



UNICAMP



1150057294



IQ

T/UNICAMP V71p

**Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Analítica**

**PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO DE ANTIMÔNIO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE
HIDRETO UTILIZANDO SISTEMA EM FLUXO**

André Luiz Vilarinho

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan

**Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-graduação em
Química da Universidade Estadual
de Campinas como requisito
parcial para obtenção do título de
Doutor em Ciências**

Campinas, 23 de setembro de 2003

UNIDADE I U
Nº CHAMADA 1111412
V-12
V EX
TOMBO BC/ 57094
PROC 10/11/04
C D X
PREÇO 11,00
DATA 03/10/04
Nº CPD

018 10 311222

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

V71p

Vilarinho, André Luiz.

Pré-concentração e determinação de antimônio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto utilizando sistema em fluxo / André Luiz Vilarinho. – Campinas, SP: [s.n], 2003.

Orientador: Nivaldo Baccan

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. FI-HG AAS. 2. Alumina. 3. Urina. 4. Águas Naturais. I. Baccan, Nivaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. III. Título.

*Dedico esta tese aos meus pais,
Frederico e Inezita, pelo incondicional apoio e carinho.
Aos meus irmãos, Júnior, Sérgio, Tim e, principalmente à minha irmã, Beatriz,
pelo incentivo.*

AGRADECIMENTOS

À direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas para realização deste trabalho;

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa concedida e apoio financeiro;

Ao Prof. Dr. Nivaldo Bacchan, pela orientação e amizade, que proporcionaram um grande crescimento pessoal e profissional;

Aos professores do IQ – UNICAMP pelas contribuições que, direta ou indiretamente, enriqueceram meu trabalho;

À Prof^ª Dr^ª. Solange Cadore, pelo incentivo e amizade;

À Prof^ª. Dr^ª. Nívia Maria Melo Coelho, IQ – UFU, pelas amostras certificadas de água e sedimento;

À Prof^ª. Dr^ª. Susanne Rath e ao doutorando André Tempone, pelas amostras de medicamento;

Aos funcionários da vidraria e oficina mecânica, Fontana, Marcos e Mário, pela confecção das peças usadas nesta tese;

Aos funcionários do IQ (almoxarifado, BIQ, CPG, desenho, segurança, faxina, xerox), pela eficiência nos serviços prestados;

Ao técnico de nosso laboratório, Paulo Queiroz, não só pela competência na execução de sua função, mas pela amizade e apoio;

Aos colegas de laboratório: Aline, Anderson, Antenor, Bell Bueno, Érica, Gisele, Greice, Helena Onaga, Josiane, Júlio, Lolô, Luís Carlos, Martha, Rafael, Regina, Rita e Teresa, pela agradável convivência;

Aos colegas do IQ: Alex, Alexandre, Clésia, Ednalva, Emerson, Helena (Raio – X), Lillian, Luciana, Marcelão, Miuki, Sahory, Sayuri e Tânia.

CURRICULUM VITAE

Formação Acadêmica

Pós Graduação: Mestrado em Química Analítica, UNICAMP, Campinas-SP, **1997 – 1999** (bolsa: FAPESP).

Graduação: Bacharelado em Química, UFU, Uberlândia-MG, **1991 – 1996**.

Experiência Acadêmica

- Programa de estágio docente, nível II, IQ – UNICAMP, **08/2002 a 12/2002**.
- Programa de estágio docente, nível II, IQ – UNICAMP, **08/2001 a 12/2001**.
- Professor de Química e Física, Escola de Educação Básica da Universidade Federal de Uberlândia, **01/08/96 a 31/01/97**.
- Monitoria acadêmica, IQ-UFU, **03/1996 a 06/1996**.

Artigos completos publicados em periódicos

- 1 - D.S. Perez, A. Castellan, S. Grelier, M.G.H. Terrones, A.E.H. Machado, R. Ruggiero, **A.L. Vilarinho**; *Photochemical bleaching of chemical pulps catalyzed by titanium dioxide*, Journal Of Photochemistry And Photobiology A-Chemistry Microchemical Journal, 115: (1) 73-80 MAY 15 1998.
- 2 - A.G. Tempone, D.P. Vieira, S. Rath, **A.L. Vilarinho**, R.A. Mortara, H.F. Andrade; *Targeting leishmania chagasi amastigotes through macrophage scavenger receptors: the use of drugs entrapped into liposomes containing phosphatidylserine*, Artigo submetido a Journal of Antimicrobial Chemotherapy.

Trabalhos Resumidos em Eventos

- 1 – A.G. Tempone, D.V. Perez, S. Rath, A.F. Keppler, **A.L. Vilarinho**, H.F. Andrade Jr., Superior efficacy of PS-containing liposomes: involvement of macrophage receptors in the uptake of antimony-entrapped liposomes against leishmania L. chagasi, XXIX Annual Meeting on Basic Research in Chagas Disease/ XVIII Meeting of Brazilian Society of Protozoology, Caxambu – MG (2002).
- 2 – **A.L. Vilarinho**, N. Baccan, Pré-concentração de antimônio em águas naturais por AAS com geração de hidreto utilizando injeção em fluxo, VIII ENCI, Rio de Janeiro – RJ (2002).
- 3 - **A.L. Vilarinho**, A.F. Keppler, S. Rath, N. Baccan; Especificação de antimônio em medicamentos antileishmanióticos por aas com geração de hidretos utilizando injeção em fluxo. XXV Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas – MG (2002).
- 4 - **A.L. Vilarinho**, N. Baccan; Interference study in the determination of Sb by FI-HG AAS. 7º Rio Symposium on At. Spectrom. Florianópolis – SC (2002).
- 5 - **A.L. Vilarinho**, N. Baccan; Determinação de antimônio em águas naturais por FIA-HG AAS, XXI ENQA, Campinas – SP (2001).

- 6 - **A.L. Vilarinho**, N. Baccan; Estudo dos parâmetros analíticos para determinação de antimônio por AAS com geração de hidreto, utilizando análise por injeção em fluxo, XXIV Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas – MG (2001).
- 7 - A.S. Ribeiro, **A.L. Vilarinho**, J.C.J. Silva, N. Baccan, M.A.Z. Arruda and S. Cadore; Determination of major and minor elements in human hair by ICP OES after sample treatment with tetramethylammonium hydroxide and sodium diethyldithiocarbamate, 6th Rio Symposium on At. Absorption, Concepción - Chile (2000).
- 8 - **A.L. Vilarinho**, S. Cadore, N. Baccan; Determinação de cobre em plantas por EAA com chama utilizando separação líquido-sólido, VII ENCI, Campinas – SP (2000).
- 9 - M. Baccan, **A.L. Vilarinho**, N. Baccan, S. Cadore; Utilização do sistema PAN-naftaleno para determinação de V em vinhos por EAA, VII ENCI, Campinas (2000).
- 10 - **A.L. Vilarinho**, S. Cadore, N. Baccan; Estudo das condições de pré-concentração de níquel utilizando extração líquido-sólido e determinação por EAA com chama, XXIII Reunião Anual da SBQ, Poços de Caldas – MG (2000).
- 11 - **A.L. Vilarinho**, S. Cadore, N. Baccan; Pré-concentração de cobre em amostras ambientais usando EAA após a adsorção do complexo com SALO em naftaleno microcristalino, VI ENCI, Campinas - SP (1998).
- 12 - A.E.H. Machado, **A.L. Vilarinho et al.**; Fotodelignificação de polpas celulósicas: Estudo de um processo em dois estágios; X Enc Reg. SBQ; Viçosa (1996).
- 13 - A.E.H. Machado, **A.L. Vilarinho et al.**; Photochemical bleaching of cellulosic pulps: study of the stage involving singlet oxygen generation; Eighth Internat. American Photochemical Society Conference; Foz do Iguaçu, Brazil, (1996).
- 14 - **A.L. Vilarinho et al.**; Alvejamento fotoquímico de polpas celulósicas: estudo do estágio envolvendo oxigênio; V Encontro Anual de Iniciação Científica; Londrina – PR (1996).
- 15 - R. Ruggiero, **A.L. Vilarinho et al.**; Deslignificação do Bagaço de Cana de Açúcar em Meio Ácido com H₂O₂; IX Enc. Reg. SBQ; Juiz de Fora - MG (1995).
- 16 - **A.L. Vilarinho et al.**; Alvejamento fotoquímico de polpas celulósicas em três estágios. I – avaliação da eficiência de deslignificação do estágio envolvendo oxigênio; IX Encontro Reg. da SBQ; Juiz de Fora - MG (1995).
- 17 - **A.L. Vilarinho et al.**; Mecanismo de degradação do Tetrafluorborato de Pentaamin (N-metil-4-cianopiridínio) Ru(II); VIII Enc. Reg. SBQ; UFMG, 1994.
- 18 - **A.L. Vilarinho**, A.E.H. Machado; Oxidação auto-sensibilizada do Tetrafluorborato de Pentaamin (N-metil-4-cianopiridínio) Rutênio (II): estudos relativos ao processo de transferência de elétron; IV SEMIC, Uberlândia - MG (1994).
- 19 - **A.L. Vilarinho**, A.E.H. Machado; Inibição da degradação do Tetrafluorborato de Pentaamin (N-metil-4-cianopiridínio) Rutênio (II) pela oxidação de um supressor de oxigênio singlete: Dehidrodivanilina; III SEMIC, Uberlândia - MG (1993).
- 20 - **A.L. Vilarinho, et al.**; Oxidação auto-sensibilizada do tetrafluorborato de Pentaamin (N-metil-4-cianopiridínio) Rutênio (II): estudos relativos ao processo de transferência de elétron; VII Encontro Regional da SBQ, Uberlândia - MG (1993).

Resumo

O presente trabalho descreve o estudo de dois métodos para determinação de antimônio, utilizando a espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto acoplada a um sistema em fluxo. No primeiro método, a estibina, formada em meio ácido com NaBH_4 1 % (m/v), é separada em um reator separador gás/líquido e, por meio de um gás de arraste (N_2 , 90 mL min^{-1}), é introduzida no tubo de quartzo aquecido eletricamente, onde ocorre a quantificação do antimônio. A interferência por concomitantes pode ser minimizada utilizando reagentes adequados ou uma coluna preenchida com a resina Dowex 1 X-8 tratada com NaBH_4 5 % (m/v). No segundo método, antimônio é reduzido a Sb (III), por meio de uma mistura de iodeto de potássio 2% (m/v) e ácido ascórbico 4 % (m/v), e retido numa mini-coluna, 18 mm e $\varnothing$ 4 mm, confeccionada em acrílico, contendo 200 mg de alumina ativada na forma ácida. Após 150 s de pré-concentração, antimônio é eluído com solução de ácido clorídrico 5 mol L^{-1} e misturado a 100 μL de uma solução de NaBH_4 1 % (m/v) para gerar o hidreto. A separação da estibina e quantificação do antimônio ocorre como descrito acima. Para este método, os limites de detecção (3σ) e de determinação (10σ) obtidos foram 0,23 e 0,74 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Um fator de enriquecimento no valor de 10 vezes foi obtido, quando comparado com o método sem etapa de pré-concentração. A análise de 10 amostras contendo $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ forneceu um valor de RSD do método igual a 4,9 %. Os métodos foram aplicados para análise de amostras de água, sedimento, plantas, metalúrgicas, medicamento e urina, sendo que as quatro primeiras são materiais de referência certificados. Os resultados obtidos foram concordantes com os esperados e mostraram baixos valores de desvio padrão relativo.

Abstract

A study of two methods to determinate antimony using flow injection hydride generation with atomic absorption spectrometry was developed in this work. In the first method, the antimony hydride, formed by 1 % (m/v) NaBH_4 in the presence of acid, is separated by a flow gas (N_2 , 90 mL min^{-1}) using a gas/liquid separator reactor and introduced in the quartz tube, with subsequent atomization. The interferences by concomitants can be minimized using adequate reagents or a column filled with Dowex 1 X-8 resin, treated with 5 % (m/v) NaBH_4 . In the second method, antimony is reduced to Sb (III) with 2 % (m/v) iodide potassium and 4 % (m/v) ascorbic acid mixture and retained by an acrylic minicolumn ($18 \times \varnothing 4 \text{ mm}$) containing 200 mg of sorbent material (alumina in its acid form). After 150 seconds, the preconcentrated species are eluted with 5 mol L^{-1} HCl and mixed with 100 μL of 1 % (m/v) NaBH_4 solution to form the hydride. The stibine separation and the antimony determination occur as shown previously. In this method, the values of LOD (3σ) and LOQ (10σ) obtained were 0.23 e 0.74 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectively. An enrichment factor equal to 10 times was obtained when compared with a method without the preconcentration step. A RSD equal 4.9 % was obtained when 10 samples contained $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$ of the Sb (III) were analysed. This method was applied to urine and medicine samples and to reference certified samples of the water, sediment, plant tissues and metallurgical materials. The observed results were in agreement with those reported in the literature and showed low RSD.

Índice

1 – Introdução.....	1
2 – Revisão bibliográfica.....	3
2.1 – Geração de hidretos.....	3
2.2 – Atomização e mecanismo de atomização de hidretos.....	6
2.3 – Tipos de interferências.....	12
2.4 – Pré-concentração.....	15
2.5 – Antimônio.....	18
3 – Objetivos.....	23
3.1 – Objetivo geral.....	23
3.2 – Objetivos específicos.....	23
4 – Experimental.....	25
4.1 – Instrumentação.....	25
4.2 – Sistema de injeção em fluxo.....	26
4.3 – Reator separador gás-líquido.....	29
4.4 – Sistema de atomização.....	31
4.5 – Amostras, reagentes e soluções.....	32
4.6 – Preparo das amostras.....	34
4.6.1 – Águas.....	34
4.6.2 – Amostras de medicamento.....	35
4.6.3 – Sedimento.....	35
4.6.4 – Urina.....	37
4.6.5 – Plantas.....	38
4.6.6 – Amostras de ligas metálicas.....	39

5 – Resultados e discussão.....	41
5.1 – Parte I: Sistema sem etapa de pré-concentração.....	41
5.1.1 – Estudos preliminares.....	41
5.1.2 – Calibração do atomizador.....	42
5.1.3 – Efeito da temperatura de atomização.....	44
5.1.4 – Efeito da concentração e do tipo do ácido.....	46
5.1.5 – Efeito da concentração do tetrahidroborato de sódio.....	48
5.1.6 – Efeito do volume de injeção.....	50
5.1.7 – Efeito da bobina de reação.....	51
5.1.8 – Efeito do gás de arraste.....	53
5.1.9 – Estudo dos possíveis interferentes.....	55
5.1.10 – Estudo de mascarantes.....	59
5.1.11 – Determinação de antimônio (III) e (V).....	61
5.1.12 – Uso de material sólido para retenção do tetrahidroborato de sódio.....	65
5.1.12.1 – Estudo para escolha do material sólido.....	65
5.1.12.2 – Estudo da concentração de tetrahidroborato de sódio dimensão da coluna.....	67
5.1.12.3 – Efeito dos interferentes com o uso da resina Dowex 1 X-8.....	69
5.2 – Parte II: Sistema com etapa de pré-concentração.....	71
5.2.1 – Estudo do eluente.....	71
5.2.2 – Estudo do tempo de pré-concentração.....	72
5.2.3 – Estudo do tempo de eluição.....	73
5.2.4 – Teste com duas colunas seqüenciais.	75
6 – Figuras de mérito.....	75

7 – Aplicações.....	78
7.1 – Materiais metalúrgicos.....	78
7.2 – Amostra de medicamento.....	81
7.3 – Amostra de urina.....	84
7.4 – Amostras de água, sedimento e plantas.....	87
8 – Conclusões.....	91
9 – Referências Bibliográficas.....	93
10 - Apêndice.....	109
10.1 - Apêndice 1 – Sinais analíticos obtidos.....	111
10.2 - Apêndice 2 – Certificados das amostras de referência.....	113

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Determinação de antimônio utilizando o método de geração de hidreto.....	21
Tabela 2 - Programa de aquecimento para decomposição de amostras de sedimento assistido por microondas.....	36
Tabela 3 - Valores de absorbância de Sb (III) na presença de Sb (V).....	64
Tabela 4 - Figuras de mérito obtidas para os métodos estudados.....	77
Tabela 5 - Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando tiouréia como mascarante.....	79
Tabela 6 - Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando KI/ácido ascórbico como mascarante.....	80
Tabela 7 - Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando L-cisteína como mascarante.....	80
Tabela 8 - Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando tiossemicarbazida como mascarante.....	81
Tabela 9 - Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando sistema com a resina Dowex 1 X-8 tratada com NaBH_4	81
Tabela 10 - Resultados analíticos obtidos para análise de amostra de medicamento.....	83
Tabela 11 - Resultados analíticos encontrados na análise das amostras de urina enriquecidas com Sb (III).....	86
Tabela 12 - Resultados analíticos obtidos para análise de amostras de água enriquecidas com Sb (III).....	88
Tabela 13 - Resultados analíticos para oito materiais de referência.....	90

Lista de Figuras

Figura 1 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo.....	26
Figura 2 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo utilizando resina tratada com NaBH ₄	27
Figura 3 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo utilizando coluna pré-concentradora.....	28
Figura 4 - Diagrama do sistema de injeção em fluxo utilizando duas colunas seqüenciais.....	29
Figura 5 - Diagrama esquemático do reator separador gás-líquido utilizado no sistema proposto.....	30
Figura 6 - Tubo de quartzo utilizado na atomização do hidreto.....	31
Figura 7 - Perfil da temperatura obtida com atomizador de quartzo na presença da capa de alumínio.....	43
Figura 8 - Efeito da temperatura de atomização na determinação de antimônio.....	45
Figura 9 - Efeito das concentrações dos ácidos na determinação de antimônio.....	48
Figura 10 - Efeito da concentração de NaBH ₄ na determinação de antimônio.....	49
Figura 11 - Efeito do volume de injeção de amostra de redutor na determinação de antimônio.....	51
Figura 12 - Efeito do comprimento da bobina de reação na determinação de antimônio.....	52
Figura 13 - Efeito da vazão de N ₂ na determinação de antimônio.....	54
Figura 14 - Efeito de outros elementos geradores de hidretos na determinação de 40 µg L ⁻¹ de antimônio.....	57

Figura 15 - Efeito de concomitantes na determinação de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de antimônio.....	58
Figura 16 - Efeito do uso de mascarantes nos sinais transientes obtidos na solução coquetel.....	60
Figura 17 - Perfil analítico obtido para espécies de antimônio.....	62
Figura 18 - Efeito da vazão dos carregadores em função do material sólido utilizado para suportar o BH_4^-	66
Figura 19 - Efeito da concentração de NaBH_4 em função da dimensão da coluna.....	68
Figura 20 - Efeito do uso da resina Dowex 1 X-8 nos sinais transientes obtidos na solução coquetel.....	70
Figura 21 - Estudo da concentração do eluente em função do solvente utilizado.....	72
Figura 22 - Avaliação do tempo de pré-concentração para determinação de antimônio.....	73
Figura 23 - Estudo do tempo de eluição para pré-concentração de antimônio.....	74
Figura 24 - Curvas analíticas de calibração de Sb (III).....	77
Figura 25 - Sinais analíticos obtidos para diferentes concentrações de Sb (III) utilizando o sistema descrito na figura 1.....	111

Principais Abreviaturas

AAS: do inglês "atomic absorption spectrometry" (espectrometria de absorção atômica);

AFS: do inglês "atomic fluorescence spectrometry" (espectrometria de fluorescência atômica);

EPA: do inglês "environment protection agency" (agência de proteção ambiental);

ETAAS: do inglês "electrothermal atomic absorption spectrometry" (espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica);

FI: do inglês "flow injection" (injeção em fluxo);

FI-HG AAS: do inglês "atomic absorption spectrometry hydride generation flow injection" (espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto e injeção em fluxo);

HG: do inglês "hydride generation" (geração de hidreto);

HG AAS: do inglês "atomic absorption spectrometry hydride generation" (espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto);

ICP-MS: do inglês "inductively coupled plasma mass spectrometry" (espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado);

ICP OES: do inglês "inductively coupled plasma optical emission spectrometry" (espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado);

LLE: do inglês "liquid liquid extraction" (extração líquido-líquido);

QTA: do inglês "quartz tube atomizer" (atomizador de tubo de quartzo);

SPE: do inglês "solid phase extraction" (extração por fase sólida);

USEPA: do inglês "United States environmental protection agency" (agência de proteção ambiental dos Estados Unidos).

1 - Introdução

Nos últimos anos tem-se verificado um aumento bastante expressivo do descarte e acúmulo de agentes poluentes nos diversos tipos de ambientes. Isto é o resultado de uma exploração indiscriminada do meio ambiente e o aumento da população, principalmente nos grandes centros urbanos.

Uma consequência direta disto, e que modifica o modo de vida do ser humano, é a limitação dos recursos hídricos. Devido a isto, a conservação do meio ambiente tem sido um dos temas mais discutidos atualmente. No que diz respeito a este fato, o monitoramento dos vários agentes poluentes torna-se indispensável nos dias atuais.

É cada vez mais crescente o número de técnicas analíticas que têm surgido com esse objetivo. Embora estas técnicas resolvam a maioria dos problemas analíticos que existam, algumas ainda possuem alto custo, ou necessitam de procedimentos alternativos que possam melhorar o seu desempenho, tendo em vista a baixa concentração da espécie a ser determinada.

Elementos que formam hidretos covalentes, tais como, As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn e Te, são freqüentemente determinados, após a geração de seu respectivo hidreto, utilizando a espectrometria de absorção atômica.

No método de geração de hidreto, a espécie de interesse é convertida neste composto volátil, por meio de um agente redutor em meio ácido, sendo, em seguida, transportado ao atomizador, onde ocorre a atomização para a quantificação do elemento em estudo [1]. Nos primeiros trabalhos, a atomização era feita utilizando a chama comum, que logo foi substituída por atomizadores de tubo de quartzo [2]. Atualmente, devido ao

desenvolvimento dos métodos analíticos e o surgimento de diversas técnicas instrumentais de análise, vários sistemas de atomização vêm sendo amplamente utilizados [3].

Geralmente, a introdução de um analito na forma de hidreto aumenta a sensibilidade e seletividade, e permite obter limites de detecção com valores muito abaixo das técnicas convencionais [4]. Além disso, o acoplamento a um sistema FI resulta em algumas vantagens adicionais, tais como: maior eficiência de introdução do hidreto, redução de interferentes e um menor consumo de amostra e reagentes [5, 6].

2 - Revisão Bibliográfica

2.1 - Geração de Hidretos

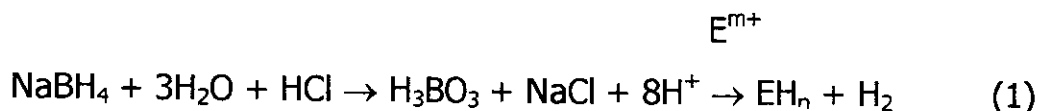
A história do método de geração de hidretos para determinação de metais teve início em 1969, quando Holak publicou um artigo onde descrevia as condições adequadas para determinação de As por AAS [7]. Desde então, as determinações foram estendidas aos elementos As, Bi, Ge, Pb, Sn, Sb, Te e Se [8].

Este método baseia-se na conversão da espécie de interesse em um hidreto covalente gasoso que, por meio de um gás de arraste, é transportado ao atomizador, onde ocorre sua atomização. As etapas de geração de hidretos, com subsequente detecção por AAS são, respectivamente [7]: geração, coleta (quando necessário), transporte e atomização do hidreto.

Os hidretos são formados em meio ácido na presença de um agente redutor, o qual pode ser um metal ou um reagente específico. Nos primeiros trabalhos, os sistemas de redução metal/ácido eram os mais comumente utilizados [9]. Embora melhorassem o sinal analítico, o uso destes sistemas era associado com algumas limitações como: elevado tempo requerido para formação do hidreto; o sistema de coleta era suscetível à interferência e perda; e a sensibilidade era limitada devido ao amplo fator de diluição do hidreto durante a etapa de sua introdução na chama de difusão argônio/hidrogênio [10].

Algumas destas limitações foram minimizadas com a introdução do tetrahidroborato de sódio para geração de hidreto [11]. O uso deste reagente possibilita obter um sistema com alta eficiência e efetividade sobre

uma ampla faixa de pH. Neste caso, a redução em meio ácido ocorre de acordo com a reação descrita na equação 1:



Onde, E é a espécie analítica de interesse e m pode ser igual a n.

Geralmente, a concentração de NaBH₄ depende da espécie analítica a ser determinada e do sistema proposto para geração de hidretos. Os trabalhos na literatura recomendam o uso da solução de NaBH₄ na faixa de 0,5 – 10 % (m/v), em solução aquosa estabilizada por 0,1 – 2,0 % (m/v) de KOH ou NaOH [9]. No sistema NaBH₄/ácido, o HCl é o mais utilizado, embora H₂SO₄ e HNO₃ também possam ser usados [3, 12].

A eficiência do sistema de geração de hidretos também é determinada pelo modo de coleta e transporte até o atomizador de quartzo. E os mais comuns são: transporte do hidreto diretamente ao atomizador da mesma maneira que é gerado ou, então, o hidreto é coletado e, após isso, transferido para o atomizador. A coleta do hidreto gerado pode ser feita em ambiente fechado sob pressão, utilizando-se um tubo em forma de U imerso em nitrogênio líquido, através do qual passa H₂ a frio. Após a coleta, o tubo em U retorna à temperatura ambiente e o hidreto é imediatamente determinado por espectrometria de absorção atômica [13]. No caso do transporte direto, os métodos mais comuns utilizam o módulo de injeção em fluxo [14-15].

Nos sistemas de FI, a solução da amostra e a solução de NaBH₄ são continuamente introduzidas com vazões constantes no gerador por meio de uma bomba peristáltica. Este tipo de equipamento é usado para gerar o

hidreto, o qual pode ser separado utilizando um separador gás-líquido convencional [16] ou um sistema de separação por membrana [17]. Além disso, estes sistemas possuem a vantagem de misturar os reagentes e permitir o controle de pH, além de serem mais tolerantes aos elementos que interferem na técnica de geração de hidretos. Isto resulta em valores de limites de detecção menores que os obtidos nos sistemas discretos. Outro fato bastante importante é que nos sistemas automatizados o método se torna mais tolerável ao efeito do HNO_3 , geralmente utilizado em amostras digeridas, quando aplicadas à determinação de As e Se em diferentes matrizes [18]. Com relação à quantificação do hidreto gerado, a técnica de espectrometria de absorção atômica apresenta vantagens quando associada aos sistemas FI. Estas vantagens estão representadas pela maior frequência analítica, melhor seletividade, maior sensibilidade e menor consumo de reagente [6].

Pela própria concepção, a geração de hidreto mostra-se como uma poderosa estratégia analítica para determinação de espécies voláteis. Isto se deve exclusivamente às várias vantagens que estão associadas com seu uso, que são:

- A alta eficiência de formação e transporte do hidreto;
- O analito é facilmente separado da matriz;
- O sistema é relativamente livre de interferência;
- Possibilidade de pré-concentração por uso de um sistema de "aprisionamento a frio" ou de uma mini-coluna apropriada;
- Determinação seletiva de espécies por controle do meio de geração, especialmente pH;
- Possibilidade de acoplamento com uma variedade de técnicas de detecção tais como: AAS [19], ICP OES [20], AFS [21], etc.

Estas vantagens resultam em melhoras bastante significativas no limite de detecção. E devido a estes fatores, o método de geração de hidretos é muito utilizado para determinação de espécies voláteis em diversas matrizes [3].

2.2 - Atomização e mecanismos de atomização de hidretos

Desde sua introdução em 1972 por Chu e colaboradores [2], os atomizadores de tubo de quartzo (QTA) tornaram-se os mais utilizados para determinação de metais por geração de hidreto [3]. Estes tubos são usualmente confeccionados em forma de T, os quais são alinhados ao caminho óptico do aparelho. Na maioria dos casos, o aquecimento é efetuado externamente, por meio de uma chama ar-acetileno ou por resistência elétrica. No entanto, alguns trabalhos têm mostrado que o aquecimento pode ser feito na parte interna do tubo, com o auxílio de um fio de tungstênio posicionado na parte central do atomizador [22-23]. Independente da maneira pela qual o tubo é aquecido, em todos os casos a temperatura em seu interior encontra-se na faixa de 700 a 1000 °C.

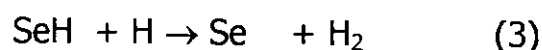
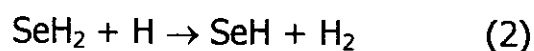
Dentre os benefícios oferecidos, a principal vantagem relacionada ao uso do QTA é o maior tempo de residência dos átomos no caminho óptico, o que resulta numa alta sensibilidade, baixo ruído de fundo e limites de detecção adequados para determinação de diferentes espécies que geram hidreto [3]. Por outro lado, embora os QTA forneçam melhoras significativas em HG, algumas limitações estão associadas ao seu uso, como: sensibilidade à interferência durante a etapa de atomização; a faixa linear nem sempre é satisfatória; pode apresentar instabilidade ao longo do tempo com perda de sensibilidade [24]. Em análise por injeção em fluxo, isto pode

se manifestar na formação de picos duplos [25]. Estes efeitos são esperados nestas técnicas e devem ser levados em conta durante as etapas de preparo e análise das amostras.

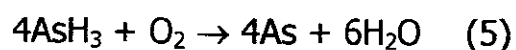
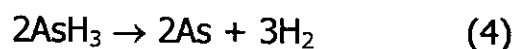
Com relação à atomização dos hidretos, estudos sugerem que estas reações ocorrem preferencialmente na superfície interna do tubo de quartzo e, dessa maneira, a sensibilidade é diretamente controlada pela qualidade da superfície interna do atomizador. Uma supressão do sinal analítico pode ocorrer devido à devitrificação da parte central do tubo, resultante da passagem de traços de hidróxido de sódio junto com o gás de arraste e também por traços de metais presentes em tubos usados para várias determinações [26]. Para redução deste tipo de interferência, os autores sugerem o tratamento da superfície interna do tubo de quartzo com uma solução de HF 40 % (v/v), por meio de um procedimento adequado [26].

Embora os QTA sejam mais popularmente utilizados, fornos de grafite também são empregados para a atomização de hidretos. Neste sistema a atomização pode ocorrer de forma direta ou após a etapa de coleta do hidreto no forno. Na atomização direta há transferência direta do hidreto do gerador para o forno [27], o qual é pré-aquecido à temperatura de aproximadamente 2200 °C. Embora a técnica FI para geração de hidreto em conjunto com o forno de grafite possa ser usada, os métodos discretos ou a coleta a frio são mais aplicados [28]. Na maioria dos estudos, a atomização direta resulta em sensibilidade menor em relação aos procedimentos com etapa de coleta. Além disso, a sensibilidade mostra-se maior para os QTA. Isto ocorre porque as dimensões do forno de grafite comercial são pequenas, e a alta temperatura de atomização (maior que 2000 °C) diminui o tempo de residência dos átomos da espécie analítica no caminho óptico, resultando na diminuição da sensibilidade [28].

Com relação aos mecanismos propostos para atomização de hidreto, os mais aceitos são: por decomposição térmica ou via radical hidrogênio [26, 29]. No primeiro, o hidreto é decomposto termicamente, em temperatura acima de 2000 °C, formando átomos do elemento de interesse. No mecanismo via radicais hidrogênio, uma nuvem de radical hidrogênio é formada e interage com o hidreto do elemento gerando átomos da espécie de interesse. Para exemplificar este processo, os autores propuseram duas reações consecutivas para explicar a atomização do hidreto de selênio:



No entanto, com base na concentração do equilíbrio de radicais livres e a temperatura predominante nos tubos de quartzo, alguns pesquisadores acreditam que os radicais não estão presentes em concentrações suficientes para as reações do tipo das equações (2) e (3). Sendo assim, as seguintes equações são propostas para explicar a atomização do AsH₃ [29]:

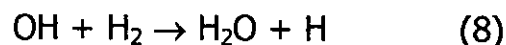
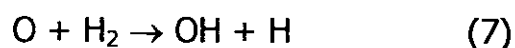
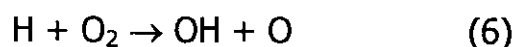


Nestes mecanismos, as reações são catalisadas por radicais H e OH [30].

Com relação ao sistema de atomização utilizado, devido à faixa de temperatura alcançada pelo aquecimento dos tubos de quartzo, geralmente de 700 a 1000 °C, dados da literatura mostram que a atomização de hidretos gasosos em QTA deve ocorrer, predominantemente, devido a reações com átomos de hidrogênio livres e não pela decomposição térmica.

Este fato encontra suporte em resultados de cálculos termodinâmicos que mostram que somente moléculas diméricas, e não átomos, podem ser esperados em temperaturas abaixo de 1000 °C [31]. Utilizando uma chama fria, composta por uma mistura de hidrogênio-oxigênio, Dédina e Rubeska [32] mostraram que a atomização do hidreto de selênio é causada por geração de radicais de hidrogênio na chama de seu sistema. Em trabalho recente, utilizando um dispositivo de detecção de radicais hidrogênio, usando chama hidrogênio-oxigênio, Tesfalidet *et al.* [33] monitoraram o declínio e ascensão desses radicais, quando arsênio foi introduzido no sistema como elemento modelo para formação de hidreto, em QTA. Através destes experimentos, eles demonstraram que o mecanismo de atomização de hidretos ocorre via radicais hidrogênio, como proposto anteriormente. Além disso, é comprovado também que nenhum sinal de atomização é obtido para arsênio quando a arsina é introduzida em um QTA aquecido em atmosfera de gás inerte, isto é, na ausência de hidrogênio [30].

Embora o mecanismo de formação de radicais não seja entendido plenamente, estas evidências experimentais mostram que a presença de traços de oxigênio é importante na formação de radicais. As equações 6, 7 e 8 ilustram isto [26]:



A formação da nuvem de radicais hidrogênio, entre oxigênio e hidrogênio, acontece no início da zona de aquecimento dos QTA. Tendo em

vista que esta nuvem acumula em apenas uma pequena fração do volume do atomizador, a sua exata posição pode ser controlada pelo perfil da temperatura dentro do atomizador, pela composição e vazão do gás de arraste, e pela geometria do atomizador. Os hidretos são atomizados dentro da nuvem de radicais. O número de radicais é determinado principalmente pelo suprimento de O_2 para o atomizador. Por outro lado, a eficiência da atomização depende não só do número, mas da densidade de radicais hidrogênio sobre o corte transversal. Conseqüentemente, a demanda de oxigênio e a interferência no sistema resultam da penetração dos compostos voláteis dentro do atomizador, que diminuem a concentração de radical hidrogênio. Estes dois fatores são dependentes do diâmetro interno da seção do atomizador, onde a nuvem de radicais está situada [34].

Todas as evidências mostradas até então sugerem que os átomos livres são gerados dentro da nuvem de radicais hidrogênio. E por este motivo, são termodinamicamente proibidos fora do interior da nuvem de radicais. Conseqüentemente, pode ocorrer o decaimento destes átomos livres, por reações químicas que acontecem, provavelmente, na superfície interna do atomizador. Uma vez decaídos, os átomos livres podem ser reatomizados por introdução de uma outra fonte de oxigênio que formam radicais hidrogênio [35].

Recentes pesquisas [36] indicam que o caminho para a atomização e decaimento das espécies principais é completamente diferente, desde que átomos livres principais estejam em equilíbrio termodinâmico no interior dos atomizadores de tubo de quartzo.

Matousek *et al.* [37] estudaram a distribuição de átomos de Sb, em corte transversal de atomizadores de tubo de quartzo, com o objetivo de elucidar possíveis mecanismos de decaimento de átomos. Utilizando uma

câmera com dispositivo de carga acoplado (CCD), eles fizeram medidas da distribuição de átomos de Sb livres, em corte transversal, usando várias condições de atomização no atomizador. De maneira geral, foi observado que o decaimento dos átomos livres ocorre principalmente nas paredes ao longo do tubo, quando comparado com a região central. Conseqüentemente, efeitos pouco significativos de aumento do gradiente de densidade de átomos livres devem ser esperados em tubos eletricamente aquecidos.

Embora o mecanismo via radicais hidrogênio seja mais aceito para explicar a atomização em QTA, dois mecanismos independentes foram sugeridos para a atomização do hidreto em forno de grafite [28]: o mecanismo a baixas temperaturas e o mecanismo a altas temperaturas. O primeiro é similar àquele proposto para atomizadores em tubo de quartzo. O hidreto é atomizado devido às colisões com átomos de H formados no forno de grafite por reações entre oxigênio e hidrogênio, o qual é efetivo somente na presença de traços de oxigênio a temperaturas abaixo de 1200 °C.

O mecanismo a altas temperaturas envolve decomposição térmica do hidreto em fase gasosa e/ou na superfície do forno de grafite, o qual torna-se efetivo acima de 1600 °C e é independente da presença de oxigênio. O mecanismo de atomização em forno de grafite para hidretos de As, Sb, Se, Sn e Pb foi estudado por Sturgeon *et al.* [38]. O hidreto é depositado no forno de grafite pré-aquecido e atomizado via decomposição térmica. O metal do respectivo hidreto formado é reduzido e deve, subseqüentemente, ser volatilizado durante a etapa de geração. A adsorção do hidreto em tubos de grafite revestidos com paládio deve ser resultado da decomposição catalítica do hidreto pelo metal paládio [38]. Embora a atomização do

hidreto seja observada, seu mecanismo exato de atomização não é claro e necessita de mais estudos.

2.3 - Tipos de interferências

Embora o uso do método de geração de hidretos melhore bastante a sensibilidade e seletividade na determinação de alguns elementos por AAS, ele é passível de interferências. O principal tipo de interferência é a não espectral, a qual pode ser classificada em dois grupos: as interferências na fase líquida e na fase gasosa [3].

O primeiro grupo ocorre na fase líquida, durante a formação do hidreto ou durante a transferência do hidreto da solução, devido às mudanças de velocidade de formação do hidreto e/ou diminuição na eficiência de formação do hidreto.

A interferência na fase líquida pode ser causada pelo efeito da matriz ou por elementos de diferentes estados de oxidação. Neste último caso, a interferência acontece porque ocorre uma competição para a redução das diferentes espécies químicas, resultando numa baixa formação do hidreto [39]. Este efeito é aumentado quando são utilizadas amostras ambientais e biológicas, onde a espécie de interesse existe em várias formas orgânicas. Neste caso, existe a necessidade de decompor completamente o material orgânico durante pré-tratamento da amostra que contém a espécie analítica de interesse. Uma decomposição incompleta da matéria orgânica resulta na formação de um excesso de espuma que pode reter algum hidreto formado.

A interferência devido ao efeito da matriz ocorre quando a matriz afeta a eficiência da formação do hidreto. Neste caso, alguns ácidos

inorgânicos [40-41], usados em procedimentos de digestão da amostra, afetam drasticamente a formação do hidreto de interesse. A interferência destes ácidos é maior em atomizadores de tubos fechados do que em tubos de quartzo abertos [42]. Elementos que geram vapores químicos podem consumir o reagente redutor e competir com o analito, ocasionando uma interferência na fase líquida. Por outro lado, estudos sugerem que metais de transição podem reagir com o hidreto do analito ou formar boretos de metais, pela reação com NaBH_4 . A dispersão dos produtos da reação, que ocorre entre o metal interferente e o reagente redutor, pode interagir com os hidretos formados ou catalisar a decomposição dos hidretos [19, 43-44]. O efeito deste tipo de interferência se manifesta em diminuição no sinal analítico.

A interferência na fase gasosa acontece devido à presença de elementos que formam hidretos voláteis. Esta interferência pode ocorrer na superfície ou no volume morto do gerador, nos tubos de condução e/ou no atomizador [45]. Ela 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-se o mecanismo de atomização do hidreto e a presença de átomos livres da espécie analítica que é transferida ao atomizador, dois tipos de interferências de atomização podem existir [46]: a interferência populacional de radicais, que ocorre quando o interferente altera a população de átomos de hidrogênio; e a interferência causada quando um elemento diminui os átomos livres da espécie analítica, devido às reações da espécie analítica com o interferente na fase gasosa.

A identificação de interferentes e procedimentos para eliminar ou, pelo menos, minimizar os seus efeitos são importantes para o desenvolvimento de um método analítico. A presença e o efeito crítico destes interferentes dependem das condições experimentais, do sistema de geração de hidreto e do atomizador usado.

Muitos procedimentos são utilizados para eliminar ou minimizar a interferência dos elementos tanto na fase líquida quanto na fase gasosa. O procedimento mais simples é aumentar a acidez do meio reacional. Um outro procedimento é alterar a quantidade de NaBH_4 [45].

Além disso, vários reagentes são usados para minimizar e eliminar o efeito dos interferentes. Na maioria dos casos são utilizadas bases de Lewis, que podem funcionar como ligantes, sendo que alguns são agentes redutores ou complexantes, tais como: EDTA [47], KI, Tiouréia, Ácido Ascórbico [48], KCN [49], 1,10-fenantrolina [50] e L-cisteína [51-52].

Outra maneira bastante eficiente para eliminar ou minimizar o efeito de interferentes, durante a determinação de hidretos, é o uso de métodos de separação baseados na extração líquido-líquido [53] ou líquido-sólido [54]. Estes métodos podem ser facilmente adaptados aos sistemas de análise por injeção em fluxo [55]. O uso destes sistemas é bastante comum devido às várias vantagens que ele possui em relação ao uso do método discreto. Estas vantagens estão representadas pelo menor consumo de amostra e reagentes, maior eficiência de separação e simplicidade de operação [8]. Em virtude destas vantagens, tais procedimentos constituem etapas alternativas eficazes para minimização do efeito de interferentes para o desenvolvimento do método analítico.

2.4 - Pré-concentração

Algumas técnicas instrumentais de análise, usadas para determinação de diversos elementos, requerem procedimentos de concentração prévia e/ou separação da matriz. A utilização de métodos alternativos de extração, baseados na transferência da espécie de interesse para uma nova fase, geralmente com volume acentuadamente menor, torna possível a aplicação da técnica instrumental escolhida para a sua determinação [56-57]. Como resultado disto, há um ganho bastante expressivo na sensibilidade do método analítico proposto, muitas vezes acompanhada de um aumento de sua seletividade. Uma ampla variedade de métodos alternativos tem sido propostos e usados para pré-concentração e separação de elementos em baixas concentrações. Os métodos são propostos de acordo com a natureza da amostra, os tipos e concentrações dos analitos, e as técnicas instrumentais usadas para as medidas. Entre os mais comuns, temos: evaporação, coprecipitação, flotação, complexos adsorvidos em fases sólidas, extração líquido-líquido, etc [58].

Neste contexto, durante muito tempo o método baseado na extração líquido-líquido (LLE) foi bastante utilizado para a separação e pré-concentração de espécies metálicas ao nível de traço. No entanto, a LLE possui algumas limitações no que diz respeito ao seu uso: torna-se inadequada para utilização em procedimentos com um elevado volume da amostra, uma vez que existe uma limitação física para tal procedimento; o tempo de extração pode levar várias horas para que ocorra o equilíbrio entre as duas fases; em muitos casos a extração é incompleta devido à baixa solubilidade do complexo metálico no solvente orgânico [59].

Devido a estas limitações, a extração líquido-líquido foi logo substituída por um método de pré-concentração baseado na extração em fase sólida (SPE). Neste método, em condições adequadas, a espécie de interesse é adsorvida no material sólido que, geralmente, após a eluição, é determinada utilizando uma técnica instrumental escolhida. As principais vantagens do uso deste método são: simplicidade, rapidez, habilidade para alcançar elevados fatores de concentração e grande número de fases sólidas que têm sido desenvolvidas [60]. Além disso, mediante utilização de reagentes complexantes adequados, existe a possibilidade de se fazer uma determinação seletiva da espécie de interesse [61]. Como consequência disto, atualmente a SPE é um dos métodos mais utilizados em procedimentos de pré-concentração [62].

Os mecanismos de sorção em SPE são baseados na natureza do material utilizado em procedimentos que visam a retenção do íon metálico. A escolha de um determinado material irá depender da seletividade desejada, a qual está relacionada com o problema analítico que se deseja solucionar. Neste sentido, vários procedimentos têm sido estudados com o objetivo de se explorar ao máximo a qualidade adsorvente dos materiais existentes. As resinas de troca iônica foram os primeiros materiais utilizados para retenção de íon metálico. O método é baseado na interação eletrostática (ligação iônica) entre a espécie de interesse e a resina carregada com carga oposta. Neste sistema, uma maior seletividade pode ser obtida a partir da utilização de um tampão, associado às propriedades da resina e do eluente adequado. Por outro lado, reagentes orgânicos são bastante utilizados com o objetivo de formar complexos para retenção de íons metálicos. Em SPE, esta propriedade aumenta significativamente a seletividade do método analítico. Em geral, a retenção do metal pode

ocorrer de duas maneiras: o complexo formado pode ser adsorvido sobre suporte sólido não funcionalizado; ou pela complexação da espécie metálica com reagente orgânico imobilizado sobre um suporte sólido. A imobilização do reagente orgânico na matriz sólida pode ocorrer por intermédio de ligação covalente, ligação iônica ou por adsorção física do reagente.

A sorção de espécies analíticas, via SPE, pode ser feita utilizando dois tipos de procedimentos: em batelada (estático) ou em coluna (dinâmico). No método em batelada, a solução contendo o analito é agitada juntamente com o material sólido em um recipiente, em condições específicas. O material sólido é filtrado, eluído com um solvente adequado e a espécie de interesse é determinada utilizando uma técnica apropriada. No método em coluna, a sorção ocorre quando a solução contendo a espécie de interesse é passada por uma coluna, geralmente de vidro, contendo o material sólido. Após a eluição, com solvente adequado, a espécie de interesse é quantificada utilizando uma técnica apropriada. Em ambos os sistemas, bons fatores de enriquecimento (maiores que 10) podem ser obtidos resultando em métodos mais sensíveis. De maneira geral, os sistemas em coluna mostram-se mais promissores devido à vantagem de poderem ser mais facilmente acoplados aos sistemas FI, resultando em menor risco de contaminação, menor tempo de análise e maior frequência de análise de amostras.

A maioria dos trabalhos que visam a pré-concentração de antimônio baseia-se na adsorção de seus complexos, formados com ditiocarbamatos, em uma fase sólida. Como exemplo disso, Vuchkova *et al.* [63] estudaram as condições adequadas para pré-concentração de Sb e outros metais utilizando espumas de poliuretano como fase sólida e ICP OES como ferramenta analítica. E outro sistema, Garbos *et al.* [54] propuseram um

método para determinação seletiva de antimônio, em amostras de urina e água, utilizando L-cisteína e pré-concentração *on-line* por meio da formação de complexo com pirrolidina ditiocarbamato de amônio (APDC) adsorvido numa minicoluna de sílica gel.

Em outro sistema, a imobilização da tionalida em resinas quelantes tornou possível a pré-concentração de antimônio em águas naturais [64].

Também, a alumina tem-se mostrado como um ótimo material adsorvente para pré-concentração de elementos em baixa concentração. Altos valores de fator de enriquecimento podem ser obtidos com o uso deste material [65]. Em alguns trabalhos, houve grande melhora nos resultados obtidos quando alumina na forma ácida foi utilizada para determinação *on-line* de Se [66] e As [67] usando o método de geração de hidretos. Além disso, utilizando controle de pH, Smichowski *et al.* [68] mostraram que este material é adequado para especiação e pré-concentração de Sb (III) e Sb(V) em amostras de água de mar. Os altos fatores de enriquecimento obtidos (maiores que 100) e a boa seletividade mostram a potencialidade do uso da alumina como material pré-concentrador.

2.5 - Antimônio

O antimônio foi descoberto em 1450 e pode ser encontrado na crosta terrestre e, em menor quantidade, nos diversos ambientes aquáticos. A maior fonte deste elemento é a antimonita (Sb_2S_3), e é encontrado também como valentinita (Sb_2O_3). Antimônio possui propriedades metálicas e não-metálicas e, conseqüentemente, não é um bom condutor de eletricidade e calor. Geralmente, é usado na composição de ligas metálicas para revestimento de baterias, em soldas, lâminas, tubos e moldes metálicos.

Antimônio de alta pureza é utilizado na indústria de semicondutores. Óxido de antimônio é adicionado em tecidos e plásticos para preveni-los contra o fogo. É também usado na composição de materiais cerâmicos, em pirotecnia, e como esmalte para plásticos, metais e vidro [69].

A maior fonte de contaminação do ambiente por antimônio são as indústrias. Grande parte do antimônio encontra-se no solo, unido a partículas de ferro, manganês ou alumínio. Em rios e lagos ele é encontrado em níveis de traço. Tendo em vista que este elemento não possui uma essencialidade humana e considerando sua toxidez, a Agência de Proteção Ambiental (EPA) considera o antimônio como um poluente prioritário, e a Conselho da Comunidade Européia estabelece que a concentração máxima de antimônio em águas é na ordem de $0,01 \text{ mg L}^{-1}$. Concentrações típicas em águas não poluídas estão na faixa de ng L^{-1} e estão normalmente abaixo de 300 ng L^{-1} . No entanto, os níveis podem ser substancialmente diferentes em vizinhanças de indústrias, tais como de esmaltes e manufaturas de cerâmicas, de retardantes de chama, e em zonas vulcânicas [4].

Antimônio é um elemento tóxico, não essencial, e sua toxidez depende do estado de oxidação em que se encontra. Geralmente, este efeito é 10 vezes maior para a espécie (III) quando comparado com a forma pentavalente. Estudos têm mostrado que a contaminação por antimônio em animais pode ser manifestada por uma variedade de efeitos adversos à saúde tais como: irritação nos olhos, vômitos, diarreias, úlceras estomacais bem como problemas pulmonares e cardíacos [70].

Por outro lado, antimônio tem sido usado na medicina em tratamentos de alguns tipos de leishmaniose. Além disso, alguns compostos que possuem antimônio (III) em sua composição têm sido estudados para verificar sua potencialidade como reagentes antitumores em oncologia [71].

Neste último caso, os resultados não são conclusivos e requerem ainda muito mais estudos.

A determinação de diferentes espécies de antimônio é fundamental para estudos ambientais porque sua toxicidade depende do seu estado de oxidação. Neste sentido, em ambientes aquáticos, antimônio pode estar presente nas seguintes formas [72]:

- Íons metálicos livres rodeados por uma camada de moléculas de água em sua primeira esfera de coordenação;
- Complexos inorgânicos;
- Complexos orgânicos;
- Associados com colóides e materiais particulados tais como argila, óxidos de ferro e organismos.

As interações entre o metal e componentes do sistema são fortemente influenciadas pelos seguintes fatores: forma específica do elemento, pH, salinidade, temperatura, biota, materiais coloidais ou particulados em sistemas aquáticos.

Embora existam mais de 3000 compostos de antimônio orgânicos descritos na literatura, apenas 2 formas inorgânicas, Sb (III) e Sb (V), e 2 espécies orgânicas, ácido metilestibônico e dimetilestibínico, têm sido detectados em águas naturais. Além disso, as espécies inorgânicas de antimônio são mais tóxicas que as orgânicas. Ambas espécies inorgânicas podem ser hidrolizadas: Sb (V), ocorrendo como $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$, e Sb (III), como $\text{Sb}(\text{OH})_3$. Geralmente estas reações acontecem em ambientes aquáticos, a pH 8 [4].

A presença de espécies orgânicas e inorgânicas de antimônio em matrizes diversas tem sido investigada por vários pesquisadores. Num trabalho de revisão [4], Smishowski *et al.* apresentaram os métodos mais

comuns propostos para determinação de espécie de antimônio, que são: extração líquido-líquido, extração líquido-sólido, coprecipitação e, principalmente, os métodos baseados na geração de hidreto.

Tabela 1: Determinação de antimônio utilizando o método de geração de hidreto.

Elemento	Matriz	Técnica	Ref.
Sb (III), Sb (V), Metilantimônio	Águas naturais	AAS (tubo de quartzo)	72
Sb (III), Sb total	Medicamento	AAS (tubo de quartzo)	73
Sb	Plantas	AAS (tubo de quartzo)	74
Sb (III), Sb (V)	Cobre metálico, Águas residuais	ICP OES	75
Sb (total)	Água de mar, Água de rio	AAS (forno de grafite)	76
Sb, As, Bi, Hg, Pb, Sn, Se	Amostras de água	ICP OES	63
Sb, As, Bi, Hg	Amostras de água	ICP-MS	77
Sb (total), Se (IV), As, Ge	Água de mar	ICP-MS	78
Sb	Amostras ambientais	AFS	79
Sb	Água de torneira	AAS (forno de grafite)	80

O método de geração de hidretos é o mais popularmente utilizado para determinação de antimônio devido à sua alta eficiência, seletividade, sensibilidade e ampla possibilidade de acoplamento com uma variedade de

técnicas de detecção. Na tabela 1 são apresentados alguns métodos de geração de hidretos para determinação de espécies de antimônio.

3 - Objetivos

3.1 - Objetivo geral

Estudar um método de determinação de antimônio inorgânico, em vários tipos de matrizes, usando espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto e sistema em fluxo.

3.2 - Objetivos específicos

Avaliar e otimizar os parâmetros experimentais envolvidos no sistema de geração de hidreto, tendo em vista a configuração do sistema em fluxo proposto;

Estudar os parâmetros envolvidos no sistema de pré-concentração comparando com os resultados obtidos para os sistemas sem etapa de pré-concentração;

Validar os métodos propostos pela análise de material de referência certificado e pelo experimento de adição e recuperação do analito;

Verificar as condições adequadas para determinação seletiva de antimônio em amostra de medicamento.

4 - Experimental

4.1 - Instrumentação

A geração e atomização da estibina foram realizadas com um sistema FI-HG e com um tubo de quartzo acoplado ao espectrômetro de absorção atômica Intralab, modelo Gemini AA12/1475, equipado com uma lâmpada de arco de deutério, para correção de fundo. As leituras de absorbância, corrigidas do sinal de fundo, foram utilizadas para monitorar o sinal analítico, sendo os picos transientes obtidos usando-se uma impressora Epson LX-800. Uma lâmpada de cátodo oco de Sb foi empregada como fonte de radiação. As leituras de absorbância foram feitas em 217,6 nm com abertura de fenda de 0,2 nm e corrente de lâmpada de 10 mA.

O gás utilizado para separação da estibina foi o Nitrogênio (99,9 %), White Martins (São Paulo, SP, Brasil). Um regulador de gás Cole Parmer, modelo Chicago II 60648, foi empregado para o controle do fluxo de gás introduzido no sistema.

Um forno de microondas tipo cavidade, marca Provecto Analítica, modelo DGT 100, equipado com controle de temperatura e pressão, com um magnetron que opera a 2450 MHz e com uma potência nominal de 1200 W, foi utilizada no tratamento das amostras de sedimento. O tratamento das amostras biológicas e a dissolução das amostras metalúrgicas foram realizados em uma chapa de aquecimento marca Quimis.

Para as medidas de temperaturas no interior do tubo de quartzo foi empregado um pirômetro marca Engro, modelo 455L.

4.2 - Sistema de injeção em fluxo

Basicamente, o sistema analítico de injeção em fluxo, proposto neste trabalho, é constituído de uma bomba peristáltica Gilson, modelo Miniplus 3, com 8 canais para bombeamento da amostra e reagentes. As soluções foram impulsionadas utilizando tubos de Tygon (Technicon) para bombeamento, com capacidade de vazão de fluido adequada para cada solução.

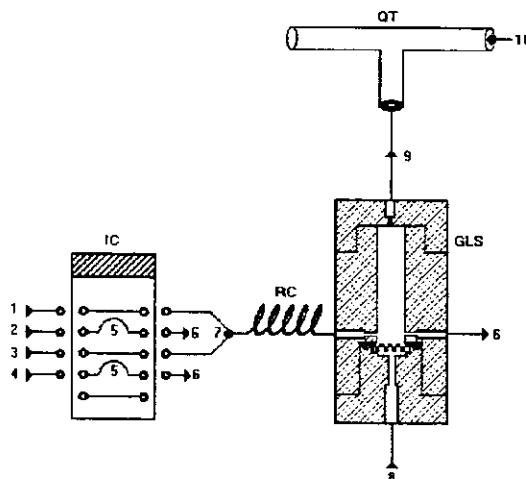


Figura 1: Diagrama do sistema de injeção em fluxo. **[IC]** injetor comutador; **[RC]** bobina de reação (40 cm de comprimento por 0,8 mm de diâmetro interno); **[GLS]** reator separador gás líquido; **[QT]** tubo de quartzo; **[1]** água desionizada ($3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[2]** NaBH_4 1,0 % (m/v) em KOH 0,7 % (m/v) ($3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[3]** HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[4]** amostra ($3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[5]** Volume de injeção ($100 \mu\text{L}$); **[6]** descarte; **[7]** confluência; **[8]** N_2 (90 mL min^{-1}); **[9]** fluxo de gás; **[10]** feixe de radiação do AAS.

Tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro foram usados para a construção do sistema em fluxo. Um injetor tipo proporcional [81], feito em acrílico, foi utilizado como unidade de comutação para a introdução das amostras. Para a confluência dos reagentes foram utilizados conectores, também construídos em acrílico. Na figura 1 é mostrado o sistema descrito.

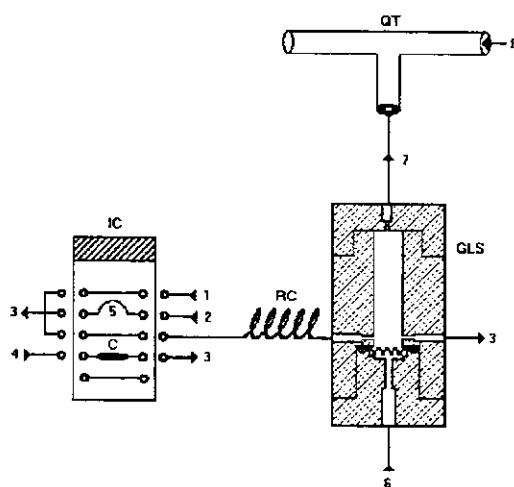


Figura 2: Diagrama do sistema de injeção em fluxo utilizando coluna preenchida com resina tratada com NaBH_4 . **[IC]** injetor comutador; **[RC]** bobina de reação (40 cm de comprimento por 0,8 mm de diâmetro interno); **[GLS]** reator separador gás líquido; **[QT]** tubo de quartzo; **[C]** coluna, Dowex 1 X-8 (120 mg); **[1]** HCl 1,0 mol L^{-1} (3,4 mL min^{-1}); **[2]** amostra (3,4 mL min^{-1}); **[3]** descarte; **[4]** NaBH_4 1,0 % (m/v) em KOH 0,7 % (m/v) (3,4 mL min^{-1}); **[5]** volume de injeção (100 μL); **[6]** N_2 (90 mL min^{-1}); **[7]** fluxo de gás; **[8]** feixe de radiação do AAS.

O segundo sistema analítico proposto, figura 2, é uma adaptação do sistema descrito na figura 1, onde a alça de amostragem, usada para introdução do reagente redutor, foi substituída por uma coluna, preenchida com uma resina Dowex 1 X-8, a qual é tratada com tetraidroborato de sódio, e alimentada por esta solução após cada introdução da amostra. Este

sistema foi utilizado para minimizar o possível efeito de interferência de metais quando utilizado o sistema da figura 1.

O terceiro sistema, figura 3, foi proposto com objetivo de efetuar a pré-concentração de antimônio em amostras com níveis baixos deste metal.

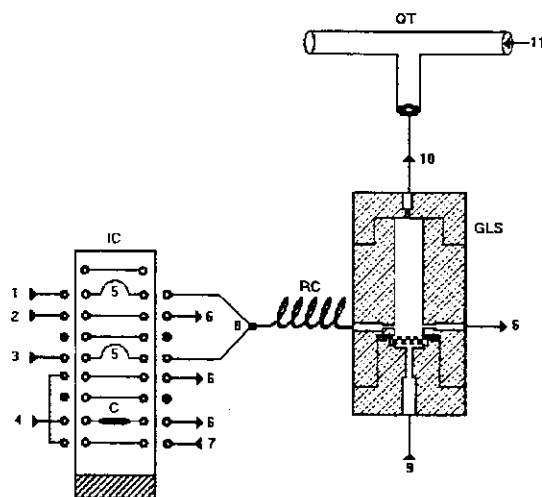


Figura 3: Diagrama do sistema de injeção em fluxo utilizando coluna pré-concentradora. **[IC]** injetor comutador; **[RC]** bobina de reação (40 cm de comprimento por 0,8 mm de diâmetro interno); **[GLS]** reator separador gás líquido; **[QT]** tubo de quartzo; **[C]** coluna, alumina ácida (200 mg); **[1]** água desionizada ($3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[2]** NaBH_4 1,0 % (m/v) em KOH 0,7 % (m/v) ($3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[3]** HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ($3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[4]** amostra ($3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[5]** Volume de injeção ($100 \mu\text{L}$); **[6]** descarte; **[7]** eluente (HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, $3,4 \text{ mL min}^{-1}$); **[8]** confluência; **[9]** N_2 (90 mL min^{-1}); **[10]** fluxo de gás; **[11]** feixe de radiação do AAS.

O quarto sistema, figura 4, é uma adaptação dos sistemas mostrados na figura 2 e 3, onde são existem duas colunas seqüenciais contendo a coluna Dowex 1 X-8 tratada com NaBH_4 5 % (m/v) e a coluna pré-concentradora contendo alumina ácida.

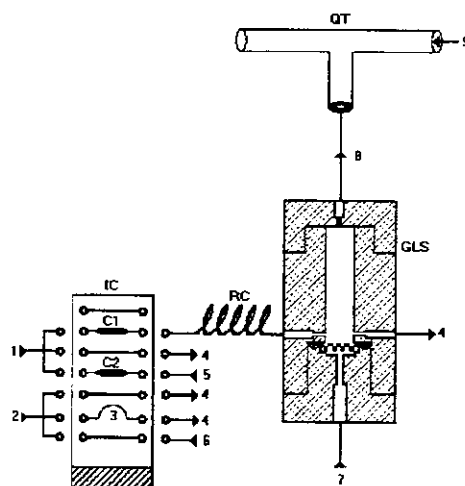


Figura 4: Diagrama do sistema de injeção em fluxo utilizando duas colunas seqüenciais. **[IC]** injetor comutador; **[RC]** bobina de reação (40 cm de comprimento por 0,8 mm de diâmetro interno); **[GLS]** reator separador gás líquido; **[QT]** tubo de quartzo; **[C1]** coluna, Dowex 1 X-8 (120 mg); **[C2]** alumina ácida (200 mg); **[1]** NaBH₄ 1,0 % (m/v) em KOH 0,7 % (m/v) (3,4 mL min⁻¹); **[2]** amostra (3,4 mL min⁻¹); **[3]** Volume de injeção (500 µL); **[4]** descarte; **[5]** eluente (HCl 5,0 mol L⁻¹, 3,4 mL min⁻¹); **[6]** HCl 1,0 mol L⁻¹, 3,4 mL min⁻¹; **[7]** N₂ (90 mL min⁻¹); **[8]** fluxo de gás; **[9]** feixe de radiação do AAS.

4.3 - Reator separador gás-líquido

Para a separação do hidreto formado, foi utilizado um reator separador gás-líquido do tipo varredura [82], feito em acrílico, como mostrado na figura 5:

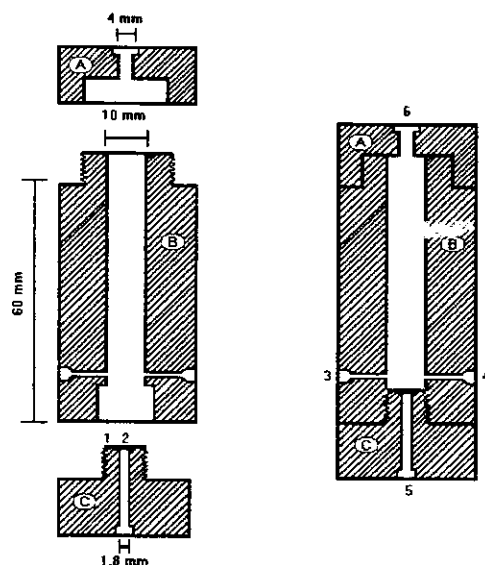


Figura 5: Diagrama esquemático do reator separador gás-líquido utilizado no sistema proposto. **[A]** encaixe superior; **[B]** bloco central; **[C]** encaixe inferior; **[1]** anel de borracha (o-ring); **[2]** vidro sinterizado; **[3]** entrada do hidreto + H_2 + fração líquida; **[4]** descarte; **[5]** entrada de gás; **[6]** saída de gás.

Pode ser observado que os orifícios de entrada de mistura, hidreto gasoso + fração líquida, e da saída da fração líquida estão alinhados na mesma altura. Isto resulta na presença de um pequeno volume do resíduo líquido no interior do separador. A saída da fração líquida (200 μ L), aspirada pela bomba peristáltica, evita a passagem da mesma ao atomizador. O hidreto de antimônio gerado é separado da fase líquida no separador gás-líquido, sendo transportado ao atomizador usando N_2 como gás de arraste, o qual possui vazão controlada por um regulador de gás, Cole Parmer, modelo Chicago II 60648.

4.4 - Sistema de atomização

O sistema para atomização eletrotérmica [82], figura 6, é constituído de um tubo de quartzo em forma de T, enrolado com 200 cm de um fio de Ni-Cr (resistividade = $8,5 \text{ ohm}^{-1}$, $\varnothing = 0,404 \text{ mm}$) e, a seguir, com fio de amianto para permitir o isolamento térmico. O fornecimento de energia é feito por meio de um regulador de voltagem. O tubo é envolvido em uma capa de alumínio, que minimiza a troca de calor com o ambiente. Para evitar sinais de absorção, devido à ignição da mistura de H_2/ar , as extremidades do tubo (2 cm de cada lado) foram mantidas sem aquecimento.

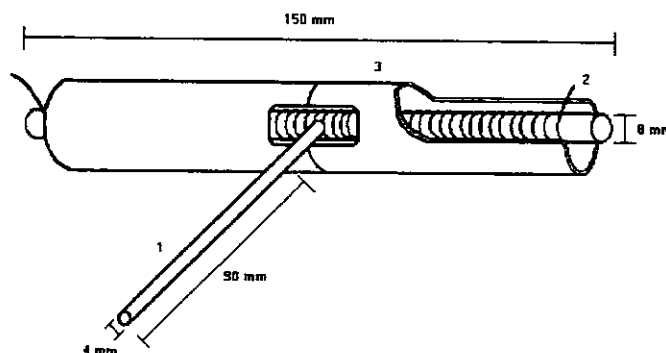


Figura 6: Tubo de quartzo utilizado na atomização do hidreto. [1] tubo de quartzo em forma de T; [2] fio de Ni-Cr; [3] capa de alumínio.

Para evitar a presença de sítios ativos que catalisam a recombinação de radicais H e OH durante o mecanismo de atomização, a superfície interna do atomizador foi silanizada. O processo de sinalização consistiu na introdução de uma solução de ácido fluorídrico (1:10, v/v) na parte interna do tubo durante 15 minutos. Após a lavagem com água desionizada e a secagem, o atomizador foi preenchido com solução silanizante (diclorodimetilsilano 5%, m/v, em tolueno), por aproximadamente 6 horas.

Depois da silanização, o atomizador foi seco em estufa a 110 °C, durante aproximadamente 12 horas. Finalmente, uma corrente de nitrogênio foi passada por 5 minutos, para remoção de resíduos de material orgânico

4.5 - Amostras, reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. A água utilizada no preparo das soluções foi desionizada a partir do sistema de purificação de água Milli-Q da Millipore (Bedford, MA, USA), que opera com resistividade de 18 MΩ cm. Ácido nítrico (Nuclear), ácido clorídrico (Carlo Erba), ácido sulfúrico (Merck), ácido perclórico (Merck), ácido fluorídrico (Vetec) foram utilizados neste trabalho. Peróxido de hidrogênio (Merck) foi empregado na decomposição das amostras.

Um padrão de 1000 µg L⁻¹ de Sb (III) foi preparado a partir de seu óxido, Sb₂O₃ 99,9 % (Carlo Erba), sendo que 1,3 mg do óxido foram dissolvidos em 200 mL de HCl 5,0 mol L⁻¹. Posteriormente, o volume foi elevado a 1000 mL de maneira que a concentração final do ácido resultasse em 2,0 mol L⁻¹. O padrão de 1000 mg L⁻¹ de Sb (V) foi preparado a partir da dissolução de 1,0796 g de KSb(OH)₆ (Sigma) em 500 mL de água. As diluições foram efetuadas adicionando-se, à solução de concentração desejada, 50 µL de uma solução de KMnO₄ (Carlo Erba) 1 % (m/v), e o excesso de permanganato foi consumido com algumas gotas de peróxido de hidrogênio [83]. O armazenamento dos padrões foi feito em frascos de polietileno, sob refrigeração e as subseqüentes diluições eram realizadas diariamente, em meio HCl 1,0 mol L⁻¹, de acordo com as necessidades de cada estudo.

As soluções de tetrahidroborato de sódio foram preparadas a partir de NaBH_4 em pó (Nuclear), em meio KOH 0,7 % (m/v) (Nuclear), armazenadas em frascos de plástico. As soluções foram preparadas diariamente.

Iodeto de potássio neutro 20 % (m/v) (Carlo Erba), ácido ascórbico 40 % (m/v) (Carlo Erba), tiouréia 5 % (m/v) (Merck), tiossemicarbazida 5 % (m/v) (Merck) e L-Cisteína 15 % (m/v) (Vetec) foram utilizados como reagentes mascarantes durante estudos de interferentes. Todas as soluções foram preparadas utilizando HCl 1,0 mol L^{-1} .

Soluções dos possíveis interferentes foram preparadas por dissolução apropriada de seus respectivos sais ou da sua forma metálica, com ácidos ou água desionizada.

Para o tratamento da resina Dowex 1 X-8 (fortemente básica, 100 – 200 mesh) com NaBH_4 , 10 g deste material sólido foram pesados e misturados, em um erlenmeyer, a 5 g de NaBH_4 , 0,8 g de KOH e 100 mL de água desionizada [84]. A mistura obtida foi deixada em repouso por duas horas, sob agitação moderada, filtrada a vácuo (com papel de filtro), e seca à temperatura ambiente (25 °C) . Este mesmo tratamento foi feito para a resina Amberlyst A-26 (fortemente básica, 20 – 50 mesh) e para a Sílica gel (0,05 – 0,20 mm).

A alumina ácida (70 - 230 mesh) foi ativada a uma temperatura de 120 °C, por 2 horas, antes de ser usada [68].

Para validação do método desenvolvido, além das análises de amostras de água, urina e medicamento, utilizando o método de adição e recuperação, também foram empregados 12 materiais de referência certificados, procedentes do NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) e do BCR (Bureau Community of Reference, Brussels, Bélgica), sendo:

- APS 1066: sedimento de rio;
- Pond sediment: sedimento;
- NIST SRM 1646: sedimento estuarino;
- APS 1075: água;
- NIST SRM 2704: sedimento de rio;
- NIST SRM 1640: água;
- NIST SRM (Standard Reference Material) 361, 362, 363 e 364: ligas de aço;
- NIST SRM 1575 (Pine Needles) e 1547 (Peach Leaves): plantas.

4.6 - Preparo das amostras

4.6.1 - Águas

As amostras de água de mar, provenientes da praia de Ponta do Lessa (Florianópolis, Santa Catarina, Brasil), foram coletadas convenientemente em frasco de plástico e transportadas sob refrigeração, dentro de um recipiente térmico. As amostras de água da Lagoa da Unicamp foram coletadas convenientemente em frascos PET (lavados previamente) e transportadas ao laboratório. Ambas as amostras foram filtradas sob gravidade em papel de filtro quantitativo (Whatman) e acidificadas a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com HCl. A amostra de água mineral foi adquirida no comércio local e também acidificada a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ com HCl. A acidificação foi feita em meio HCl porque o ambiente redutor é o mais adequado para formação do hidreto. O armazenamento das amostras foi realizado sob refrigeração, a uma temperatura aproximada de 5°C . Para as análises, as amostras foram enriquecidas com concentrações conhecidas de antimônio, determinando-se

suas recuperações. Em todas as amostras foram adicionados volumes de soluções de KI e ácido ascórbico, de maneira que a concentração final fosse 2 e 4 % (m/v), respectivamente.

4.6.2 - Amostras de medicamento

Amostras do medicamento Antimoniato de N-metilglucamina (Glucantime®), 85000 mg L⁻¹ de Sb, foram diluídas adequadamente em balões volumétricos de 100 mL, completando-se o volume com soluções de HCl 1,0 mol L⁻¹. Após a diluição, a concentração teórica obtida era de 1000 µg L⁻¹ de antimônio.

Para determinação de Sb (III), 2,0 mL da solução resultante foram introduzidos num balão de 25 mL e o volume completado com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹. Para determinação de Sb total, 2,0 mL da solução resultante foram introduzidos num balão de 25 mL, contendo 2,5 mL KI 20 % (m/v) e 2,5 mL de ácido ascórbico 40 % (m/v), e o volume completado com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹.

4.6.3 - Sedimento

Foram transferidos 100 a 900 mg das amostras de sedimento para os frascos digestores de microondas e adicionados 5 mL de uma solução de água régia, permanecendo em repouso por 20 min. Em seguida, foram adicionados 2,5 mL de HF concentrado, os frascos foram fechados e colocados no carrossel, que foi introduzido na cavidade do forno de microondas. O programa de potência e tempo foi acionado com auxílio de um computador portátil, conforme apresentado na tabela 2, o qual também

controlava a temperatura e pressão limite. O procedimento de digestão das amostras foi feito, com algumas modificações, baseado no manual de operação do forno, fornecido pelo fabricante. Após a decomposição das amostras, os frascos digestores foram aquecidos em chapa de aquecimento, em temperatura máxima de 75 °C, até redução mínima possível do volume. Finalmente, a solução resultante foi transferida para balão de 50 mL e adicionados 1 mL de HCl concentrado, completando-se o volume com água. O procedimento de abertura foi efetuado baseado nas recomendações sugeridas pelo manual do fabricante do forno de microondas. A amostra de referência APS 1066 foi recebida na forma líquida, de acordo com o fornecedor.

Tabela 2: Programa de aquecimento para decomposição de amostras de sedimento assistido por microondas. Temperatura limite: 190 °C, Pressão limite: 350 Psi.

Etapas	Potência Nominal (W)	Tempo (min)
1	200 (111*)	3
2	400 (236*)	5
3	600 (375*)	5
4	700 (451*)	20
5	80 (44*)	2

* Valores reais de potência aplicada.

Para as análises das amostras de sedimento utilizando o método sem etapa de pré-concentração, 8 mL da solução da amostra resultante da decomposição foram transferidos para um balão volumétrico de 10 mL, contendo 1 mL de cada uma das soluções de KI e ácido ascórbico,

20 e 40 % (m/v), respectivamente. Os volumes foram completados com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ e as medidas foram efetuadas para determinação de antimônio. Para a amostra APS 1066, utilizou-se o mesmo procedimento, no entanto, a alíquota utilizada foi de 0,5 mL.

Utilizando o método com etapa de pré-concentração, 5 mL da solução da amostra, resultante da decomposição, foram transferidas para um balão volumétrico de 25 mL, contendo 2,5 mL de cada uma das soluções de KI e ácido ascórbico, 20 e 40 % (m/v), respectivamente. Os volumes foram completados com solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ e as medidas foram efetuadas para determinação de antimônio. Para a amostra APS 1066, utilizou-se uma alíquota de 0,2 mL e o mesmo procedimento anterior.

4.6.4 - Urina

As amostras de urina foram coletadas durante o período de 24 horas, em um frasco PET, comumente usado comercialmente para armazenar água mineral, adequadamente lavado com solução de HNO₃ 10 % (v/v). Quantidades conhecidas de Sb (III) foram adicionadas em béqueres contendo 50 e 100 mL de urina, deixando-se esta mistura em repouso durante 24 horas. Em seguida, as respectivas amostras foram tratadas com alíquotas de 40 e 80 mL de HNO₃ concentrado, sob aquecimento a 90 °C utilizando uma chapa de aquecimento. Após redução do volume, os béqueres foram retirados do aquecimento para adição de 10 mL de HNO₃ concentrado e 2 mL de HClO₄. A mistura foi novamente aquecida (120 °C) e, após redução do volume, aproximadamente 2 mL de H₂O₂ foram adicionados, sob aquecimento brando. Estas etapas de abertura foram feitas baseando-se em procedimento citado na literatura [85]. Finalmente, após

redução do volume, os béqueres foram lavados com solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e a solução obtida foi transferida para um balão volumétrico de 25 mL, contendo 2,5 mL de cada uma das soluções de KI e ácido ascórbico 20 e 40 % (m/v), respectivamente. Completou-se o volume com solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e esta solução foi conduzida para determinação de antimônio.

4.6.5 - Plantas

Para decomposição das amostras de plantas, efetuou-se um procedimento de acordo com a literatura, com algumas modificações [86]. Quantidades apropriadas das amostras (massas entre 2 e 3 g) foram pesadas em béqueres de Teflon® de 150 mL e, a seguir, adicionados 10 mL de água régia, deixando sob repouso durante 30 minutos. Após isso, os béqueres foram transferidos para uma chapa de aquecimento e, às misturas aquecidas a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, foram adicionadas alíquotas de 10 mL de água régia a cada redução do volume da mistura, perfazendo um total de 60 mL desta solução. Após esta etapa, o resíduo obtido foi tratado com 3 mL de H_2SO_4 concentrado, sob aquecimento. Após a formação de fumaça branca, gotas de H_2O_2 foram adicionadas, sob aquecimento brando. Efetuou-se esta adição até a obtenção de uma solução incolor com o desaparecimento do resíduo sólido. Após a redução do volume, a mistura foi lavada com alíquotas de solução de HCl $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ e transferida para um balão de 25 mL.

Para a análise utilizando o método sem etapa de pré-concentração, alíquotas de 8 mL das soluções obtidas após tratamento das amostras foram transferidas para balões volumétricos de 10 mL, contendo 1 mL de cada

uma das soluções de KI e ácido ascórbico, 20 e 40 % (m/v), respectivamente. Após completar o volume com solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, as amostras foram conduzidas para determinação de antimônio.

Procedimento semelhante foi utilizado para o método com etapa de pré-concentração. No entanto, utilizaram-se alíquotas de 5 a 20 mL das soluções tratadas para um volume final de 25 mL da solução resultante, contendo 2,5 mL das soluções de KI e ácido ascórbico.

4.6.6 - Amostras de ligas metálicas

Quantidades apropriadas das amostras, massas entre 100 e 200 mg, foram pesadas em tubos de vidros e dissolvidas com 3 mL de uma solução de água régia, sob aquecimento a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em um bloco digestor [23]. Após completa dissolução e redução do volume, a aproximadamente 1 mL, transferiu-se esta solução para um balão volumétrico de 50 mL e completou-se o volume com HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$. As amostras foram filtradas sob gravidade em papel de filtro de grau quantitativo e estocadas sob refrigeração. Para análise, volumes adequados destas soluções, entre 1 e 3 mL, foram transferidos para balões de 10 mL contendo 1 mL dos respectivos reagentes e misturas de reagentes (1 mL de cada): tiouréia 5 % (m/v), KI 20 % (m/v) e ácido ascórbico 40 % (m/v), tiossemicarbazida 5 % (m/v), e L-cisteína 15 % (m/v). O volume foi completado com HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ e as soluções foram conduzidas para determinação de antimônio.

5 - Resultados e discussão

De acordo com as configurações mostradas no item 4.2, no presente trabalho são propostos 4 sistemas distintos que visam a determinação de antimônio. De maneira a facilitar a compreensão do leitor, os resultados que serão apresentados a seguir foram separados em duas partes. Na primeira parte são mostrados os estudos referentes à etapa sem pré-concentração, que inclui a configuração do sistema em fluxo com zonas de confluência e um outro sistema, que utiliza uma coluna contendo material sólido tratado com NaBH_4 . A segunda parte (etapa com pré-concentração) refere-se aos resultados obtidos para o estudo do sistema que utiliza a alumina ácida como material pré-concentrador. Os resultados obtidos em ambas etapas foram comparados ressaltando-se a vantagem do uso de cada método.

5.1 – Parte I: Sistema sem etapa de pré-concentração

5.1.1 - Estudos preliminares

O sistema de geração de hidreto proposto neste trabalho é semelhante ao descrito por diversos pesquisadores para determinação de Se [55], As [66, 87] e Bi [88], respectivamente. Tendo como referência os resultados obtidos nestes trabalhos, os testes iniciais para determinação de Sb foram feitos utilizando os valores das variáveis otimizadas no trabalho desenvolvido por Coelho, com exceção do valor da temperatura de atomização [55]. Os valores usados, 100 μL de soluções de NaBH_4 (0,4 %, m/v) e HCl (1,0 mol L^{-1}), vazões dos carregadores de 1,5 mL min^{-1} , bobina de reação (20 cm), altura do separador gás-líquido (6 cm); a vazão

de N_2 (150 mL min^{-1}), e temperatura de atomização de 750°C , mostraram-se inadequados para a formação e atomização do hidreto de antimônio, obtendo-se sinais próximos ao do branco.

Os sinais foram melhorados quando os valores das variáveis do sistema foram alterados. As principais modificações foram: utilização de solução de NaBH_4 4,0 % (m/v), vazão de N_2 igual a 85 mL min^{-1} , vazão dos carregadores de $3,4 \text{ mL min}^{-1}$ e a temperatura do atomizador de 900°C . De acordo com estes valores, um estudo do comportamento de cada variável do sistema foi feito, com o objetivo de otimizá-las e, conseqüentemente, obter uma maior sensibilidade no método proposto para determinação de antimônio neste trabalho.

5.1.2 - Calibração do atomizador

A atomização do hidreto de um respectivo elemento ocorre no interior do tubo de quartzo, a uma determinada temperatura. A distribuição da temperatura dentro do atomizador depende, principalmente, da dimensão do tubo e do tipo de aquecimento. Para verificar a distribuição da temperatura ao longo do tubo de quartzo foi necessário efetuar uma calibração do atomizador. Diferentes voltagens foram aplicadas (60-110 V) no atomizador, e com o auxílio de um medidor de temperatura verificou-se a variação de temperatura ao longo do interior do tubo. As medidas foram feitas do centro às extremidades do tubo, em intervalos de 1 cm de distância, na presença do gás de arraste, nitrogênio.

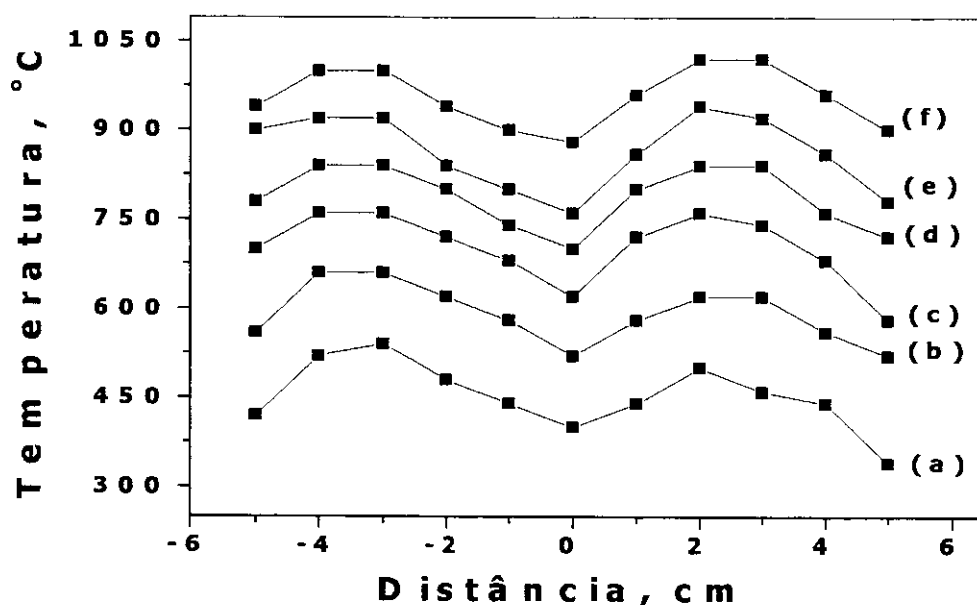


Figura 7: Perfil da temperatura obtida com atomizador de quartzo na presença da capa de alumínio. **(a)** 60 V; **(b)** 70 V; **(c)** 80 V; **(d)** 90 V; **(e)** 100 V; **(f)** 110 V.

A figura 7 mostra o perfil da curva da temperatura obtido com o atomizador de quartzo na presença da capa de alumínio. Observa-se um abaixamento de temperatura no ponto central e nas extremidades do tubo. No ponto central, este abaixamento da temperatura é ocasionado pela junção dos dois segmentos do atomizador, o qual conduz a mistura do hidreto gasoso e N_2 , à aproximadamente 90 mL min^{-1} . Além disso, nesta parte o fio não pode ser enrolado de forma homogênea e, conseqüentemente, a temperatura tende a ser menor nesta região. A temperatura é aumentada à medida que se afasta do ponto central e novamente é diminuída nas extremidades, devido ao contato com o ar das saídas do tubo.

Este sistema de aquecimento proposto possui a vantagem da escolha da temperatura adequada para atomização do hidreto de um elemento específico. Além disso, diminui a possibilidade de interferência, em relação aos atomizadores aquecidos com chama, o que resulta num aumento da sensibilidade do método analítico.

5.1.3 - Efeito da temperatura de atomização

Tendo em vista que a atomização dos hidretos ocorre em temperaturas em torno de 900 °C, um estudo foi realizado para determinar a temperatura adequada para atomização do hidreto de antimônio.

Utilizando diferentes concentrações de Sb (III), o estudo foi efetuado aplicando-se várias voltagens resultando numa variação de temperatura entre 700 e 1000 °C.

Os resultados apresentados na figura 8 mostram que houve um aumento da sensibilidade à medida que a temperatura no interior do tubo foi aumentada. Este efeito é menos pronunciado quando a temperatura foi elevada de 900 para 1000 °C, onde houve pouca variação de absorbância, principalmente para solução de antimônio com maior concentração.

Segundo a literatura, a atomização do hidreto de um determinado elemento ocorre devido à sua colisão com uma nuvem de radicais hidrogênio, formada sob condições adequadas na parte interna do tubo de quartzo [34]. Embora o número de radicais seja determinado pelo suprimento de oxigênio no sistema, a eficiência da atomização depende também da exata posição da nuvem de radicais no interior do tubo, que é controlada pela temperatura, fluxo do nitrogênio e formato do tubo [36]. O decaimento pode ocorrer devido à penetração de compostos voláteis dentro

do atomizador. Além disso, este efeito é mais pronunciado a temperaturas elevadas [34].

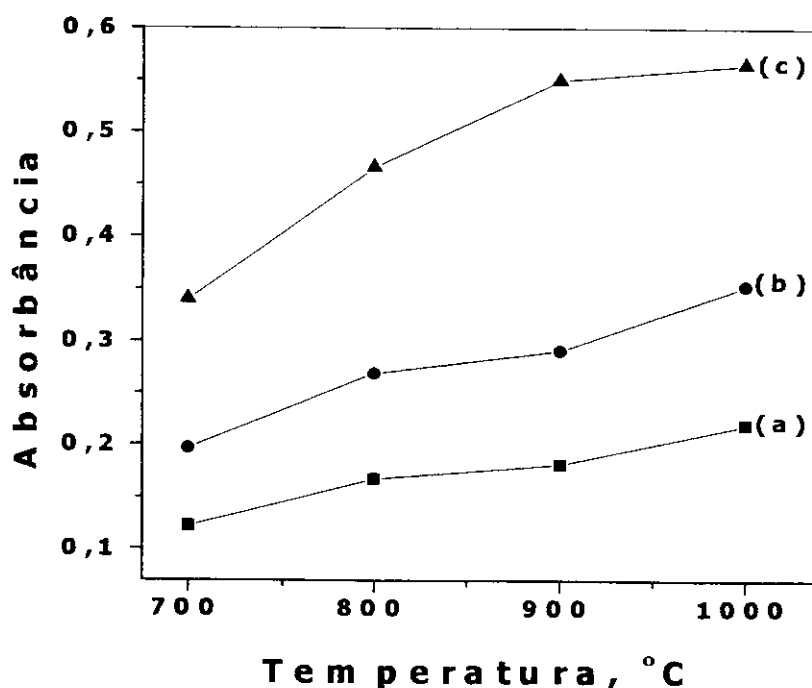


Figura 8: Efeito da temperatura de atomização na determinação de antimônio. **(a)** Sb (III) $15 \mu\text{g L}^{-1}$; **(b)** Sb (III) $30 \mu\text{g L}^{-1}$; **(c)** Sb (III) $60 \mu\text{g L}^{-1}$. Condições experimentais: NaBH_4 4,0 % (m/v), vazão de N_2 85 mL min^{-1} . As demais condições estão descritas na figura 1.

Estudos recentes têm mostrado evidências que comprovam a participação de oxigênio na formação da nuvem de radicais hidrogênio [24, 89]. Nestes trabalhos, os autores propuseram um sistema de atomização onde os tubos de quartzo possuíam alguns orifícios ao longo de sua extensão, que possibilitavam a entrada de ar. Os resultados obtidos mostraram que o uso de atomizadores de QTA com múltiplas micro-chamas

resulta em melhoras significativas no sistema, tais como: aumento da sensibilidade e faixa linear, e capacidade para suportar maior quantidade de interferentes.

No sistema proposto neste trabalho, devido às condições em que o tubo é utilizado, a única fonte intensa de geração dos radicais hidrogênio é a solução de NaBH_4 . Além disso, embora não tenham sido feitos experimentos com temperaturas acima de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, devido à limitação física do fio de Ni-Cr, os argumentos apresentados anteriormente sugerem que a tendência neste caso seria uma perda de sensibilidade, que é causada pelo decaimento de radicais hidrogênio. Isto explica o fato de ter havido pouco ganho de sensibilidade para a solução mais concentrada em temperaturas mais elevadas. Sendo assim, os resultados obtidos sugerem que o mecanismo que rege a atomização da estibina formada é via radicais hidrogênio. Assim, tendo em vista que a temperatura acima de $900\text{ }^\circ\text{C}$ forneceu os melhores resultados, o valor de $950\text{ }^\circ\text{C}$ foi escolhido como mais adequada para o estudo das próximas etapas do trabalho.

5.1.4 - Efeito da concentração e do tipo de ácido

A estibina é formada em meio ácido ao reagir o Sb (III) com um redutor adequado. A maioria dos trabalhos na literatura mostra que o HCl é o ácido mais indicado para promover esta reação quando NaBH_4 é utilizado como redutor [3, 28, 90]. A figura 9 apresenta os resultados obtidos para o estudo da concentração de HCl necessária para geração da estibina e, também, como a presença de outros ácidos pode afetar a determinação de antimônio.

Observa-se pelo gráfico da figura 9.1 que houve um aumento da absorbância até a concentração de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl. No entanto, a partir desta concentração os valores sofreram pequenas alterações, permanecendo praticamente constantes. Isto mostra que, apesar do hidreto necessitar de meio ácido para se formar, a concentração do ácido não precisa necessariamente ser muito alta. Os valores obtidos são bastante concordantes com a maioria dos trabalhos citados na literatura para geração de hidreto de antimônio [3], onde a concentração de HCl usada, geralmente, está entre $1,0$ e $2,0 \text{ mol L}^{-1}$. Baseado neste fato, selecionou-se a concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como sendo a mais adequada para estudos subsequentes.

O estudo do efeito da presença de outros ácidos foi feito levando-se em consideração os procedimentos de decomposição de amostras, onde são utilizados diversos tipos e misturas de ácidos. Os resultados obtidos, descritos na figura 9.2, mostram que a presença de ácidos oxidantes pode afetar o sinal analítico do antimônio. Este efeito é mais crítico para o HNO_3 onde, a partir da concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ começa haver perda do sinal. Isto ocorre porque em meio oxidante a redução do metal é comprometida, podendo até mesmo a espécie trivalente ser convertida para pentavalente [91]. Além disso, estes ácidos consomem o agente redutor, NaBH_4 , afetando a geração da estibina. Este efeito torna-se mais crítico quando altas concentrações destes ácidos permanecem na amostra após procedimento de decomposição.

Uma maneira de minimizar este efeito é reduzir o volume residual ao mínimo possível e retomar a amostra em meio de HCl, eliminando a possibilidade de ocorrer algum tipo de interferência por ácidos residuais. Além disso, estudos têm mostrado que ácido sulfâmico pode ser usado para

eliminar a interferência de espécies geradas após a decomposição das amostras [41].

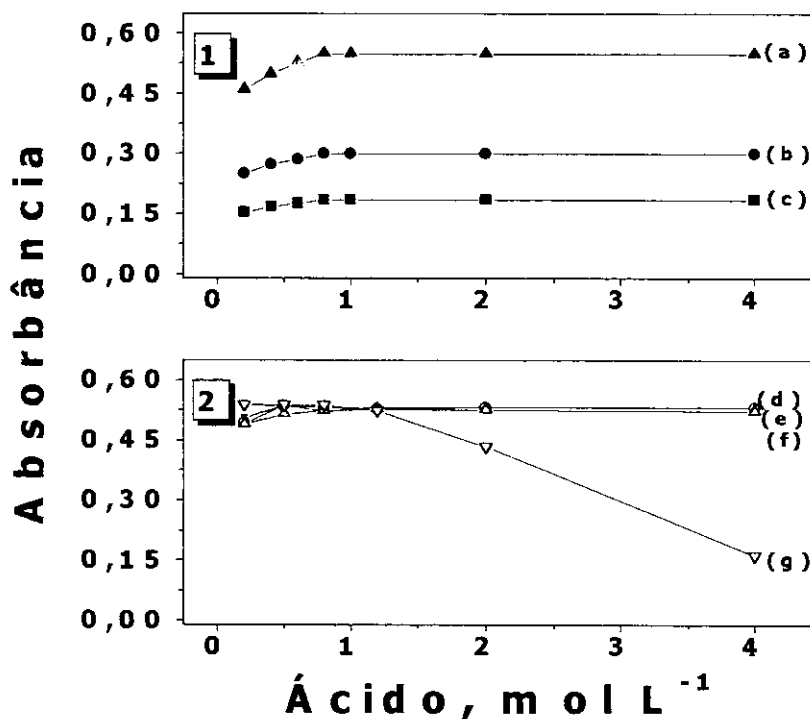


Figura 9: Efeito das concentrações dos ácidos na determinação de antimônio. **[1]** Efeito da concentração de HCl na eficiência da formação da estibina em diferentes concentrações de Sb. **(a)** 60 µg L⁻¹; **(b)** 30 µg L⁻¹; **(c)** 15 µg L⁻¹. **[2]** Influência da presença de outros ácidos na sensibilidade 60 µg L⁻¹ de Sb (III) em 1,0 mol L⁻¹ de HCl. **(d)** HCl; **(e)** HClO₄; **(f)** H₂SO₄; **(g)** HNO₃. Condições experimentais: NaBH₄ 4,0 % (m/v), vazão N₂ 85 mL min⁻¹. As demais condições estão descritas na figura 1.

5.1.5 - Efeito da concentração de tetrahidroborato de sódio

A concentração do NaBH₄ é um dos parâmetros mais importantes para a formação do hidreto de um determinado elemento. A eficiência da

formação do hidreto depende da estabilidade da solução e a forma de preparo. Esta estabilidade pode ser atingida com a adição de KOH durante o preparo das soluções de NaBH_4 . Na maioria das vezes, as soluções do reagente redutor são utilizadas logo após seu preparo. No entanto, estudos têm mostrado que estas soluções podem ser estocadas sob refrigeração durante 7 dias sem perda de sua eficiência.

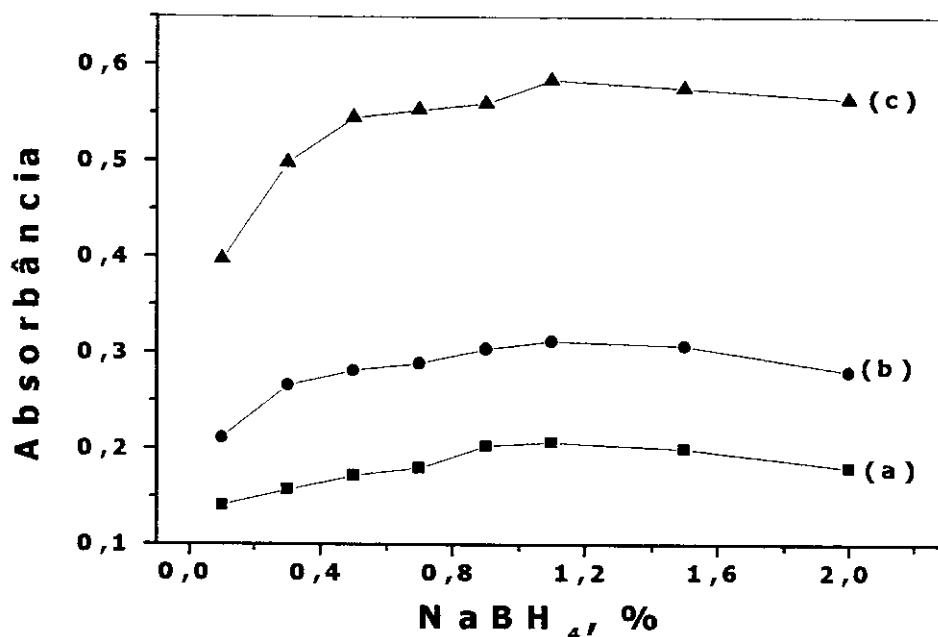


Figura 10: Efeito da concentração de NaBH_4 na determinação de antimônio. **(a)** Sb (III) $15 \mu\text{g L}^{-1}$; **(b)** Sb (III) $30 \mu\text{g L}^{-1}$; **(c)** Sb (III) $60 \mu\text{g L}^{-1}$. As condições experimentais estão descritas na figura 1.

Pode ser observado pelos resultados descritos na figura 10 que, em concentrações mais baixas de NaBH_4 (menores que 0,4 %), existe uma falta deste reagente e a reação não se completa, uma vez que nem todo analito é convertido para a forma de hidreto. Por outro lado, altas concentrações resultam em diminuição do sinal analítico devido à diluição do hidreto

resultante da formação do excesso de gás hidrogênio. Foi verificado experimentalmente que o excesso de reagente gera uma turbulência no separador gás-líquido, o que pode resultar numa instabilidade durante a etapa de atomização do hidreto. Além disso, houve um aumento no sinal de absorbância do branco, o que resulta numa diminuição da sensibilidade do método. Assim, a concentração de 1,0 % (m/v) foi escolhida como a mais adequada para geração da estibina.

5.1.6 - Efeito do volume de injeção

A escolha de volumes adequados de solução da amostra e reagente redutor em sistema FI resulta em melhores sinais analíticos que, por sua vez, afetam os limites de detecção do método. Geralmente, em sistemas FI os volumes utilizados são menores, visando uma economia de reagentes e rapidez durante o processo de análise. Neste estudo, o comportamento do sistema foi verificado para volumes de 25 a 150 μL . Na figura 11 são apresentados os resultados obtidos para o estudo do volume de injeção para determinação de antimônio. Observa-se pela figura 11.1 que houve aumento de sinal analítico em função do aumento do volume de injeção para toda a faixa estudada. Este aumento é mais significativo para volumes entre 25 e 100 μL , ao passo que para volumes acima deste valor o sinal analítico permaneceu praticamente constante. As diferenças na sensibilidade podem ser verificadas a partir de uma análise do gráfico da figura 11.2, onde são mostradas curvas de calibração analítica para diferentes volumes de injeção. Pode ser observado que, nas condições estudadas, o sistema não altera a sensibilidade para maiores volumes dos reagentes. Além disso, volumes maiores podem resultar em uma pequena faixa linear. Sendo

assim, visando a escolha de um sistema que gaste pouco reagentes e que tenha uma boa sensibilidade, escolheu-se o volume de 100 μL como ideal para geração da estibina neste sistema.

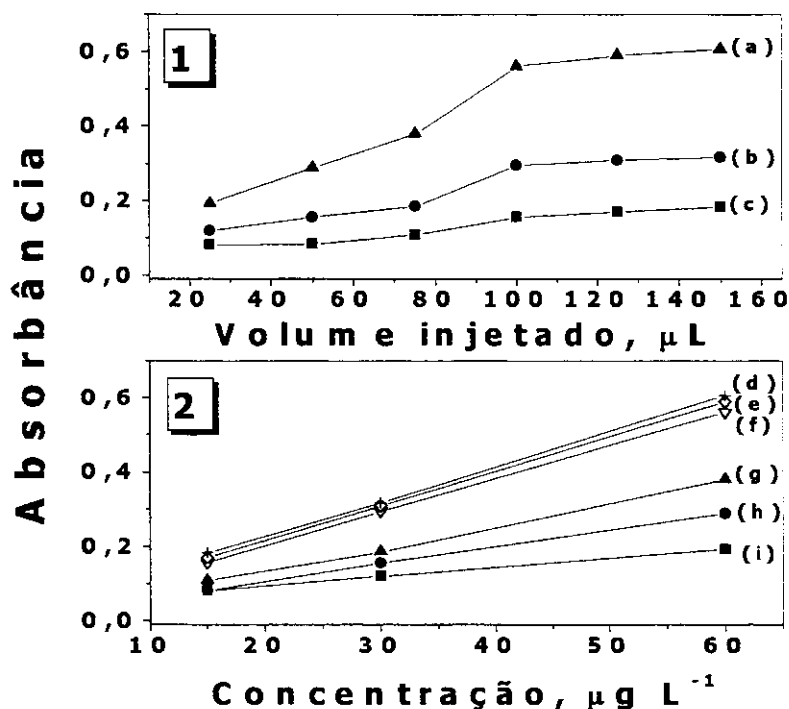


Figura 11: Efeito do volume de injeção de amostra de redutor na determinação de antimônio. **[1]** Efeito de diferentes concentrações dos analitos. **(a)** Sb (III) 60 $\mu\text{g L}^{-1}$; **(b)** Sb (III) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$; **(c)** Sb (III) 15 $\mu\text{g L}^{-1}$. **[2]** Efeito do volume de injeção na inclinação da curva de calibração. **(d)** 150 μL ; **(e)** 125 μL ; **(f)** 100 μL ; **(g)** 75 μL ; **(h)** 50 μL ; **(i)** 25 μL . As condições experimentais estão descritas na figura 1.

5.1.7 - Efeito da bobina de reação

A bobina de reação é uma parte do sistema FI onde ocorre a mistura dos reagentes, formando a espécie de interesse, antes de chegar ao sistema

de atomização. Neste sentido, o comprimento da bobina está diretamente relacionado com a cinética da reação. Em consequência disto, um comprimento adequado da bobina de reação garante que todo hidreto de antimônio se forme completamente e, além disso, minimiza o possível efeito de diluição devido ao excesso das soluções carregadoras na linha.

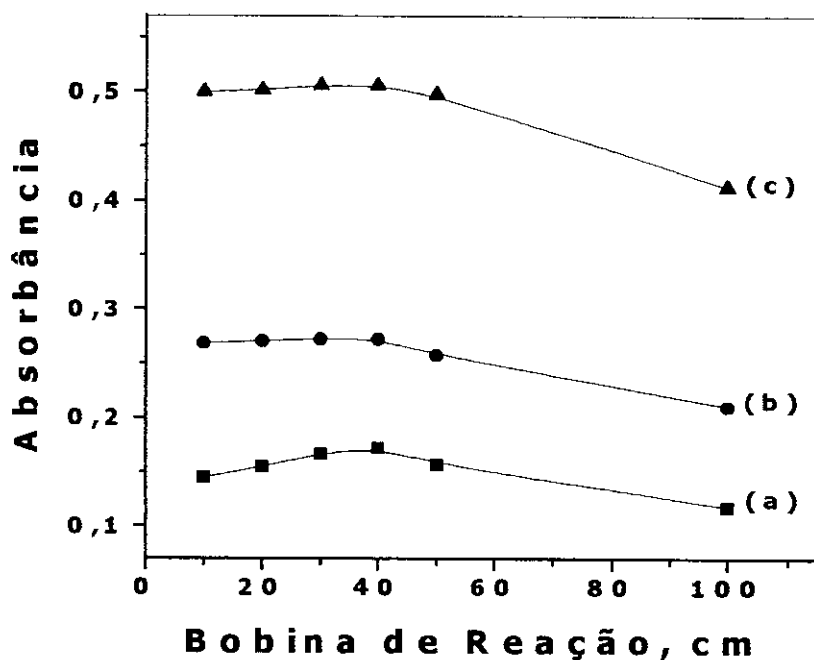


Figura 12: Efeito do comprimento da bobina de reação na determinação de antimônio. **(a)** Sb (III) $15 \mu\text{g L}^{-1}$; **(b)** Sb (III) $30 \mu\text{g L}^{-1}$; **(c)** Sb (III) $60 \mu\text{g L}^{-1}$. As condições experimentais estão descritas na fig. 1.

Observa-se pelos resultados apresentados na figura 12, que houve aumento de sinal até o comprimento de 40 cm da bobina de reação. Acima deste valor todo antimônio já convertido para seu hidreto pode estar sofrendo um efeito de diluição devido ao excesso de solução carregadora dentro da bobina. Devido a isto, o comprimento da bobina igual a 40 cm foi escolhido para ser utilizado no sistema para determinação de antimônio.

5.1.8 - Efeito do gás de arraste

Após a formação do hidreto, a fração gasosa é separada da parte líquida com o auxílio de um gás de arraste, o qual é introduzido dentro do reator/separador. Com o objetivo de fornecer um ambiente adequado, o gás nitrogênio foi escolhido para ser utilizado neste sistema. A velocidade na qual o gás é introduzido no sistema pode determinar a altura, bem como o formato do sinal analítico. Geralmente, em baixas vazões, uma maior concentração de hidrogênio pode estar presente na fase gasosa, dificultando a atomização e favorecendo as recombinações dos átomos do analito com o hidrogênio. Por outro lado, vazões relativamente altas podem favorecer a diluição do hidreto gerado.

Nos resultados apresentados na figura 13, pode ser observado que os melhores resultados estão compreendidos entre 60 e 90 mL min⁻¹. Apesar desta faixa obtida mostrar os melhores resultados para este estudo, foi verificado experimentalmente que para vazões de N₂ abaixo de 90 mL min⁻¹ os sinais analíticos não eram repetitivos devido ao transporte irregular do hidreto. Além disso, os picos eram relativamente distorcidos, formando sinais duplos.

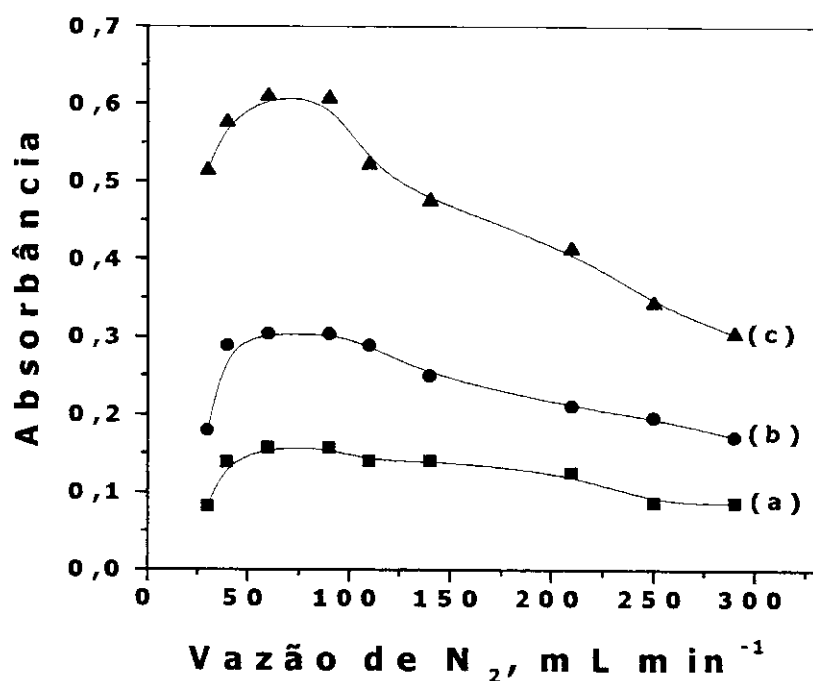


Figura 13: Efeito da vazão de N₂ na determinação de antimônio. **(a)** Sb (III) 15 µg L⁻¹; **(b)** Sb (III) 30 µg L⁻¹; **(c)** Sb (III) 60 µg L⁻¹. As condições experimentais estão descritas na figura 1.

Estudos têm mostrado que estes picos surgem devido à recombinação dos átomos do elemento formando moléculas diméricas ou pela incompleta atomização do hidreto devido à deficiência de radical hidrogênio [25, 92]. Nas condições citadas, como a vazão do gás de arraste era baixa e a única fonte de radical hidrogênio era a partir da decomposição do NaBH₄ em meio ácido, a quantidade gerada que chega ao atomizador não é suficiente para atomização da estibina. Apoiado nos argumentos citados acima, estas condições resultam num ambiente adequado para este tipo de interferência, o que justifica a formação dos picos duplos observados.

Assim, mantendo o compromisso com a sensibilidade e a repetibilidade do método, a vazão de 90 mL min⁻¹ foi considerada a mais adequada para a determinação de antimônio.

5.1.9 - Estudo dos possíveis interferentes

Em AAS, duas classes de interferências podem existir: a espectral, causada pela absorção de radiação de outras espécies competindo com os átomos livres do analito, e a não espectral, causada pela influência de constituintes da amostra no sinal analítico. Devido à separação da espécie de interesse da matriz, as interferências em geração de hidreto ocorrem principalmente devido à interferência não espectral, a qual é classificada em dois grupos: a interferência na fase líquida, ocasionada pela presença de metais de transição, e na fase gasosa, esta geralmente ocasionada por elementos que geram vapor químico e também são transportadas ao atomizador [3]. Além disso, os elementos que geram vapores químicos também consomem o reagente redutor e competem com o analito, ocasionando uma interferência na fase líquida.

Dessa forma, este estudo foi conduzido de maneira a verificar o efeito de interferência para dois grupos distintos de possíveis concomitantes: os elementos que também geram hidretos e alguns metais, principalmente os de transição. Para os dois grupos estudados, as concentrações de antimônio foram fixadas em 20, 40 e 80 µg L⁻¹, sendo que os concomitantes foram adicionados até uma concentração 5000 vezes superior à do analito. A avaliação dos resultados foi feita a partir da construção de gráficos da absorbância normalizada em função do valor obtido da razão entre antimônio e o metal adicionado. Absorbância normalizada foi utilizada para

uniformizar os resultados obtidos em dias diferentes, e foi obtida pelo cálculo da razão entre os valores da absorbância na presença e ausência dos interferentes. Considerou-se intereferente a espécie que diminuiu ou aumentou o sinal analítico acima de 10 % [93].

A figura 14 apresenta os resultados obtidos para estudo da interferência dos elementos que também formam hidretos, que se encontram na forma mais reativa (menor grau de oxidação), utilizando uma concentração de Sb (III) igual a $40 \mu\text{g L}^{-1}$. Observa-se que para a maioria dos elementos estudados, este efeito ocorre para concentrações acima de 25 vezes à do analito, sendo mais crítico para o Sn. Embora o aumento da concentração destas espécies resulte numa diminuição do sinal analítico, este efeito não persistiu quando uma solução de Sb (III) foi quantificada logo após medidas de soluções na presença de algum interferente. Ou seja, os resultados mostram que, nas condições estudadas, não ocorreu efeito de memória. Baseado neste argumento, a hipótese mais provável é que a interferência acontece na fase líquida pela competição das espécies que geram hidreto em detrimento à formação com antimônio. Observa-se também que Pb não interfere no sistema mesmo em concentrações mais altas desta espécie. Isto ocorre porque Pb necessita de uma condição especial para formação de seu hidreto, onde esta espécie deve ser inicialmente convertida para a forma Pb (IV). Resultados semelhantes foram obtidos para o estudo com concentrações de Sb (III) iguais a 20 e $80 \mu\text{g L}^{-1}$.

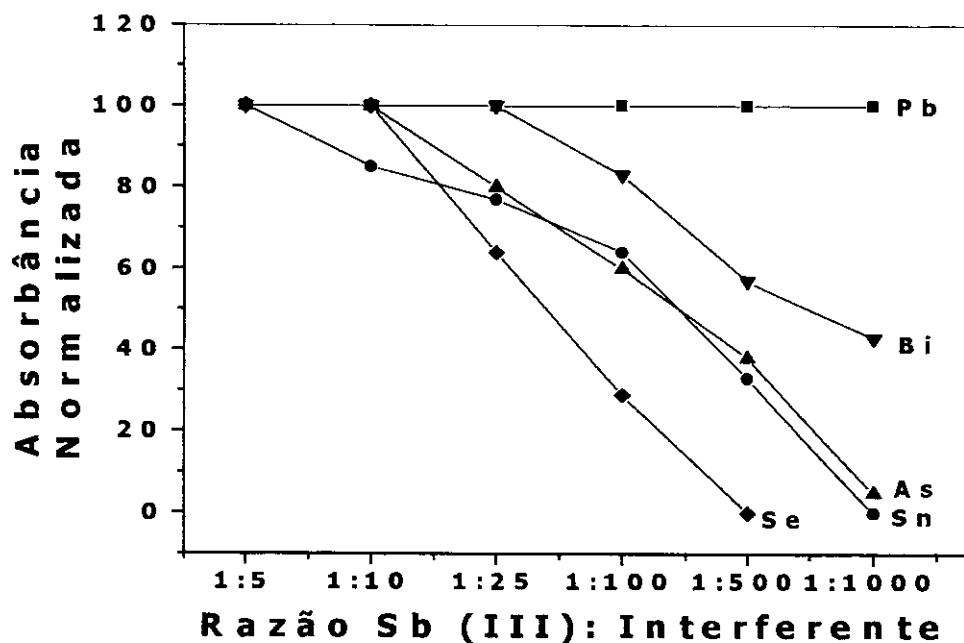


Figura 14: Efeito de outros elementos geradores de hidretos na determinação de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de antimônio. As condições experimentais estão descritas na figura 1.

Além dos elementos que formam hidretos, outras espécies metálicas também podem interferir na determinação de Sb (III) pelo método proposto. Na figura 15 estão apresentados os resultados obtidos para este estudo de interferência utilizando-se solução $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb (III).

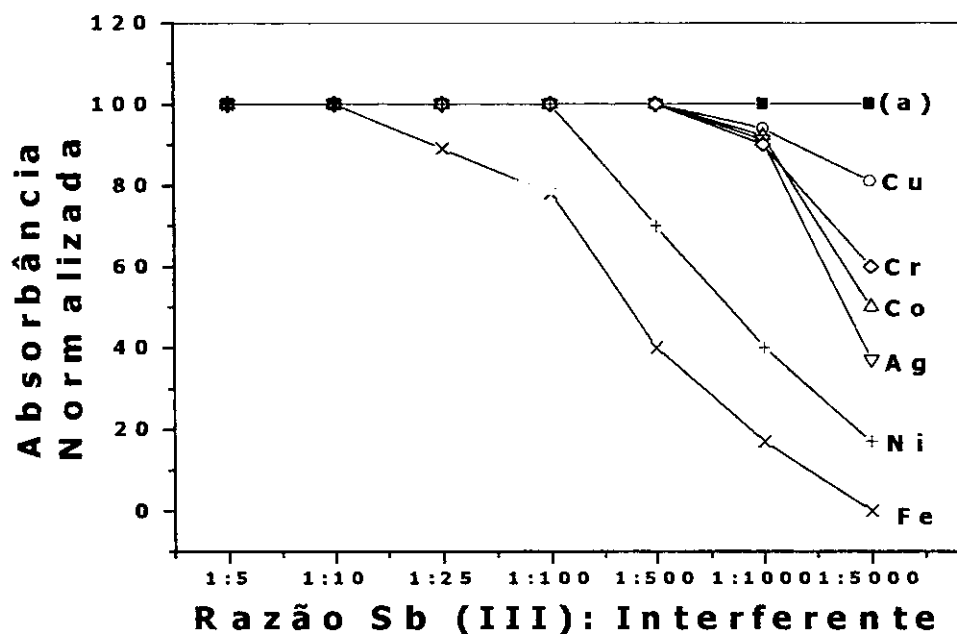


Figura 15: Efeito de concomitantes na determinação de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de antimônio. **(a)** Mg, Zn, Ca, Cd, Mn, Na, K, P, Ba, Al. As condições experimentais estão descritas na figura 1.

De maneira geral, observa-se que o sistema proposto possui uma certa seletividade, representada pela resistência à interferência dos elementos até uma concentração 500 vezes superior à do analito. Após este valor, Cu (II), Cr (III), Ni (II), Ag (I) e Co (II) começam a interferir no sistema. Foi observado, experimentalmente, que ocorreu a formação de precipitados quando Cu (II) e Ni (II) estavam em concentrações 1000 vezes à de Sb (III). Isto ocorre devido à formação de boretos de tais elementos, resultante da reação com o NaBH_4 [91]. Como consequência disto, a quantidade de NaBH_4 torna-se insuficiente para a formação da estibina. Além disso, o precipitado formado pode adsorver o hidreto de antimônio. Embora seja verificada a interferência de alguns metais no sistema

proposto, este efeito é mais crítico quando Fe (III) está no meio. Isto ocorre porque, devido à diferença de potencial entre as espécies, o Fe (III) induz a oxidação do Sb (III) a Sb (V) e, conseqüentemente diminui a velocidade de reação para formação da estibina, resultando numa diminuição do sinal analítico [94].

Uma maneira de minimizar o efeito da interferência é a adição de reagentes específicos, que possuem efeito de complexação ou funcionam como redutores suplementares durante a etapa de reação. Outra maneira é o aumento da concentração do HCl no meio . Neste caso, é possível ocorrer formação de clorocomplexos com os possíveis concomitantes, o que inibe a competição dos metais quando Sb (III) reage com NaBH_4 . Estas estratégias analíticas têm sido usadas com eficiência durante a determinação de espécies voláteis por meio de HG AAS [3]. Os estudos a seguir mostram os resultados obtidos com o uso destes reagentes com o objetivo de diminuir o efeito de interferência durante a determinação de Sb pelo método proposto.

5.1.10 – Estudo de mascarantes

Baseado nos resultados obtidos no estudo de interferentes, foi necessária uma avaliação para propor um ambiente adequado para minimizar o efeito de interferência destas espécies no meio. Em química analítica existem várias estratégias que são utilizadas com este objetivo. Uma delas é o uso de resinas de troca iônica que, em condições adequadas, podem reter as espécies interferentes durante a análise [55]. Outra, mais comumente usada, é a adição de reagentes mascarantes no meio reacional. Normalmente, estes compostos reagem com a espécie interferente resultando numa outra espécie estabilizada que não interfere no meio.

Na literatura são apresentados diversos tipos de reagentes com este propósito, sendo que os utilizados são: iodeto de potássio e ácido ascórbico [87], L-cisteína [95], tiossemicarbazida [96], tiouréia [81].

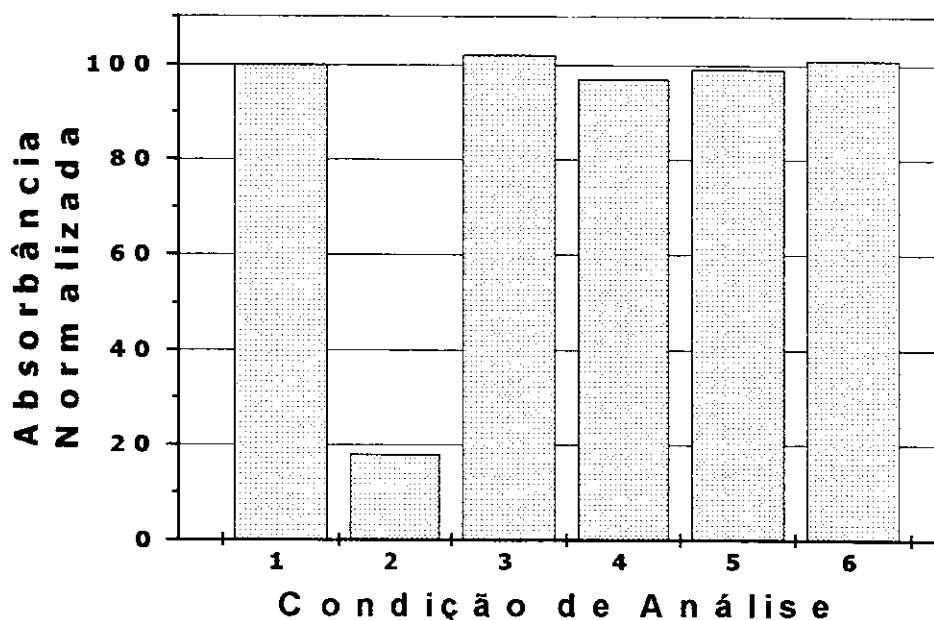


Figura 16: Efeito do uso de mascarantes nos sinais transientes obtidos na solução coquetel. **[1]** solução Sb (III) $40 \mu\text{g L}^{-1}$; **[2]** solução coquetel (Cu (II), Co (II), Cr (III), Ni (II) e Fe (III), 1:1000); **[3]** Sb (III) + solução coquetel + (KI + ácido ascórbico) 2 e 4 % (m/v); **[4]** Sb (III) + solução coquetel + tiouréia 0,5 % (m/v); **[5]** Sb (III) + solução coquetel + tiossemicarbazida 0,5 % (m/v); **[6]** Sb (III) + solução coquetel + L-cisteína 1,5 % (m/v). As condições experimentais estão descritas na fig. 1.

Na figura 16 estão apresentados os resultados obtidos para os testes que avaliaram a capacidade dos reagentes, anteriormente citados, como mascarantes, na presença de um coquetel de interferentes, utilizando soluções de Sb (III) $40 \mu\text{g L}^{-1}$. Pode ser observado que o sinal analítico foi

reduzido a aproximadamente 20 % quando um coquetel de interferentes estava presente na solução. A manutenção do sinal original de referência só foi possível com a adição dos respectivos reagentes propostos. Os resultados obtidos mostram que os reagentes estudados podem ser usados como supressores da interferência de alguns metais durante a determinação de Sb pelo método proposto neste trabalho.

5.1.11 - Determinação de antimônio (III) e (V)

Nesta etapa do trabalho foi feito um estudo para verificar as condições adequadas para determinação de Sb (III) e, indiretamente, Sb (V). O estudo baseia-se na determinação de antimônio total, a partir da redução prévia das espécies de antimônio, e a seguir determina-se Sb (V) pela diferença entre o Sb total e Sb (III).

Inicialmente foram feitos testes para verificar se Sb (V), preparado na presença de KMnO_4 , fornecia algum sinal analítico quando aplicado ao método de geração de hidreto proposto. Para efeito de comparação, foi feito um estudo para verificar o perfil analítico de soluções com concentrações conhecidas de Sb (III) e Sb (V), na presença e ausência de agentes redutores auxiliares (KI e ácido ascórbico). Cabe lembrar que, embora o KI forneça um ambiente redutor adequado, a presença do ácido ascórbico, além de auxiliar na redução, possui a capacidade de eliminar o excesso de iodo gerado após a reação [97]. Isto é necessário porque, em geração de hidretos, o iodo gera um sinal de fundo que não é totalmente corrigido pela lâmpada de deutério [3].

Na figura 17 estão apresentados os resultados obtidos para as leituras das soluções contendo Sb (III) e Sb (V), em ambas condições de análise anteriormente descritas.

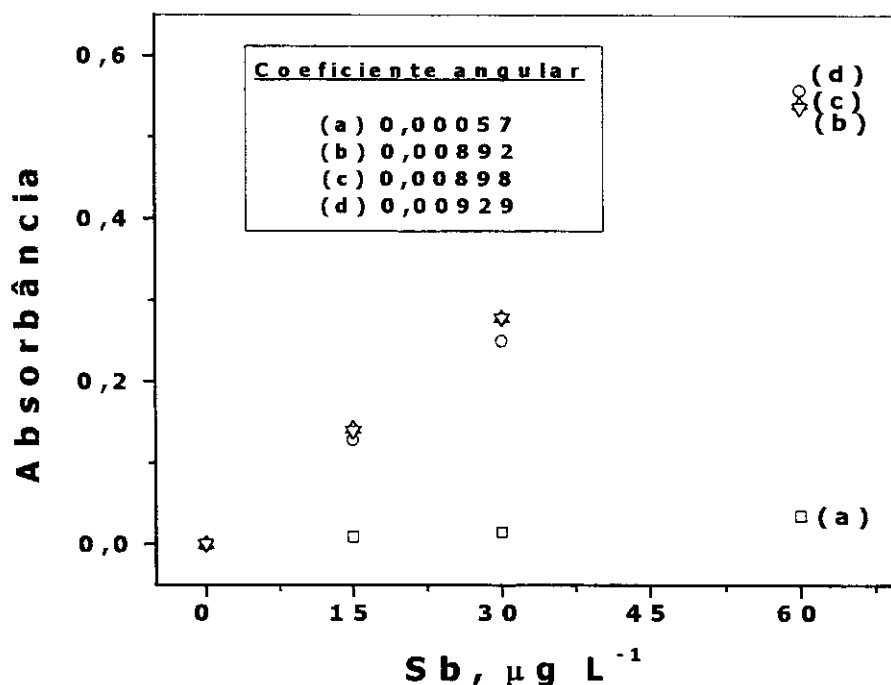


Figura 17: Perfil analítico obtido para espécies de antimônio. **(a)** Sb (V); **(b)** Sb (III); **(c)** Sb (V) + KI + ácido ascórbico; **(d)** Sb (III) + KI + ácido ascórbico. As condições experimentais estão descritas na figura 1.

Observa-se que as curvas analíticas para soluções de Sb (III) e Sb (V), na presença de reagentes redutores, possuem um mesmo perfil. Estes valores corroboram com a curva de Sb (III) na ausência de redutores auxiliares, o que mostra que antimônio no estado de oxidação igual a 3 é a forma mais adequada para a geração da estibina. Além disso, a forma pentavalente exibe um sinal analítico próximo de zero para todas as concentrações usadas. Isto ocorre porque na ausência de um pré-redutor

auxiliar o processo de redução para formação da estibina envolve duas etapas: Sb (V) para Sb (III) que, conseqüentemente forma o hidreto de antimônio. Como resultado disso, a cinética da reação é muito lenta e, devido às condições características do sistema FI, a estibina gerada é diluída antes de chegar no sistema de atomização.

Como comprovado anteriormente, Sb (V) tratado com solução de KMnO_4 não apresentou sinal analítico em nenhuma das concentrações avaliadas, quando foi utilizado o método de geração de hidreto proposto neste trabalho. No entanto, foi verificado experimentalmente que a solução de Sb (V), que não foi tratada previamente, apresentou um sinal analítico bem menor quando comparada com o sinal de uma solução de Sb (III) de mesma concentração. Diante destes fatos, a hipótese mais provável é que o sal utilizado para preparar antimônio (V) possui a espécie (III) como concomitante. Para verificar isto, testes foram feitos usando soluções de Sb (V) preparadas sem adição do reagente oxidante citado anteriormente.

Os testes consistiram na leitura de padrões de Sb (III) (0, 15, 30 e 60 $\mu\text{g L}^{-1}$) na presença e na ausência de Sb (V) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$. Teoricamente, se Sb (V) fornecesse algum sinal, as concentrações de antimônio total deveriam ser 30, 45, 60 e 90 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para verificar isto, Sb contido nas soluções estudadas foi previamente reduzido com uma mistura de KI e ácido ascórbico, e os resultados obtidos foram comparados com as leituras de Sb (III) nestas concentrações.

Os resultados descritos na tabela 3 mostram que houve aumento de sinal analítico para todas as soluções de Sb (III) após a adição de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Sb (V) (coluna 3, tab. 3). Subtraindo-se estes valores dos obtidos somente para Sb (III) (coluna 2, tab. 3), observa-se uma recuperação média de absorvância igual a 0,050. Este valor é similar ao obtido para

solução contendo somente Sb (V) $30 \mu\text{g L}^{-1}$, que foi 0,043. Além disso, os valores de concentração obtidos para a mistura de Sb (III) (0, 15, 30 e $60 \mu\text{g L}^{-1}$) mais Sb (V) ($30 \mu\text{g L}^{-1}$), na presença de redutores auxiliares (coluna 4, tab. 3), estão próximos aos valores de concentração de Sb (III) iguais a 30, 45, 60 e $90 \mu\text{g L}^{-1}$ (coluna 5, tab. 3). Os resultados mostram que na ausência de reagentes redutores auxiliares é possível obter a concentração de Sb (III), e a medida na presença destes reagentes fornece o valor de Sb total. O valor de Sb (V) presente na amostra pode ser obtido a partir da diferença entre Sb total e Sb (III). Estes resultados mostram que Sb (III) encontra-se como concomitante no reagente usado para preparar o antimônio pentavalente. Além disso, o método pode ser usado para determinação de Sb (III) e Sb total, nas condições previamente descritas.

Tabela 3: Valores de absorbâncias de Sb (III) na presença de Sb (V).
[A] Sb (V) $30 \mu\text{g L}^{-1}$; **[B]** KI 2 % (m/v) + ácido ascórbico 4 % (m/v).
 As condições experimentais estão descritas na figura 1.

Antimônio, $\mu\text{g L}^{-1}$	Absorbância			
	Sb (III)	Sb (III) + A	Sb (III) + A + B	Sb (III) + B
0	0	0,043	0,260	0
15	0,129	0,180	0,412	0,142
30	0,250	0,307	0,605	0,278
45	----	----	----	0,416
60	0,557	0,609	0,867	0,605
90	----	----	----	0,865

5.1.12 – Uso de material sólido para retenção do tetraidroborato de sódio

Considerando-se ainda a etapa sem pré-concentração, nesta parte do trabalho foi feito o estudo de um sistema onde NaBH_4 encontra-se ligado a um material sólido. De acordo com resultados apresentados na literatura [84], o uso de sistemas onde o íon BH_4^- encontra-se ligado a uma resina de troca iônica oferece várias vantagens quando comparado ao uso de soluções de tetraidroborato de sódio. Destacam-se a conveniência, estabilidade e a redução de interferência por espécies iônicas possivelmente presentes na solução. Considerando-se o sistema proposto neste trabalho, como o hidreto é formado durante a passagem pela coluna, não existe a necessidade de se utilizar os sistemas de “merging zones” para confluir a amostra e reagente. Sendo assim, o sistema torna-se mais simples e é uma alternativa a mais para determinação de Sb usando geração de hidreto.

5.1.12.1 – Estudo para escolha do material sólido

Para este estudo, 3 tipos de materiais foram utilizados. Sílica Gel, e as resinas Amberlyst A-26 e Dowex 1 X-8 foram previamente tratadas com solução de NaBH_4 5 % (m/v), e após terem sido filtradas e secadas à temperatura ambiente, massas dos respectivos materiais foram usadas para preencher a coluna (24 mm de comprimento e 3 mm de diâmetro interno). Tendo em vista que o hidreto é gerado enquanto a solução de Sb (III) percorre a extensão da coluna, o tempo de residência neste percurso determina a eficiência da formação da estibina. Baseado nisto, este estudo

foi feito utilizando-se os diferentes materiais em função da variação da vazão dos carregadores, com soluções de Sb (III) $60 \mu\text{g L}^{-1}$.

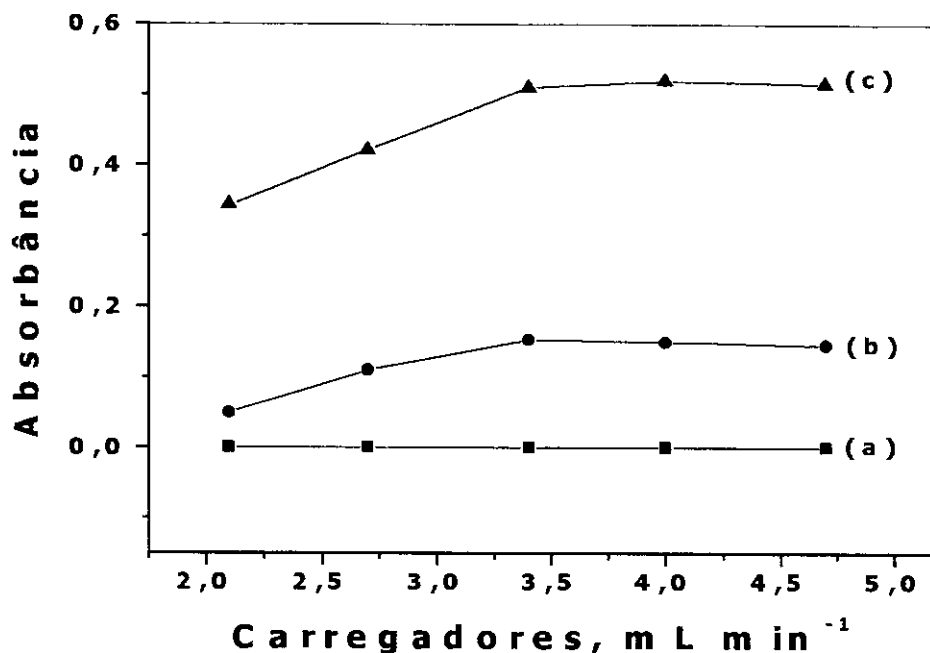


Figura 18: Efeito da vazão dos carregadores em função do material sólido utilizado para suportar o BH_4^- . **(a)** Sílica gel; **(b)** Amberlyst A-26; **(c)** Dowex 1 X-8. As condições experimentais estão descritas na figura 2.

Os resultados apresentados na figura 18 mostram que tanto a resina Amberlyst A-26 como a Dowex 1 X-8 exibiram capacidade de reter NaBH_4 . No entanto, o uso da resina Dowex 1 X-8 resulta em uma maior sensibilidade, principalmente quando a vazão dos carregadores é maior que $3,4 \text{ mL min}^{-1}$. Isto ocorreu porque a Ambertyst A-26 (20 – 50 mesh) possui partículas maiores em relação à resina Dowex 1 X-8 (100 – 200 mesh), o que pode ter dificultado a retenção do NaBH_4 devido aos espaços vazios que são formados no interior da coluna. Além disso, a alta superfície de contato (Dowex 1 X-8) possibilita uma melhor interação do íon BH_4^- com o Sb para a

formação da estibina. E esta interação aumenta devido às condições adequadas resultantes do uso de sistemas em fluxo.

Por outro lado, sílica gel não se mostrou adequada para ser utilizada neste sistema, uma vez não houve retenção do reagente redutor em sua superfície. Isto mostra que a retenção do BH_4^- ocorre via atração iônica e não por um processo de adsorção. Baseado nos resultados obtidos, a resina Dowex 1 X-8 foi escolhida para ser utilizada no sistema proposto para determinação de antimônio.

5.1.12.2 – Estudo da concentração de NaBH_4 e dimensão da coluna

Embora o material sólido seja previamente tratado com uma solução de NaBH_4 5 % (m/v), durante os procedimentos de análise, após cada leitura o material é continuamente alimentado com solução do reagente redutor, que possui uma concentração adequada. Isto é necessário porque ocorre um consumo do borohidreto durante a formação da estibina e, também, pela passagem do eluente (HCl 1 mol L^{-1}) durante a etapa de introdução da amostra. A eficiência do método depende da concentração de NaBH_4 usado para alimentar a resina e, principalmente, da dimensão da coluna, como observado por Tesfalidet *et al.* [84] na determinação de arsênio.

A figura 19 apresenta os resultados obtidos para o estudo de diferentes concentrações de NaBH_4 , utilizadas para alimentar o material sólido tratado, em função da dimensão da coluna. Neste caso, os testes foram feitos com Sb (III) 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ e a resina Dowex 1 X-8 foi usada como material sólido para preenchimento da coluna. Pode ser observado que, em

todas as condições estudadas, houve aumento do sinal até a concentração de 1 % (m/v) de NaBH_4 , permanecendo constante a partir desta concentração.

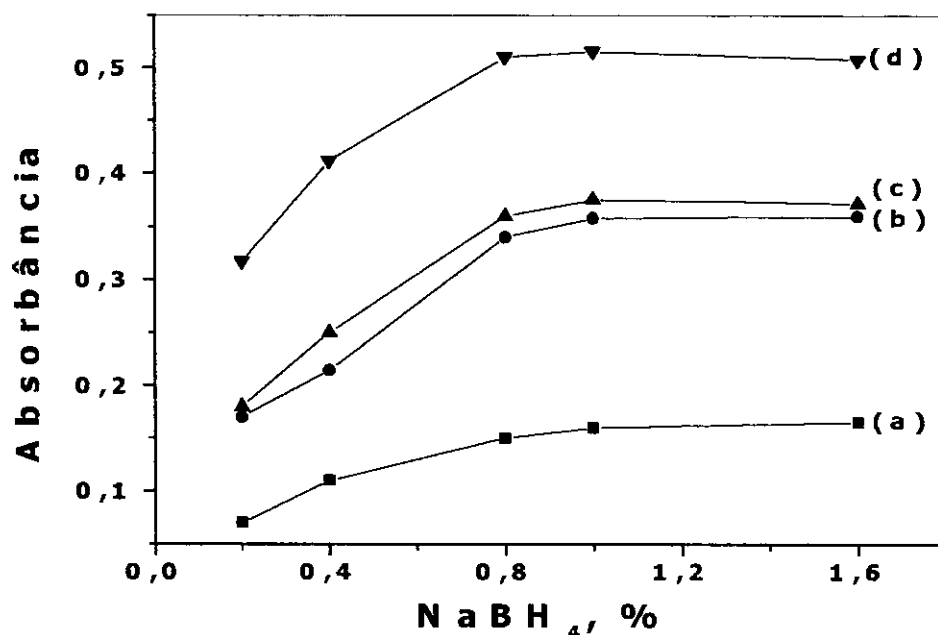


Figura 19: Efeito da concentração de NaBH_4 em função da dimensão da coluna. **(a)** 10 mm, $\varnothing$ 4 mm, 50 mg; **(b)** 18 mm, $\varnothing$ 4 mm, 70 mg; **(c)** 10 mm $\varnothing$ 3 mm, 30 mg; **(d)** 24 mm, $\varnothing$ 3 mm, 120 mg. As condições experimentais estão descritas na figura 2.

Por outro lado, a dimensão da coluna influencia de maneira mais pronunciada o sinal analítico. Observa-se que, apesar da obtenção de altos sinais com o uso das colunas de comprimentos maiores, estes resultados são melhorados quando as colunas possuem um diâmetro menor. Isto ocorre porque, nestas condições, a amostra percorre um maior caminho e, além disso, ela interage mais vezes com o material sólido, o que permite que boa parte do íon BH_4^- adsorvido na resina reaja com o Sb (III). Devido a

este fato é que o uso de uma resina com granulometria menor aumenta a eficiência da formação estibina, como verificado no estudo anterior. Sendo assim, a coluna que possuía a dimensão igual a 24 x 3 mm foi escolhida como mais adequada para o preenchimento com a resina.

5.1.12.3 – Efeito dos interferentes com o uso da resina Dowex 1 X-8

Em estudos anteriores, observou-se que o sistema de geração de hidreto proposto neste trabalho sofre a interferência de alguns metais de transição. Comprovou-se experimentalmente que o uso de reagentes redutores auxiliares pode reduzir a interferência destas espécies. De acordo com a literatura [84, 98], este efeito foi conseguido com o uso uma resina tratada com tetraidroborato de sódio em um sistema para determinação de arsênio. O uso deste tipo de material, aliado às vantagens do FI, permite um ambiente adequado para que este efeito seja suprimido.

No estudo a seguir, verificou-se o comportamento da resina Dowex 1 X-8, tratada com NaBH_4 , na presença de um coquetel de metais que interferem no sistema de geração de hidreto, estudado nesta tese. Os testes consistiram na leitura de soluções de Sb (III) $60 \mu\text{g L}^{-1}$, na presença de um coquetel de interferentes de concentração 1000 vezes superior à concentração do analito, após passagem pela coluna contendo a resina tratada com NaBH_4 , na ausência e presença de redutores auxiliares (KI e ácido ascórbico). Os resultados foram comparados com as medidas obtidas sem a passagem pela coluna contendo a resina.

Os resultados obtidos, figura 20, mostram que o sinal analítico é reduzido drasticamente quando o coquetel de interferentes é introduzido no

sistema proposto inicialmente (figura 1). Com a passagem pela resina, houve uma diminuição de interferência igual a 10 %. Este resultado pode ser melhorado com o uso dos reagentes auxiliares na solução a ser medida. Segundo a literatura [84], como o NaBH_4 não está livre, a formação da estibina torna-se mais eficiente, o que resulta numa diminuição da competição por outras espécies. Efeito semelhante foi obtido para o sistema usado para determinação de arsênio [98]. Estes bons resultados mostram que a resina tratada com NaBH_4 é adequada para a determinação de antimônio utilizando o método de geração de hidretos.

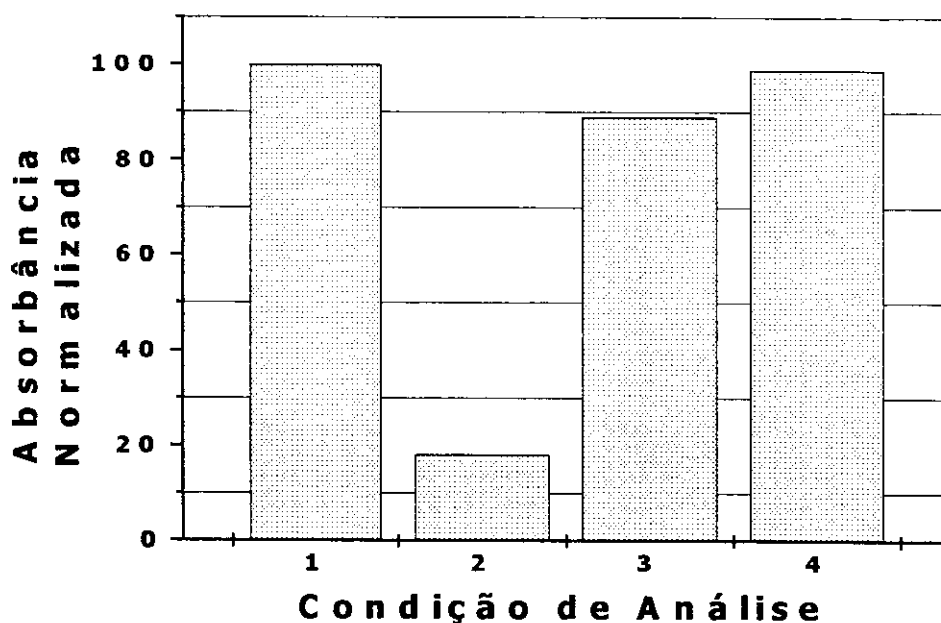


Figura 20: Efeito do uso da resina Dowex 1 X-8 nos sinais transientes obtidos na solução coquetel. **[1]** solução Sb (III) $60 \mu\text{g L}^{-1}$; **[2]** solução coquetel (Cu (II), Co (II), Cr (III), Ni (II) e Fe (III), 1:1000); **[3]** Sb (III) + solução coquetel + resina Dowex 1 X-8, **[4]** Sb (III) + solução coquetel + resina Dowex 1 X-8 + KI 2 % (m/v) e ácido ascórbico 4 % (m/v). As condições experimentais estão descritas na figura 2.

5.2 – Parte II: Sistema com etapa de pré-concentração

Nesta etapa do trabalho foram avaliadas as condições adequadas para pré-concentração de antimônio, por FI-HG AAS, utilizando a alumina ácida como suporte sólido. Em testes preliminares, verificou-se que os seguintes valores dos mostraram um sinal analítico para o sistema de pré-concentração: massa de óxido de alumínio, 200 mg, tempo de pré-concentração, 60 s, tempo de eluição, 10 s e eluente, HCl 5,0 mol L⁻¹. Com o objetivo de se obter um melhor sinal analítico, as variáveis envolvidas na etapa de pré-concentração foram estudadas.

5.2.1 – Estudo do eluente

Segundo a literatura, a alumina em sua forma ácida está carregada positivamente e por isso funciona como um trocador iônico durante o processo de pré-concentração de antimônio [65, 68]. Num sistema utilizado para determinação seletiva de Cr, Sperling *et al.* mostram as estruturas da alumina em diferentes faixas de pH [99]. Na maioria dos casos, a eluição pode ser efetuada utilizando soluções de ácidos que possuem altas concentrações [68]. Sendo assim, nesta etapa do trabalho foram avaliadas as condições adequadas para eluição do Sb retido na coluna contendo alumina ácida. Na figura 21 estão apresentados os resultados obtidos para diferentes concentrações de HCl e HNO₃, utilizando uma solução de Sb (III) 15 µg L⁻¹. Observa-se que a capacidade de eluição é melhorada com o aumento da concentração de ambos os ácidos, e que a eficiência como solvente é bem melhor quando HCl é usado. Isto ocorre porque o HNO₃ é um ácido oxidante e pode influenciar no processo de redução durante a

etapa de geração do hidreto. Assim, o uso de HCl 5,0 mol L⁻¹ foi selecionado para ser utilizado como eluente em estudos subseqüentes.

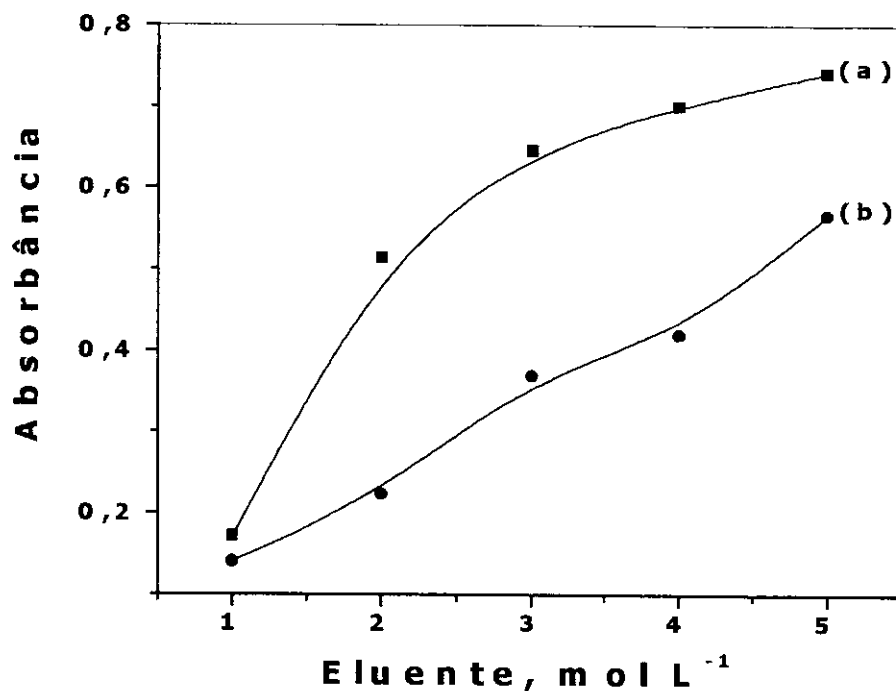


Figura 21: Estudo da concentração do eluente em função do solvente utilizado. **(a)** HCl; **(b)** HNO₃. As condições experimentais estão descritas na figura 3.

5.2.2 – Estudo do tempo de pré-concentração

Tempo de pré-concentração é o tempo necessário para reter reprodutivelmente a espécie de interesse num determinado material sólido. Este estudo foi feito utilizando uma solução de Sb (III) 15 µg L⁻¹, variando tempo de pré-concentração num intervalo de 30 a 240 s.

Observa-se, pelos resultados mostrados na figura 22, que até os 150 s houve um aumento do sinal analítico. Após este valor, os sinais obtidos

permaneceram constantes. Isto ocorre porque houve uma saturação da coluna e antimônio em excesso passa livremente pelo material sólido. Este fato foi verificado experimentalmente efetuando-se leitura da solução coletada na saída da coluna após o tempo máximo, no qual supostamente ocorreu a saturação. Os sinais analíticos obtidos confirmaram esta suposição. Assim, levando-se em consideração o parâmetro capacidade da coluna e a frequência analítica, escolheu-se o tempo de 150 s como ideal para retenção do antimônio.

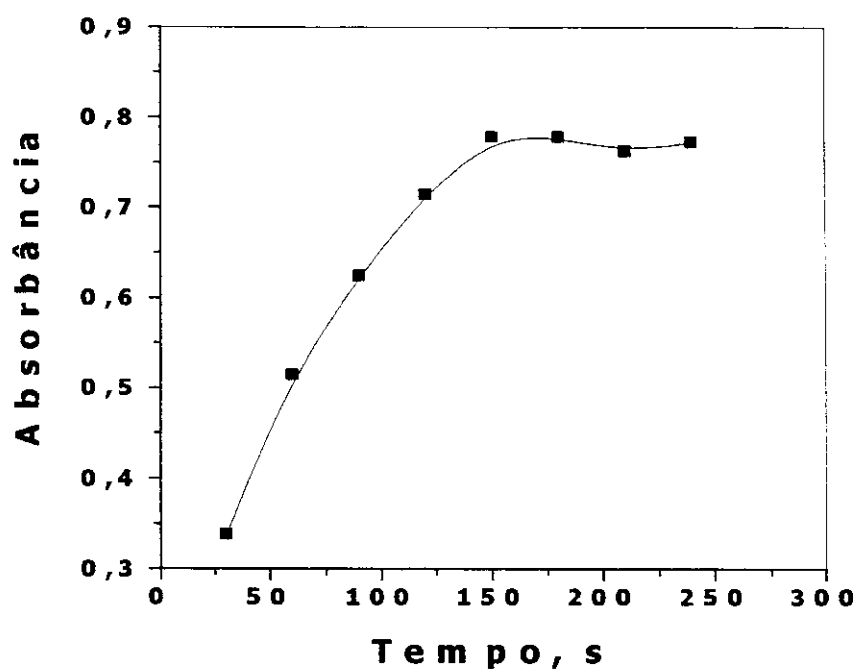


Figura 22: Avaliação do tempo de pré-concentração para determinação de antimônio. As condições experimentais estão descritas na figura 3.

5.2.3 – Estudo do tempo de eluição

Tempo de eluição é o tempo necessário para que um solvente adequado remova o Sb (III) retido e preencha a alça de amostragem.

Utilizando uma solução de Sb (III) de $15 \mu\text{g L}^{-1}$ e um tempo de pré-concentração de 150 s, o tempo de eluição foi estudado, na faixa de 7 a 15 s, utilizando uma solução de HCl $5,0 \text{ mol L}^{-1}$ como eluente.

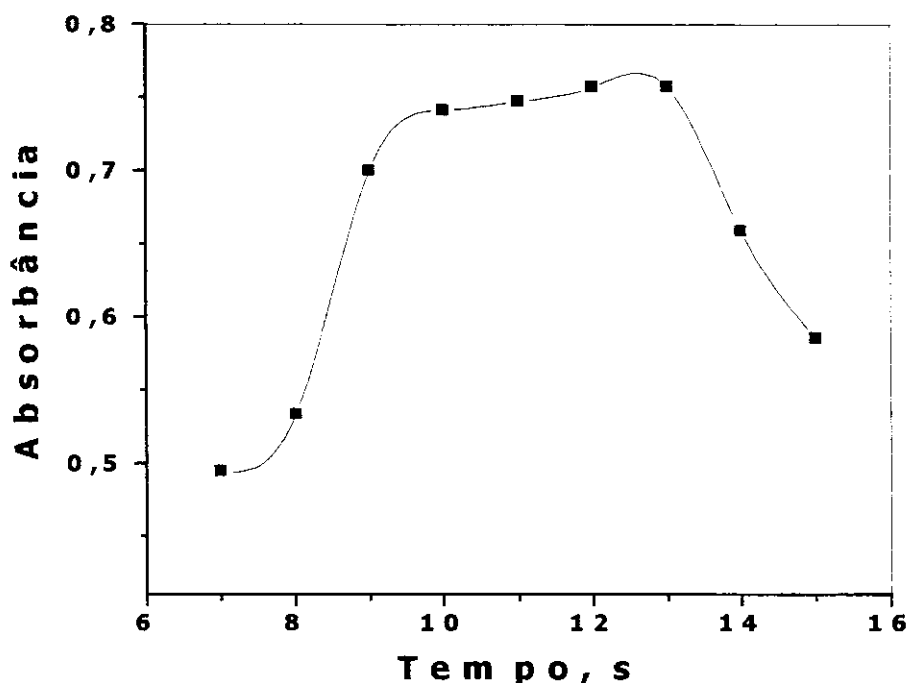


Figura 23: Estudo do tempo de eluição para pré-concentração de antimônio. As condições experimentais estão descritas na figura 3.

Os resultados obtidos, figura 23, mostram que o intervalo de tempo de 11 a 13 s garante um compromisso entre eluição do Sb (III) e o preenchimento da alça de amostragem. Observa-se que, a partir de 13 s o sinal obtido vai diminuindo ao longo do tempo. Isto ocorre porque, após a passagem do eluente pela coluna, boa parte do Sb (III), que estava retido, é direcionado para a alça de amostragem. Como o eluente continua sendo introduzido, o mesmo passa pela alça e carrega o Sb (III) para o descarte, diluindo o Sb antes da reação para formação do hidreto. Desta maneira,

tendo em vista o compromisso entre a eluição e preenchimento da alça de amostragem, o tempo de 12 s foi escolhido como ideal para eluição do antimônio pelo sistema proposto.

5.2.4 – Teste com duas colunas seqüenciais

Nesta etapa foi testado um sistema utilizando duas colunas seqüenciais preenchidas com alumina ácida e a resina Dowex 1 X-8, respectivamente (configuração mostrada na figura 4). Como parâmetros iniciais, utilizaram-se os mesmos valores obtidos para os sistemas com uso da resina tratada com NaBH_4 , figura 2, e o sistema com pré-concentração, figura 3. Mesmo tendo sido observado a obtenção de um sinal analítico, observou-se experimentalmente que ocorriam vazamentos nas conexões dos tubos de condução das soluções durante as medidas, mesmo após várias alterações nas variáveis do sistema. Este problema hidrodinâmico pode ter ocorrido devido ao excesso de pressão provocado pela passagem da solução pelas colunas seqüências. Devido a isto, este sistema requer ainda alguns estudos e fica como proposta de um outro trabalho no sentido de otimizar este sistema proposto.

6 – Figuras de mérito

A potencialidade dos métodos propostos foi avaliada construindo-se curvas de calibração analíticas e, também, a partir do cálculo do desvio padrão relativo da leitura de 10 soluções $15,0 \mu\text{g L}^{-1}$ de Sb (III) para o procedimento sem etapa de pré-concentração e, $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$ com etapa de pré-concentração. As medidas de cada solução foram feitas em triplicata.

Os resultados apresentados na tabela 4 mostram que os métodos propostos possuem boa precisão e bons limites de detecção e quantificação. Observa-se que os valores de LD, LQ e faixa linear, que foram obtidos para ambos os métodos sem etapa de pré-concentração, são bastante próximos. Isto indica que a coluna com a resina Dowex 1 X-8 possui eficiência para minimizar o efeito de interferentes e pode ser usada como alternativa em substituição ao sistema com uso de soluções de NaBH_4 .

Observa-se, também, que a sensibilidade é relativamente aumentada utilizando o método com etapa de pré-concentração. Isto pode ser verificado a partir de uma análise do gráfico da figura 24. Um fator de pré-concentração de 10 vezes foi obtido, calculado a partir dos valores dos coeficientes angulares das curvas sem e com etapa de pré-concentração. Este fator pode ser aumentado para 85 vezes quando se utiliza o parâmetro volume para efetuar este cálculo. Embora este valor obtido seja muito melhor, esta não é a forma mais adequada para o cálculo de fator de enriquecimento utilizando pré-concentração em sistema FI [100]. Esta diferença sugere que, devido às condições inerentes ao sistema FI, nem todo Sb retido na coluna pode estar sendo eluído após a etapa de pré-concentração. E mesmo que a eluição seja completa, existe também uma limitação da quantidade de NaBH_4 presente na alça de amostragem, o qual reage com o antimônio após a etapa de eluição. Outra vantagem do sistema de pré-concentração está relacionada com a duração da coluna, que pode ser usada por aproximadamente 80 horas após cada troca do material sólido (alumina ácida), podendo ser efetuadas cerca de 20 determinações por hora.

Tabela 4: Figuras de mérito obtidas para os métodos estudados. **[A]** etapa sem pré-concentração (fig. 1); **[B]** uso da coluna com resina Dowex 1 X-8 (fig. 2); **[C]** etapa com pré-concentração (com alumina ácida, fig. 3).

	A	B	C
LD, $\mu\text{g L}^{-1}$	2,2	2,7	0,23
LQ, $\mu\text{g L}^{-1}$	7,4	8,9	0,74
R^2	0,999	0,999	0,999
RSD ^(*) , %	2,1	4,2	4,9
Faixa Linear, $\mu\text{g L}^{-1}$	7,4 – 120	8,9 – 120	0,74 – 7,0

(*) desvio padrão relativo.

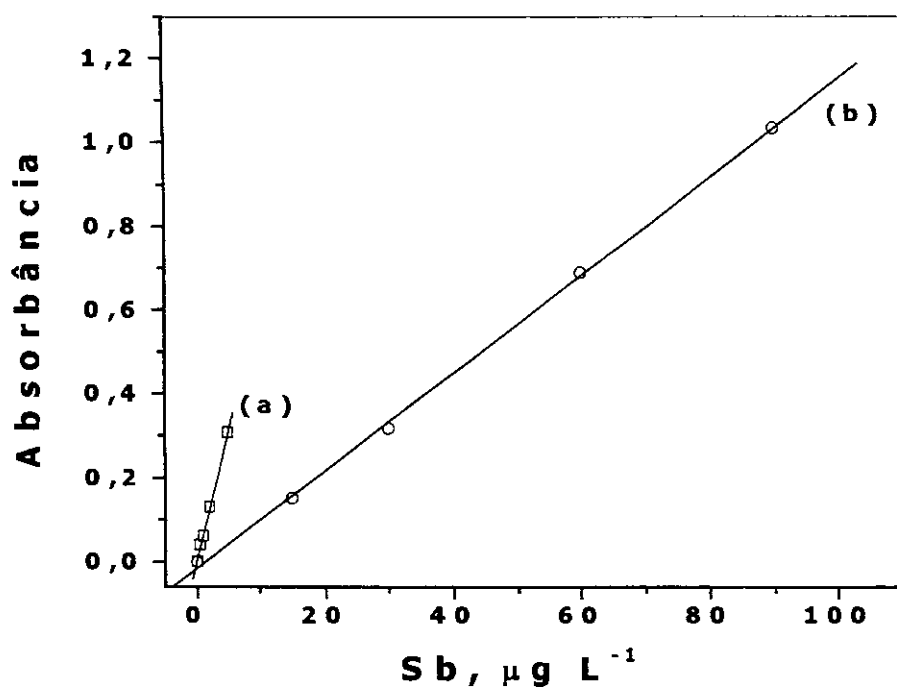


Figura 24: Curvas analíticas de calibração de Sb (III). **(a)** com pré-concentração (fig. 3); **(b)** sem pré-concentração (fig. 1).

7 – Aplicações

Os métodos estudados foram avaliados para determinação de Sb em amostras de água, sedimento, urina, materiais metalúrgicos e medicamento. Para as amostras metalúrgicas, foram utilizados somente os métodos sem etapa de pré-concentração, descritos nas figuras 1 e 2. As amostras de água mineral, água de mar, água de lagoa e urina, foram enriquecidas com diferentes concentrações de Sb, de acordo com a faixa linear do método utilizado.

7.1 – Materiais metalúrgicos

A determinação de antimônio em ligas metálicas tem uma grande importância para a indústria metalúrgica. De forma geral, a presença de uma pequena quantidade deste elemento pode influenciar na característica do material, afetando suas propriedades magnéticas, físicas e mecânicas [21, 82, 101]. Devido a isto, vários métodos têm sido estudados com o objetivo de monitorar esta espécie em materiais metalúrgicos [21, 101-102].

Desde sua introdução, o método de geração de hidretos tem-se mostrado bastante eficiente na determinação de antimônio em diferentes tipos de amostras. Amostras metalúrgicas são bastante complexas e por isto são passíveis de interferência na geração dos hidretos devido à grande quantidade de espécies metálicas presentes no meio. Este efeito pode ser minimizado com o uso de reagentes que interagem com as espécies interferentes formando complexos estáveis, ou funcionam como redutores auxiliares que auxiliam na redução das espécies para uma forma que não compete com antimônio.

O objetivo desta etapa foi avaliar a eficiência de diferentes reagentes mascarantes para determinação do teor de Sb, em amostras de material de referência, utilizando o método de geração de hidretos proposto neste trabalho. Nas tabelas 5, 6, 7 e 8 estão apresentados os resultados obtidos para amostras metalúrgicas utilizando tiouréia, KI/ácido ascórbico, L-cisteína e tiossemicarbazida, respectivamente, como agentes mascarantes. De maneira geral, observa-se uma concordância entre valores obtidos e os esperados, com baixos valores de desvio padrão relativo, para todos os mascarantes utilizados.

Tabela 5: Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando tiouréia como mascarante⁽¹⁾; (sistema da Fig.1).

Amostra	Valor de referência, %	Obtido, %	RSD, %
Aço, SRM 361	0,0042	0,0043 ± 0,0005	4,0
Aço, SRM 362	0,013	0,0102 ± 0,0007	3,4
Aço, SRM 363	0,002	0,0022 ± 0,0002	5,0
Aço, SRM 364	0,034	0,0305 ± 0,0010	1,3
Latão	---	0,0198 ± 0,0015	3,1
Bronze	---	0,0073 ± 0,0005	2,9

(1) Valores médios com 95 % de limite de confiança para análise de 3 amostras [103].

Dando continuidade ao estudo de aplicação, na tabela 9 são apresentados os resultados obtidos para o uso do sistema onde é utilizada uma coluna contendo a resina Dowex 1 X-8 tratada com NaBH₄. Aqui, também, os resultados foram concordantes com os esperados. Portanto, tanto o uso de reagentes auxiliares como a passagem das amostras pela coluna anteriormente citada, mostraram-se como alternativas eficazes para

minimizar o efeito de interferência para determinação de antimônio por HG AAS.

Tabela 6: Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando KI/ácido ascórbico como mascarante⁽¹⁾; (sistema da fig. 1).

Amostra	Valor de referência, %	Obtido, %	RSD, %
Aço, SRM 361	0,0042	0,0042 ± 0,0007	7,1
Aço, SRM 362	0,013	0,0109 ± 0,0005	1,9
Aço, SRM 363	0,002	0,0019 ± 0,0002	3,0
Aço, SRM 364	0,034	0,0283 ± 0,0017	2,4
Latão	---	0,0190 ± 0,0007	1,6
Bronze	---	0,0076 ± 0,0010	5,3

(1) Valores médios com 95 % de limite de confiança para análise de 3 amostras [103].

Tabela 7: Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando L-cisteína como mascarante⁽¹⁾; (sistema da fig. 1).

Amostra	Valor de referência, %	Obtido, %	RSD, %
Aço, SRM 361	0,0042	0,0041 ± 0,0005	5,1
Aço, SRM 362	0,013	0,0107 ± 0,0010	3,5
Aço, SRM 363	0,002	0,0021 ± 0,0002	2,8
Aço, SRM 364	0,034	0,0290 ± 0,0007	1,1
Latão	---	0,0189 ± 0,0015	3,2
Bronze	---	0,0071 ± 0,0010	5,3

(1) Valores médios com 95 % de limite de confiança para análise de 3 amostras [103].

Tabela 8: Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando tiossemicarbazida como mascarante⁽¹⁾; (sistema da fig. 1).

Amostra	Valor de referência, %	Obtido, %	RSD, %
Aço, SRM 361	0,0042	0,0040 ± 0,0005	5,5
Aço, SRM 362	0,013	0,0111 ± 0,0007	2,9
Aço, SRM 363	0,002	0,0023 ± 0,0002	5,0
Aço, SRM 364	0,034	0,0298 ± 0,0010	1,4
Latão	---	0,0192 ± 0,0005	1,0
Bronze	---	0,0074 ± 0,0007	4,1

(1) Valores médios com 95 % de limite de confiança para análise de 3 amostras [103].

Tabela 9: Determinação de antimônio em materiais metalúrgicos utilizando sistema com a resina Dowex 1 X-8 tratada com NaBH₄⁽¹⁾; (sistema da fig. 2).

Amostra	Valor de referência, %	Obtido, %	RSD, %
Aço, SRM 361	0,0042	0,0048 ± 0,0007	6,2
Aço, SRM 362	0,013	0,0111 ± 0,0012	4,5

(1) Valores médios com 95 % de limite de confiança para análise de 3 amostras [103].

7.2 - Amostra de medicamento

A Leishmaniose tem sido a causa de grande sofrimento e mortes durante centenas de anos. Trata-se de uma doença tropical, crônica e inflamatória causada por um protozoário parasita do gênero *Leishmania sp.* Atualmente, leishmaniose é uma doença endêmica em mais de 88 países do mundo [73]. A maioria dos casos está concentrada nos países em desenvolvimento, onde ainda se manifestam inadequadas condições de saneamento. No Brasil, o Ministério da Saúde oficialmente declara que cerca

de 30 mil pessoas apresentaram sintomas desta doença no ano de 1999. Estes dados mostram a importância desta doença como um problema de saúde pública [104].

O tratamento desta doença é feito mediante uso de medicamento à base de compostos de antimônio. Dentre eles, antimoniato de N-metilglucamina é considerado o medicamento de primeira escolha para o tratamento de diversas formas de leishmaniose [105]. Estas drogas são vendidas em ampolas de 5 mL com uma concentração nominal de Sb (V) igual a 85000 mg L⁻¹. O mecanismo de ação deste medicamento é baseado na inibição de enzimas de espécies leishmania, que afeta o transporte ativo e/ou a permeabilidade da membrana do parasita. Após sua ingestão, o medicamento é metabolizado no fígado, onde parte do antimoniato de N-metilglucamina converte-se a antimônio trivalente, o qual pode contribuir com a toxicidade observada nas terapias por um longo prazo [106]. Sabe-se que Sb (III) possui ação tóxica 10 vezes maior que a espécie pentavalente. Isto ocorre porque, em humanos, antimônio trivalente possui maior afinidade por células vermelhas do sangue, devido à facilidade de ligação a grupos tióis de células constituintes, enquanto a espécie pentavalente permanece no plasma e é mais facilmente excretada do que a forma trivalente [107]. Embora os medicamentos sejam compostos basicamente por antimônio (V), estudos têm demonstrado que a espécie trivalente pode ser encontrada, como concomitante, em menor quantidade [108]. Devido à variável toxicidade de diferentes formas de Sb, torna-se necessário o desenvolvimento de métodos adequados para sua especificação.

Muitos métodos têm sido apresentados com este propósito, sendo que a maioria baseia-se na habilidade de complexação em diferentes estados de oxidação, por geração de hidretos, aprisionamento a frio, cromatografia e

eletroquímica. Os métodos são usualmente baseados na determinação total, obtendo-se Sb (V) pela diferença entre Sb total e Sb (III) [109].

Neste trabalho, utilizando-se este mesmo princípio, antimônio total foi determinado a partir da redução das espécies presentes na amostra, pela adição da mistura de KI e ácido ascórbico. A espécie trivalente foi determinada na ausência dos reagentes redutores auxiliares. Os resultados apresentados na tabela 10 mostram que em todas as amostras analisadas, a quantidade de antimônio determinada é superior à especificada no medicamento. Os valores obtidos são concordantes com os apresentados na literatura, onde a forma trivalente foi detectada na presença do Sb (V) [108]. Estes resultados mostram uma tendência de contaminação de antimônio por Sb (III) na amostra do medicamento analisado. Assim, de acordo com os resultados obtidos, o método proposto pode ser utilizado para determinação de Sb (III) e Sb (V), indiretamente, em amostras de medicamento que contêm este elemento na sua composição.

Tabela 10: Resultados analíticos obtidos para análise de amostra de medicamento (n = 3); (sistema da fig.1).

Amostra	Resultados obtidos, g L ⁻¹		
	Sb (III)	Sb (V)	Sb Total
Lote 1	15,7	89,2	104,9
Lote 2	15,5	93,1	108,6
Lote 3	15,3	87,1	102,4
Lote 4	9,1	80,1	89,2
Lote 5	9,3	82,8	92,1

7.3 – Amostras de urina

O antimônio é um elemento não essencial e pode ser encontrado como contaminante em indivíduos expostos freqüentemente a fontes industriais de antimônio ou submetidos ao tratamento com drogas contendo este elemento. Recentemente, antimônio tem sido controversamente vinculado à síndrome de morte infantil (SIDS), mais conhecida como “morte de berço”, devido à contaminação por antimônio usado como retardantes de chama em revestimentos de colchões para crianças [110-111]. Alguns pesquisadores acreditam que o fungo *Scopulariopsis brevicaulus* possui a capacidade de reduzir o Sb_2O_3 , presente nos revestimentos dos colchões, formando a estibina que, sendo um vapor, é inalado ou absorvido pela criança e, conseqüentemente, entra no corpo com conseqüências fatais [112].

Exposições a ambientes contaminados por antimônio podem ser confirmadas por medidas do ar do local ou por monitoramento biológico. Análises de urina permitem fornecer informações relevantes no sentido de compreender o metabolismo no organismo humano, bem como a taxa de passagem dos metais pelo organismo [113]. A urina é uma matriz altamente complexa em consequência da presença de excesso de sais e matéria orgânica. Em indivíduos não expostos a ambientes contaminados, o teor de antimônio contido na urina geralmente é muito baixo. Neste sentido, a determinação de espécies de antimônio em urina tem sido um grande desafio para a química analítica durante muito tempo. Além disso, a Comissão Européia tem identificado uma necessidade para promover pesquisas no desenvolvimento de métodos para determinação de antimônio em sangue e urina [114].

Embora se note a importância da determinação de antimônio nesta matriz, ainda hoje poucos métodos são citados na literatura para este fim. Tsalev, além de enfatizar a complexidade da determinação de Sb em urina, não cita mais que 6 referências significativas na literatura revisada [115]. Dédina e Tsalev, em uma obra de 256 páginas, especialmente dedicadas à geração de hidretos, e contemplando uma compilação de 1852 referências, não chega a uma dúzia de referências relevantes [3]. Muitas das referências citadas contemplam a geração de hidreto, mas acoplada com emissão por plasma (ICP OES), ou ICP-MS, ou ainda acoplada a um forno de grafite (GFAAS). Miekeley *et al.* [116] utilizaram uma resina de troca aniônica para efetuar a determinação seletiva de antimônio em urina de indivíduos submetidos ao tratamento com medicamentos antileishmanióticos, por ICP-MS. Utilizando HG AAS, Peña *et al.* [117] reportaram as condições adequadas para determinação seletiva de antimônio em urina de pacientes tratados com Glucantime®. A extração por solventes aliada à ETAAS foi utilizada para monitorar antimônio em amostras de urina de trabalhadores de 3 grupos industriais [114]. Embora as técnicas anteriormente citadas sejam bastante sensíveis, os teores de antimônio encontrados nas amostras, após tratamento com os referidos medicamentos, eram bastante altos.

Para determinação de antimônio em amostra de urina de indivíduos não expostos à ambientes contaminados, a maioria dos métodos propostos recomenda uma etapa de pré-tratamento da urina durante por 24 horas. É descrito que a concentração de antimônio na urina destes indivíduos encontra-se na faixa de 0,2 a 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$ [118]. A exemplo disso, Kobayashi e colaboradores utilizaram um método de extração com APDC para eliminação de interferentes e, em seguida, antimônio foi quantificado por forno de grafite. Embora o método tenha sido validado com material de referência de

vegetal, houve controvérsia a respeito dos valores detectados para amostras de urina, que variaram entre 0,3 e 1,3 $\mu\text{g L}^{-1}$ [118]. O uso do método de geração de hidretos em conjunto com colunas cromatográficas [119] ou sistema FI [120] mostraram-se como alternativa eficaz na determinação de antimônio em amostras de urina utilizando ICP-MS.

A tabela 11 apresenta os resultados obtidos para amostras de urina enriquecidas com antimônio utilizando o sistema FI com e sem etapa de pré-concentração. Observado-se que, em ambos os sistemas, houve recuperação do antimônio adicionado, com baixos RSD. Isto indica que, de acordo com as condições estudadas, os métodos aplicados são adequados para determinação de antimônio em amostras de urina de indivíduos expostos ou não a ambientes contaminados por este elemento.

Tabela 11: Resultados analíticos encontrados na análise das amostras de urina enriquecidas com Sb (III). Todos os valores em $\mu\text{g L}^{-1}$ e $n = 3$.

Adicionado	Indivíduo A		Indivíduo B	
	Recuperado	RSD, %	Recuperado	RSD, %
0 ^(a)	< 0,23*	----	< 0,23*	----
0,30 ^(a)	0,28 $\pm$ 0,01	3,6	0,28 $\pm$ 0,02	7,1
0,50 ^(a)	0,49 $\pm$ 0,02	4,1	0,52 $\pm$ 0,02	3,8
0 ^(b)	< 2,2*	----	< 2,2*	----
2,00 ^(b)	1,98 $\pm$ 0,04	2,0	1,96 $\pm$ 0,05	2,6
5,00 ^(b)	4,90 $\pm$ 0,03	0,6	4,95 $\pm$ 0,08	1,6

(a) com pré-concentração (fig. 1), (b) sem pré-concentração (fig. 3).

(*) Limite de detecção do método.

7.4 – Amostras de água, sedimento e plantas

Nos últimos anos, o interesse ambiental sobre o antimônio tem crescido consideravelmente devido à emissão antropogênica. Antimônio está presente no ambiente aquático como resultado do desgaste das rochas, erosão do solo e através de efluentes de mineração e extração do metal. As principais vias de contaminação são pela emissão atmosférica e pelo ciclo da água. Existem algumas indicações no ecossistema marinho que mostram que Sb é acumulado em matrizes biológicas. Como um resultado do interesse sobre o impacto ambiental e seus efeitos nocivos, Sb e seus compostos são listados como poluentes prioritários pela Agência de Proteção Ambiental [86].

A contaminação de plantas por antimônio pode se dar por várias vias. Espécies de antimônio podem atingir solos de agricultura por deposição seca ou úmida, resultante de atividades de mineração, descargas municipais e industriais, e por adição de melhoramentos de solo, tais como fertilizantes químicos. Altas concentrações de Sb têm sido reportadas no solo, vegetação, em herbívoros e mamíferos em ambientes próximos aos locais de extração de Sb. Antimônio não é essencial para plantas, mas pode rapidamente ser absorvido por raízes, quando em forma solúvel. Sua toxicidade em plantas tem sido descrita como moderada, com níveis fitotóxicos na faixa de 5 a 10 mg kg⁻¹ de Sb no tecido da planta. A toxicidade e comportamento fisiológico do Sb são esperados e dependem não apenas do estado de oxidação, mas da presença de substituintes orgânicos ligados ao metal [121-122].

Tabela 12: Resultados analíticos obtidos para análise de amostras de água enriquecidas com Sb (III). Todos os valores em $\mu\text{g L}^{-1}$ e $n = 3$.

Adicionado	Recuperado			
	Água mineral (RSD, %)	Água de torneira (RSD, %)	Água de mar (RSD, %)	Lagoa Unicamp (RSD, %)
0 ^(a)	< 0,23*	< 0,23*	----	0,54 ± 0,08 (14,8)
1,0 ^(a)	0,96 ± 0,07 (7,3)	0,86 ± 0,10 (11,6)	----	1,27 ± 0,09 (7,1)
2,0 ^(a)	2,06 ± 0,08 (3,9)	2,19 ± 0,08 (3,7)	----	2,87 ± 0,11 (3,8)
5,0 ^(a)	4,73 ± 0,16 (3,4)	4,99 ± 0,10 (2,0)	----	5,42 ± 0,02 (0,4)
15,0 ^(b)	14,3 ± 0,6 (4,2)	----	15,6 ± 1,3 (8,3)	14,6 ± 0,6 (4,1)
30,0 ^(b)	29,9 ± 1,0 (3,3)	----	31,2 ± 1,1 (3,5)	30,0 ± 1,6 (5,3)
60,0 ^(b)	59,1 ± 1,7 (2,9)	----	59,7 ± 0,5 (0,8)	57,7 ± 2,8 (4,9)

(a) com pré-concentração (fig. 1), **(b)** sem pré-concentração (fig. 3).

(*) Limite de detecção do método.

Portarias: 1469 do Ministério da Saúde – Água potável (máximo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$).

54 da ANVISA – Água potável (máximo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$).

USEPA – Água potável (máximo de $6 \mu\text{g L}^{-1}$) [123].

União Européia – Água potável (máximo de $5 \mu\text{g L}^{-1}$) [123].

Os métodos propostos neste trabalho foram aplicados para determinação de antimônio em amostras aquosas, sedimentos e plantas. Na tabela 12 são apresentados os resultados obtidos para análise de amostras de água enriquecidas com quantidades conhecidas de antimônio. Em ambos os métodos, com e sem pré-concentração, observou-se uma recuperação de antimônio adicionado para todas as amostras. Nota-se que, para a amostra de água da Lagoa da Unicamp, houve uma média de recuperação de $0,53 \mu\text{g L}^{-1}$ de antimônio, superior às concentrações adicionadas. Este valor pode ser confirmado a partir da construção de uma curva de adição de padrão. Os resultados obtidos indicam que a água da Lagoa da Unicamp possui uma tendência de contaminação por antimônio. No entanto, embora tenha sido verificada esta tendência de contaminação, o valor encontrado está muito abaixo do permitido em águas naturais ($5 \mu\text{g L}^{-1}$). Além disso, como foi utilizado um pré-redutor auxiliar em todas as amostras estudadas, não é possível saber se o antimônio detectado encontra-se na sua forma mais tóxica, uma vez que todas as espécies presentes foram reduzidas e com isso antimônio total foi determinado.

A potencialidade dos métodos propostos pode ser evidenciada a partir dos resultados apresentados na tabela 13. Os valores obtidos são concordantes com os esperados e possuem baixos RSD. Observa-se, também, que embora os valores obtidos para o certificado SRM 1575 estejam abaixo do esperado, eles são concordantes com os apresentados na literatura [74]. Estes bons resultados mostram que tanto o método com etapa de pré-concentração como o sem esta etapa são adequados para determinação de antimônio em amostras de água, sedimento e plantas.

Tabela 13: Resultados analíticos para oito materiais de referência⁽¹⁾. **[A]** sem pré-concentração (fig. 1), **[B]** com pré-concentração (fig. 3).

Amostra	Certificado	Obtido			
		A	RSD, %	B	RSD, %
APS 1075 ⁽²⁾	10 ± 0,05 ^(a)	11,56 ± 1,64	5,7	12,03 ± 0,22	0,7
APS 1066 ⁽³⁾	500 ± 25 ^(a)	550 ± 25	1,8	524 ± 32	2,5
Pond Sed ⁽³⁾	2 ^{(c)*}	2,05 ± 0,22	4,4	2,07 ± 0,17	3,4
SRM 1640 ⁽²⁾	13,79 ± 0,42 ^(a)	13,87 ± 2,46	7,1	13,84 ± 0,37	1,1
SRM 1646 ⁽³⁾	400 ^{(b)*}	570 ± 124	8,8	560 ± 25	1,8
SRM 2704 ⁽³⁾	3,79 ± 0,15 ^(c)	3,71 ± 0,07	0,8	3,59 ± 0,30	3,3
SRM 1575 ⁽⁴⁾	200 ^{(b)*}	152 ± 10	2,6	151 ± 2	0,7
SRM 1547 ⁽⁴⁾	20 ^{(b)*}	----	----	23,7 ± 5,2	8,9
Café ^(b)	----	240 ± 12	2,1	235 ± 17	3,0
Arroz ^(b)	----	----	----	46 ± 2	2,2

(1) Valores médios com 95 % de limite de confiança para análise de 3 amostras;
 (2) água; (3) sedimento; (4) planta; (a) $\mu\text{g L}^{-1}$; (b) ng g^{-1} ; (c) $\mu\text{g g}^{-1}$;
 (*) valor de referência [103].

8 – Conclusões

O sistema FI proposto neste trabalho mostrou-se adequado para geração do hidreto de antimônio e permitiu uma economia de reagentes e rapidez na análise das amostras.

A interferência por alguns metais pode ser minimizada com o uso de reagentes redutores auxiliares ou que possuem função complexante.

A resina de troca aniônica Dowex 1 X-8 pode ser utilizada como material sólido para retenção do íon BH_4^- . Embora os resultados obtidos sejam semelhantes ao sistema com uso de solução de NaBH_4 , este sistema é uma alternativa a mais para a determinação de Sb utilizando geração de hidreto.

Nos estudos visando pré-concentração, a alumina ácida mostrou-se uma eficiente fase sólida para retenção de Sb. Os melhores resultados foram obtidos para um tempo de pré-concentração igual a 150 s e tempo de eluição igual a 12 s. A eluição é feita com uma solução de HCl igual a 5 mol L^{-1} . Comparando-se o valor da inclinação das curvas obtidas com e sem etapa de pré-concentração, um fator de enriquecimento igual a 10 foi obtido.

Os procedimentos de abertura de amostra com diferentes ácidos foram adequados e não resultaram em interferências durante as leituras das amostras, nas condições estudadas.

A exatidão do método foi comprovada pela análise de amostras de sedimentos, águas, plantas e metalúrgicas, com valores de referência certificados.

Os bons resultados obtidos mostram que o método proposto é adequado para a determinação de antimônio em diversos tipos de amostras, com relativa rapidez e baixos desvios padrões, com as figuras de mérito que atendem aos valores determinados por lei.

A baixa quantidade de reagentes utilizados com o uso de sistema FI possibilita a redução de resíduos gerados no laboratório.

9 – Referências bibliográficas

- [1] – B. Welz, M. Schubert-Jacobs, **Investigations on atomization mechanisms in hydride-generation atomic absorption spectrometry**, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 324, (1986), 832-838.
- [2] – R.C, CHU, G.P. Barron, P.A.W. Baumgarn, **Arsenic determination at sub-microgram levels by arsine evolution and flameless atomic absorption spectrophotometric technique**, *Anal. Chem.*, 44, (1972), 1476-1972.
- [3] – J. Dédina, D.L.Tsalev, **Hydride generation atomic absorption spectrometry**, J. Willey, Chichester, (1995).
- [4] - P. Smichowski, Y. Madrid, C. Cámara, **Analytical methods for antimony speciation in waters at trace and ultratrace levels. A review**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 360, (1998), 623-629.
- [5] – G.D. Marshall, J.F. van Staden, **Use of flow injection for in-line elimination of interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, (1990), 681-686.
- [6] – Z.L. Fang, **Trends of flow injection sample pretreatment approaching the new millennium**, *Anal. Chim. Acta*, 400, (1999), 233-247.
- [7] - W. Holak, **Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry**, *Anal. Chem.*, 41, (1969), 1712-1713.
- [8] – C. Baluja-Santos, A. Gonzáles-Portal, **Application of hydride generation to atomic-absorption spectrometry analysis of wines and beverages: a review**, *Talanta*, 39, (1992), 329-339.

- [9] - J.W. Hershey, P.N. Keliher, **Observations on arsenic and selenium determinations using hydride generation atomic absorption and/or plasma emission spectrometry**, *Appl. Spectrosc. Rev.*, 25:(3-4), (1990), 213-228.
- [10] - K.C. Thompson, D.R. Thomerson, **Atomic-absorption studies on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilising the generation of covalent hydrides**, *Analyst*, 99, (1974), 595-601.
- [11] - R.S. Braman, L.L. Justen, C.C. Foreback, **Direct volatilization-spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony**, *Anal. Chem.*, 44, (1972), 2195-2199.
- [12] - Y. Yamamoto, R. Tsujino, Y. Hayashi , T. Kumamaru, **Enhancement of sensitivity for antimony determination in atomic-absorption spectrophotometry by introducing stibine into an argon-hydrogen flame**, *Anal. Letters*, 5(7), (1972) 419-424.
- [13] - B.T. Sturman, **Development of a continuous flow hydride and mercury vapor generation accessory for atomic absorption spectrophotometry**, *Appl. Spectrosc.*, 39:(1), (1985), 48-56.
- [14] - R.K. Anderson, M. Thompson, E. Culbard, **Selective reduction of arsenic species by continuous hydride generation – Part 1. Reaction Media**, *Analyst*, 111, (1986), 1143-1152.
- [15] - M. Yamamoto, M. Yasuda, Y. Yamamoto, **Hydride-generation atomic absorption spectrometry coupled with flow injection analysis**, *Anal. Chem.*, 57, (1985), 1382-1385.

- [16] - I.D. Brindle, H. Alarabi, S. Karshman, X. Le, S. Zheng, **Combined generator/separator for continuous hydride generation: application to on-line pre-reduction of arsenic (V) and determination of arsenic in water by atomic emission spectrometry**, *Analyst*, 117:(3), (1992), 407-411.
- [17] - M.Yamamoto, K. Takada, T. Kumamuru, M. Yasuda, S. Yokoyama, **Membrane gas-liquid separator for flow injection hydride-generation atomic absorption spectrometry**, *Anal. Chem.*, 59:(19), (1987), 2446-2448.
- [18] – R.G. Godden, D.R. Thomerson, **Generation of hydrides in atomic-absorption spectrometry – a review**, *Analyst*, 105, (1980), 1137–1156.
- [19] - S. Karthikeyan, T.P. Rao, C.S.P. Iyer, **Determination of arsenic in sea water by sorbent extraction with hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Talanta*, 49, (1999), 523-530.
- [20] - G.H.Tao, R.E. Sturgeon, **Sample nebulization for minimization of transition metal interferences with selenium hydride generation ICP OES**, *Spectrochim. Acta*, 54B, (1999), 481-489.
- [21] - X.J. Feng, B. Fu, **Determination of arsenic, antimony, selenium, tellurium and bismuth in nickel metal by hydride generation atomic fluorescence spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, 371, (1998), 109-113.
- [22] – A.S. Ribeiro, M.A.Z. Arruda, S. Cadore, **A quartz tube atomizer with tungsten coil: a new system for vapor atomization in atomic absorption spectrometry**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, (2002), 1516-1522.
- [23] - A.S. Ribeiro, M.A.Z. Arruda, S. Cadore, **Determination of bismuth in metallurgical materials using a quartz tube atomizer with coil and flow injection-hydride-generation atomic absorption spectrometry**, *Spectrochim. Acta*, 57B, (2002), 2113-2120.

- [24] – J. Dédina, T. Matousek, **Multiple microflame – a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, (2000), 301-310.
- [25] – B. Welz, T. Guo, **Formation and interpretation of double peaks in flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Spectrochim. Acta*, 47B, (1992), 645-658.
- [26] - B. Welz, M. Melcher, **Investigations on atomization mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell – Part 1. Gas-phase and surface effects; decomposition and atomization of arsine**, *Analyst*, 108, (1983), 213-224.
- [27] - J. Dédina, W. French, E. Lundberg, A. Cedergen, **Atomization of selenium hydride in the graphite furnace**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 4, (1989), 143-148
- [28] – J. Dédina, **Evaluation of hydride generation and atomization for AAS**, *Prog. Anal. Spectrosc.*, 11, (1988), 251-360.
- [29] - J. Agterdenbos, D. Bax, **Mechanisms in hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 323, (1986), 783-787.
- [30] - D. Bax, J.T. Van Elteren, J. Agterdenbos, **The determination of arsenic with hydride generation aas. A study of the factors influencing the reactions in the absorption cuvette** *Spectrochim. Acta*, 41B:(9), (1986), 1007-1013.
- [31] - B. Welz, M.S. Jacobs, M. Sperling, **Investigation of reactions and atomization of arsine in a heated quartz tube using atomic absorption and mass spectrometry**, *Spectrochim. Acta*, 45B:(11), (1990), 1235-1256
- [32] – J. Dédina, I. Rubeska, **Hydride atomization in a cool hydrogen-oxygen flame burning in a quartz tube atomizer**, *Spectrochim. Acta*, 35B, (1980), 119-128.

[33] - S. Tesfalidet, G. Wikander, K. Irgum, **Determination of hydrogen radicals in analytical flames using electron spin resonance spectroscopy applied to direct investigations of flame-based atomization units for hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Anal. Chem.*, 71, (1999), 1225-1231.

[34] - J. Dédina, B. Welz, **Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: fate of free arsenic atoms**, *Spectrochim. Acta*, 48B:(3), (1993), 301-314.

[35] - J. Dédina, **Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: mechanism of selenium hydride atomization and fate of free atoms**, *Spectrochim. Acta*, 47B:(5), (1992), 689-700.

[36] - M. Johansson, D.C. Baxter, K.E.A. Ohlsson, W. Frech, **Mechanism of formation and spatial distribution of lead atoms in quartz tube atomizers**, *Spectrochim. Acta*, 52B, (1997), 643-656.

[37] - T. Matousek, M. Johansson, J. Dédina, **Spatially resolved absorption measurements of antimony atom formation and dissipation in quartz tube atomizers following hydride generation**, *Spectrochim. Acta*, 54B, (1999), 631-643.

[38] - R.E. Sturgeon, S.N. Willie, G.I. Sproule, P.T. Robinsons, S.S. Berman, **Sequestration of volatile element hydrides by platinum group elements for graphite furnace atomic absorption**, *Spectrochim. Acta*, 44B, (1989), 667-682.

[39] - J. Dédina, **Interference of volatile hydride forming elements in selenium determination by atomic absorption spectrometry with hydride generation**, *Anal. Chem.*, 54, (1982), 2097-2102.

[40] - A. D'Ulivo, L. Lampugnani, D. Faraci, D.L. Tsalev, R. Zamboni, **Elimination of hydrofluoric acid interference in the determination of antimony by the hydride generation technique**, *Talanta*, 45, (1998), 801-806.

- [41] - E.M.D. Flores, L.L.C. da Silva, J.S. Barin, A.P.F. Saidelles, R. Zanella, V.L. Dressler, J.N.G. Paniz, **Minimization of volatile nitrogen oxides interference in the determination of arsenic by hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Spectrochim. Acta*, 56, (2001), 1883-1891.
- [42] - M. Verlinden, J. Baart, H. Deelstra, **Optimisation of the determination of selenium by atomic absorption spectrometry: comparison of two hydride generation systems**, *Talanta*, 27, (1980), 633-639.
- [43] - B. Welz, M. Melcher, **Mechanisms of transition metals interferences in hydride generation atomic-absorption spectrometry – Part 1. Influence of cobalt, copper, iron and nickel on selenium determination**, *Analyst*, 109, (1984), 569-572.
- [44] - T. Wickstrom, W. Lund, R. Bye, **Transport of nickel, cobalt and chromium to the atom cell during a hydride generation process**, *Analyst*, 121, (1996), 201-204.
- [45] - B. Welz, P. Stauss, **Interferences from hydride-forming elements on selenium in hydride-generation atomic absorption spectrometry with a heated quartz tube atomizer**, *Spectrochim. Acta*, 48B:(8), (1993), 951-976.
- [46] - D.L. Tsalev, P.B. Mandjukov, J.A. Stratis, **Electrothermal atomization atomic absorption spectrometry determination of inorganic and methylated arsenic after preconcentration by hydride generation and trapping the hydrides in a cerium (IV)-iodine absorbing solution**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2:(2), (1987), 135-141.
- [47] - A. D'Ulivo, P. Papoff, **Non-dispersive atomic fluorescence spectrometric determination of lead by the hydride generation**, *Talanta*, 32, (1985), 383-385.
- [48] - X.A. Yu, G.X. Dong, C.X. Li, **Twin-spray flame atomic absorption spectrometry determination of antimony, bismuth and mercury in geochemical samples**, *Talanta*, 31, (1984), 367-370.

- [49] - R.M. Brown, R.C. Fry, J.L. Moyers, S.J. Northway, M.B. Denton, G.S. Wilson, **Interference by volatile nitrogen oxides and transition metal catalysis in the preconcentration of arsenic and selenium as hydrides**, *Anal. Chem.*, 53, (1981), 1560-1566.
- [50] - R. Bye, **Determination of selenium in copper by hydride generation atomic absorption spectrometry after eletrolytic removal of copper**, *Anal. Chem.*, 57, (1985), 1481-1982.
- [51] - X.-lai feng, H.-wu chen, H-yuan chen, I.-ching tian, **Sequential determination of tin, arsenic, bismuth and antimony in marine sediment material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a small concentric hydride generator and l-cysteine as prereductant**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361, (1998), 155-157.
- [52] - Y-Lai Feng, H. Narasaki, H-Yuan Chen, L-Ching Tian, **Speciation of antimony (III) and antimony (V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony**, *Anal. Chim. Acta*, 386, (1999), 297-304.
- [53] - L. Halicz, **Determination of germanium in silicate rocks and sulphide ores by hydride generation and flame atomic absorption spectrometry**, *Analyst*, 110, (1985), 943-946
- [54] - S. Garbós, M. Rzepecka, E. Bulska, A. Hulanicki, **Microcolumn sorption of antimony (III) chelate for antimony speciation studies**, *Spectrochim. Acta*, 54B, (1999), 873-881
- [55] - N.M.M. Coelho, **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, SP, Brasil*, 1995.

- [56] – J.A.G. Neto, R. Montes, A.A. Cardoso, **Spectrophotometric detection of arsenic using flow-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration**, *Talanta*, 50, (1999), 959–966.
- [57] – T. Kubota, A. Kawakami, T. Sagara, N. Ookubo, T. Okutani, **Determination of antimony content in natural water by graphite furnace absorption spectrometry after collection as antimony (III) – pyrogallol complex on activated carbon**, *Talanta*, 53, (2001), 1117–1126.
- [58] – K. Terada, **Preconcentration of trace elements by sorption**, *Anal. Sci.*, 7, (1991), 187–198.
- [59] – B.K. Puri, K.W. Jackson, M. Katyal, **Analytical applications of the technique of solid-liquid separation after liquid-liquid extraction**, *Microchem. J.*, 36, (1987), 135.
- [60] – I. Liska, **Fifty years of solid-phase extraction in water analysis-historical development and overview**, *J. Chromatog. A*, 855, (2000), 3-16.
- [61] – D. Pozebon, V.L. Dressler, J.A. Gomes Neto, A.J. Curtius, **Determination of arsenic (III) and arsenic (V) by eletrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on a C-18 bonded silica column**, *Talanta*, 45, (1998), 1167–1175.
- [62] – R.A. Nickson, S.J. Hill, J. Worsfold, **Solid phase technique for the preconcentration of trace metals from natural waters**, *Anal. Proc. Incl. Anal. Commun.*, 32, (1995), 387–395.
- [63] – L. Vuchkova, S. Arpadjan, **Behaviour of the dithiocarbamate complexes of arsenic, antimony, bismuth, mercury, lead, tin and selenium in methanol with a hydride generator**, *Talanta*, 43, (1996), 479–486.

- [64] – J. Chwastowska, W. Zmijewska, E. Sterlinska, **Determination of antimony (III,V) in natural-waters by separation and preconcentration on a thionalide loaded resin followed by neutron-activation analysis**, *J. Radional. Nucl. Chem.*, 196, (1995), 3-9.
- [65] – P. Smichowski, M.B.C. Guntiñas, C. Cámara, **Preconcentration of trace antimony in tap and sea water. Determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348, (1994), 380-384.
- [66] – A. Larraya, M.G. Cobo-Fernández, M.A. Palacios, C. Cámara, **Preconcentration of inorganic selenium species (Se (IV) and Se (VI)) in an alumina filled microcolumn and on-line determination by hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350, (1994), 667-670.
- [67] – G.G. Bortoleto, **Pré-concentração de arsênio inorgânico em águas usando espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto**, *Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, SP, Brasil*, (2003).
- [68] - P. Smichowski, M.B. Calle, Y. Madrid, M.G. Cobo, C. Cámara, **Speciation and preconcentration de Sb (III) and Sb (V) on alumina using phosphoric acid under pH-controlled conditions**, *Spectrochim. Acta*, 49B, (1994), 1049-1055
- [69] – M. Fillella, N. Belzile, Y.W. Chen, **Antimony in the environment: a review focused on natural waters – I. Occurrence**, *Earth-Science Reviews*, 57, (2002), 125-176.
- [70] – http://www.who.int/water_sanitaion_health/GDWQ/Chemicals/antimonfull.htm, acessado em 12/12/02.
- [71] – E.R.T. Tiekink, **Antimony and bismut compounds in oncology**, *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, 42(3), (2002), 217-224.

- [72] - M.O. Andreae, J.F. Asmodé, P Foster, L.V. Dack, **Determination of antimony (III), antimony (V), and methylantimony species in natural waters by atomic absorption spectrometry with hydride generation**, *Anal. Chem.*, 53, (1981), 1766-1771.
- [73] – E.M.M. Flores, E.P. Santos, J.S. Barin, R. Zanella, V.L. Dressler, C.F. Bittencourt, **Determination of antimony (III) and total antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry in samples of injectable drugs used for leishmaniasis treatment**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 17, (2002), 819–823.
- [74] – M. Krachler, M. Burow, H. Emons, **Development and evaluation of an analytical procedure for the determination of antimony in plant materials by hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Analyst*, 124, (1999), 777–782.
- [75] – T. Nakahara, N. Kikiu, **Determination of trace concentrations of antimony by the introduction of stibine into an inductively-coupled plasma for atomic emission spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, 172 (1985), 127-138.
- [76] – W.W. Ding, R.E. Sturgeon, **Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of total antimony in natural waters by eletrothermal atomic absorption spectrometry with in situ concentration**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11 (1996), 225-230.
- [77] – C-Shyue Chen, S-Jen Jiang, **Determination of As, Sb, Bi and Hg in water samples by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry with an in-situ nebulizer/hydride generator**, *Spectrochim. Acta*, 51B (1996), 1813-1821.
- [78] – S.J. Santosa, H. Mokudai, S. Tanaka, **Automated continuous-flow hydride generation with inductively-coupled plasma mass spectrometric detection for the determination of trace amounts of selenium(iv), and total antimony, arsenic and germanium in sea-water**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12 (1997), 409-415.

- [79] – M.E. Moreno, C. Perez-Conde, C. Cámara, **Sensibilization of stibine generation: antimony determination in environmental samples by atomic fluorescence spectrometry**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 13, (1998), 1181–1187.
- [80] – S. Garbós, E. Bulska, A. Hulanicki, **The effect of palladium modifier on the efficiency of antimony hydride trapping in graphite furnace atomic absorption spectrometry (AAS)**, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 361 (1998), 43–46.
- [81] – H. Bergamin Filho, E.A.G. Zagatto, F.J. Krug, B.F. Reis, **Merging zones in flow injection analysis. part 1, double proportional injector and reagent consumption**, *Anal. Chim. Acta*, 101, (1978), 17–23.
- [82] – S. Cadore, N. Baccan, **Continuous hydride generation system for the determination of trace amounts of bismuth in metallurgical materials by atomic absorption spectrometry using an on-line stripping-type generator/gas-liquid separator**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 12, (1997), 637–642.
- [83] – M.B.C. Guntiñas, Y. Madrid, C. Cámara, **Determination of total available antimony in marine sediments by slurry formation-hydride generation atomic absorption spectrometry. Applicability to the selective determination of antimony (III) and antimony (V)**, *Analyst*, 116, (1991), 1029–1032.
- [84] – S. Tesfalidet, K. Irgum, **Polymer-bound tetrahydroborate for arsine generation in a flow injection system**, *Anal. Chem.*, 61, (1989), 2079–2082.
- [85] – G.V. Iyengar, K.S. Subramanian, J.R.W. Woittiz, **Element analysis of biological samples: principles and practice**, Boca Raton, (1998).
- [86] – M. Kracher, M. Burow, H. Emons, **Development and evaluation of an analytical procedure for the determination of antimony in plants materials by hydride generation atomic absorption spectrometry**, *Analyst*, 124, (1999), 777–782.

- [87] – A.L. Moreto, **Determinação de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto em um sistema de injeção em fluxo**, *Tese de Doutorado, UNICAMP, SP, Brasil*, 2001.
- [88] – S.Cadore, **Determinação de bismuto por absorção atômica com geração de hidretos (BiH_3) em sistema de injeção em fluxo**, *Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, SP, Brasil*, 1991.
- [89] – P. Grinberg, I Takase, R. Calixto, **Characterization and vapour phase interference studies of a flame heated holed quartz T-tube as atomization cell for hydride generation atomic absorption spectrometry**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 14(5), (1999), 827-830.
- [90] – T. Nakahara, **Applications of hydride generation techniques in atomic absorption, atomic fluorescence and plasma atomic emission spectroscopy**, *Prog. Anal. Spectrosc.*, 6, (1983), 163-223.
- [91] – A. Risnes, W. Lund, **Comparison of systems for eliminating interferences in the determination of arsenic and antimony by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 11, (1996), 943-948.
- [92] – A. D'Ulivo, J. Dedina, **The relation of double peaks, observed in quartz hydride atomizers, to the fate of free analyte atoms in the determination of arsenic and selenium by atomic absorption spectrometry**, *Spectrochim. Acta*, 57B, (2002), 2069-2079.
- [93] – B. Welz, M. Sucmanová, **L-cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry – Part 2: interference studies and the analysis of copper and steel**, *Analyst*, 118, (1993), 1425-1432.

- [94] – J. Sans, M.T. Martinez, J. Galbán, J.R. Castilho, **Study of the interference of iron and mercury in the determination of antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry: use of speciation models**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 5, (1990), 651–655.
- [95] – B. Welz, M. Sucmanová, **L-cysteine as a reducing and realising agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic absorption spectrometry – Part 1. Optimization of analytical parameters**, *Analyst*, 118, (1993), 1417–1423.
- [96] – T. Takada, K. Fugita, **Use of thiosemicarbazide as masking agent for the direct determination of bismuth in copper by atomic-absorption spectrometry with hydride generation** *Talanta*, 32:(7), (1985), 571-573.
- [97] – T. Tanaka, T. Ishiyama, K. Okamoto, **Determination of antimony in steel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a rotating gold film electrode**, *Anal. Sci.*, 16, (2000), 19–23.
- [98] – H. Narasaki, Y. Kato, H. Kimura, **Semi-automated determination of trace arsenic in river water by hydride-generation atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate (III) bound to an anion exchange resin**, *Anal. Sci.*, 8, (1992), 893-896.
- [99] – M. Sperling, S. Xu, B. Welz, **Determination of chromium (III) and chromium (VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometry detection**, *Anal. Chem.*, 64, (1992), 3101-3108.
- [100] – Z. Fang, **Flow-injection on-line column preconcentration in atomic spectrometry**, *Spectrochim. Acta Rev.*, 14:(3), (1991), 235-259.

- [101] – B. Welz, M. Melcher, **Influence of valence state on the determination of antimony in steel using the hydride AA technique**, *At. Apectrosc.*, 1, (1980), 145-147.
- [102] - B. Welz, M. Melcher, **Determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium, tellurium, and tin in metallurgical samples using the hydride aa technique. I – analysis of low-alloy steels**, *Spectrochim. Acta*, 36B:(5), (1981), 439-462.
- [103] - N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone, **Química Analítica Quantitativa Elementar**, 3ª edição, Editora da. Unicamp, (2001).
- [104] - <http://www.who.int/emc/diseases/leish/leishmaniasis.pdf>, acessado em 06/06/03.
- [105] – S. Rath, L.A. Trivelin, T.R. Imbrinito, D.M. Tomazela, M.N. Jesús, P.C. Marzal, H.F. Andrade Junior, A.G. Tempone, **Antimoniais empregados no tratamento da leishmaniose: estado da arte**, *Química Nova*, 26:(4), (2003), 550-555.
- [106] – <http://www.unefm.Edu.ve/Revista/Glucantime.html>, acessado em 7/11/01.
- [107] – J. Zheng, M. Ohata, N. Furuta, **Antimony speciation in environmental samples by using high-performance liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry**, *Anal. Sci.*, 16, (2000), 75-80.
- [108] - S. Rath, W.F. Jardim, J.G. Dorea, **A simple spectrophotometric procedure for the determination of antimony (III) and (V) in antileishmanial drugs**, *Fresenius J. Anal. Chem.* 358(4), (1997), 548-550.
- [109] – A. Sayago, R. Beltrán, J.L. Gómez-Ariza, **Hydride generation atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS) as a sensitive detector for Sb (III) and Sb (V) speciation in water**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, (2000), 423-428.

- [110] – L. Rahman, W.T. Corns, D.W. Bryce, P.B. Stockwell, **Determination of mercury, selenium, bismuth, arsenic and antimony in human hair by microwave digestion atomic fluorescence spectrometry**, *Talanta*, 52, (2000), 833-843.
- [111] – P.N. Gates, H.A. Harrop, J.B. Pridham, B. Smethurst, **Can microorganisms convert antimony trioxide or potassium antimonyl tartrate to methylated stibines?**, *The Sci. Total Environ.*, 205, (1997), 215-221.
- [112] – F. Keeman, C. Cooke, M. Cooke, C. Pennock, ALSPAC Team, **Correlation of the antimony concentration of umbilical cord and infant hair measured by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry**, *Anal. Chim. Acta*, 354, (1997), 1-6.
- [113] – S. Cadore, A.P. dos Anjos, N. Baccan, **Determination of bismuth in urine and prescription medicines using atomic absorption with an on-line hydride generation system**, *Analyst*, 123, (1998), 1717-1719.
- [114] – M.M. Smith, M.A. White, H.K. Wilson, **Determination of antimony in urine by solvent extraction and eletrothermal atomization atomic absorption spectrometry for the biological monitoring of occupational exposure**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 10, (1995), 349-352.
- [115] - D.L. Tsalev, **Atomic absorption spectrometry in ocupational and environmental health practice**, volume III, CRC Press, Boca Raton, 1995.
- [116] – N. Miekeley, S.R. Mortari, A.O. Schubach, **Monitoring of total antimony and its species by ICP-MS and on-line ion chromatography in biological samples from patients treated for leishmaniasis**, *Anal. Bioanal. Chem.*, 372, (2002), 495-502.
- [117] – Y.P. Peña, M. Galignani, M. Burguera, J.L. Burguera, N. Añez, A. Lugo Y., **Selective determination of antimony (III) and antimony (V) in blood serum and urine by hydride generation and atomic absorption spectrometry**, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1:(2), (1990), 72-75.

- [118] – R. Kobayashi, **Determination of antimony in urine by graphite furnace atomic spectrometry after ion exchange separation and solvent extraction**, *Anal. Sci.*, 5, (1989), 61-64.
- [119] – M. Krachler, H. Emons, **Urinary antimony speciation by HPLC-ICP-MS**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 16, (2001), 20-25.
- [120] – G. Centineo, M.M. Bayón, A. Sanz-Medel, **Flow injection analysis with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for simultaneous determination of elements forming hydrides and its application to urine**, *J. Anal. At. Spectrom.*, 15, (2000), 1357-1362.
- [121] – M. He, J. Yang, **Effects of different forms of antimony on rice during the period of germination and growth and antimony concentration in rice tissue**, *The Sci. Total Environ.*, 243/244, (1999), 149-155.
- [122] – W. Hammel, R. Debus, L. Steubing, **Mobility of antimony in soil and its availability to plants**, *Chemosphere*, 41, (2000), 1791-1798.
- [123] – M.N. Amin, S. Kaneco, K. Nomura, T. Suzuki, K. Ohta, **Determination of antimony in waters by electrothermal atomic absorption spectrometry with preconcentration on a tantalum wire**, *Microchim. Acta*, 141, (2003), 87-91.

10 - Apêndice

10.1 - Apêndice 1: Sinais analíticos obtidos

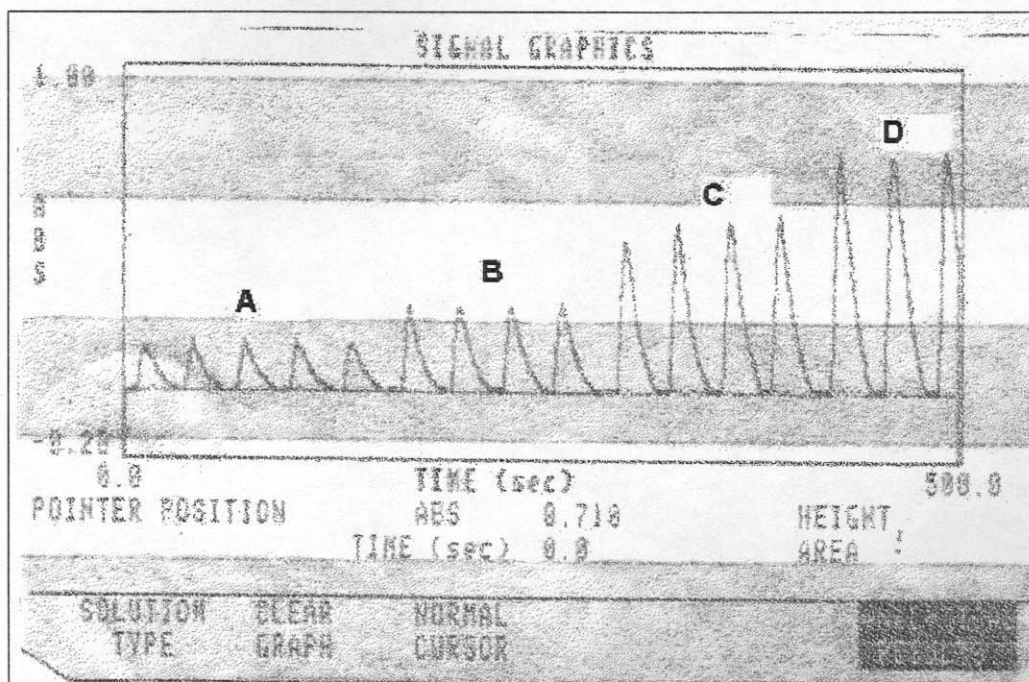


Figura 25: Sinais analíticos obtidos para diferentes concentrações de Sb (III) utilizando o sistema descrito na figura 1. Condições de análise: como descrito na figura 1. **[A]** Sb (III) $15 \mu\text{g L}^{-1}$; **[B]** Sb (III) $30 \mu\text{g L}^{-1}$; **[C]** Sb (III) $60 \mu\text{g L}^{-1}$; **[D]** Sb (III) $90 \mu\text{g L}^{-1}$. Sinal do branco igual a 0,033.

10.2 - Apêndice 2: Certificados das amostras de referência

Alpha Resources, Inc.

Certificate of Analysis

RIVER SEDIMENT A STANDARD

APS 1066

Lot# 823701

Source	Source Purity	Solvent	Standard Concentration
High-Purity Metal	99.99+%	HNO ₃ , 5%	ug/mL +/-0.5%
Salts & Oxides		+Tr HF	
Aluminum	250.0	Calcium	300.0
Iron	1200.0	Magnesium	70.0
Potassium	150.0	Sodium	50.0
Chromium	300.0	Cadmium	0.10
Copper	1.0	Cobalt	0.10
Lead	7.0	Manganese	8.0
Nickel	0.50	Thallium	0.01
Thorium	0.02	Uranium	0.01
Vanadium	0.25	Arsenic	0.60
Selenium	0.02	Zinc	15.0
Antimony	0.5	Barium	0.50

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 nitric acid 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.

R 38 '82

Nivoldog

Preparation, Analysis and Certification of POND SEDIMENT Certified Reference Material

Edited by **Kensaku OKAMOTO**

Nº 368

THE NATIONAL INSTITUTE FOR ENVIRONMENTAL STUDIES

環境庁 国立公害研究所

Table V
Certified and Reference Values for Pond Sediment

Certified Values	
Element	Content*
MAJOR CONSTITUENTS	(Wt. Percent)
Aluminium	10.6±0.5
Iron	6.53±0.35
MINOR CONSTITUENTS	(Wt. Percent)
Calcium	0.81±0.06
Potassium	0.68±0.06
Sodium	0.57±0.04
TRACE CONSTITUENTS	(µg/g)
Zinc	343±17
Copper	210±12
Lead	105±6
Chromium	75±5
Nickel	40±3
Cobalt	27±3
Arsenic	12±2
Cadmium	0.82±0.06
Reference Values	
	(Wt. Percent)
Silicon	21
Titanium	0.64
Phosphorus	0.14
	(µg/g)
Manganese	770
Vanadium	250
Strontium	110
Rubidium	42
Scandium	28
Lanthanum	17
Bromine	17
Antimony	2.0
Mercury	1.3

*Dry weight basis: Sediment was dried in an air-oven at 110 °C for 4 hrs (mean moisture loss, approximately 11 %). The values represent a total analysis.

National Institute of Standards and Technology

Standard Reference Material 1646

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1646

Estuarine Sediment

This Standard Reference Material is intended primarily for calibrating instrumentation and evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in sediments, and similar matrices.

Values of Constituent Elements: The *certified* values for the constituent elements are shown in Table 1. They are based on results obtained either by definitive methods or by two or more independent, reliable analytical methods. *Non-certified values*, which are given for information only, appear in Table 2. All values are based on a minimum sample size of 500 mg of the material dried as indicated under "Instructions for Drying".

Notice to Users:

Expiration of Certification: The certification of this SRM will be invalid 5 years after date of shipping.

Use: The material should be kept in its original bottle and shaken well before each use. A minimum sample of 500 mg of the dried material (see Instructions for Drying) should be used for any analytical determination to be related to a certified value of this certificate.

Statistical consultation was provided by K. R. Eberhardt of the Statistical Engineering Division.

The overall direction and coordination of the technical measurements leading to certification were performed in the Inorganic Analytical Research Division, E. L. Garner, Chief.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R. Alvarez.

Table 2. Non-certified Concentrations of Constituent Elements

Note: The values shown in this table are not certified because they are not based on the results of either a definitive method or two or more independent analytical methods. These values are included, for information only, to provide additional information on the composition.

<u>Element</u>	<u>Concentration, Weight %</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration, Weight %</u>
Potassium	(1.4)	Sulfur	(0.96)
Silicon	(31)	Titanium	(0.51)
Sodium	(2.0)		
<u>Element</u>	<u>Concentration, µg/g</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration, µg/g</u>
Antimony	(0.4)	Molybdenum	(2.0)
Beryllium	(1.5)	Rubidium	(87)
Cerium	(80)	Scandium	(10.8)
Cesium	(3.7)	Selenium	(0.6)
Europium	(1.5)	Tellurium	(0.5)
Germanium	(1.4)	Thallium	(0.5)
Lithium	(49)	Thorium	(10)

Analysts:

Inorganic Analytical Research Division, National Bureau of Standards. I. L. Barnes, M. B. Blackburn, C. G. Blundell, T. A. Butler, M. S. Epstein, T. E. Gillis, J. W. Gramlich, R. R. Greenberg, S. Hanamura, W. R. Kelly, H. M. Kingston, L. Machlan, E. J. Maitenthal, J. D. Messman, T. J. Murphy, T. C. Rains, T. A. Rush, R. Sedivy, and R. L. Watters, Jr.

Cooperating Analysts:

University of Tokyo, Tokyo, Japan; present address: Meteorological Research Institute, Tsukuba, Ibaraki, Japan;
Y. Dokiya (NBS Guest Worker).
Division of Chemistry, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada; S. Berman, A. Desaulniers,
R. Sturgeon, A. Myktyuk, J. McLaren, V. Boyko, and P. Semeniuk.

Alpha Resources, Inc.

Certificate of Analysis

TRACE METALS IN DRINKING WATER

APS 1075

Lot# 918109

Source	Source Purity	Matrix	Standard Concentration
High-Purity Metal,	99.99+%	HNO ₃ , 5%	ug/L +/- 0.5%
Salts & Oxides		+ Tr HF	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.

D. L. Anderson

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL
Tracemetals in Drinking Water
Element List
 $\mu\text{g/L} = 0.5\%$

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	55,000	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		

NIST-SRM 2704

Buffalo River Sediment

Producer: National Institute of Standard and Technology

Standard Reference Materials Programme

Building 202, Room 204 Gaithersburg MD20899 USA

Tel: +1 301 975 6439 Fax: +1 301 975 2128

CERTIFYING BODY: Standard Reference Materials Program

Date Certified: rev.90-07-09

Unit Size: 50g

Min. Wt.: 0.25g

Unit Price: \$183

Measurand	Conc	Type	Error%	Remarks
Al	61 100	certified	3	mg/kg
As	23.4	certified	3	mg/kg
Ba	414	certified	3	mg/kg
C	33 480	certified	1	mg/kg
Ca	26 000	certified	1	mg/kg
Cd	3.45	certified	6	mg/kg
Co	14	certified	4	mg/kg
Cr	135	certified	4	mg/kg
Cu	98.6	certified	5	mg/kg
Fe	41 100	certified	2	mg/kg
Hg	1.44	certified	5	mg/kg
K	20 000	certified	2	mg/kg
Mg	12 000	certified	2	mg/kg
Mn	555	certified	3	mg/kg
Na	5 470	certified	3	mg/kg
Ni	44.1	certified	7	mg/kg
P	998	certified	3	mg/kg
Pb	161	certified	3	mg/kg
Sb	3.79	certified	4	mg/kg

Si	290 800	certified	0 mg/kg
Ti	4 570	certified	4 mg/kg
Tl	1.2	certified	16 mg/kg
U	3.13	certified	4 mg/kg
V	95	certified	4 mg/kg
Zn	438	certified	3 mg/kg
Br	7	non-certified	mg/kg
Ce	72	non-certified	mg/kg
Cl	100	non-certified	mg/kg
Cs	6	non-certified	mg/kg
Dy	6	non-certified	mg/kg
Eu	1.3	non-certified	mg/kg
Ga	15	non-certified	mg/kg
Hf	8	non-certified	mg/kg
I	2	non-certified	mg/kg
La	29	non-certified	mg/kg
Li	50	non-certified	mg/kg
Lu	0.6	non-certified	mg/kg
Rb	100	non-certified	mg/kg
S	4 000	non-certified	mg/kg
Sc	12	non-certified	mg/kg
Se	1.1	non-certified	mg/kg
Sm	6.7	non-certified	mg/kg
Sn	9.5	non-certified	mg/kg
Sr	130	non-certified	mg/kg
Th	9.2	non-certified	mg/kg
Yb	2.8	non-certified	mg/kg
Zr	300	non-certified	mg/kg



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material* 1640

Trace Elements in Natural Water

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating methods used in the determination of trace elements in fresh water. SRM 1640 is composed of natural fresh water collected from Clear Creek, CO, which has been filtered and stabilized with nitric acid at a concentration of 0.5 mol/L. A unit of SRM 1640 consists of approximately 250 mL of solution in a polyethylene bottle, which is sealed in an aluminumized plastic bag.

Certified Values and Uncertainties: The certified values expressed as mass fractions and their expanded uncertainties are listed in Table 1 for 17 elements in SRM 1640. The certified values are equally weighted means of the results of two or more independent analytical methods or a single primary method. Each expanded uncertainty is based on a 95 % confidence interval for the mean, and includes an allowance for differences between the analytical methods used and an allowance for solution stability [1].

Reference Values and Uncertainties: The reference values expressed as mass fractions and their expanded uncertainties are provided in Table 2 for an additional ten elements. The reference values are means from a single method or, two or more equally weighted means of results of independent analytical methods for which there is insufficient information to meet NIST certification criteria. Each expanded uncertainty is based on a 95 % confidence interval for the mean and includes an allowance for differences between the analytical method used and an allowance for solution stability but may not include all sources of uncertainty [1].

Information Value: The upper limit information value for thallium, expressed as a mass fraction in Table 3, is an estimate based on the instrumental limit of detection and measurements from a single unit of SRM 1640.

The analytical methods used for the characterization of this SRM are given in Table 4. All values are reported as mass fractions [2].

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification of this SRM lot is valid until 1 June 2004 within the measurement uncertainties specified, provided the SRM is handled and stored in accordance with the instructions given in this certificate (see Use). However, the certification will be nullified if the SRM is contaminated or modified.

Use: The SRM should be shaken before use because of potential water condensation. Samples should be analyzed at a room temperature of $22\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$. To prevent possible contamination of the SRM, pipets should not be inserted into the bottle. After use, the bottle should be recapped tightly and returned to the aluminumized bag, which should be folded and sealed with sealing tape. This precaution will protect the SRM from possible environmental contamination and long-term evaporation.

The mass fractions given in Tables 1 and 2 are expressed as microgram per kilogram or milligram per kilogram. These values can be converted to mass concentrations with units of nanograms per cubic centimeter or micrograms per cubic centimeter respectively, by multiplying by the density. The density of SRM 1640 at $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ was measured to be $1.0015\text{ g/cm}^3 \pm 0.0005\text{ g/cm}^3$ (identical to grams per milliliter).

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by B.S. MacDonald.

Gaithersburg, MD 20899

Certificate Issue Date: 23 January 1998*

2 October 1997 (original certificate date)

*Revision reports the addition of an information value for thallium.

SRM 1640

Thomas E. Gills, Chief
Standard Reference Materials Program

Page 1 of 4

Statistical analysis of the experimental data was performed by W.F. Guthrie of the NIST Statistical Engineering Division.

Recognizing contamination at the microgram per kilogram level can be a serious problem, labware should be scrupulously cleaned and only high purity reagents employed. Sampling and manipulations, such as evaporations, should be done in a clean environment, such as a Class-100 clean hood.

Coordination of the NIST technical measurements was under the direction of J.R. Moody of the NIST Analytical Chemistry Division.

The overall coordination of measurements performed by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory, Arvada, CO and by laboratories that participate in the Standard Reference Water Program was under the direction of K. Long.

Table 1. Certified Mass Fractions

Element	$\mu\text{g/kg}$	Element	$\mu\text{g/kg}$
Aluminum	32.0 ± 1.5	Iron	34.3 ± 1.6
Antimony	13.79 ± 0.42	Lead	27.89 ± 0.14
Arsenic	26.67 ± 0.41	Manganese	121.5 ± 1.1
Barium	148.0 ± 2.2	Molybdenum	46.75 ± 0.26
Beryllium	34.94 ± 0.41	Selenium	21.96 ± 0.51
Boron	301.1 ± 6.1	Silver	7.62 ± 0.25
Cadmium	22.79 ± 0.96	Strontium	124.2 ± 0.7
Chromium	38.6 ± 1.6	Vanadium	12.99 ± 0.37
Cobalt	20.28 ± 0.31		

Table 2. Reference Mass Fractions

Element	$\mu\text{g/kg}$	Element	mg/kg
Copper	85.2 ± 1.2	Calcium	7.045 ± 0.089
Lithium	59.7 ± 1.4	Magnesium	5.819 ± 0.056
Nickel	27.4 ± 0.8	Silicon	4.73 ± 0.12
Potassium	994 ± 27	Sodium	29.35 ± 0.31
Rubidium	2.00 ± 0.02		
Zinc	53.2 ± 1.1		

Table 3. Information Mass Fractions

Thallium	$<0.1 \mu\text{g/kg}$
----------	-----------------------

Source and Preparation of Material: A sample of about 3500 L of natural (fresh) water was obtained by the USGS at Clear Creek, CO. It was filtered through a 0.1 μm ultra filter and acidified with nitric acid. Analysis of the water by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICPMS), before and after the stabilization process, showed that Arsenic, Beryllium, Cobalt, Selenium, and Zinc were decreased in concentration during the stabilization process. These elements were adjusted to their original concentration levels by the addition of salts of the decreased elements. The stabilized solution was then pumped through an ultra filter, past a UV light source (for sterilization purposes), and then to a bottling station. At the bottling station, the bottles were rinsed with the sample and then filled.

National Bureau of Standards Appendix

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 361

AISI 4340 Steel

This standard is in the form of chips sized between 16- and 35-mesh sieves. It is intended for use in chemical methods of analysis.^a

<u>Element</u>	<u>Percent by weight</u>	<u>Element</u>	<u>Percent by weight</u>
Carbon	0.383	Aluminum (total)	0.02 ₁
Manganese	.66	Niobium	.022
Phosphorus	.014	Tantalum	.020
Sulfur	0.0143 ± 0.0003*	Boron	.0003 ₇
Silicon	.222	Lead	.00002 ₅
Copper	.042	Zirconium	.009
Nickel	2.00	Antimony	.0042
Chromium	0.69 ₄	Silver	.0004
Vanadium	.011	Calcium	.0001 ₀
Molybdenum	.19	Magnesium	.0002 ₆
Tungsten	.017	Cerium	.0040
Cobalt	.032	Neodymium	.0007 ₅
Titanium	.020		
Arsenic	.017		
Tin	0.010		

^aThis material also is available in the form of disks, SRM 1261, 31 mm (1 1/4 in) in diameter and 19 mm (3/4 in) thick for optical emission and x-ray spectrometric analysis; rods, SRM 1095, 6.4 mm (1/4 in) in diameter and 102 mm (4 in) long for the determination of gases in metals by vacuum fusion and neutron activation methods of analysis; and rods, SRM 661, 3.2 mm (1/8 in) in diameter and 51 mm (2 in) long for application in microchemical methods of analysis such as electron probe microanalysis, spark source mass spectrometric analysis, and laser probe analysis.

CERTIFICATION: The value listed for an element is the present best estimate of the true value based on the results of the cooperative analytical program. The value listed is not expected to deviate from the true value by more than ±1 in the last significant figure reported; for a subscript figure, the deviation is not expected to be more than ±5. *Sulfur certification is based on results of SSMS-ID at NBS, and on results of IDMS at JAERI.

The overall direction and coordination of the technical measurements at NBS leading to certification were performed under the direction of O. Menis, B. F. Scribner, J. I. Shultz, and J. L. Weber, Jr.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this standard reference material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R. E. Michaelis.

Washington, D.C. 20234
February 24, 1981
(Revision of Certificates
dated 7-26-70, 1-8-76,
and 6-5-79)

(over)

George A. Uriano, Chief
Office of Standard Reference Materials

PLANNING, PREPARATION, TESTING, ANALYSIS: Material from the same melt is available in a variety of forms to serve in checking methods of analysis and in calibrating instruments.

The material for this standard was vacuum melted and cast at the Carpenter Technology Corporation, Reading, Pennsylvania, under a contract with the National Bureau of Standards. The contract was made possible by a grant from the American Iron and Steel Institute.

The ingots were processed by Carpenter Technology Corporation to provide material of the highest possible homogeneity. Following acceptance of the composition based on NBS analyses, selected portions of the ingot material were extensively tested for homogeneity at NBS by D. M. Bouchette, S. D. Ramsey, and J. L. Weber, Jr. Only that material meeting a critical evaluation was processed to the final forms.

Chemical analyses for certification were made on composite samples. For certain elements, however, and based on previous experience, only one composite sample was analyzed with the results applied to the other forms of the material.

Cooperative analyses for certification were performed in the analytical laboratories of Bethlehem Steel Corporation, Sparrows Point Plant, Maryland, R. H. Rouse; Carpenter Technology Corporation, Research and Development Center, Reading, Pennsylvania, E. J. Cramer; The Timken Roller Bearing Company, Steel & Tube Division, Canton, Ohio, R. G. Cover; United States Steel Corporation, Applied Research Laboratory, Monroeville, Pennsylvania, L. M. Melnick; and Gary Steel Works, Gary, Indiana, E. H. Shipley.

Analyses were performed in the Analytical Chemistry Division of the National Bureau of Standards by the following: R. Alvarez, J. R. Baldwin, D. A. Becker, E. L. Garner, T. E. Gills, E. J. Maienthal, C. W. Mueller, P. J. Paulsen, K. M. Sappenfield, B. A. Thompson, S. A. Wicks, and J. Wing.

ADDITIONAL INFORMATION ON THE COMPOSITION: Certification is made only for the elements indicated. This standard contains 40 elements and information on the elements not certified may be of importance in the use of the material. Thus, although these are not certified, values are presented in the following table for the remaining elements.

Value from a single laboratory

<u>Element</u>	<u>Percent, by weight</u>	<u>Element</u>	<u>Percent, by weight</u>
Bismuth	(0.0004) 0.00036	Lanthanum	(0.001)
Gold	(<.00005)	Praseodymium	(.0003)
Selenium	(.004) —	Hafnium	(.0002)
Tellurium	(.0006)	Nitrogen	(.0037)
Zinc	(.0001)	Oxygen	(.0009)
Hydrogen	(<.0005)		
Strontium	^a —(<.0005)		
Iron (By difference)	(95.6)		

^aDash indicates "not detected." Value in parenthesis following the dash is the conservative "upper limit" of detection.

Approximate value from heat analysis

Germanium [0.006]

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 362

AISI 94B17 Steel (Modified)

This standard is in the form of chips sized between 16- and 35-mesh sieves. It is intended for use in chemical methods of analysis.^a

<u>Element</u>	<u>Percent, by weight</u>	<u>Element</u>	<u>Percent, by weight</u>
Carbon	0.160	Aluminum (Total)	0.09 ₅
Manganese	1.04	Niobium	.29
Phosphorus	0.041	Tantalum	.20
Sulfur	0.0360 ± 0.0003*	Boron	.0025
Silicon	.39	Lead	.0004 ₈
Copper	.50	Zirconium	.19
Nickel	.59	Antimony	.013
Chromium	.30	Silver	.0011
Vanadium	.040	Calcium	.0002 ₁
Molybdenum	.068	Magnesium	.0006 ₈
Tungsten	.20	Cerium	.0019
Cobalt	.30	Neodymium	.0007 ₅
Titanium	.084		
Arsenic	.09 ₂ —		
Tin	.016 —		

^aThis material also is available in the form of disks, SRM 1262, 31 mm (1 1/4 in) in diameter and 19 mm (3/4 in) thick for optical emission and x-ray spectrometric analysis; rods, SRM 1096, 6.4 mm (1/4 in) in diameter and 102 mm (4 in) long for the determination of gases in metals by vacuum fusion and neutron activation methods of analysis; and rods, SRM 662, 3.2 mm (1/8 in) in diameter and 51 mm (2 in) long for application in microchemical methods of analysis such as electron probe microanalysis, spark source mass spectrometric analysis, and laser probe analysis.

CERTIFICATION: The value listed for a certified element is the present best estimate of the true value based on the results of the cooperative analytical program. The value listed is not expected to deviate from the true value by more than ±1 in the last significant figure reported; for a subscript figure, the deviation is not expected to be more than ±5. *Sulfur certification is based on results of SSMS-ID at NBS, and on results of IDMS at JAERI.

The overall direction and coordination of the technical measurements at NBS leading to certification were performed under the direction of O. Menis, B. F. Scribner, J. I. Shultz, and J. L. Weber, Jr.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this standard reference material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R. E. Michaelis.

Washington, D.C. 20234
February 24, 1981
(Revision of Certificates
dated 7-27-70 and 1-8-76)

George A. Uriano, Chief
Office of Standard Reference Materials

(over)

PLANNING, PREPARATION, TESTING, ANALYSIS: Material from the same melt is available in a variety of forms to serve in checking methods of analysis and in calibrating instrumental techniques.

The material for this standard was vacuum melted and cast at the Carpenter Technology Corporation, Reading, Pennsylvania, under a contract with the National Bureau of Standards. The contract was made possible by a grant from the American Iron and Steel Institute.

The ingots were processed by Carpenter Technology Corporation to provide material of the highest possible homogeneity. Following acceptance of the composition based on NBS analyses, selected portions of the ingot material were extensively tested for homogeneity at NBS by D. M. Bouchette, S. D. Rasberry, and J. L. Weber, Jr. Only that material meeting a critical evaluation was processed to the final forms.

Chemical analyses for certification were made on composite samples. For certain elements, however, and based on previous experience, only one composite sample was analyzed with the results applied to the other forms of the material.

Cooperative analyses for certification were performed in the analytical laboratories of Allegheny Ludlum Steel Corporation Research Center, Brackenridge, Pennsylvania, R. B. Friconi; Inland Steel Co., East Chicago, Indiana, R. W. Bley and J. E. Joyce; Republic Steel Corporation, Canton, Ohio, R. W. Jones; and the Youngstown Sheet and Tube Co., Youngstown, Ohio, L. E. Chalker.

Analyses were performed in the Analytical Chemistry Division of the National Bureau of Standards by the following: J. R. Baldwin, R. K. Bell, R. W. Burke, T. E. Gills, L. T. McClendon, B. A. Thompson, and S. A. Wicks.

ADDITIONAL INFORMATION ON THE COMPOSITION: Certification is made only for the elements indicated. This standard contains 40 elements and information on the elements not certified may be of importance in the use of the material. Although these are not certified, values are presented in the following table for the remaining elements.

Value from a single laboratory

<u>Element</u>	<u>Percent, by weight</u>	<u>Element</u>	<u>Percent, by weight</u>
Bismuth	(0.002) 0.0018	Lanthanum	(.001)
Gold	(<.00005)	Praseodymium	(.0003)
Selenium	(.0012)	Hafnium	(.0003)
Tellurium	(.0011)	Nitrogen	(.00404)
Zinc	(.0005)	Oxygen	(.00107)
Hydrogen	(<.0005)		
Strontium	² -(<.0005)		
Iron (By difference)	(95.3)		

²Dash indicates "not detected." Value in parenthesis following the dash is the conservative "upper limit" of detection.

Approximate value from heat analysis

Germanium [0.002]

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 363

19 MAR 1985

Cr-V Steel (Modified)

This standard is in the form of chips sized between 16- and 35-mesh sieves. It is intended for use in chemical methods of analysis.*

<u>Element</u>	<u>Percent, by weight</u>	<u>Element</u>	<u>Percent, by weight</u>
Carbon	0.62	Aluminum (total)	0.24
Manganese	1.50	Niobium	.049
Phosphorus	0.02 ₉	Boron	.0007 ₈
Sulfur	0.0068 ± 0.0002*	Lead	.0018 ₆
Silicon	.74	Zirconium	.049
Copper	.10	Antimony	.002
Nickel	.30	Silver	.0037
Chromium	1.31	Gold	.0005
Vanadium	0.31	Calcium	.0002 ₂
Molybdenum	.028	Magnesium	.0006 ₂
Tungsten	.046	Cerium	.0030
Cobalt	.048	Neodymium	.0012
Titanium	.050		
Arsenic	.010		
Tin	.10 ₄		

*This material also is available in the form of disks, SRM 1263, 31 mm (1 1/4 in) in diameter and 19 mm (3/4 in) thick for optical emission and x-ray spectrometric analysis; rods, SRM 1097, 6.4 mm (1/4 in) in diameter and 102 mm (4 in) long for the determination of gases in metals by vacuum fusion and neutron activation methods of analysis; and rods, SRM 663, 3.2 mm (1/8 in) in diameter and 51 mm (2 in) long for application in microchemical methods of analysis such as electron probe microanalysis, spark source mass spectrometric analysis, and laser probe analysis.

CERTIFICATION: The value listed for a certified element is the present best estimate of the true value based on the results of the cooperative analytical program. The value listed is not expected to deviate from the true value by more than ±1 in the last significant figure reported; for a subscript figure, the deviation is not expected to be more than ±5. *Sulfur certification is based on results of SSMS-ID at NBS, and on results of IDMS at JAERI.

The overall direction and coordination of the technical measurements at NBS leading to the certification were performed under the direction of O. Menis, B. F. Scribner, J. I. Shultz, and J. L. Weber, Jr.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Office of Standard Reference Materials by R. E. Michaelis.

Washington, D.C. 20234
February 24, 1981
(Revision of Certificates
dated 9-30-70 and 1-8-76)

George A. Uriano, Chief
Office of Standard Reference Materials

(over)

PLANNING, PREPARATION, TESTING, ANALYSIS: Material from the same melt is available in a variety of forms to serve in checking methods of analysis and in calibrating instrumental techniques.

The material for this standard was vacuum melted and cast at the Carpenter Technology Corporation, Reading, Pennsylvania, under a contract with the National Bureau of Standards. The contract was made possible by a grant from the American Iron and Steel Institute.

The ingots were processed by Carpenter Technology Corporation to provide material of the highest possible homogeneity. Following acceptance of the composition based on NBS analyses, selected portions of the ingot material were extensively tested for homogeneity at NBS by D. M. Bouchette, S. D. Rasberry, and J. L. Weber, Jr. Only that material meeting a critical evaluation was processed to the final forms.

Chemical analyses for certification were made on composite samples. For certain elements, however, and based on previous experience, only one composite sample was analyzed with the results applied to the other forms of the material.

Cooperative analyses for certification were performed in the analytical laboratories of Climax Molybdenum Company of Michigan, Ann Arbor, Michigan, J. W. Mann and H. E. Trapp; Midvale-Heppenstall Co., Nicetown, Philadelphia, Pennsylvania, W. L. MacBride; Standard Steel Co., Burnham, Pennsylvania, J. Metzger; and The Steel Company of Canada, Hamilton, Ontario, Canada, O. P. Bhargava.

Analyses were performed in the Analytical Chemistry Division of the National Bureau of Standards by the following: R. K. Bell, R. W. Burke, T. E. Gills, E. J. Maienthal, L. T. McClendon, T. C. Rains, T. A. Rush, B. A. Thompson, and S. A. Wicks.

ADDITIONAL INFORMATION ON THE COMPOSITION: Certification is made only for the elements indicated. This standard contains 40 elements and information on the elements not certified may be of importance in the use of the material. Although these are not certified, values are presented in the following table for the remaining elements.

Value from a single laboratory

<u>Element</u>	<u>Percent. by weight</u>	<u>Element</u>	<u>Percent. by weight</u>
Tantalum	(0.053)	Lanthanum	(0.002)
Bismuth	(.0008)	Praseodymium	(.0004)
Selenium	(.00016)	Hafnium	(.0005)
Tellurium	(.0009)	Nitrogen	(.0041)
Zinc	(.0004)	Oxygen	(.00066)
Hydrogen	(<.0005)		
Strontium	(<.0005)		
Iron (By difference)	(94.4)		

Approximate value from heat analysis

Germanium	[0.010]
-----------	---------



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 364

High-Carbon Steel (Modified)

This Standard Reference Material (SRM) is in the form of chips sized between 16 and 35 mesh sieves. It is intended for use in chemical methods of analysis.

Element	wt %*	Element	wt %*
Carbon	0.87	Niobium	0.15 ₇
Manganese	0.25 ₃	Tantalum	0.11
Phosphorus	0.01	Boron	0.0106
Sulfur	0.0250 ± 0.0003*	Lead	0.023 ₀
Silicon	0.06 ₃		
Copper	0.24 ₉	Zirconium	0.068
Nickel	0.14 ₄	Antimony	0.034
Chromium	0.06 ₃	Gold	0.0001
Vanadium	0.10 ₃	Calcium	0.00003
Molybdenum	0.49	Magnesium	0.00016
Tungsten	0.10	Cerium	0.0005 ₇
Cobalt	0.15	Neodymium	0.0001 ₈
Titanium	0.24		
Arsenic	0.05 ₂		
Tin	0.008		

*wt % = mg/kg × 10⁻⁴

*Sulfur certification is based on results of SSMS-ID at NIST, and on results of IDMS at JAERI.

Certification: The value listed for a certified element is the *present best estimate* of the "true" value based on the results of the cooperative analytical program. The value listed is not expected to deviate from the true value by more than ± 1 in the last significant figure reported; for a subscript figure, the deviation is not expected to be more than ± 5.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate values or any technical data presented on this certificate.

The overall direction and coordination of the technical measurements at NIST leading to certification were performed under the direction of O. Menis, B.F. Scribner, J.I. Shultz, and J.L. Weber, Jr.

The technical support aspects involved in the original certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R.E. Michaelis. Revision of this certificate was coordinated through the Standard Reference Materials Program by P.A. Lundberg.

Gaithersburg, MD 20899

May 17, 1993

(Revision of certificate dated 2-24-81)

(over)

Thomas E. Gills, Acting Chief
Standard Reference Materials Program

PLANNING, PREPARATION, TESTING, ANALYSIS: Material from the same melt is available in a variety of forms to serve in checking methods of analysis and in calibrating instrumental techniques.

The material for this standard was vacuum melted and cast at the Carpenter Technology Corporation, Reading, PA, under a contract with the National Institute of Standards & Technology. The contract was made possible by a grant from the American Iron and Steel Institute.

The ingots were processed by Carpenter Technology Corp. to provide material of the highest possible homogeneity. Following acceptance of the composition based on NIST analyses, selected portions of the ingot material were extensively tested for homogeneity at NIST by D.M. Bouchette, S.D. Rasberry, and J.L. Weber, Jr. Only that material meeting a critical evaluation was processed to the final forms.

Chemical analyses for certification were performed in the analytical laboratories of Ford Motor Co., Dearborn, MI, G.A. Nahstoll; Kawecki Berylo Industries, Inc., Boyertown, PA, F.T. Coyle; and Lukens Steel Co., Coatesville, PA, J.H. Morris and J. Scott.

Analyses were performed in the NIST Analytical Chemistry Division by the following: R.K. Bell, T.E. Gills, E.J. Maienthal, S.D. Rasberry, B.S. Thompson, and S.A. Wicks.

SUPPLEMENTAL INFORMATION

Certification is made only for the elements indicated. This standard contains 40 elements and information on the elements not certified may be of importance in the use of the material. Although these are not certified upper limit values are presented in the following tables for the remaining elements.

Value from a single laboratory

Element	wt %	Element	wt %
Aluminum (total)	(0.0030)	Praseodymium	(0.0001)
Bismuth	(0.009)	Hafnium	(0.0013)
Silver	(0.00002)	Nitrogen	(0.0032)
Selenium	(0.00021)	Oxygen	(0.0010)
Tellurium	(0.0002)	Hydrogen	(<0.0005)
Lanthanum	(0.0002)		
Strontium	(0.001)		
Iron (By difference)	(96.7)		

Approximate value from heat analysis

Zinc	[0.001]
Germanium	[0.003]



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1575

Pine Needles

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials and other agricultural products. A unit consists of 70 grams of dried pine needles.

Certified Values of Constituent Elements: The certified values for the constituent elements are shown in Table 1. They are based on results obtained either by reference methods of known accuracy or by two or more independent, reliable analytical methods. Non-certified values, which are given for information only, appear in Table 2.

NOTICE AND WARNINGS TO USERS

Expiration of Certification: This certification will be invalid 5 years from date of shipment from NIST. Should it be invalidated before then, purchasers will be notified by NIST.

Stability: The material should be kept in its original bottle and stored at temperatures between 10-30 °C. It should not be exposed to intense sources of radiation, including ultraviolet lamps or sunlight. Ideally, the bottle should be kept in a desiccator in the dark at the temperature indicated.

Use: The bottled material should be mixed or rotated well before use. A minimum sample of 500 mg of the dried material (see Instructions for Drying) should be used for any analytical determination to be related to the certified values on this certificate.

The original direction and coordination of the technical measurements leading to the certification were performed under the chairmanship of H.L. Rook. The overall coordination of the cooperative work performed by the Commission of European Communities, Joint Research Center, Ispra Establishment, Italy, was by G. Rossi of the Chemistry Division.

This Certificate of Analysis has undergone editorial revision to reflect program and organizational changes at NIST and at the Department of Commerce. No attempt was made to reevaluate the certificate values or any technical data presented on this certificate.

The technical and support aspects involved in the preparation, certification, and issuance of this Standard Reference Material were coordinated through the Standard Reference Materials Program by T.E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899
February 24, 1993
(Revision of certificate dated 10-18-76)

William P. Reed, Chief
Standard Reference Materials Program

(over)

Instructions for Drying: Samples of this SRM must be dried before weighing by either of the following procedures:

1. Drying in air in an oven at 85 °C for 2 h.
2. Lyophilization using a cold trap at or below -50 °C at a pressure not greater than 30 Pa (0.2 mm Hg) for 24 h.

Note: Drying either in an oven at 105 °C or in a vacuum oven at 75 °C causes large losses of volatiles other than water and should not be used.

Additional Information Analyses: This SRM contains siliceous material which is an integral part of the sample. The analyses reported in Tables 1 and 2 were performed on the entire sample. Therefore, dissolution procedures should be capable of complete dissolution of the sample but should not result in losses of volatile elements, such as arsenic and mercury.

Source and Preparation of Material: The plant material for this SRM was collected and prepared under the direction of A.L. Kernworthy of Michigan State University, East Lansing, MI. Its source was Maistee State Park, approximately 65 km north of Muskegon, MI. For the preparation of the SRM, the material was air-dried, and ground in a comminuting machine. After grinding the material, was dried at 85 °C, thoroughly mixed in a feed blender, packaged in polyethylene-lined fiber drums, and sterilized in-situ with cobalt-60 radiation. The sterilization procedure was carried out at the U.S. Army Research and Development Command, Natick, MA under the direction of A. Brynjolfsson. At NIST, preliminary evaluation of the material homogeneity indicated that its improvement would be required to establish reliable certified values. Therefore, the material was resieved and the portion that passed a polypropylene sieve having openings of 0.25 mm (equivalent to a U.S. series 60 standard sieve) was retained for the SRM.

Homogeneity Assessment: Material homogeneity was evaluated by determining ten certified elements, P, Al, Fe, Mn, Rb, Cu, Cr, As, Hg, and U on samples of 500 mg or less taken at various locations within freeze-dried bulk material. The other certified elements, K, Ca, Sr, Pb, and Th were determined using sample weights not exceeding one gram. The uncertainties for the concentrations given in Table 1 include these results.

Table 1. Certified Values of Constituent Elements*

Major and Minor Constituents

Element	Content Wt. Percent
Calcium	0.41 ± 0.02
Potassium	0.37 ± 0.02
Phosphorus	0.12 ± 0.02

Trace Constituents

Element	Content µg/g	Element	Content µg/g
Manganese	675 ± 15	Copper	3.0 ± 0.3
Aluminum	545 ± 30	Chromium	2.6 ± 0.2
Iron	200 ± 10	Arsenic	0.21 ± 0.04
Rubidium	11.7 ± 0.1	Mercury	0.15 ± 0.05
Lead	10.8 ± 0.5	Thorium	0.037 ± 0.003
Strontium	4.8 ± 0.2	Uranium	0.020 ± 0.004

*Analytical values are based on the "dry-weight" of material (see Instructions for Drying).

The uncertainties of the values of the constituents shown in Table 1 include allowances for material inhomogeneity, method imprecision, and an estimate of possible biases of the analytical methods used.

Table 2. Non-certified Values for Constituent Elements*

Note: The following values are not certified because they are not based on the results of either a reference method of known accuracy or two or more independent methods. These values are included for information only.

Major Constituent

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>Wt. Percent</u>
Nitrogen	(1.2)

Trace Constituents

<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>µg/g</u>	<u>Element</u>	<u>Content</u> <u>µg/g</u>
Bromine	(9)	Lanthanum	(0.2)
Nickel	(3.5)	Cobalt	(0.1)
Cerium	(0.4)	Thallium	(0.05)
Cadmium ^b	(<0.5)	Scandium	(0.03)
Antimony	(0.2)	Europium	(0.006)

*Analytical values are based on the "dry-weight" of material (see Instructions for Drying).

^bCadmium was not sufficiently homogeneous for certification.

Analytical Methods

- Atomic absorption spectroscopy
- Isotope dilution mass spectrometry
- Isotope dilution spark source mass spectrometry
- Kjeldahl method for nitrogen
- Neutron activation
- Nuclear track technique
- Optical emission spectroscopy
- Spectrophotometry
- Polarography

NIST Analysts

Inorganic Analytical Research Division

R.W. Burke
B.S. Carpenter
E.R. Deardorff
B.I. Diamondstone
L.J. Dunstan
M.S. Epstein
R.H. Filby
E.L. Garner
T.E. Gills
J.W. Gramlich

S.H. Harrison
R.M. Lindstrom
L.A. Machlan
E.J. Maienthal
L.T. McClendon
L.J. Moore
T.J. Murphy
P.J. Paulsen
H.L. Rook

Technology Services		Appendix	
Standard Reference Materials		NIST Standards	
SRM Home	Ordering Information	Certificates/MSDS	Price List
		SRM Search	



National Institute of Standards & Technology

Certificate of Analysis

Standard Reference Material 1547

Peach Leaves

This Standard Reference Material (SRM) is intended primarily for use in evaluating the reliability of analytical methods for the determination of major, minor, and trace elements in botanical materials, agricultural food products, and materials of similar matrix. A unit of SRM 1547 consists of 50 grams of dried peach leaves of the Coronet variety.

Certified and Noncertified Concentrations of Constituent Elements: The certified concentrations of the constituent elements are given in Table 1. These concentrations are based on the agreement of results from at least two independent analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. Noncertified concentrations of constituent elements are provided for information only in Table 2.

Notice and Warnings to Users

Expiration of Certification: This certification is valid for five years from the date of shipment. Should any of the certified values change before the expiration of the certification, purchasers will be notified by NIST. Please return the attached registration card to facilitate notification.

Stability: This material was radiation sterilized (^{60}Co) at an estimated minimum dose of 27.8 kGy for microbiological control. However, its stability has not been rigorously assessed. NIST will monitor this material and will report any substantive changes in certification to the purchasers.

Storage: The material should be kept tightly closed in its original bottle and stored in the dark at a temperature between 10 and 30 °C. It should not be exposed to intense sources of radiation. Ideally, the bottle should be kept in a desiccator under the conditions indicated above.

Use: The bottle should be thoroughly mixed by rotating and/or rolling the bottle before each use. Allow the contents to settle for one minute prior to opening. A minimum sample of 150 mg of the dried material, dried as described in the section on "Instructions for Drying", should be used to relate analytical determinations to the certified values in this certificate. In some cases, especially for volatile elements such as mercury, it is preferable to analyze samples from the bottle without drying, determine the moisture content on a separate sample from the same bottle, and correct the analytical results to a dry weight basis.

Dissolution of SRM 1547: Digestion procedures should be designed to avoid loss of volatile elements, such as arsenic, mercury, etc. Digestion of the SRM in nitric and perchloric acids was found to be incomplete with a small residue of siliceous material remaining. This residue must be considered an integral part of the SRM and should be dissolved with a small amount of hydrofluoric acid to obtain total dissolution.

Coordination of all analytical measurements used in the characterization of this SRM was performed by D.A. Becker of the NIST Inorganic Analytical Research Division.

Statistical analysis of the experimental data was performed by W. Guthrie and S.B. Schiller of the NIST Statistical Engineering Division.

The technical and support aspects involved in the certification and issuance of this SRM were coordinated through the Standard Reference Materials Program by R. Alvarez and T. E. Gills.

Gaithersburg, MD 20899

January 22, 1993

(Revision of certificate dated 7-2-91)

William P. Reed, Chief

Standard Reference Materials Program

Instructions for Drying: Samples of this SRM must be dried only by one of the following two procedures.

1. Drying in a desiccator at room temperature (approximately 22 °C) for 120 hours over fresh anhydrous magnesium perchlorate. The sample depth should not exceed one cm.
2. Freeze drying for 24 hours at a pressure of 13.3 Pa or lower and a shelf temperature of -5 °C or lower after having frozen the sample (not to exceed one cm in depth) at -40 °C or lower for at least one hour. At the end of the 24-hour period, samples are placed immediately in a desiccator with fresh anhydrous magnesium perchlorate. Samples are weighed after allowing a minimum of four hours to establish temperature equilibrium.

NOTE: Vacuum drying at room temperature and oven drying at elevated temperatures have resulted in excessive weight losses and therefore are not recommended.

Homogeneity Assessment: Samples from randomly selected bottles of SRM 1547 were tested for homogeneity by instrumental neutron activation analysis. No evidence of chemically significant inhomogeneity was observed (Ref. 1).

Table 1. Certified Concentrations of Constituent Elements

Element	Concentration, wt. percent		
Calcium	1.56	±	0.02
Magnesium	0.432	±	0.008
Nitrogen (Total)	2.94	±	0.12
Phosphorus	0.137	±	0.007
Potassium	2.43	±	0.03

Element	Concentration, µg/g			Element	Concentration, µg/g		
Aluminum	249	±	8	Mercury	0.031	±	0.007
Arsenic	0.060	±	0.018	Molybdenum	0.060	±	0.008
Barium	124	±	4	Nickel	0.69	±	0.09
Boron	29	±	2	Rubidium	19.7	±	1.2
Cadmium	0.026	±	0.003	Selenium	0.120	±	0.009
Chlorine	360	±	19	Sodium	24	±	2
Copper	3.7	±	0.4	Strontium	53	±	4
Iron	218	±	14	Vanadium	0.37	±	0.03
Lead	0.87	±	0.03	Zinc	17.9	±	0.4
Manganese	98	±	3				

Certified Concentrations and Uncertainties: The certified concentrations are equally weighted means of results from two or more different analytical methods or the mean of results from a method of known accuracy. In the case of two or more methods, each uncertainty is the sum of a 95% confidence limit and an allowance for systematic error between the methods used. In the case of a method of known accuracy, each uncertainty is the sum of a 95% confidence limit and the known systematic error of the method.

-2-

Table 2. Noncertified Concentrations of Constituent Elements

Elements other than those certified are present in this material. Those that were determined but not certified are provided as additional information on the composition. Although total nitrogen is certified, nitrogen determined by the Kjeldahl procedure is not.

<u>Element</u>	<u>Concentration</u> <u>wt. percent</u>		
*Nitrogen (Kjeldahl)	(2.96)		
Sulfur	(0.2)		
<u>Element</u>	<u>Concentration,</u> <u>µg/g</u>	<u>Element</u>	<u>Concentration,</u> <u>µg/g</u>
Antimony	(0.02)	Lanthanum	(9)
Bromine	(11)	Neodymium	(7)
Cerium	(10)	Samarium	(1)
Chromium	(1)	Scandium	(0.04)
Cobalt	(0.07)	Terbium	(0.1)
Europium	(0.17)	Thorium	(0.05)
Gadolinium	(1)	Tin	(<0.2)
Iodine	(0.3)	Uranium	(0.015)
		Ytterbium	(0.2)

*Method Reference. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, Arlington, VA, 14th Ed., 1984, p.16, Nitrogen (Total) in Fertilizers, Kjeldahl Method (Final Action): Method 2.057, Improved Method for Nitrate Free Samples. Samples were dried as described in procedure 1 under "Instructions for Drying".

Source and Preparation of Material: The plant material for this SRM was collected and prepared under the direction of R.A. Isaac, Soil Testing & Plant Analysis Laboratory, The University of Georgia College of Agriculture. Leaves, representative of healthy Georgia peach trees, variety "Coronet" were picked from a field in Peach County, Georgia approximately 150 miles south of Athens, Georgia. Fungicide and insecticide sprays were controlled to minimize heavy metal contamination. The leaves were dried and ground in a stainless steel mill to pass a 1 mm screen. At NIST, the ground leaves were jet milled and air classified to a particle size of approximately 75 µm (200 mesh). After mixing in a large blender, the leaves were irradiated with cobalt-60 radiation to a minimize absorbed dose of 27.8 kGy for microbiological control and bottled.