acid has been used to place the materials in solution and to stabilize the standard. The matrix is as noted above in 18 megaohm deionized water. The reference materials have been assayed by optical emission spectrometry and atomic absorption spectrometry and are certified to contain less than 50 ug/g total impurities.

The standard has been prepared gravimetrically by weighing the reference material to 5 significant figures. Volumetric glassware has been calibrated gravimetrically to 5 significant figures.

The Standard Concentration has been certified by spectrometric analysis against an independent source which is traceable to National Institute of Standards and Technology, SRM 3100 series.

Remedies for any claimed defect in this product will be limited to product replacement or refund of the purchase price. In no event shall Alpha Resources be liable for incidental or consequential damages.

The standard is valid for 1 year from the shipping date provided the solution is kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions.



Alpha Resources, Inc.

Certificate of Analysis

TRACE METALS IN DRINKING WATER

APS 1075

Lot# 918109

Source	Source Purity	Matrix	Concentration
High-Purity Metal, Salts & Oxides	99.99+%	HNO ₃ , 5% + Tr HF	ug/L +/- 0.5% see List of Elements and Concentrations on Back.

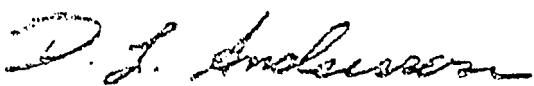
This spectrometric standard solution has been prepared from high-purity reference materials. Subboiled high-purity acid has been used to place the materials in solution and to stabilize the standard. The matrix is as noted above in 18 megaohm deionized water. The reference materials have been assayed by optical emission spectrometry and atomic absorption spectrometry and are certified to contain less than 50 ug/g total impurities.

The standard has been prepared gravimetrically by weighing the reference material to 5 significant figures. Volumetric glassware has been calibrated gravimetrically to 5 significant figures.

The Standard Concentration has been certified by spectrometric analysis against an independent source which is traceable to National Institute of Standards and Technology, SRM 3100 series.

Remedies for any claimed defect in this product will be limited to product replacement or refund of the purchase price. In no event shall Alpha Resources be liable for incidental or consequential damages.

The standard is valid for 1 year from the shipping date provided the solution is kept tightly capped and stored under normal laboratory conditions.



CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
Tracemetals in Drinking Water
Element List

μg/L ± 0.5%

Aluminum	120	Manganese	40
Antimony	10	Molybdenum	100
Arsenic	80	Nickel	60
Barium	50	Potassium	2,500
Beryllium	20	Rubidium	10
Bismuth	10	Selenium	10
Cadmium	10	Silver	2
Calcium	35,000	Sodium	6,000
Chromium	20	Strontium	250
Cobalt	25	Tellurium	3
Copper	20	Thallium	10
Iron	100	Vanadium	30
Lead	40	Uranium	10
Lithium	20	Zinc	70
Magnesium	9,000		