

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a redação final
da tese defendida por SOLANGE CADORE
e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 24 de maio de 1991



"DETERMINAÇÃO DE BISMUTO POR ABSORÇÃO
ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETO (BiH_3)
EM UM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO"

SOLANGE CADORE *SC*

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan *NB*

CAMPINAS

1991



80/9105508

Esta Tese é dedicada a meus pais,
à minha irmã, à Sara e ao Osvaldo,
que nos momentos de dificuldade
souberam dar a dose de estímulo
necessária para superá-los.

"E tudo quanto até hoje tenho feito ou deixado de fazer, todas as minhas audácias ou temores, meus avanços ou recuos, a minha fidelidade a certos princípios - têm sido determinados por esta busca no tempo e no espaço. Eu poderia gritar triunfalmente que por fim encontrei o que procurava. Mas como gritar não faz parte da minha natureza, sussurro aqui estas serenas palavras de vitória "

Érico Veríssimo
(Solo de Clarineta)

AGRADECIMENTOS

- A Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas na realização deste trabalho.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa e à FINEP, pelos auxílios concedidos.
- A Bell, amiga de todas as horas.
- A Bel e Martha, pela amizade e incentivo, sempre.
- Aos funcionários do Instituto de Química que de alguma forma colaboraram, especialmente ao Paulo Queiroz.
- Ao Prof. Dr. João Carlos de Andrade, pelo estímulo, sugestões e críticas.
- Ao Prof. Dr. Wilson de Figueiredo Jardim, pela amostra (Sedimento do Rio Tietê) fornecida.
- Ao Prof. Dr. José Roberto Ferreira (CENA - Piracicaba), pela amostra (Sedimento do Rio Congo) fornecida.
- A José Carlos de Oliveira (Eletrometal), pelas amostras metalúrgicas.
- De maneira especial ao Prof. Dr. Nivaldo Baccan, pela orientação, discussões, estímulo e amizade, durante todo este trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	x
ABSTRACT	xii
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS DO TRABALHO	2
CAPÍTULO II	
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
II.1 - INTRODUÇÃO	3
II.2 - DETERMINAÇÃO DE BISMUTO	6
II.3 - PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DE GERAÇÃO DE HIDRETOS	8
II.4 - MECANISMO DE ATOMIZAÇÃO	13
II.5 - INTERFERENTES	18
CAPÍTULO III	
PARTE EXPERIMENTAL	25
III.1- MATERIAL	25
III.2- SOLUÇÕES	29
III.3- CONFIGURAÇÃO UTILIZADA	30
III.4- ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO SISTEMA	31
III.5- AMOSTRAS	31
III.5.1 - AMOSTRAS DE INTERESSE CLÍNICO	32
III.5.2 - AMOSTRAS DE INTERESSE METALÚRGICO	33
III.5.3 - AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL	34

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
IV.1 - TESTES PRELIMINARES	36
IV.2 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	40
IV.3 - SENSIBILIDADE, LIMITE DE DETECÇÃO E PRECISÃO	57
IV.4 - ESTUDO DE INTERFERENTES	59
IV.5 - ESTUDO DE MASCARANTES	72
IV.6 - AMOSTRAS	78
IV.6.1 - AMOSTRAS DE INTERESSE CLÍNICO	78
IV.6.2 - AMOSTRAS DE INTERESSE METALÚRGICO	83
IV.6.3 - AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL	85

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES	87
APÊNDICE A	91
APÊNDICE B	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	96

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III.1	- Reator-separador gás-líquido, tipo varredura, utilizado para a determinação de bismuto com geração de hidreto	26
Figura III.2	- Atomizador eletrotérmico utilizado para a atomização da bismutina	27
Figura III.3	- Sistema de zonas coalescentes em confluência utilizado para a determinação de bismuto com geração da bismutina.....	30
Figura IV.1	- Perfil de temperatura obtido com o atomizador de quartzo	37
Figura IV.2	- Efeito do comprimento da bobina de reação na determinação de bismuto	42
Figura IV.3	- Efeito da concentração do redutor na determinação de bismuto	45
Figura IV.4	- Efeito da concentração de ácido clorídrico na geração da bismutina	46
Figura IV.5	- Efeito da concentração de HCl no preparo das amostras	47
Figura IV.6	- Comparação do efeito de diferentes ácidos na geração da bismutina	48
Figura IV.7	- Determinação de bismuto em função da mistura de ácidos no preparo da amostra	50
Figura IV.8	- Efeito da altura do reator-separador na determinação de bismuto	51
Figura IV.9	- Efeito da vazão de N_2 na determinação de bismuto com geração de hidreto	53

Figura IV.10 - Estudo da temperatura de atomização da bismutina	56
Figura IV.11 - Sinais típicos obtidos para a determinação de bismuto com geração de hidreto	58
Figura IV.12 - Curva de calibração obtida para bismuto usando sistema de zonas coalescentes	58
Figura IV.13 - Interferência na fase líquida para a geração da bismutina	71
Figura IV.14 - Interferência na fase gasosa para a geração da bismutina	71
Figura IV.15 - Eliminação de bismuto pela urina	82

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela IV. 1	- Área de pico para a injeção de 4 ng de bismuto ..	44
Tabela IV. 2	- Estudo da vazão dos carregadores na determinação de bismuto	55
Tabela IV. 3	- Efeito de diversos íons na determinação de bismuto com geração de hidreto	62
Tabela IV. 4	- Efeito do íon Ag(I) na determinação de bismuto	64
Tabela IV. 5	- Efeito do íon Co(II) na determinação de bismuto	64
Tabela IV. 6	- Efeito do íon Cu(II) na determinação de bismuto	65
Tabela IV. 7	- Efeito do íon Ni(II) na determinação de bismuto	65
Tabela IV. 8	- Efeito do íon W(VI) na determinação de bismuto	66
Tabela IV. 9	- Efeito do íon Hg(II) na determinação de bismuto	66
Tabela IV. 10	- Efeito do íon Sb(III) na determinação de bismuto	67
Tabela IV. 11	- Efeito do íon Sb(V) na determinação de bismuto	67
Tabela IV. 12	- Efeito do íon Se(IV) na determinação de bismuto	68
Tabela IV. 13	- Efeito do íon Sn(II) na determinação de bismuto	68

Tabela IV.14 - Efeito do íon Sn(IV) na determinação de bismuto	69
Tabela IV.15 - Estudo de diferentes mascarantes para a determinação de bismuto em presença de interferentes. Recuperação do sinal original de bismuto (%)	74
Tabela IV.16 - Estudo da mistura tiouréia (0,2%)/L-cistina (1%) como mascarante na determinação de bismuto	74
Tabela IV.17 - Recuperação do sinal original de bismuto em presença de interferentes com o mascarante iodeto de potássio	75
Tabela IV.18 - Efeito do mascarante tiouréia (0,2%)/KI (10%) na determinação de bismuto em presença de interferentes	77
Tabela IV.19 - Determinação de bismuto em medicamentos	79
Tabela IV.20 - Quantidade de bismuto eliminada pela urina 24 horas após ingestão.....	80
Tabela IV.21 - Eliminação de bismuto, via urina, após ingestão de medicamento	81
Tabela IV.22 - Teor de bismuto em amostras de interesse metalúrgico	84
Tabela IV.23 - Determinação de bismuto em sedimentos	85

RESUMO

"DETERMINAÇÃO DE BISMUTO POR ABSORÇÃO ATÔMICA COM GERAÇÃO DE HIDRETO (BiH_3) EM UM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO"

Autora : Solange Cadore

Orientador: Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Tese de Doutorado - 1991

O controle de qualidade dos produtos de diversas áreas industriais faz com que novos métodos de análise química sejam constantemente desenvolvidos ou aperfeiçoados. A presença de elementos a nível de traços torna necessária a utilização de métodos instrumentais que, para agilizar a análise, podem ser automatizados.

O bismuto é encontrado, a nível de traços, em amostras de interesse clínico, metalúrgico e ambiental sendo importante, em cada caso, dispor de um método rápido e eficiente para a sua determinação, de tal modo que não seja necessária uma etapa de pré-concentração, que aumentaria o tempo de análise.

O método proposto utiliza um sistema de injeção em fluxo e detecção por espectrometria de absorção atômica com geração de hidreto. A configuração utilizada é a de zonas coalescentes em confluência, onde 50 μl de amostra e de agente redutor (NaBH_4 1,0 %) são introduzidos em linhas de carregadores de ácido (HCl 1,0 M) e água, respectivamente. A bismutina (BiH_3) gerada é separada da fase líquida num reator-separador gás-líquido do tipo varredura, usando N_2 como gás de arraste, sendo transportada ao atomizador. Quando o hidreto é atomizado obtém-se um sinal de absorbância que é proporcional à concentração de bismuto na amostra. Nas melhores condições, determinadas experimentalmente, o sistema é linear no intervalo de 0,1-100 ng Bi ml^{-1} , com limite de detecção calculado em 320

pg ml^{-1} (o que corresponde a 16 pg de bismuto). O desvio padrão relativo, para 20 determinações em replicata, variou de 10%, para 1 ng ml^{-1} , a 1,9%, para 100 ng ml^{-1} , com frequência de injeção de até 150 h^{-1} .

O estudo de interferentes mostrou que os íons Ni(II), Co(II), Ag(I), Hg(II), Se(IV) e Sb(III) provocam uma alteração maior que 10% no sinal de absorbância do bismuto mas seu efeito é minimizado utilizando uma mistura de tiouréia (0,2%) / KI (10%) como mascarante.

O método proposto foi aplicado a amostras de medicamentos, urina, aço, ligas não-ferrosas e sedimentos, com resultados satisfatórios.

ABSTRACT

"DETERMINATION OF BISMUTH USING THE ATOMIC ABSORPTION-HYDRIDE GENERATION TECHNIQUE IN A FLOW INJECTION SYSTEM"

Author : Solange Cadore

Supervisor: Prof. Dr. Nivaldo Baccan

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Quality control of industrial products leads to continuous development and improvement of new chemical analytical methods. The presence of elements at trace levels requires instrumental methods which in turn can be automated.

Trace amounts of bismuth can be found in clinical, metallurgical and environmental samples. Each matrix requires an efficient and fast analytical method which avoids a pre-concentration step; so that the time of analysis is not increased.

Flow injection coupled to atomic absorption spectrometry with hydride generation detection accomplishes these requirements. A merging zones manifold was used in which 50 μl of both sample and reductor solution (1,0% NaBH_4) were introduced into acid (1,0 M HCl) and water carriers, respectively. The generated bismuthine (BiH_3) is separated from the liquid mixture in a stripping-type gas-liquid separator and transferred to an atomizer using N_2 as purging gas. An absorbance signal proportional to bismuth concentration is produced when the hydride is atomized. Under the best conditions, the system is linear in the range of 0,1- 100 ng Bi ml^{-1} , with a detection limit of 320 pg Bi ml^{-1} (corresponding to 16 pg Bi absolute) The relative standard deviation calculated for 20 determinations, varied from 10% for 1 ng ml^{-1} up to 1,9% for

100 ng ml⁻¹. The injection frequency was up to 150 h⁻¹.

An interference study showed that Ni(II), Co(II), Ag(I), Hg(II), Se(IV) and Sb(III) depressed the bismuth signal in more than 10%. This effect can be minimized using a mixture of 0,2% thiourea / 10% KI as masking agent.

The proposed method gave satisfactory results when applied to medicines, urine, steels, non-ferrous alloys and sediment extracts.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A presença de certos elementos, a nível de traços, faz com que novos métodos de análise sejam cada vez mais desenvolvidos ou aperfeiçoados para um melhor controle de qualidade dos produtos. Em muitos casos há a necessidade da utilização de métodos instrumentais, que podem ser automatizados ou semiautomatizados, para agilizar a análise e minimizar o gasto de reagentes e amostras.

A importância de tais métodos é ressaltada quando se leva em conta que muitos elementos, apesar das pequenas quantidades em que se encontram presentes numa amostra, podem apresentar diferentes efeitos, tanto aos sistemas materiais quanto ao ser humano e ao meio ambiente, dentro de um limite relativamente estreito de concentração.

Um exemplo disso é o bismuto, que pode ser encontrado, a nível de traços, em diferentes tipos de matrizes e cuja determinação é importante do ponto de vista ambiental, clínico e metalúrgico. Apesar da diversidade de matrizes, é importante a existência, em cada caso, de um método rápido e eficiente para a sua determinação em concentrações menores que 100 ng ml^{-1} .

Devido à sua simplicidade e conveniência, a técnica de absorção atômica com atomizadores eletrotérmicos tem sido utilizada para este tipo de análise /98/. Entretanto, além do elemento de interesse, podem ser volatilizados também outros elementos que fazem parte do material analisado, causando interferências.

A técnica de geração de hidretos, uma variável da técnica de atomização eletrotérmica, concentra o elemento de interesse separando-o dos demais elementos da matriz, possíveis interferentes. Esta técnica baseia-se no fato dos elementos pesados dos

grupos IV, V e VI, da tabela periódica, formarem hidretos covalentes gasosos que são, então, levados a um tubo de quartzo aquecido, para dissociação térmica em átomos. Entretanto, podem ocorrer interferências no frasco de reação, que influenciam a formação e a volatilização do hidreto metálico /99/.

A utilização da técnica de análise por injeção em fluxo /76/, que introduz no sistema um volume definido de amostra, num tempo reproduzível e com dispersão controlada, parece ser adequada para minimizar o efeito de interferentes num sistema de geração de hidretos /9/, além de proporcionar a análise de um grande número de amostras num tempo relativamente curto.

OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método rápido e sensível para a determinação de bismuto, utilizando a técnica de análise por injeção em fluxo e detecção por absorção atômica com geração de hidreto. Para isso foram otimizados os diversos parâmetros envolvidos no sistema, utilizando um reator-separador gás-líquido, do tipo varredura, para melhorar a eficiência na separação do hidreto de bismuto (BiH_3) da fase aquosa. Foi estudado o efeito interferente de alguns íons, bem como a avaliação de agentes mascarantes, simples ou em misturas, visando a eliminação ou minimização da interferência. O método desenvolvido foi, então, aplicado a amostras de interesse ambiental, clínico e metalúrgico.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - INTRODUÇÃO

A origem do nome bismuto para o elemento químico de número atômico 83 da tabela periódica é incerta. Supõe-se que venha do nome alemão "Wismut" (Wiese = campo e 'muten' = abbauen = extração) por ter sido extraído na Alemanha, em fins do século XV /66/. Naquela época, entretanto, não era conhecido como elemento puro, mas considerado um tipo especial de chumbo e somente no século XVIII foi separado como metal puro. O bismuto é um metal pesado, de cor branco-prateada com traços rosa, que apresenta algumas propriedades especiais. É o mais diamagnético dos metais, aumentando a resistência quando influenciado por um campo magnético; entretanto, sua conduktividade térmica diminui com o mesmo (somente o mercúrio líquido possui condutividade térmica menor que o bismuto). A resistência elétrica do bismuto sólido é maior que a do bismuto líquido; é o único elemento, junto com o gálio, que aumenta o volume (3,32%) quando solidificado; quando combinado a outros elementos apresenta grande efeito termoelétrico. O bismuto é pouco reativo, oxidando-se levemente em ambientes úmidos. Apresenta-se, na maioria dos compostos, no estado de oxidação +3, mas pode ser encontrado também no estado +5 como Bi_2O_5 , BiX_5 (onde X = halogênios) e compostos de orga-nobismuto. As maiores fontes de bismuto são os minérios de chumbo e cobre e sua produção mundial é da ordem de 5.000 toneladas/ano, sendo consumida, principalmente, pelas indústrias metalúrgica e farma-cêutica /59/.

A importância do bismuto na indústria metalúrgica divide-se em duas partes. O bismuto forma ligas binárias, terciária

rias, quaternárias e quinárias, de baixo ponto de fusão, que podem ser usadas em sistemas de alarme contra incêndio, em fusíveis elétricos, na indústria automobilística e de aviação, na indústria plástica e de borracha e em odontologia. A versatilidade destas ligas resulta do seu baixo ponto de fusão (47 - 262 °C) e da baixa viscosidade e tensão superficial aliadas à mudança de volume que ocorre no processo de solidificação /59/. De acordo com a composição escolhida para uma determinada liga, ela pode contrair-se (<48% Bi), permanecer com o mesmo volume (48-55% Bi) ou expandir-se (>55% Bi) como resultado da solidificação, conferindo-lhe propriedades e usos especiais /38/.

A outra aplicação do bismuto na metalurgia é sua adição, a nível de traços, a aços e ligas não-ferrosas. Assim, o aço inoxidável contém 0,15% de bismuto e o alumínio, até 0,7%. O aço é largamente utilizado, encontrando-se tanto na forma de fios e tubos como em equipamentos agrícolas, instrumentos cirúrgicos, científicos e laboratoriais, equipamentos militares, etc. /34/, sendo importante apresentar boa qualidade e pureza. Entretanto, a qualidade do aço e outras ligas pode ser influenciada positiva ou negativamente pela presença de traços de elementos como o bismuto, dependendo da concentração do elemento presente, da composição do aço e de suas condições metalúrgicas /42, 99/. Desta forma, a adição de bismuto a ligas de Al-Mg aumenta a resistência à corrosão, pela ação protetora de Bi_2Mg_3 na estrutura interna da liga /11/. Quando adicionado ao ferro e ao aço, ele evita a formação de nódulos de grafite e promove a estabilização do carbeto de ferro durante a solidificação /1/. As propriedades químicas dos materiais metalúrgicos não são afetadas pela presença de "impurezas", porém as mecânicas são, especialmente a ductilidade e a maleabilidade, que são propriedades relacionadas à capacidade do aço de transformar-se em fios ou em lâminas, respectivamente /79/. Assim, apesar da adição de peque-

nas quantidades de bismuto melhorar as propriedades de usinagem do aço, a sua presença em quantidades superiores a $6 \mu\text{g g}^{-1}$ dificulta a ductilidade, causando a ruptura do aço /108/. Em ligas de níquel a presença de $0,3 \mu\text{g g}^{-1}$ de bismuto dificulta a usinagem e a ductilidade, além de causar ruptura /49/.

Quanto ao consumo do bismuto pela indústria farmacêutica, observa-se que o uso clínico deste elemento intensificou-se a partir do século XIX, quando começou a ser usado no tratamento da sífilis, ao lado dos compostos arsenicais. Porém, com o advento dos antibióticos, principalmente a penicilina, os compostos de bismuto tornaram-se obsoletos para o controle desta doença /58/. Apesar disso, o seu uso na área clínica é muito grande, principalmente no tratamento de úlceras e problemas gastro-intestinais, onde é administrado na forma de subnitrato, subcarbonato, subsalicilato e subgalato, sendo utilizado também como antisséptico e adstringente para a pele /16/ e no tratamento de diarreia crônica em crianças /47/.

Em relação à toxicologia do bismuto ou de seus compostos, ela tem ocorrido mais freqüentemente durante a terapia médica do que pela exposição direta no local de trabalho /59/. Desta forma, a administração oral prolongada de medicamentos à base de bismuto pode causar problemas renais /32/, hepáticos, de intoxicação intestinal /19/ e encefalopatias /65/, que são acompanhadas de insônia, dores de cabeça, problemas de visão e até mesmo ataques epiléticos. Poucos problemas são observados com os compostos insolúveis em água, devido à baixa absorção pelo organismo. Compostos solúveis, todavia, são rapidamente absorvidos e o bismuto pode combinar-se com grupos sulfidríla (como os da cisteína) presentes em sistemas enzimáticos essenciais, por ligação covalente, exercendo assim seu efeito tóxico /19, 58/.

Entretanto, apesar da toxicologia observada pela

ingestão de bismuto, não há evidências de efeito carcinogênico devido a este elemento /59/. Além disso, a maior parte dos sintomas observados desaparece num período de 4 a 6 semanas, após a suspensão da ingestão de bismuto, o qual é eliminado através das fezes (Bi não absorvido) e da urina (Bi absorvido). Cerca de 80% do metal é eliminado em 4 dias, via urina /89/.

Assim, considerando-se que uma grande parte da população sofre de problemas gastro-intestinais, sendo tratada terapêuticamente com "bismutais" (na dose diária de 0,5 a 1,0 g Bi/pessoa) surge uma questão de ordem ambiental: o que acontece com o metal pesado bismuto depois que deixa o corpo humano? Infelizmente, nada se sabe do efeito deste elemento sobre as plantas e os animais, bem como o seu mecanismo de distribuição. Até agora, ele tem sido considerado como elemento não-tóxico, não existindo dados disponíveis de seu teor em água potável, sedimento, pastagens e alimentos /66/. Esta situação, entretanto, pode ser alterada fazendo com que os órgãos responsáveis necessitem de métodos sensíveis para a detecção deste elemento nas diferentes matrizes.

Por outro lado, a necessidade de uma metodologia sensível para a determinação de bismuto é importante no monitoramento de pacientes tratados à base de compostos de bismuto, pois o nível deste elemento no sangue é da ordem de $9-12 \text{ ng ml}^{-1}$ /75/ e na urina, inferior a 5 ng ml^{-1} /57/.

Da mesma forma, para a análise de material metalúrgico, onde o bismuto pode estar presente em teores de até 100 ng ml^{-1} , também é desejável a existência de métodos sensíveis.

II.2 - DETERMINAÇÃO DE BISMUTO

Diversos métodos de análise podem ser utilizados para a determinação de bismuto e entre eles podem-se citar os es-

pectrofotométricos, utilizando reagentes como ditizona /14/ e ditio carbamato /62/. Estes métodos, entretanto, não fornecem a sensibilidade e a seletividade desejadas.

Os métodos polarográficos, por sua vez, apesar da sensibilidade fornecida, são de difícil uso para a análise de material biológico devido à presença de grandes quantidades de outros elementos, especialmente o cobre /75/.

O método de fluorescência de raio-X é rápido, porém exige aparelhagem sofisticada e o limite de detecção nem sempre é adequado às exigências do controle de qualidade. Por outro lado, técnicas mais sensíveis como análise por ativação com neutrons e espectrometria de massa não são acessíveis para a maioria dos laboratórios.

A espectrometria de absorção atômica com chama apresenta seletividade, porém a sensibilidade é baixa para análises clínicas e metalúrgicas. O uso de atomizadores eletrotérmicos, especialmente o forno de grafite, tem sido bastante utilizado para a análise de aços e ligas não-ferrosas /8, 48, 49/ e material biológico /17/, fornecendo bons resultados devido ao aumento da eficiência de volatilização. Entretanto, junto com o elemento de interesse, também podem ser volatilizados outros elementos da matriz, causando interferências.

A técnica de geração de hidretos, uma variável da atomização eletrotérmica, concentra o elemento de interesse, separando-o dos demais elementos da matriz, possíveis interferentes. Como o número de elementos que formam hidretos gasosos é limitado (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, além do mercúrio, que pode ser reduzido a Hg^0), menor será o número de interferentes para esta técnica. Desta forma, ela tem sido utilizada para a determinação de bismuto usando diferentes métodos de detecção como a espectrometria de emissão atômica com plasma de corrente induzida (ICP) /12, 86, 97/

e espectrometria de fluorescência atômica/29/. A detecção por espectrometria de absorção atômica foi usada para determinar bismuto em material biológico /30, 75, 43/, metalúrgico /37, 52,90, 99/ e de interesse ambiental /80/.

II.3 - PRINCÍPIOS DA TÉCNICA DE GERAÇÃO DE HIDRETOS

Na técnica de absorção atômica convencional, o elemento a ser determinado é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa, através da qual se faz passar um feixe de radiação com comprimento de onda que possa ser convenientemente absorvido. Neste caso, a amostra é introduzida na chama na forma de um aerosol, que é produzido pelo nebulizador. Entretanto, a eficiência dos nebulizadores comerciais para produzir a névoa é de cerca de 10%. Uma forma de aumentar esta eficiência é volatilizar o elemento de interesse.

Em 1969, Holak /51/ determinou arsênio liberando o hidreto (arsina, AsH_3) da matriz e introduzindo-o na chama aumentando, assim, a sensibilidade.

Um sistema de geração de hidreto aliado à espectrometria de absorção atômica consiste, basicamente, de 4 etapas: a) geração do hidreto; b) coleta do hidreto, quando necessário; c) transferência do hidreto para o atomizador; d) decomposição do hidreto para formar átomos metálicos em fase gasosa no feixe ótico do espectrofotômetro de absorção atômica.

Assim, a amostra acidificada contendo a espécie de interesse é colocada num frasco onde é introduzido um agente redutor que promove a formação do hidreto. Os métodos originais usavam zinco metálico /51/ como redutor, porém o tempo necessário para a reação se completar era muito grande (cerca de 10 min.). Como al-

ternativa, foi usada a mistura Mg-TiCl₃, que permite a determinação de bismuto, antimônio e telúrio /46/. Em 1972, Braman et al. /20/ descreveram um método para a determinação de arsênio e antimônio utilizando uma solução 1% de borohidreto de sódio (NaBH₄) como agente redutor. Em 1973, Schmidt e Royer /77/ desenvolveram um método rápido e sensível para a determinação de As, Se, Sb e Bi usando o mesmo redutor, desta vez na forma de pastilhas de NaBH₄. Posteriormente, Thompson e Thomerson /88/ estenderam a técnica para germânio, chumbo, telúrio e estanho. A maior vantagem do uso do borohidreto é que ele reduz os oito metais num tempo de 30-40 segundos. Em 1976, entretanto, Yamamoto e Kumamaru /96/ fizeram um estudo comparativo de dois sistemas de redução para arsênio, antimônio e selênio: pastilhas de zinco em pó e de borohidreto de sódio. Os resultados obtidos mostraram que a sensibilidade é igual para ambos os redutores, porém o uso de pastilhas de zinco diminui o número de espécies interferentes. Em 1989, Tesfalidet e Irgum /84/ determinaram arsênio utilizando como sistema de redução uma coluna recheada com resina de troca aniônica na forma de borohidreto, como polímero suportado. O tempo entre duas injeções consecutivas foi maior, ou seja, de 4 minutos, porém este sistema apresentou como vantagens a maior estabilidade do borohidreto e a redução do efeito de interferentes. Apesar disso, uma solução de borohidreto de sódio é, atualmente, o agente redutor mais utilizado para a geração dos hidretos.

O hidreto gerado pode ser coletado num "trap" de nitrogênio líquido /51/, numa solução de nitrato de prata /46/ ou num balão de borracha /31/ sendo, a seguir, atomizado na chama (por exemplo, de argônio-hidrogênio) do espectrofotômetro. Entretanto, o uso de borohidreto de sódio e tubos de atomização praticamente elimina a necessidade de coletar o hidreto, que é diretamente transferido ao atomizador através de uma corrente de nitrogênio ou argônio.

Em 1972, Chu et al. /31/ propuseram um atomizador eletrotérmico como alternativa ao uso da chama. O hidreto gerado foi transportado a um tubo de Vycor (15,0 x 2,5 cm), aquecido eletricamente, através de uma corrente de argônio. A partir de então os coletores de hidretos foram praticamente abolidos. O uso do atomizador aumenta a sensibilidade da medida, pois permite um maior tempo de residência da espécie de interesse no caminho ótico do detector, além de reduzir a absorção de fundo. O atomizador, geralmente construído com tubos de quartzo, pode ter as extremidades abertas /31, 88/ ou fechadas com janelas de quartzo /72, 99/ e é colocado no caminho ótico do espectrofotômetro de absorção atômica, onde o hidreto gasoso é decomposto em átomos metálicos. O uso de chama /88, 99/, geralmente acetileno-ar, ou o aquecimento resistivo /52, 72/, obtido pelo uso de um fio de Ni-Cr, fornece a temperatura adequada para a decomposição. Porém, antes de ser usado, o atomizador deve ser tratado de modo a apresentar uma superfície muito bem condicionada, livre de sítios ativos /4, 39, 72/.

Quando ocorre a atomização, o sinal de absorção atômica obtido é proporcional ao número de átomos do vapor atômico. Para aumentar este sinal é necessário gerar o hidreto rapidamente ou coletá-lo e transferí-lo tão rápido quanto possível para o atomizador, diminuindo sua diluição pelo gás de arraste /46/. Uma maneira de contornar este problema é utilizar métodos automatizados ou semiautomatizados. O uso da técnica de análise por injeção em fluxo /76/, que introduz um volume definido de amostra num tempo reprodutível, além de agilizar a análise possibilita a miniaturização do sistema diminuindo, assim, o tempo de contato entre os reagentes. Com isto, o efeito de interferentes também é minimizado /9/.

A técnica de análise por injeção em fluxo (AIF) aliada à de espectrometria de absorção atômica vem sendo utilizada desde 1976, quando Zagatto et al. /107/ determinaram Ca, Mg e K em

plantas, utilizando a configuração de zonas coalescentes. Em 1983, Zhou et al. /108/ determinaram chumbo, bismuto e antimônio em aços e observaram um aumento significativo na sensibilidade e no limite de detecção, comparados com a técnica convencional de absorção atômica. A técnica de AIF minimiza efeitos de memória, bem como a corrosão na cabeça do queimador e do nebulizador. Recentemente, a combinação destas duas técnicas foi discutida com certos detalhes, incluindo teorias, instrumentação e aplicações deste sistema híbrido de análise /22/.

A técnica de geração de hidretos, com detecção por absorção atômica, também foi associada a métodos automatizados e semiautomatizados para a determinação de arsênio /53, 92/, estanho /25, 82/, chumbo /55, 91/, selênio /24, 63/, arsênio, antimônio, bismuto, selênio e telúrio /93/. Para a determinação de germânio /67/ foi utilizada a detecção por emissão atômica com plasma de corrente induzida.

Em 1975, Schmidt et al. /78/ desenvolveram um método automatizado para a determinação de Bi, Se, Sb, As e Sn, onde a amostra acidificada reagiu com borohidreto de sódio e o hidreto gasoso formado foi separado da fração líquida e transportado ao atomizador. O limite de detecção obtido para o bismuto foi de 0,24 ng ml⁻¹, correspondentes a 12 ng de bismuto.

Chan et al. /26/ determinaram bismuto em rochas usando um método semiautomatizado, alcançando um limite de detecção de 0,3 ng ml⁻¹, para 2,9 ml de amostra (0,9 ng de bismuto).

Em 1982, Åström /9/ determinou bismuto após a geração da bismutina, BiH₃. Ao fluxo carregador de ácido clorídrico foram injetados 700 µl de amostra e uma solução de borohidreto de sódio. As três soluções foram convenientemente misturadas ocorrendo a geração do hidreto, que foi levado a um tubo de quartzo aquecido eletricamente, após a sua separação da fração líquida. O método per

mitiu 180 determinações/hora e alcançou um limite de detecção de $0,08 \text{ ng ml}^{-1}$ (56 pg).

Yamamoto et al. /93/, em 1985, aliaram a técnica de AIF à de absorção atômica com geração de hidretos para a determinação de As, Sb, Bi, Se e Te em aços, carvão e farelo de trigo e de arroz. Entretanto, para esta determinação foi utilizada a segmentação do gás, o que minimizou o alargamento da zona de amostra, sem aumentar o nível de ruído. A amostra foi injetada num fluxo de H_2O e N_2 recebendo, a seguir, HCl e KI (para reduzir As e Sb ao estado trivalente). A solução foi misturada e, após a introdução de N_2 , foi adicionado borohidreto de sódio. Um separador gás-líquido foi utilizado para separar o hidreto gerado antes de conduzi-lo a um tubo de quartzo eletricamente aquecido. Este método alcançou um limite de detecção de $0,1 \text{ ng Bi ml}^{-1}$ (50 pg) permitindo a determinação de 120 amostras/hora.

Em 1990, Chan e Hon /27/ determinaram bismuto em material metalúrgico introduzindo a amostra num fluxo carregador de água que, a seguir, recebeu borohidreto de sódio. Após a separação, o hidreto gasoso foi levado ao atomizador através de um fluxo de N_2 . A velocidade de amostragem foi de 300 amostras/hora e o limite de detecção, de $0,85 \text{ ng ml}^{-1}$ (170 pg).

Quando é utilizado um sistema automatizado ou semiautomatizado, torna-se particularmente importante a eficiência da separação do hidreto gasoso da fração líquida onde ele é formado, para garantir que a espécie de interesse seja transportada ao atomizador. Para isto são utilizados separadores gás-líquido. Diversos tipos já foram propostos, tais como um funil de Büchner de porosidade média /78/ ou separadores de vidro em forma de U, que são os mais usados para este fim /9, 91, 93/. Outra forma de separar as frações gasosa e líquida é utilizar uma membrana de PTFE, proposta por de Andrade et al. /7/, em 1983, para a determinação de mercúrio

utilizando espectrometria de absorção atômica com vapor frio. A membrana funciona como separador gás-líquido permeando a mistura Hg^0/H_2 formada durante o processo de redução. Posteriormente, Pacey *et al.* /71/ e Yamamoto *et al.* /94/ determinaram arsênio utilizando, respectivamente, um filme poroso e um tubo microporoso de PTFE para separar a arsina gerada. Em 1990, Chan e Hon /27/ também usaram uma membrana de PTFE para separar o hidreto de bismuto da fase líquida. Ainda em 1990, Bueno /21/ determinou mercúrio por emissão atômica em plasma de hélio de baixa potência, separando-o da fração líquida pelo arraste com hélio, através de uma câmara de separação. Entretanto, como além do mercúrio também vapor d'água podia ser arrastado, a mistura Hg^0/He /vapor d'água passou através de uma membrana de PTFE, que permeou o Hg^0 e o hélio.

II.4 - MECANISMO DE ATOMIZAÇÃO

Apesar do grande número de publicações envolvendo a técnica de absorção atômica com geração de hidreto, não existe um mecanismo definitivo para o processo de atomização. Poucos pesquisadores estudaram este aspecto, devido à sua complexidade e necessidade de infraestrutura especial. Assim, o que foi feito até agora não é absolutamente conclusivo, existindo muita polêmica e controvérsia.

Quando esta técnica começou a ser utilizada existia a idéia geral que os hidretos eram atomizados por decomposição térmica e, ainda hoje, é comum a referência a uma "atomização eletrotérmica". Entretanto, é difícil associar o processo de atomização unicamente à temperatura, principalmente se for levado em conta o fato de que ele ocorre em torno de $800-1000^\circ\text{C}$ quando é utilizado um tubo eletricamente aquecido e, por outro lado, são necessárias temperaturas de $1700-1800^\circ\text{C}$ quando é usado o forno de grafite. Além

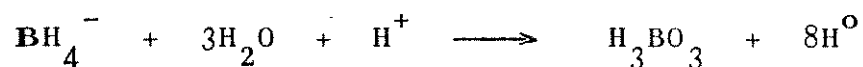
disso, os dados termodinâmicos mostram que os hidretos se decompõem à baixas temperaturas, mas não resultam em formação de átomos /106/.

Em 1980, Dědina e Rubeška /36/ estudaram a atomização do hidreto de selênio num atomizador de quartzo com chama fria de hidrogênio-oxigênio, concluindo que ela ocorre devido a radicais livres e que a presença de oxigênio no processo, além de hidrogênio, aumentava a sensibilidade. A quantidade de oxigênio dependia das características do atomizador, principalmente o seu diâmetro. Quando o atomizador foi aquecido de 300 a 900°C, com vazão de oxigênio menor que o valor ótimo determinado, os autores observaram que não havia aumento na área do pico obtido, mostrando que a atomização do SeH_2 não ocorria por decomposição térmica. Desta forma, provavelmente, a atomização é devida à presença de radicais livres gerados na chama.

Em 1983, Welz e Melcher /103/ estudaram o mecanismo de atomização da arsina (AsH_3) utilizando um tubo de quartzo eletricamente aquecido e concluíram que neste caso também a presença de radicais hidrogênio é essencial para a atomização e que, para baixas temperaturas de atomização, o oxigênio também é necessário. Além disso, observaram que na ausência de hidrogênio a arsina se decompõe mas não é atomizada. Da mesma forma, nenhum sinal foi obtido quando arsina pura foi transportada ao atomizador com argônio, observando-se apenas decomposição térmica. Parte do produto desta decomposição ficou retido no tubo de quartzo e foi parcialmente atomizado pela introdução de hidrogênio /104/.

Assim, de acordo com esses dois grupos de pesquisadores, é possível propor um mecanismo de atomização. A técnica de geração de hidretos baseia-se na conversão da espécie de interesse em hidreto volátil que, por meio de um gás carregador, é transportado a um tubo aquecido onde é atomizado. Atualmente, o reagente mais usado para esta conversão é uma solução de NaBH_4 . Quando em

contato com a solução ácida da amostra a reação que ocorre é:



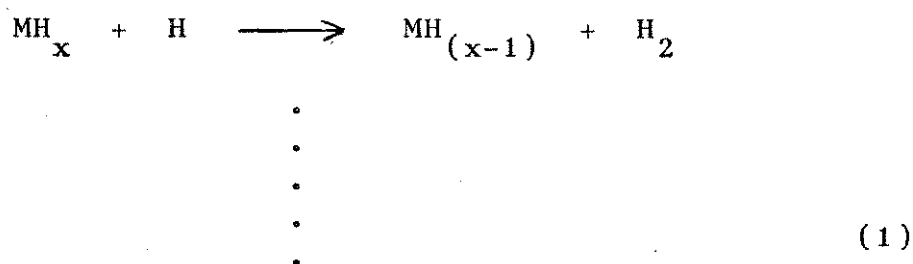
A reação com a espécie de interesse é:



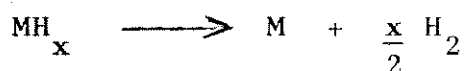
O hidreto gerado (MH_x) é transportado ao atomizador juntamente com o excesso de radicais hidrogênio e o gás de arraste. A atomização do hidreto no tubo de quartzo aquecido é devida às colisões com os radicais hidrogênio. Os radicais são gerados na reação com o boro-hidreto em meio ácido e na reação com oxigênio, quando presente /36, 103/.



A concentração de radicais hidrogênio deve ser grande, pois a velocidade de seu processo de formação é maior que a de recombinação. Considerando que a probabilidade de formação de átomos da espécie de interesse a partir do hidreto gerado é proporcional ao número de colisões com radicais livres, este fato aumenta a eficiência de atomização /36/; então,



Bax et al. /13/, entretanto, não concordam totalmente com as conclusões dos outros pesquisadores. Em sua opinião a série de reações (1) exige uma concentração de radicais hidrogênio maior que a da espécie de interesse e, segundo Agterdenbos e Bax /3/ a quantidade desses radicais presentes no sistema (cerca de 1% da concentração total do hidreto) é insuficiente. Por isso, preferem expressar o processo de atomização como:



Apesar disso, concordam que o mecanismo de atomização envolve a presença de radicais, mas sua função é somente catalisar a reação. No caso específico da arsina, o oxigênio deve estar presente em baixas concentrações para oxidar o hidreto e o hidrogênio deve estar em excesso em relação ao oxigênio para evitar a oxidação dos átomos de arsênio. Assim, a reação para a arsina é:



sendo catalisada por radicais H ou OH /13/.

Entretanto, existe um ponto em comum a todos, isto é, a importância da superfície do atomizador na eficiência da atomização. Evans et al. /39/ aconselham um pré-condicionamento do tubo de quartzo com uma solução mais concentrada da espécie de interesse, visando maior reprodutibilidade e sensibilidade, considerando necessária esta etapa de formação de um filme catalítico da espécie nas paredes do tubo. Welz e Melcher /103/ sugerem a limpeza do tubo com ácido fluorídrico a 40% durante 15 minutos. Parisi et al. /72/, depois da limpeza com HF, silanizam o atomizador com diclorodimetilsilano, para evitar a presença de sítios ativos no interior do mesmo. Para Agterdenbos e Bax /3/ o procedimento adequado é a passagem da mistura hidreto/ H_2 através do atomizador, a $800^{\circ}C$, durante 45 horas e, diariamente, durante 30 minutos, antes das medidas. Cada um desses procedimentos faz com que a sensibilidade e a reprodutibilidade aumentem significativamente, devido ao filme que se forma nas paredes do tubo impedindo, assim, a formação de sítios ativos que catalisam a recombinação de radicais H e OH. Além disso, as características do atomizador (comprimento, diâmetro, tipo de material) também afetam as reações dos hidretos e a formação de átomos.

Em 1990, Welz et al. /106/ fizeram um estudo mais minucioso das reações e da atomização da arsina utilizando, além da absorção atômica a espectrometria de massa, para identificar os compostos e radicais formados no processo. A conclusão a que chegaram, confirmando estudos anteriores /103, 104/, é que, na ausência de hidrogênio, o hidreto é decomposto termicamente. Além disso, ficou evidente que durante o processo existem radicais hidrogênio no tubo de quartzo aquecido, fazendo parte do mecanismo de atomização, apesar de não terem conseguido determinar sua concentração.

II.5 - INTERFERENTES

A técnica de geração de hidretos não é tão sujeita à interferências quanto a técnica convencional de absorção atômica com chama, devido à separação da espécie de interesse na forma de hidreto gasoso. Além disso, o número de espécies que formam hidretos é limitado. Entretanto, existem alguns tipos de interferências associados a esta técnica, que podem ser atribuídos a diferentes fatores, tais como /46/: absorção de fundo, organocompostos, valência dos metais presentes na amostra e efeito de interelementos.

A absorção de fundo ou absorção não específica ocorre quando o hidreto gerado é liberado na chama fazendo com que a transparência da mesma diminua. Isto provoca um sinal de absorção que deve ser subtraído do sinal total. Para reduzir este tipo de interferência pode ser utilizado o arco de deutério /77/ ou a lâmpada de deutério /60, 84/.

A interferência devida a organocompostos ocorre principalmente em amostras de interesse biológico e ambiental, onde o elemento de interesse pode estar presente na forma de aril ou alquil composto. Braman *et al.* /20/ sugeriram uma oxidação prévia do material a ser analisado para obter o metal livre, o qual é mais facilmente reduzido pelo borohidreto.

Outro fator que afeta a determinação de uma espécie quando se utiliza a técnica de geração de hidretos é que a mesma pode estar presente na amostra em diferentes estados de valência. Thompson e Thomerson /88/ observaram que em presença de solução 1% de borohidreto de sódio o sinal correspondente a As(V) foi cerca de 37% daquele do As(III). Entretanto, aumentando a concentração do redutor para 4%, este valor elevou-se para 90%, o que mostra que a redução do As(V) à arsina é mais difícil que a do As(III), necessitando maior concentração de reagente. Por outro lado, a análise de selênio e telúrio necessitou ser feita a partir de

soluções de Se(IV) e Te(IV) pois com Se(VI) e Te(VI) praticamente não foram obtidos sinais, independente da concentração do borohidreto. Welz e Melcher /101/, por sua vez, estudaram a influência da valência do arsênio e observaram que o sinal do As(V) foi cerca de 60 a 70% aquele do As(III). Além disso, elementos como cobre, níquel e ferro apresentaram interferência maior sobre o As(V), o que também foi observado por Aggett e Hayashi /2/. Entretanto, Yamamoto *et al.* /95/ observaram que não houve diferença entre os sinais de As(III) e As(V) quando quantidades adequadas de ácido clorídrico e de borohidreto de sódio foram utilizadas. Para a determinação de bismuto, porém, este não é um aspecto crítico pois o elemento ocorre fundamentalmente no estado trivalente, uma vez que os compostos de valência 5 são instáveis.

Quanto à interferência devida a interelementos, diversos estudos foram feitos, observando-se que ela pode ser dividida em dois tipos: a interferência devida aos elementos que geram hidretos e aquela devida às demais espécies presentes na amostra. Enquanto o primeiro tipo ocorre principalmente na fase gasosa, durante o transporte do hidreto formado ao atomizador ou no próprio atomizador, o segundo tipo ocorre na fase líquida, durante a formação do hidreto /35/.

Em 1975, Smith /81/ estudou o efeito de 48 elementos na determinação de As, Bi, Ge, Sb, Se e Te com geração de hidretos e concluiu que as interferências ocorriam pela redução preferencial do íon metálico interferente, presente na solução, para diferentes estados de valência ou para o estado de metal livre, o que causava a precipitação desta espécie que, assim, co-precipitava com a espécie de interesse ou adsorvia o hidreto formado decompondo-o cataliticamente. Assim, como a quantidade de hidrogênio proveniente do agente redutor diminuía, o sinal da espécie de interesse também diminuía. Este argumento é geralmente aceito para explicar a

interferência da fase líquida.

A interferência na fase gasosa, por sua vez, ocorre somente com espécies que podem ser volatilizadas por esta técnica e, para tentar explicar seu mecanismo é necessário recorrer aos estudos feitos sobre o mecanismo de atomização dos hidretos. Segundo Dĕdina e Rubeška /36/ a atomização dos hidretos, utilizando a chama, não é causada pela decomposição térmica e sim por radicais livres. A probabilidade de formação de átomos livres da espécie de interesse, a partir do hidreto, é proporcional ao número de colisões com átomos livres de hidrogênio e radicais OH. Por outro lado, Welz e Melcher /103/ concluíram que o mesmo mecanismo é válido também para a atomização em tubo de quartzo eletricamente aquecido. Se estas conclusões forem consideradas corretas, fica claro que em presença de mais de um elemento que forma hidreto haverá competição pelos radicais hidrogênio e OH, presentes no atomizador, o que impedirá a atomização completa do hidreto de interesse /35/. Entretanto, como não existe um mecanismo definitivo para este processo, a maioria dos autores limita-se a identificar os íons que interferem na determinação da espécie de interesse.

Alguns autores estudaram a ordem de adição dos reagentes e seu efeito interferente na espécie de interesse. Para Pierce e Brown /74/, a ordem de adição do borohidreto de sódio e do ácido clorídrico provocou diferenças no efeito das espécies interferentes na determinação de arsênio e selênio. Assim, quando o borohidreto foi adicionado antes do ácido ocorreu a formação de um precipitado escuro, principalmente com Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} e de um precipitado amarelo com Ag^+ , que diminuiu drasticamente o sinal de absorbância. Segundo os autores houve competição entre a espécie de interesse e o íon interferente pelo agente redutor. Por outro lado, quando o ácido clorídrico foi adicionado antes do borohidreto a interferência foi reduzida a níveis próximos de 0%.

A concentração do reagente redutor e do ácido clorídrico também foi assunto de estudo de diversos pesquisadores. Para Thompson e Thomerson /88/, a concentração de borohidreto deve ser grande para garantir a redução adequada da espécie de interesse, principalmente em presença de outras espécies que também podem consumir o reagente. Evans et al. /39/ também compartilham esta idéia. Por outro lado, Yamamoto et al. /95/ e Itoh et al. /54/ observaram que soluções mais diluídas de borohidreto permitiam a determinação de arsênio, livre de qualquer interferência. Quanto ao ácido clorídrico, o aumento da sua concentração mostrou efeito sobre a solubilidade do precipitado formado pelo íon interferente e o agente redutor e, assim, a interferência diminuiu /100/. Em 1986, Welz e Schubert-Jacobs /105/ estudaram a influência da concentração de borohidreto e de ácido na determinação de selênio e arsênio e concluíram que o aumento na concentração do ácido clorídrico resultou numa diminuição de interferências devidas a cations divalentes, pela formação de cloro-complexos. Em relação ao borohidreto, constataram que a interferência foi menor com a diminuição da sua concentração, em presença de altas concentrações de ácido. Isto se deve, provavelmente, à competição entre o ácido e o íon metálico interferente pelo agente redutor, além da formação de cloro-complexos, o que diminui a quantidade de íons livres.

Apesar do efeito que determinadas espécies apresentam na determinação de bismuto, muitos autores não registram nenhum estudo neste sentido. Um número menor ainda preocupa-se em encontrar formas de minimizar este efeito. Além disso, entre os estudos feitos para identificar interferentes na determinação de bismuto são observadas algumas diferenças. Assim, em 1975, Smith /81/ observou que entre os interferentes mais sérios para bismuto estavam Ag, Au, Co, Cu, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru, Se, Te, As, Cr, Fe, Sb e Sn porém nenhum estudo foi feito para eliminar ou minimizar este efei-

to.

Para Thompson et al./87/ somente cobre e mercúrio interferiram na determinação de bismuto com espectrometria de emissão com plasma. A adição de hidróxido de lantânio elimina a interferência do cobre, pois precipita a espécie de interesse deixando o interferente em solução. O precipitado, contendo o bismuto, é separado por centrifugação, lavado com solução de amônia (1+1) e redissolvido com HCl 5 M. A seguir, o hidreto é gerado e a concentração de bismuto pode ser determinada, livre de interferente.

Nerin et al. /70/ geraram a bismutina em meio não aquoso e descreveram que, em meio de dimetilformamida a determinação de bismuto é afetada pela presença de quantidades 100 vezes superiores de Ni(II), Fe(III), Cu(II), Pb(II) e Sb(III).

Lee /61/ identificou cobalto, cobre, ouro, paládio, molibdênio, níquel, selênio, prata e telúrio como interferentes para bismuto; porém, como estas espécies estavam presentes em quantidades muito pequenas na matriz utilizada (amostras de interesse ambiental) nenhum estudo foi feito para eliminá-los.

Drinkwater /37/ não fez um estudo específico para determinar as espécies interferentes mas utilizou solução de EDTA para eliminar efeito de matriz. Com este objetivo, Takada e Fujita /83/ utilizaram tiosemicarbazida como mascarante, para determinar bismuto em cobre.

Fleming e Ide /42/ observaram que Ni, Mo, Cu e Co foram interferentes drásticos para a formação da bismutina. Entretanto, em presença de ferro esta interferência desapareceu. Segundo Welz e Melcher /102/ isto foi possível devido à diferença de potencial das espécies presentes. Como o potencial de $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ é mais positivo que os demais, há uma redução preferencial desta espécie quando o borohidreto é adicionado à solução que contém os interferentes. O níquel e as outras espécies somente serão reduzidas

ao estado metálico com formação de precipitado depois que todo o Fe^{3+} passar ao estado divalente. Assim, um excesso de ferro em solução evita os demais interferentes.

A utilização de métodos automatizados ou semiautomatizados reduz o efeito das espécies interferentes pois o hidreto gasoso é separado da fase líquida imediatamente após a sua formação. Além disso, o sistema pode ser miniaturizado, diminuindo o tempo de contato entre as espécies /9/. Assim, para Chan et al. /26/ somente cobre e níquel foram interferentes em potencial na determinação de bismuto em material geológico, mas podiam ser eliminados pela adição de tiosemicarbazida ou 1,10-fenantrolina.

Åström /9/ utilizou solução 0,1% de borohidreto de sódio e observou que níquel, cobre e cobalto, além de antimônio, estanho e arsênio interferiram na determinação de bismuto. Para Yamamoto et al. /93/, o método com segmentação de gás está sujeito à interferência do cobre e dos demais elementos que geram hidretos. Para estes pesquisadores o efeito das interferências foi minimizado pelo comprimento das bobinas de reação utilizadas, já que quanto menor for o tempo de contato, menor será a interferência.

Segundo Chan e Hon /27/ o cobre foi o mais sério interferente na determinação de bismuto, mas este efeito foi minimizado utilizando o método de adição padrão na análise das amostras.

Além dos mascarantes já citados para eliminar ou minimizar o efeito de interferentes, é possível encontrar uma série de outras sugestões entre as diversas publicações envolvendo a técnica de geração de hidretos.

Narasaki e Ikeda /68/ e Hershey e Keliher /50/ usaram resinas de troca iônica para minimizar a interferência de Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Sn(II) e Sb(III) , na determinação de arsênio e selênio. Tesfalidet e Irgum /84/ e Boampong et al. /18/ usaram L-cistina para eliminar o efeito dos metais de transição sobre a ge

ração da arsina.

O iodeto de potássio foi bastante utilizado, especialmente para eliminar o efeito dos elementos que também geram hidretos, podendo atuar sozinho ou combinado a outro reagente. Assim, Pacey et al. /71/ e Ikeda /53/ utilizaram a mistura KI-hidroxi lamina, Lajunen et al. /60/, a mistura KI-ácido ascórbico e para Vijan e Wood /91/, a mistura ácido cítrico-KI mostrou-se mais eficiente do que ácido acético, EDTA ou tiocianato de potássio.

Outro mascarante utilizado foi a tiouréia, tanto para eliminar os elementos de transição como aqueles que geram hidretos /2, 73/.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - MATERIAL

Na operação do sistema de injeção em fluxo foi utilizada uma bomba peristáltica Micronal, modelo B 332 II, com seis canais, para o bombeamento de amostras e reagentes, e uma bomba peristáltica Milan, com 4 canais, para o descarte de resíduo líquido. Amostras e reagentes foram aspirados através de tubos de bombeamento de Tygon, marca Technicon, com capacidade de vazão de fluido adequada para cada solução, utilizando-se linhas de transmissão e bobinas de reação feitas com tubos de polietileno (CPL - ref. 90; 0,8 mm de diâmetro interno). A introdução das soluções no sistema foi feita através de um injetor tipo proporcional modificado /15/, construído em acrílico. Para a confluência dos reagentes foram utilizados conectores, também construídos em acrílico.

Para a separação do hidreto formado foram utilizados, inicialmente, separadores de vidro que foram, depois, substituídos por um reator-separador gás-líquido, do tipo varredura, feito em acrílico, mostrado na Figura III.1.

Depois de separado da fração líquida com o auxílio de N_2 , com vazão controlada por um regulador de vazão de fluido (Vögtlin), o hidreto gerado é transportado a um atomizador eletrotérmico, construído com tubos de quartzo (Figura III.2), onde o segmento (a) funciona como câmara de atomização, com 17 cm de comprimento e 0,8 cm de diâmetro interno. O hidreto gerado é introduzido na câmara através do segmento (b), com 10 cm de comprimento e 0,2 cm de diâmetro interno. A câmara de atomização foi enrolada com 2 metros de fio de Ni-Cr nº 25 ($8,3 \Omega/m$; $\varnothing = 0,45 \text{ mm}$), que funcio-

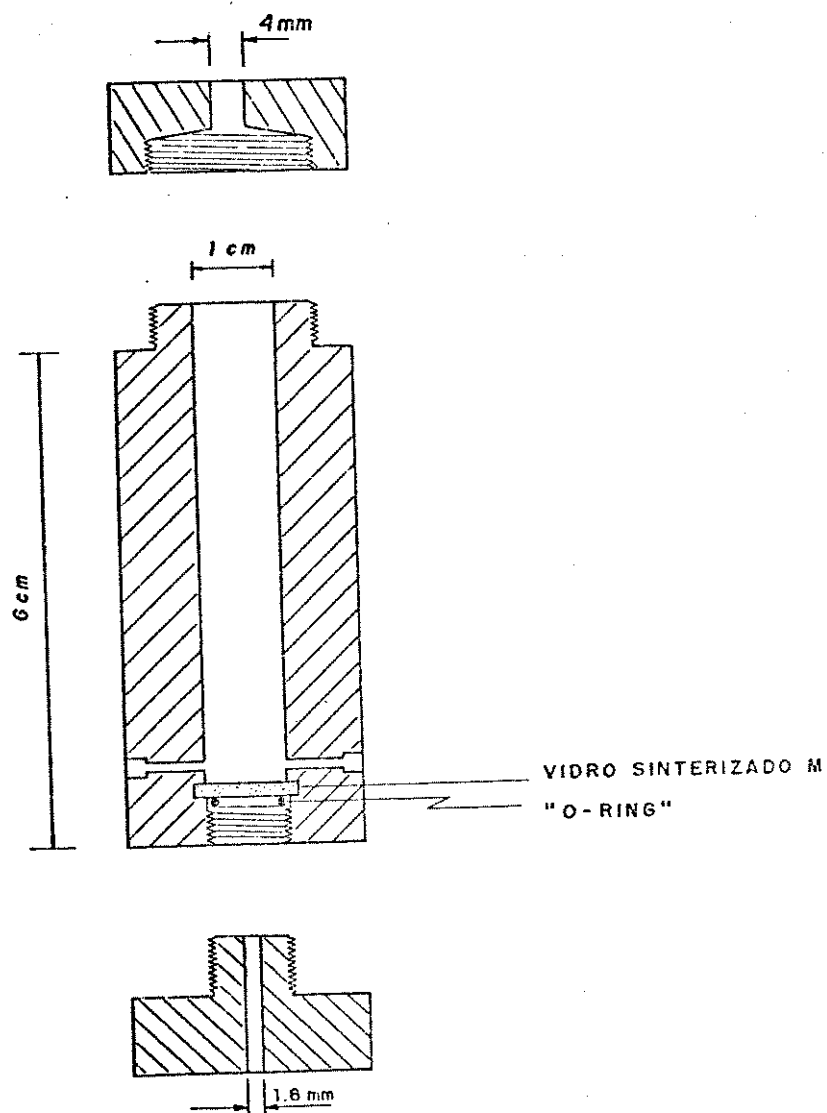


Figura III.1 - Reator-separador gás-líquido, tipo varredura, utilizado para a determinação de bismuto com geração de hidreto.

na como resistência e, a seguir, com fio de amianto para isolamento térmico. Para obter temperaturas maiores e minimizar a troca de ca-

lor com o ambiente, o atomizador foi envolto com uma capa de alumínio.

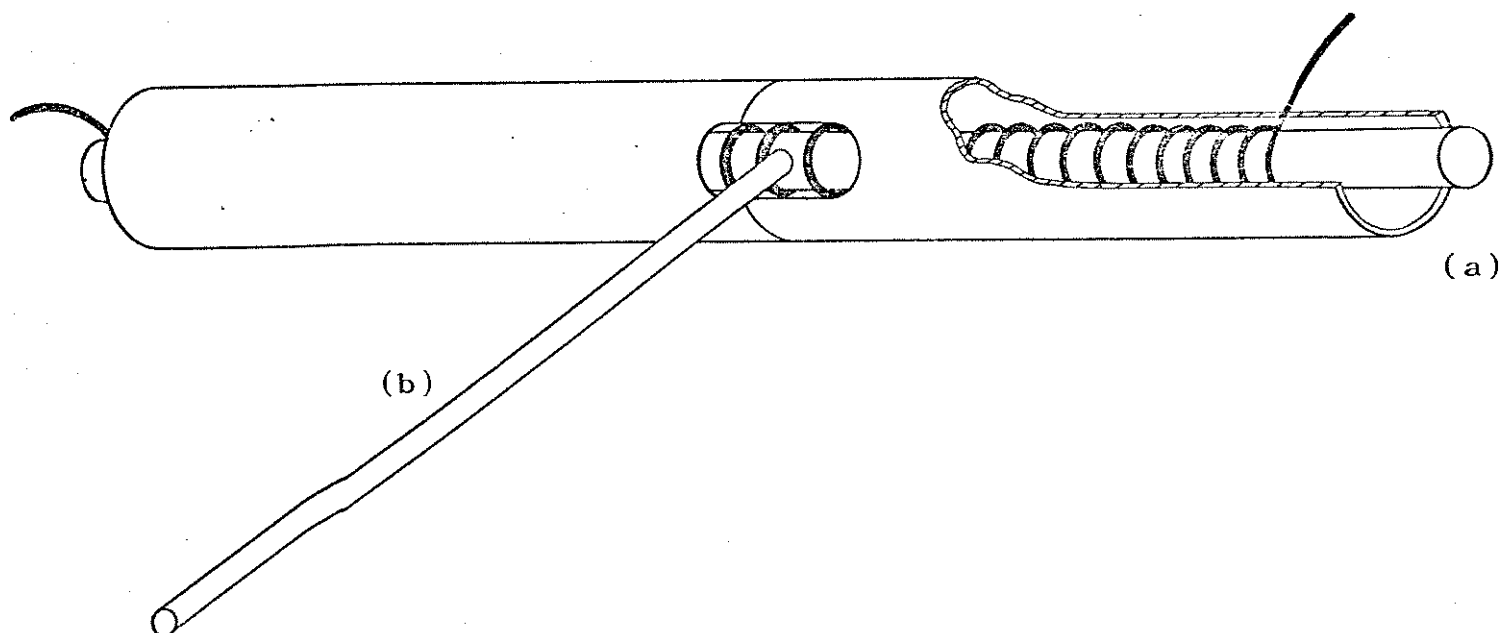


Figura III.2 - Atomizador eletrotérmico utilizado para a atomização da bismutina.

Para evitar qualquer perda do hidreto gerado nas paredes dos tubos de quartzo, o atomizador foi lavado com ácido fluorídrico (1:10, v/v) durante um tempo de 10-15 minutos e, após, com água deionizada. Depois de seco, foi silanizado. Para isso, foi preenchido com solução silanizante (diclorodimetilsilano ou triclorometilsilano (Merck) 5% (m/v) em tolueno); por aproximadamente 2 horas

e, então, seco em estufa a 110 ou 90^oC (quando foi usado diclorodimetilsilano ou triclorometilsilano, respectivamente), durante 1 hora. Finalmente, passou-se uma corrente de nitrogênio por 5 minutos, para remoção de resíduos de material orgânico. O agente silanizante reage com os grupos hidroxila da superfície do vidro, desativando-o e aumentando, assim, a sensibilidade e a repetibilidade da reação desejada /72/. A operação de limpeza e silanização foi repetida a cada 300 determinações (num período máximo de 3 semanas) porque havia uma perda do hidreto gerado, por decomposição nas paredes do atomizador, devido aos sítios ativos formados, diminuindo sensivelmente o sinal obtido.

Para a atomização da bismutina é necessária uma temperatura adequada, obtida através da resistência de Ni-Cr conectada a um regulador de voltagem, Varivolt. Para determinar a temperatura no interior do atomizador variou-se a voltagem do Varivolt e, com o auxílio de um pirômetro de Cr-Al, Engro, modelo 455 L, a mesma foi determinada em diferentes posições, a partir do ponto central, na ausência e na presença da capa de alumínio.

O atomizador eletrotérmico foi alinhado no caminho óptico de um espectrofotômetro de absorção atômica, Intralab, modelo Gemini AA 12/1475, equipado com lâmpada de cátodo oco de bismuto. As leituras de absorbância foram feitas em 223,1 nm, com abertura de fenda de 0,2 nm, corrente de lâmpada de 8 mA e corretor de fundo (lâmpada de deutério) ligado para corrigir o sinal gerado durante a queima do H₂, produzido na redução com o borohidreto. O registro dos sinais foi obtido usando-se uma impressora Epson LX-800.

As medidas no Forno de Grafite foram feitas em um instrumento Pekin-Elmer, modelo Zeeman-5000, em tubos de grafite pirolítico com plataforma de L'vov pirolítica.

III.2 - SOLUÇÕES

Solução-padrão de Bismuto

Preparada a partir de 0,5098 g de bismuto metálico (J.T.Baker), pureza 99,99%, dissolvido em 3 ml de HCl conc. e 1,5 ml de HNO_3 conc., aquecendo-a e evaporando-a até quase secar. A solução foi diluída a 500 ml com HCl 1,0 M, obtendo-se o título final de $1.020 \mu\text{g ml}^{-1}$ e foi estocada em frasco plástico. A partir desta solução foram feitas diluições adequadas com ácido clorídrico diluído, quando necessário.

Solução de Borohidreto de Sódio

Preparada pela dissolução de borohidreto de sódio (Merck) em 100,0 ml de KOH 0,05 M. A solução foi conservada em frasco plástico, na geladeira, sendo estável por mais de duas semanas /23/.

Solução de Ácido Clorídrico

Preparada a partir de HCl conc. (Merck ou Vetec) em quantidade adequada para obtenção da concentração desejada.

Soluções de Íons Interferentes

Foram preparadas soluções dos íons Ag(I), Al(III), As(III), As(V), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cr(VI), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Hg(II), Mg(II), Mn(II), Mo(VI), Ni(II), Pb(II), Sb(III), Sb(V), Se(IV), Sn(II), Sn(IV), Ti(IV), V(V), W(VI) e Zn(II). As soluções foram preparadas segundo procedimentos descritos no Apêndice A.

Soluções Mascarantes

Preparadas pela dissolução de L-cistina (Sigma), tiouréia (Merck), tiosemicarbazida (Riedel de Hæn) e KI (Merck), em quantidades adequadas para obter a concentração desejada, em HCl 1,0 M. Foram preparadas também misturas de L-cistina (1%) (m/v) / tiouréia (0,2%) (m/v) e tiouréia (0,2%) (m/v) / KI (10%) (m/v) em HCl 1,0 M.

III.3 - CONFIGURAÇÃO UTILIZADA

Foram feitos testes iniciais utilizando-se sistemas em linha única. Entretanto, para a obtenção de resultados com maior sensibilidade e repetibilidade, foi utilizado o sistema de zonas coalescentes em confluência (Figura III.3), proposto por Bergamin *et al.* /15/, que consiste na introdução simultânea da amostra e do reagente redutor, em fluidos de carregadores separados.

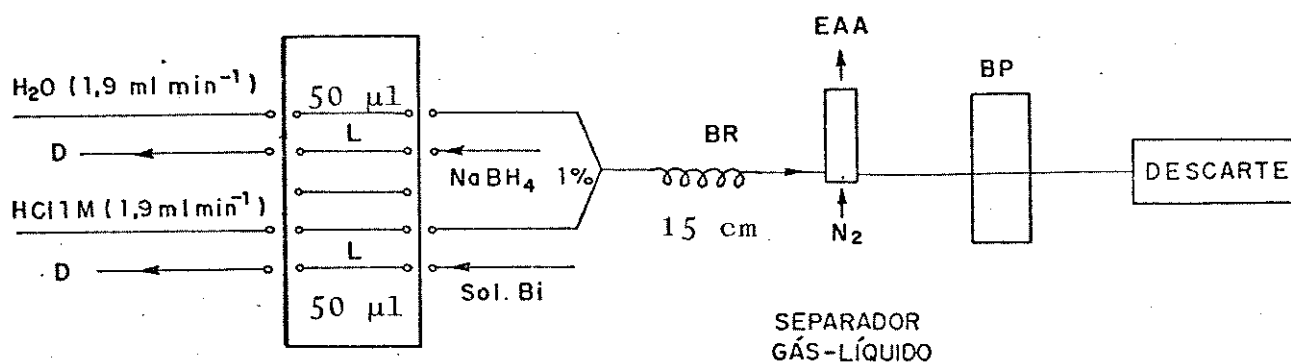


Figura III.3 - Sistema de zonas coalescentes em confluência utilizado para a determinação de bismuto com geração de bismutina. L = volume de injeção; BR = bobina de reação; BP = bomba peristáltica; D = descarte.

III.4 - ESTUDO DAS VARIÁVEIS DO SISTEMA

As variáveis envolvidas no sistema de zonas coalescentes em confluência, isto é, o volume de amostra e de reagente redutor (no caso, NaBH_4), o comprimento da bobina de reação, a vazão dos carregadores do sistema, o ácido carregador da amostra bem como sua concentração e a do borohidreto de sódio foram estudadas visando a determinação de bismuto com maior sensibilidade. Além disso, foram avaliadas a vazão do gás de arraste, a altura do reator-separador e a temperatura de atomização da bismutina.

Foi feito também um estudo para determinar os íons que interferem na determinação de bismuto, nas condições mais adequadas para a análise. Avaliaram-se as concentrações relativas nas quais caracterizou-se a interferência e, a seguir, foi realizado um estudo visando eliminar ou minimizar este efeito.

O sistema foi avaliado quanto à exatidão (em relação a uma amostra padrão certificada) e à precisão, após a otimização dos parâmetros, e o teor de bismuto foi determinado em materiais clínicos, metalúrgicos e ambientais.

III.5 - AMOSTRAS

De acordo com os objetivos deste trabalho, foi feita a determinação de bismuto em matrizes bastante distintas entre si. Desta forma, foi necessário preparar cada amostra, em triplicata, de acordo com suas particularidades.

III.5.1 - AMOSTRAS DE INTERESSE CLÍNICO

A) Medicamentos

** Salicilato de Bismuto Composto Von Roosmalen

Foi pesado 0,1g do medicamento, dissolvido em 10 ml de HCl 5,0 M e evaporado até quase secura. A seguir, foi diluído a 100,0 ml com HCl 1,0 M. A amostra preparada desta forma contém cerca de $20 \mu\text{g ml}^{-1}$ de Bi (valor declarado). Após diluição adequada a mesma foi introduzida ao sistema para determinar sua concentração. O resultado foi comparado com medidas feitas utilizando sistema convencional de absorção atômica com chama nas condições fornecidas pelo fabricante (Perkin-Elmer 5000).

** Comprimidos de Nitrato Básico de Bismuto Composto Roter

Cada comprimido foi dissolvido em 10 ml de HCl 5,0 M e 2 ml de HNO_3 conc. e levado à chapa de aquecimento até quase a secura. A seguir, foram adicionados 10 ml de HCl 5,0 M e, novamente evaporado até quase secar. Com a obtenção de solução límpida, incolor, a mesma foi diluída a 1.000 ml com HCl 1,0 M obtendo-se uma solução contendo $200 \mu\text{g ml}^{-1}$ de bismuto, de acordo com o valor declarado. Após diluição adequada, a concentração de bismuto foi determinada utilizando o método desenvolvido e o resultado foi comparado com aquele obtido no sistema convencional, com chama.

B) Urina

A aliquotas de 10,00 ml de urina foram adicionados 10 ml de HNO_3 conc. As amostras foram aquecidas até quase a secura, quando foram adicionados 3 ml de HCl conc. e, então, evaporadas novamente até quase secar. A seguir, o volume foi elevado a 10,0 ml com HCl 1,0 M e as soluções foram medidas, determinando-se

a concentração de bismuto na urina. Para comparação dos resultados foram feitas medidas também com forno de grafite (em meio de HNO_3 0,2% e Ni como modificador de matriz) /45/. (Ver Apêndice B)

III.5.2 - AMOSTRAS DE INTERESSE METALÚRGICO

A) Liga de Estanho

Adicionaram-se 3 ml de HNO_3 conc. a 0,1 g da amostra e aqueceu-se em chapa até quase a secura. Filtrou-se o precipitado de ácido meta-estânico formado, lavando-o com HNO_3 1:1 e, em seguida evaporou-se o filtrado até quase secar. Adicionaram-se 5 ml de HCl conc. e evaporou-se novamente até quase secar. O tratamento com HCl foi repetido e, a seguir, diluiu-se a amostra a 50,0 ml com HCl 1,0 M. A concentração de bismuto foi determinada através da geração da bismutina e o resultado comparado com o certificado fornecido pelo National Bureau of Standards - United States Department of Commerce - Washington 25, D.C. - Amostra Padrão 54D (liga à base de estanho).

B) Aços

O material (0,1 g) foi dissolvido com HNO_3 conc. e aquecimento. Depois de evaporado o ácido nítrico, adicionou-se HCl conc. A solução foi aquecida até quase secar e o tratamento com HCl (5 ml) foi repetido. A seguir, diluiu-se a amostra a 10,0 ml com HCl 1,0 M e mediu-se a absorbância, comparando-se o resultado com o valor de referência fornecido pelo National Bureau of Standards - United States Department of Commerce (Materiais Padrões 361, 362 e 364).

C) Latão

A amostra (5,0 g) foi tratada com 6 ml de HCl conc., 2 ml de HNO_3 conc. e aquecimento. Depois de praticamente seca foi tratada com HCl conc. e, novamente, evaporada próxima à secura. Repetiu-se o tratamento com HCl conc. e, no final, a amostra foi filtrada e diluída a 100,0 ml com HCl 1,0 M. A determinação de bismuto foi feita utilizando-se a técnica de geração de hidretos e os resultados foram comparados com medidas feitas em absorção atômica com forno de grafite (em meio nítrico e utilizando Ni como modificador de matriz) /45/. (Apêndice B)

D) Bronzes

As amostras =Bronze de Cañón e Bronze Fluorescente=(cerca de 0,1 g) foram dissolvidas com ácido nítrico e aquecimento. Filtrou-se o precipitado de ácido meta-estânico formado lavando-o com HNO_3 1:1. Após aquecimento com evaporação da solução, próxima à secura, adicionou-se HCl conc. (5 ml). Repetiu-se o aquecimento à secura e, no final, as amostras foram diluídas a 25,0 ml com HCl 1,0 M e a absorbância de cada solução foi medida, após diluição adequada. Os resultados foram comparados com medidas feitas com espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, em meio de HNO_3 0,2% e Ni como modificador de matriz /45/. (Apêndice B)

III.5.3 - AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL

Foi feita a determinação de bismuto em sedimentos provenientes de lugares distintos: o Rio Tietê, em São Paulo, SP (local de coleta : ao lado da Rodovia Marginal do Tietê, imediatamente após uma draga ter removido o sedimento do leito do rio), o

Rio Congo, no Zaire, África Central (local de coleta: estuário do rio) e uma amostra padrão de sedimento (Pond Sediment, NIES Nº 2; Environment Agency - National Institute for Environmental Studies - Japan) que, entretanto, não possuía valor certificado para bismuto. As amostras foram submetidas a uma extração redutiva e uma oxidativa /85/, no material seco.

Extração Redutiva /85/

À 1,0 g da amostra adicionaram-se 20 ml de hidroxilamina 0,04 M em HAc 25% (v/v). Aqueceu-se a 96 ± 3 °C, agitando ocasionalmente, durante 6 horas. A fração extraída (separada por centrifugação a 2.000 rpm, durante 30 minutos) foi tratada com HNO₃ conc. e, posteriormente, com HCl conc. e aquecimento. A amostra foi diluída a 10,0 ml de HCl 1,0 M e, a seguir, determinou-se o teor de bismuto na mesma.

Extração Oxidativa /85/

À 1,0 g da amostra foram adicionados 3 ml de HNO₃ 0,02 M e 5 ml de H₂O₂ 30% (ajustada a pH 2 com HNO₃ 0,02 M). Aqueceu-se a 85 ± 2 °C por 2 horas, com agitação ocasional. Uma segunda alíquota de H₂O₂ 30% ajustada a pH 2 com HNO₃ 0,02 M foi adicionada e a amostra foi novamente aquecida a 85 ± 2 °C por 3 horas, com agitação intermitente. Após resfriada, adicionaram-se 5 ml de NH₄Ac 3,2 M em HNO₃ 20% (v/v) e diluiu-se a 20 ml com agitação contínua, durante 30 minutos. A fração extraída (separada por centrifugação a 2.000 rpm, durante 30 minutos) foi tratada com HNO₃ conc. e posteriormente, com HCl conc., em chapa quente, para evaporação. A amostra foi diluída a 10,0 ml com HCl 1,0 M e o teor de bismuto foi determinado.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - TESTES PRELIMINARES

Quando se faz a determinação de uma certa espécie utilizando a técnica de geração de hidretos, um dos parâmetros a ser estudado é a temperatura de atomização, porque cada elemento tem uma temperatura adequada para a atomização do respectivo hidreto. Apesar de existirem atomizadores com as extremidades laterais fechadas por janelas de quartzo, em nosso estudo foi usado um tubo aberto e, dessa forma, a temperatura não era constante em toda sua extensão. Por isso, foi necessário calibrar o atomizador, isto é, verificar a temperatura em diferentes pontos do seu interior. A Figura IV.1 mostra o perfil de temperatura obtido com o atomizador de quartzo (17 x 0,8 cm), recoberto com fio de Ni-Cr. Na parte A, o atomizador estava recoberto somente com fio de amianto, enquanto que na parte B, sobre este foi colocada uma capa, feita em alumínio, que permitia a obtenção de temperaturas maiores e menos sensíveis a oscilações durante as medidas. O fio de Ni-Cr foi enrolado sobre os 13 cm centrais do tubo de quartzo. Os 2 cm restantes em cada extremidade foram mantidos sem o fio visando uma diminuição de temperatura nessas áreas porque, quando se utiliza uma cela de atomização com extremidades abertas podem ocorrer sinais de absorção cujos valores não são reais, devido à ignição da mistura hidrogênio-ar nas extremidades da cela. A diminuição da temperatura nessas áreas elimina este problema /28/ sem a necessidade de passar nitrogênio pelas extremidades /88/ ou, então, fechá-las com janelas de quartzo /72, 99/. Como se observa na Figura IV.1.A a temperatura nas extremidades da cela é menor, aumentando à medida que se aproxima do pon

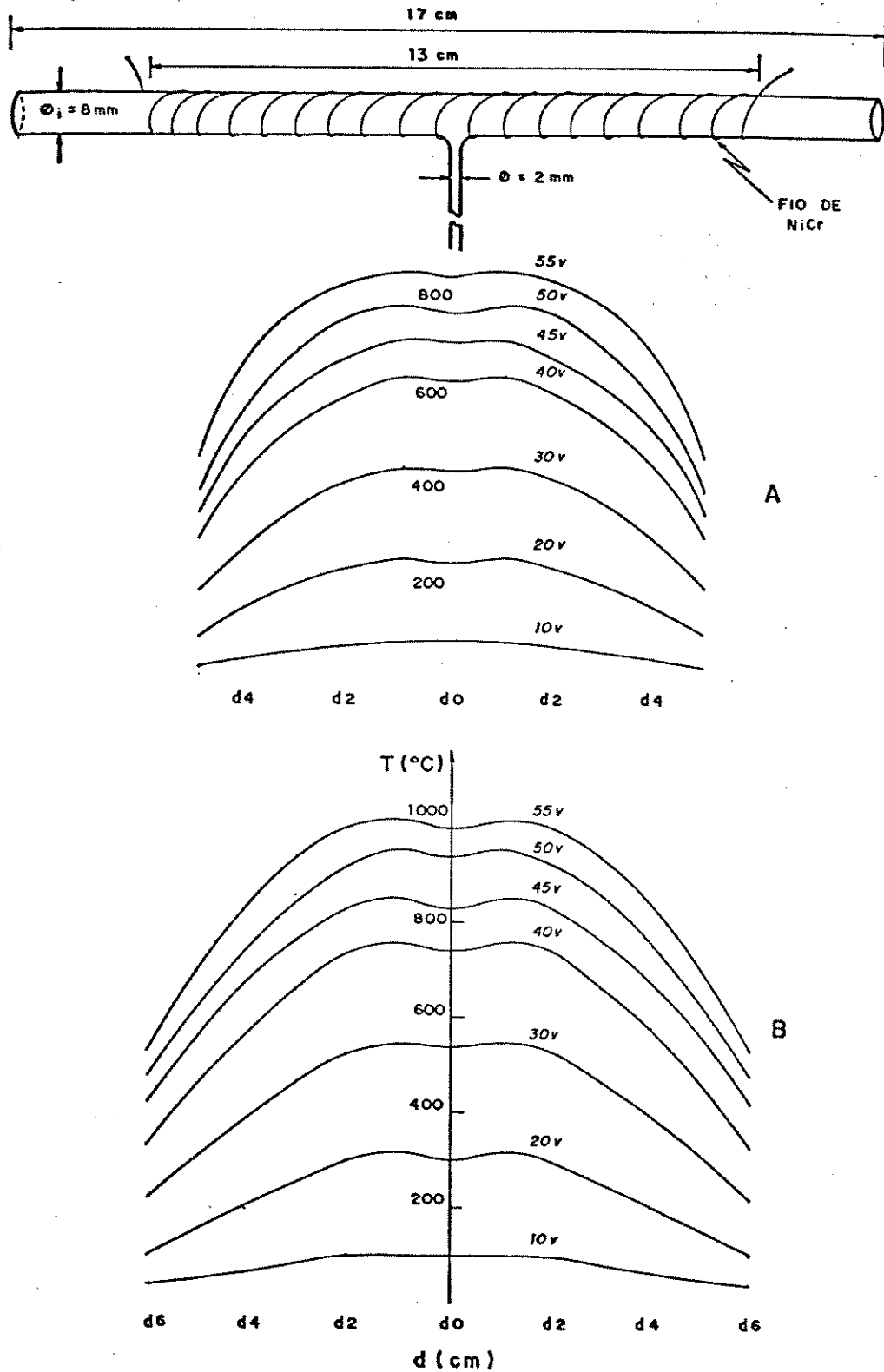


Figura IV.1 - Perfil de temperatura obtido com o atomizador de quartzo. A - sem capa de alumínio
B - com capa de alumínio

to central, onde sofre um leve abaixamento, ocasionado pela junção dos dois segmentos do atomizador que conduz o N_2 , carregador da bismutina. Em presença da capa de alumínio (Figura IV.1.B) observa-se um aumento significativo da temperatura para a aplicação de uma mesma tensão. Pequenas diferenças de temperatura podem ser observadas entre os dois lados do atomizador, numa mesma voltagem, devido à imperfeições na confecção da resistência. Quanto à temperatura máxima obtida no interior do atomizador, a mesma é limitada pelo regulador de voltagem e pela resistividade do fio de Ni-Cr.

Em presença de uma vazão de 120 ml N_2 /min. obtém-se o mesmo perfil; entretanto, na ausência da capa de alumínio ocorre uma diminuição da temperatura (20 a 60 °C), principalmente na área central do atomizador. Na presença da capa de alumínio a temperatura mantém-se praticamente inalterada.

O mesmo perfil foi obtido também para atomizadores de diferentes tamanhos. A escolha do atomizador de 17 x 0,8 cm deveu-se à obtenção de sinais de absorbância mais sensíveis. Quando foi utilizado um atomizador de comprimento menor, com fio de Ni-Cr enrolado em toda sua extensão, o que aumenta a ignição H_2 -ar nas suas extremidades, tanto a repetibilidade como a sensibilidade diminuíram.

Os testes iniciais para a determinação de bismuto foram feitos com sistema em linha única, similar ao usado por Åström /9/ e Yamamoto et al. /93/. Entretanto, os sinais obtidos não apresentaram boa repetibilidade, além de necessitar altas vazões de N_2 , para transportar o hidreto ao atomizador. Um dos pontos críticos, entretanto, quando se utiliza a técnica de geração de hidretos, é o separador gás-líquido. Para este trabalho foram testados vários tipos de separadores, tentando aumentar a eficiência na separação do hidreto gasoso da fase líquida onde o mesmo se forma. Porém, mesmo aqueles que proporcionaram maior sensibilidade

(separadores miniaturizados, em forma de U ou H) não foram totalmente satisfatórios, porque nem sempre a drenagem da fração líquida ocorria de maneira constante, ocasionando a presença de um volume suficiente para diluir o hidreto formado, diminuindo o sinal obtido e também a repetibilidade, além de causar refluxos constantes.

Para superar este problema foi testado um separador do tipo varredura (Figura III.1, pág. 26), onde os orifícios de entrada da mistura (hidreto gasoso + fração líquida) e de saída da fração líquida estavam na mesma altura, possibilitando a presença de pequeno resíduo de líquido (cerca de 200 μ l = volume de residência) no seu interior. A introdução de N_2 na parte inferior do separador, através de uma placa de vidro sinterizado, 'varria' o hidreto formado para o atomizador. A saída da fração líquida, uniforme e constante, 'aspirada' pela bomba peristáltica (BP), evitava a passagem da mesma ao atomizador. Desta forma, foram obtidos sinais repetíveis, além de um acentuado aumento na sensibilidade, o que mostrou a melhor eficiência da separação.

Quando foi testado o sistema com zonas coalescentes em confluência (Figura III.3, pág. 30) os resultados obtidos mostraram-se mais promissores, tanto em termos de sensibilidade como de repetibilidade. Com base nestes resultados, foi feito um estudo completo visando a otimização dos parâmetros envolvidos no sistema de zonas coalescentes e na técnica de geração de hidretos, para a determinação de bismuto, como mostrado a seguir. Os resultados expressam a absorbância obtida quando amostras e reagente foram injetados, no mínimo em triplicata. A maioria dos testes foi feita para três diferentes concentrações de bismuto, visando uma melhor observação do comportamento do sistema. Em todos os testes foi utilizado o corretor de fundo, porém observou-se que seu sinal manteve-se inalterado ao longo das medidas, exceto em presença de um grande excesso de alguns íons interferentes, quando seu uso foi imprescindível.

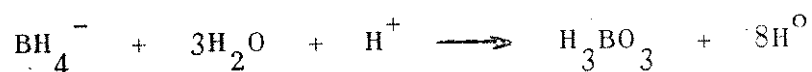
IV.2 - CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

No sistema com zonas coalescentes em confluência volumes iguais de amostra e de reagente redutor são introduzidos em fluxos de carregadores separados de mesma vazão, para garantir a perfeita mistura das soluções /15/.

Apesar de alguns elementos formarem hidretos sob condições alcalinas /56/, a bismutina só é gerada em meio ácido sendo utilizado, na maioria dos casos, o ácido clorídrico /9, 88, 93/. Assim, no desenvolvimento deste método de análise o ácido clorídrico foi utilizado como carregador da amostra.

Quanto ao agente redutor, o uso de reagentes como cloreto estanoso, zinco em pó ou magnésio e tricloreto de titânio /46/ foi substituído pelo borohidreto de sódio (NaBH_4) a partir de 1972 /20/. Desde então, este é o reagente mais utilizado, principalmente pelo fato de reduzir os oito elementos que geram hidretos com maior eficiência e menor tempo. Desta forma, este trabalho foi desenvolvido utilizando-se o borohidreto como redutor. Como carregador do borohidreto foi utilizada água deionizada.

Quando o borohidreto de sódio entra em contato com a solução ácida da amostra, decompõe-se imediatamente, ocorrendo a liberação de hidrogênio.

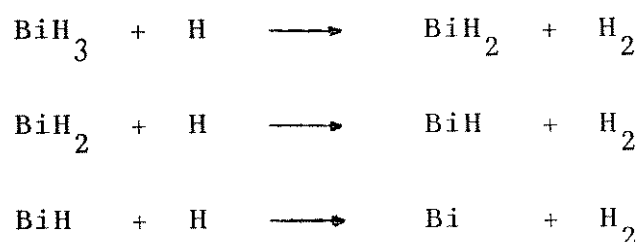


Com a liberação do hidrogênio ocorre, simultaneamente, a reação de formação da bismutina (BiH_3), numa bobina de reação colocada logo após o ponto de confluência:



A mistura (hidreto + fração líquida) é levada ao separador gás-lí-

quido, do tipo varredura, onde a fração gasosa ($\text{BiH}_3 + \text{H}^0$) é separada da fração líquida. O hidreto gerado (BiH_3) é transportado ao atomizador juntamente com o excesso de radicais hidrogênio e o gás de arraste. Levando-se em conta os estudos feitos por Dědina e Rubeška /36/ e Welz e Melcher /103/ sobre o mecanismo de atomização de hidretos, pode-se considerar que a atomização da bismutina no tubo de quartzo aquecido é devida às colisões com os radicais hidrogênio. Então:



Considerando que a bismutina é formada quando a amostra acidificada entra em contato com a solução de borohidreto, um dos parâmetros estudados foi o tempo necessário para esta reação. Para isto foram confeccionadas bobinas de reação (BR) de diferentes comprimentos (enroladas sobre um tubo de 1,1 cm de diâmetro), as quais foram testadas em função da quantidade de amostra e de redutor introduzidos no sistema. Para cada concentração de bismuto (40, 80 e 120 ng ml^{-1}) foram testadas cinco bobinas de reação com 10, 15, 30, 50 e 75 cm de comprimento, respectivamente e, para cada uma delas foram introduzidos seis volumes de amostra e de reagente redutor, isto é, 30, 50, 75, 100, 150 e 200 μl , tornando possível avaliar o comportamento do sistema em presença de diferentes quantidades de bismuto. A concentração de ácido clorídrico utilizada neste teste foi de 1,0 M e a de borohidreto de sódio foi de 1,0% em KOH 0,05 M. A vazão de N_2 foi de 110 ml min^{-1} e a dos carregadores, 1,9 ml min^{-1} . A temperatura de 900 $^{\circ}\text{C}$ foi uti

lizada para atomizar a bismutina e a altura do reator-separador foi de 6 cm. Os resultados obtidos mostraram o mesmo perfil para as diferentes bobinas de reação, isto é, o sinal de absorbância aumentou com o volume de amostra e de redutor injetados. Porém, como mostra a Figura IV.2, não foi significativamente alterado em função do comprimento das mesmas. Esta figura mostra o efeito do comprimento da bobina de reação para um volume de 50 μ l de solução de bismuto e de borohidreto, mas o mesmo comportamento foi observado para os demais volumes. A absorbância foi levemente maior para a bobina de 15 cm, diminuindo quando o tempo de reação aumentou, devido à diluição sofrida pela amostra. Além disso, deve-se levar em conta também a instabilidade da bismutina. Estudos cinéticos feitos por Chapman e Dale /28/ em sistemas não automatizados mostraram que o hidreto de

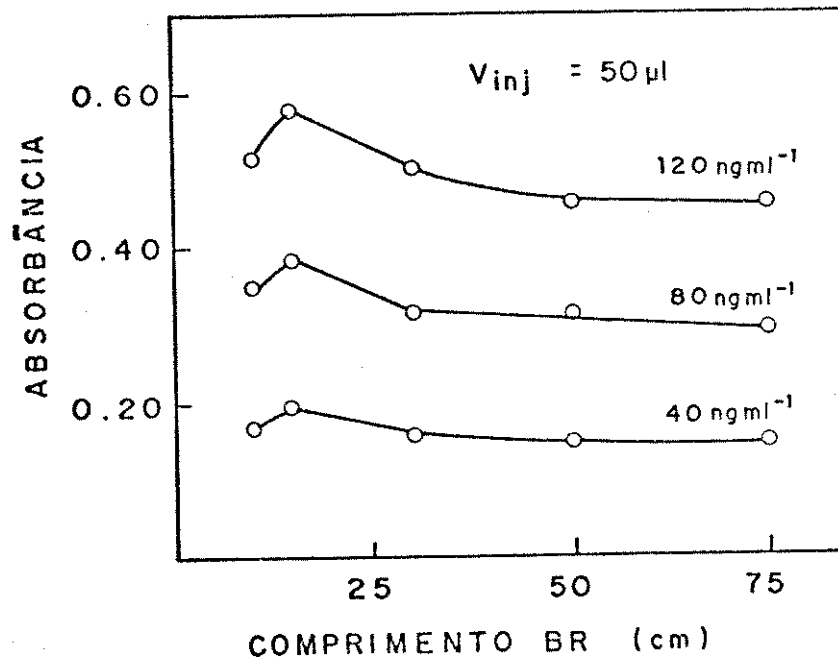


Figura IV.2 - Efeito do comprimento da bobina de reação na determinação de bismuto. $C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ M}$; $C_{\text{NaBH}_4} = 1,0\%$; $T_{\text{at.}} = 900^\circ\text{C}$; $V_{\text{N}_2} = 110 \text{ ml min}^{-1}$.

bismuto é gerado mais lentamente que os hidretos de estanho, chumbo e telúrio e, assim, a coleta do hidreto fornece maior sensibilidade que a sua introdução direta no atomizador. Entretanto, a maioria dos estudos feitos sobre a estabilidade de hidretos mostra o contrário, isto é, que um tempo de coleta prolongado resulta em baixa sensibilidade, porque o hidreto de bismuto é extremamente instável /41, 44/, ocorrendo decomposição térmica mesmo à temperatura ambiente /9/. Desta forma, quanto maior o tempo de reação menor o sinal obtido. Assim, levando em conta a melhor disposição do sistema, a repetibilidade e a sensibilidade foi usada a bobina de 15 cm para a continuidade deste trabalho.

Quanto ao volume da amostra observou-se que, apesar do sinal aumentar quando volumes maiores foram introduzidos, a repetibilidade e a frequência de injeção diminuíam para volumes superiores a 100 μ l. Volumes menores poderiam, então, ser utilizados. Um aspecto considerado na escolha deste volume foi a eficiência da separação das fases gasosa e líquida. Era importante saber se a introdução de um volume maior de solução de bismuto afetava, de alguma forma, o seu desempenho. Isto porque a introdução de um volume maior de amostra causava deformação na forma do pico obtido. Para verificar a eficiência do transporte do bismuto ao atomizador foi feita a análise do resíduo descartado do separador gás-líquido. Um 'spot-test' /40/, com solução de estanito alcalino, não forneceu resultados satisfatórios porque o seu limite de detecção é de 0,01 μ g, muito alto para os níveis de bismuto utilizados, apesar de ter sido usado o recurso de concentrar a solução. Assim, foi feito um teste que consistiu em injetar diferentes volumes de amostra de concentrações variáveis de tal forma que, no final, fosse introduzida no sistema a mesma massa de bismuto. Neste caso, as medidas de absorbância, utilizando a área do pico, deveriam ser iguais. A Tabela IV.1 mostra os resultados obtidos para a injeção de 4 ng de bismuto em

Tabela IV.1 - Área de pico para a injeção de 4 ng de bismuto.

Altura do reator-separador: 6 cm; $C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ M}$;

$C_{\text{NaBH}_4} = 1,0\%$ em KOH 0,05 M; $V_{\text{N}_2} = 115 \text{ ml min}^{-1}$.

Volume de injeção (μl)	Conc. Bismuto (ng ml^{-1})	Área de Pico (A.s)
30	133,3	3,849
50	80,0	3,901
75	53,3	4,058
100	40,0	3,846
150	26,7	3,665

diferentes volumes, onde o valor da área corresponde à média de 5 medidas. Observa-se que, apesar dos valores não coincidirem, as diferenças entre os mesmos são pequenas, principalmente para volumes entre 30 e 100 μl . Desta forma, o reator-separador do tipo varredura mostrou-se eficiente na separação das fases e qualquer destes volumes podia ser utilizado. Para continuar este trabalho, optou-se pela introdução no sistema de 50 μl de amostra e de reagente redutor.

Determinados o comprimento da bobina de reação e o volume de injeção de amostra e de redutor, estudou-se a concentração de borohidreto de sódio necessária para reduzir o bismuto. A função do borohidreto é fornecer radicais hidrogênio, que reagem com o bismuto para formar o hidreto. Assim, foi importante verificar o comportamento do sistema frente a diferentes quantidades deste reagente. Para isto, foram testadas soluções cujas concentrações va-

riavam de 0,25 a 5,0%, observando-se que a absorvância aumentou até 2,0% de NaBH_4 e depois, praticamente estabilizou, como mostra a Figura IV.3. Este comportamento foi verificado quando quantidades crescentes de bismuto foram introduzidas (a injeção de 50 μl de soluções 40, 80 e 120 ng ml^{-1} corresponde a 2, 4 e 6 ng de bismuto). Isto mostrou que a introdução de 50 μl de uma solução 2,0% de borohidreto foi suficiente para reduzir o bismuto, independente de sua quantidade, pois concentrações mais elevadas do elemento foram injetadas observando-se o mesmo resultado. Entretanto, além da geração da bismutina, ocorria a formação de grande quantidade de hidrogênio, o que podia ser observado pelo borbulhamento no reator-separador. Este excesso de H_2 gerado provocava uma menor repetibilidade dos sinais obtidos, devido à diluição sofrida pelo hidreto de bismuto. Assim, considerou-se conveniente a utilização de uma solução 1,0% de borohidreto para a continuidade do trabalho.

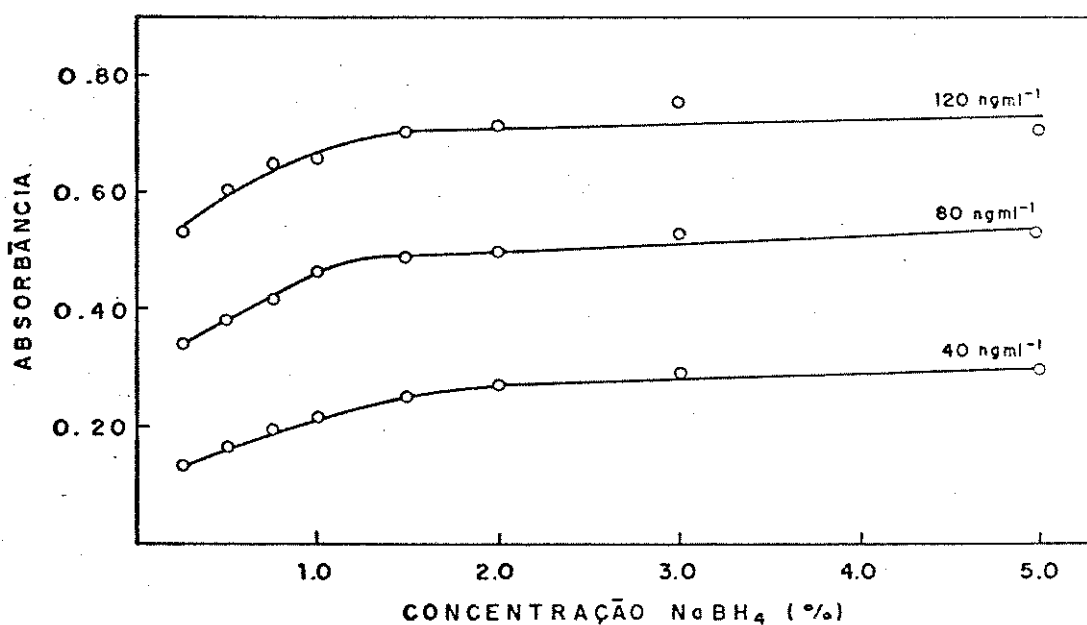


Figura IV.3 - Efeito da concentração do redutor na determinação de bismuto. $V_{inj} = 50 \mu\text{l}$; $BR = 15 \text{ cm}$; $V_{N_2} = 120 \text{ ml min}^{-1}$; $T_{at} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{car} = 1,9 \text{ ml min}^{-1}$

A seguir, foram testadas soluções de HCl no intervalo de 0,2 a 5,0 M para determinar a concentração de ácido mais adequada para a formação do hidreto de bismuto. Estas soluções foram utilizadas no preparo das amostras e na linha de carregador das mesmas. Assim, quando foi testado o HCl 0,2 M como carregador, as soluções de 40, 80 e 120 ng ml⁻¹ também foram preparadas com este ácido, e assim sucessivamente para as demais concentrações. Observou-se que, ao contrário de elementos como o chumbo e o estanho, cujas absorbâncias diminuem para concentrações de ácido clorídrico superiores a 0,2 e 0,5 M, respectivamente /88/, a geração da bismutina é praticamente independente da acidez acima de 0,5 M (Figura IV.4) Estes resultados concordam com os obtidos por Thompson e Thomerson /88/ no sistema convencional e por Åström /9/ e Yamamoto et al. /93/ em sistemas automatizados. Isto significa que, apesar do

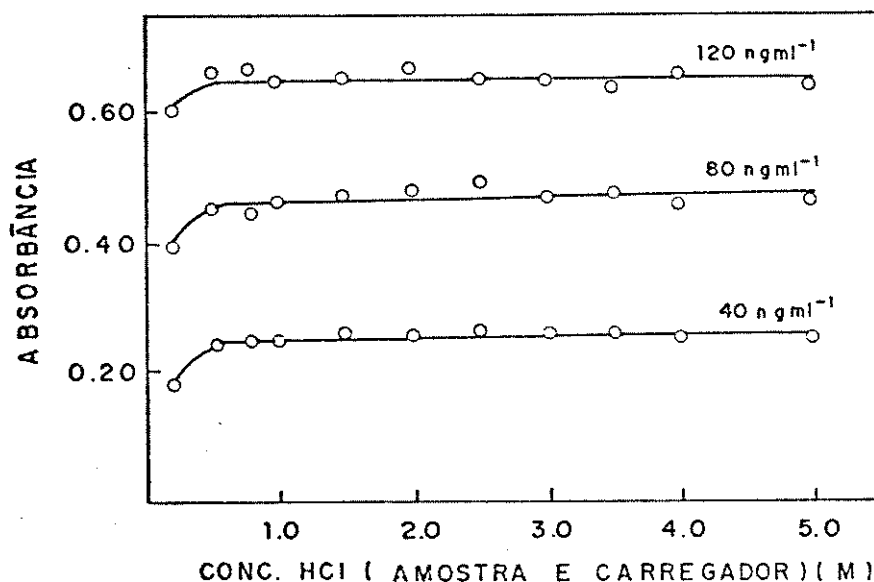


Figura IV.4 - Efeito da concentração de ácido clorídrico na geração da bismutina.

$$C_{\text{NaBH}_4} = 1,0\%;$$

$$V_{\text{inj.}} = 50 \mu\text{l}; V_{\text{car.}} = 1,9 \text{ ml min}^{-1}.$$

hidreto necessitar de meio ácido para ser formado, não é necessária uma acidez muito alta, ao contrário das condições utilizadas por Schmidt *et al.* /78/ (HCl conc.). Convém salientar, entretanto, que num teste onde as amostras foram preparadas com água deionizada, ao invés de HCl, os valores de absorbância foram reduzidos cerca de cinco vezes, para qualquer concentração de ácido testada. Isto mostra que a presença de H^+ é necessária, na reação com o reagente redutor, para liberar o hidrogênio que reage com o bismuto, formando a bismutina. Porém, como as amostras (reais) estarão em meio ácido depois do tratamento inicial, não são esperados problemas deste tipo.

Para confirmar que a acidez não constituía um parâmetro crítico deste sistema, foi feito um teste mantendo constante a concentração de HCl no carregador (1,0 M) e variando a da amostra entre 0,5 e 5,0 M. O sinal de absorbância permaneceu inalterado, como mostra a Figura IV.5. Esta observação é interessante,

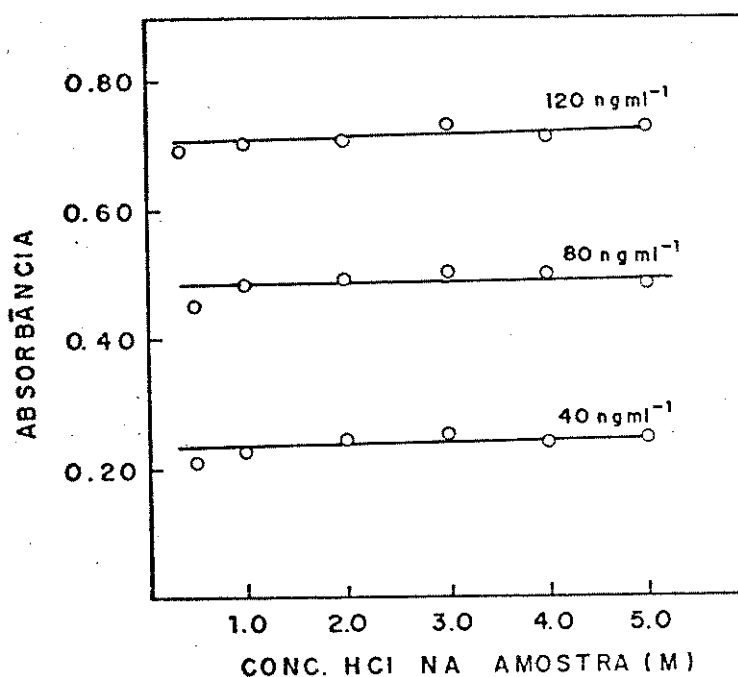


Figura IV.5 - Efeito da concentração de HCl no preparo das amostras. $C_{HCl \text{ no car.}} = 1,0 \text{ M}$; $V_{inj.} = 50 \mu\text{l}$; $V_{car.} = 1,9 \text{ ml min}^{-1}$; $V_{N_2} = 110 \text{ ml min}^{-1}$.

pois mostra que não é necessário um controle rígido da acidez no preparo das amostras. Isto é particularmente importante quando se trata com amostras reais pois, às vezes, é necessário um ataque ácido mais drástico e, nesse caso, a acidez da solução final pode ser diferente de 1,0 M.

Os trabalhos discutidos na literatura propõem o HCl como o ácido de escolha para acidular a amostra que irá reagir com o borohidreto para gerar o hidreto de bismuto. Entretanto, considerou-se importante verificar o efeito de diferentes ácidos na de terminação de bismuto, particularmente ácidos que podem ser usados no tratamento inicial de uma amostra. Com este objetivo foram testados os ácidos clorídrico, fosfórico, nítrico, perclórico e sulfúrico em concentrações de 0,2 a 5,0 M, na linha do carregador e no preparo da amostra. A figura IV.6 mostra que o ácido clorídrico foi o que proporcionou o maior sinal analítico. O ácido fosfórico apresentou o mesmo perfil do HCl, porém a absorbância foi menor, provavelmente devido à formação de espécies menos reativas frente ao a

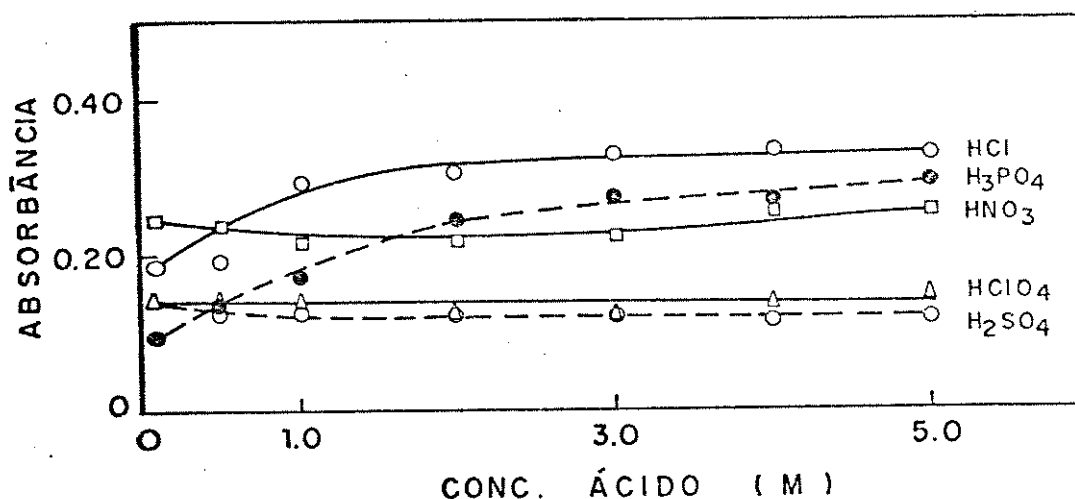


Figura IV.6 - Comparação do efeito de diferentes ácidos na geração da bismutina. $C_{\text{NaBH}_4} = 1,0 \%$;
 $V_{\text{inj.}} = 50 \mu\text{l}$; $V_{\text{N}_2} = 120 \text{ ml/min}$; $T_{\text{at.}} = 850^\circ\text{C}$
 $\text{Conc. Bi} = 40 \text{ ng ml}^{-1}$; Reator-separador=6 cm.

gente redutor. Para os ácidos nítrico, perclórico e sulfúrico, o aumento de concentração não alterou o valor da absorbância, a qual foi menor que a observada com HCl e H_3PO_4 , o que pode estar relacionado com interações dos grupos NO_3^- , ClO_4^- e $SO_4^{=}$ com a espécie de interesse, prejudicando a formação da bismutina.

Assim, nestas condições, o ácido clorídrico foi o que mais favoreceu os objetivos deste trabalho. Entretanto, a manipulação de amostras reais, de diferentes origens, mostra que nem sempre é possível o seu tratamento somente com ácido clorídrico. Na maioria dos casos é necessário um tratamento com ácido nítrico, sulfúrico, perclórico, ou mesmo a mistura de alguns desses ácidos. De acordo com a Figura IV.6 esses ácidos afetam negativamente a determinação de bismuto. Por outro lado, quando for necessário utilizá-los será difícil eliminá-los totalmente com aquecimento e, assim, algum ácido ainda estará presente na solução final. Desta forma, foi feito um estudo em que o carregador consistiu de ácido clorídrico 1,0 M e a amostra foi preparada com uma mistura de ácido clorídrico 1,0 M e ácido nítrico, sulfúrico ou perclórico em concentrações de 0,25, 0,5, 0,8 e 1,0 M. A Figura IV.7 mostra que a mistura de ácidos diminuiu o sinal em todos os casos e que o efeito é maior com o aumento da concentração. A absorbância é menos afetada em presença de ácido nítrico do que em presença dos ácidos perclórico e sulfúrico, concordando com os resultados obtidos na Figura IV.6. Assim, é aconselhável não utilizar estes ácidos ou, então, pode-se aquecer a solução a altas temperaturas para tentar eliminá-los. Porém, há o risco do bismuto ser volatilizado, alterando o resultado final da análise.

Outro parâmetro estudado foi a altura do reator-separador porque, conforme pode ser visto na Figura III.1, a parte central do mesmo pode ter diferentes tamanhos e isto pode afetar o resultado final pois aumenta a distância a ser percorrida pelo hi-

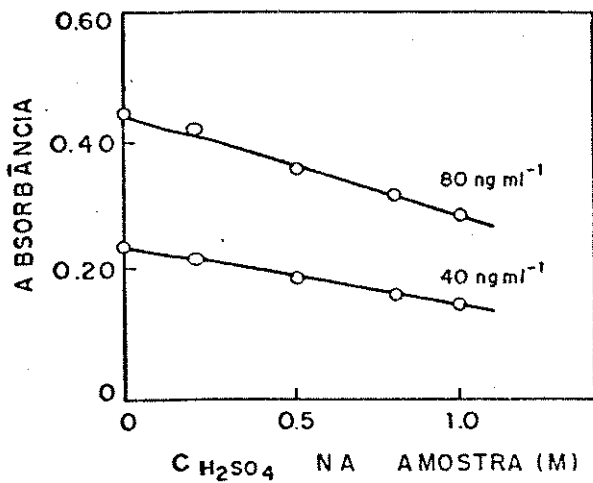
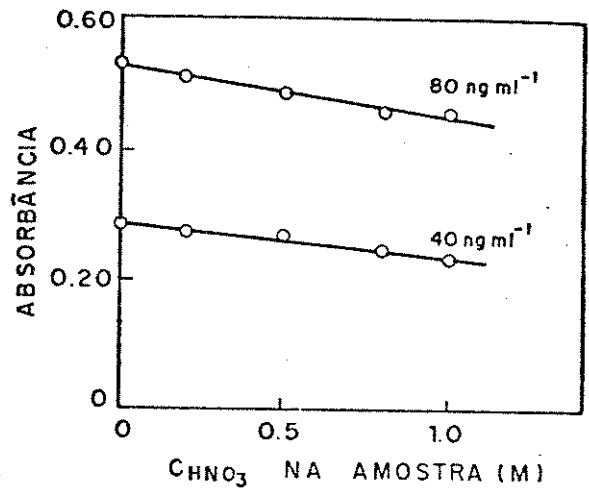
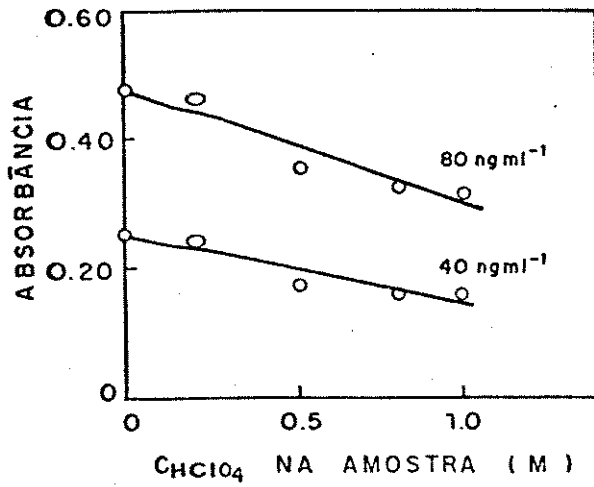


Figura IV.7 - Determinação de bismuto em função da mistura de ácidos no preparo das amostras.

dreto, após a separação da fase líquida. Foram testadas três alturas, a saber: 4, 6 e 10 cm e observou-se experimentalmente (Figura IV.8) que aumentando o tamanho do reator-separador a absorbância diminuía, mostrando que ocorria diluição do hidreto à medida que aumentava o volume entre a sua separação da fração líquida e a chegada ao atomizador. A melhor eficiência na separação do hidreto foi

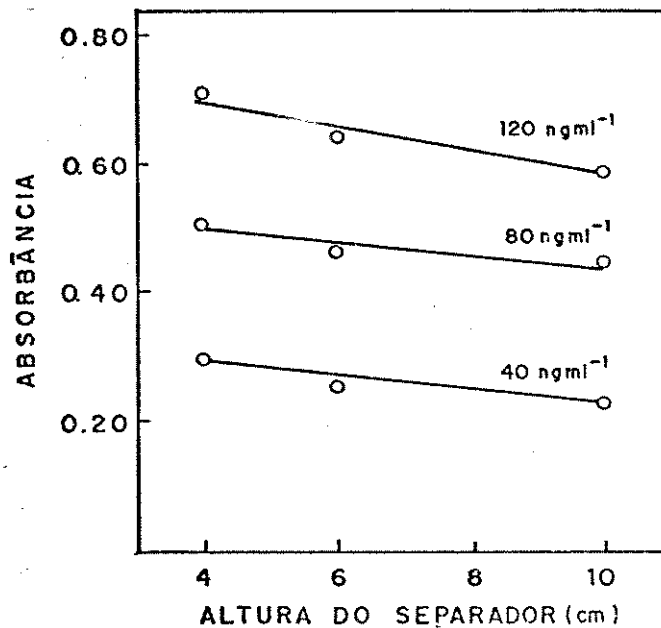


Figura IV.8 - Efeito da altura do reator-separador

na determinação de bismuto. $V_{inj.} = 50 \mu l$;
 $V_{car.} = 1,9 \text{ ml min}^{-1}$; $V_{N_2} = 110 \text{ ml min}^{-1}$;
 $T_{at.} = 900^\circ C$; $C_{NaBH_4} = 1,0\%$ em KOH 0,05 M.

obtida com o reator-separador de 4 cm. Nestas condições, uma fração maior de bismutina foi separada da mistura e, além disso, como o volume da cela de separação é menor, a perda por diluição pelo gás de arraste também diminuiu. Apesar disso, o separador de 4 cm não foi considerado o melhor porque, apesar do sinal, havia a possibilidade de passagem da fração líquida da mistura para o atomizador. Além disso, após um reduzido número de injeções observou-se que vapor d'água ficava retido no caminho entre o reator-separador e o atomizador. Em ambos os casos, a repetibilidade diminuiu devido à diluição do hidreto. Para contornar este problema estudou-se a possibilidade de utilizar reagentes químicos que absorvem vapor d'água. Assim, a primeira tentativa foi a introdução de um 'impinger' contendo H_2SO_4 conc. entre o reator-separador e o atomizador. Os resul-

tados obtidos mostraram uma redução de cerca de 25% do sinal quando foi utilizado este procedimento. Outra tentativa foi a introdução de uma coluna de vidro preenchida com CaCl_2 anidro. Neste caso também houve redução do sinal correspondente a 25% para uma coluna de 3,5 cm de comprimento e de 80% para uma coluna de 6,5 cm. Isto mostra que, se houve alguma eficiência na absorção do vapor d'água, o efeito provocado pelo aumento do percurso foi maior, aumentando a diluição da bismutina pelo gás de arraste ou ainda, que a água retida pelo CaCl_2 absorveu o hidreto de bismuto, impedindo sua chegada ao atomizador. Foi feito um teste com um separador de vidro, com 6 cm de altura e capacidade de volume correspondente ao de acrílico e também neste caso a absorbância diminuiu. Este fato sugere que, além da diluição, pode ocorrer perda por adsorção nas paredes do vidro, pois neste caso uma silanização não é eficiente devido ao contato permanente e prolongado com a mistura gás-líquido. Assim, optou-se pelo uso do reator-separador de acrílico, com 6 cm de altura, dispensando-se o uso de agente secante.

Além da distância a ser percorrida pelo hidreto é importante também considerar a velocidade de separação da mistura líquida e de seu transporte ao atomizador, que é feito pelo gás de arraste (N_2) e que determina a sensibilidade e a frequência de injeção. Observou-se experimentalmente que para vazões menores do que 90 ml min^{-1} não havia repetibilidade e os sinais eram largos e deformados, mostrando que a separação das fases gasosa e líquida era irregular. A Figura IV.9 mostra os valores de absorbância obtidos para vazões de 90 a 200 ml min^{-1} , onde vazões menores determinaram maior sensibilidade, porém menor frequência de injeção. Com vazões de N_2 maiores que 130 ml min^{-1} a frequência de injeção aumentou e o sinal analítico diminuiu, devido à diluição sofrida pela bismutina durante seu transporte ao atomizador. Assim, mantendo o compromisso entre sensibilidade e tempo de análise, as vazões de 110 a

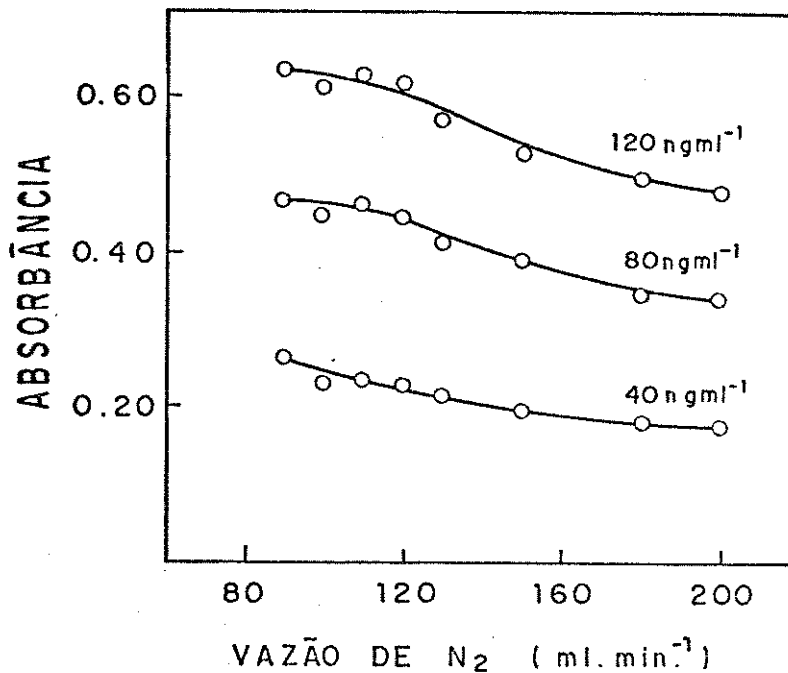


Figura IV.9 - Efeito da vazão de N₂ na determinação de bismuto com geração de hidreto.

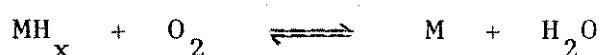
$V_{inj} = 50 \mu l$; BR = 15 cm; $C_{NaBH_4} = 1,0\%$
 $C_{HCl} = 1,0 M$; reator-separador = 6 cm.

120 ml min⁻¹ foram consideradas as mais adequadas para a determinação de bismuto.

Segundo Parisi /72/, o uso de argônio como gás de arraste de AsH₃ aumentou a sensibilidade, provavelmente devido à baixa capacidade calorífica deste gás, resultando em maior temperatura de atomização. Neste trabalho substituiu-se o nitrogênio por argônio, porém não foi observada nenhuma diferença na absorbância, para vazões de 110-120 ml min⁻¹.

Ainda em relação ao gás de arraste, alguns auto-

res sugeriram a presença de oxigênio favorecendo a formação de átomos da espécie de interesse. Para Welz e Melcher /103/, nenhum sinal foi obtido, a 700 °C, na ausência de oxigênio e para Narsito e Agterdenbos /69/, tanto a 700 como a 900 °C o valor de absorbância é próximo de zero. Este comportamento pode ser explicado se for levada em conta a seguinte reação ocorrendo no atomizador:



Na ausência de oxigênio ou em presença de quantidades inferiores a 0,1%, esta reação ocorre muito lentamente, dificultando a formação da espécie de interesse. Por outro lado, na presença de excesso de O_2 pode haver a formação do óxido da espécie de interesse, o que também significa baixa sensibilidade. Entretanto, neste trabalho, observou-se que a introdução de oxigênio ao sistema (pela adição de uma linha por onde passava ar) não produziu nenhum efeito sobre a determinação de bismuto. Isto deveu-se, talvez, à quantidade de oxigênio já presente no nitrogênio utilizado (< 5 ppm), que foi suficiente para participar, sem interferir, nos processos que ocorrem no atomizador.

Na Tabela IV.2 estão descritos os resultados para o teste de vazão dos carregadores, ou sejam, água deionizada e ácido clorídrico. Como as duas vazões deviam ser iguais, foram testados diversos cabos de Tygon de diferentes capacidades de vazão e observou-se que a absorbância aumentou até a vazão de 2,8 ml min⁻¹. Acima disso o sinal diminuiu pois, devido à alta vazão, a amostra e o reagente redutor não tinham tempo suficiente para reagirem antes de alcançar o reator-separador. Por outro lado, em vazões de 1,4 a 2,2 ml min⁻¹ o sinal não apresentou mudanças bruscas, mostrando que esta era a melhor faixa para a determinação de bismuto. Assim, considerou-se que a vazão de 1,9 ml min⁻¹ fornecia frequência de inje-

ção e sensibilidade adequadas aos objetivos propostos.

Tabela IV.2 - Estudo da vazão dos carregadores na determinação de bismuto. $C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ M}$; $V_{\text{inj.}} = 50 \text{ } \mu\text{l}$; $C_{\text{NaBH}_4} = 1,0\%$; $V_{\text{N}_2} = 115 \text{ ml min}^{-1}$; Reator-separador = 6 cm.

Vazão do carregador (ml min ⁻¹)	Absorbância		
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹	120 ng ml ⁻¹
0,6	0,150	0,298	0,432
1,0	0,220	0,411	0,553
1,4	0,242	0,447	0,616
1,9	0,249	0,454	0,630
2,2	0,270	0,503	0,652
2,8	0,298	0,553	0,680
3,2	0,292	0,524	0,643
3,6	0,250	0,461	0,603

Finalizando a otimização dos parâmetros envolvidos nos sistemas de injeção em fluxo e de geração de hidretos, para a determinação de bismuto, estudou-se a melhor temperatura para a atomização da bismutina. Este parâmetro é importante pois cada elemento tem uma temperatura adequada para a atomização, de acordo com a estabilidade do respectivo hidreto. Em 1986, Fujita e Takada /44/ estudaram o efeito da temperatura na geração e na decomposição de hidretos e observaram que entre 800 e 920 °C o sinal referente à atomização da bismutina permaneceu constante, ao contrário daqueles

dos hidretos de arsênio e antimônio, que aumentaram com a temperatura até 860 °C e, depois, estabilizaram. Isto demonstrou a menor estabilidade térmica do hidreto de bismuto, fato observado anteriormente por outros autores. Segundo Åström /9/ a melhor temperatura para a atomização da bismutina é 850 °C, mas a estabilidade térmica deste hidreto é extremamente baixa, podendo decompor-se mesmo à temperatura ambiente. De acordo com Welz *et al.* /106/, os hidretos se decompõem à baixas temperaturas, mas não resultam em formação de átomos, o que diminui a eficiência da atomização. Lee /61/ observou que a coleta num 'trap' com resfriamento não é adequada para o hidreto de bismuto pois cerca de 85-95% do mesmo se decompõe termicamente durante o período de aquecimento que antecede a sua volatilização. Assim, foi feito um teste variando a temperatura no interior do atomizador, para verificar o efeito da mesma na atomização da bismutina. A Figura IV.10 mostra que acima de 600°C ocorreu a ato-

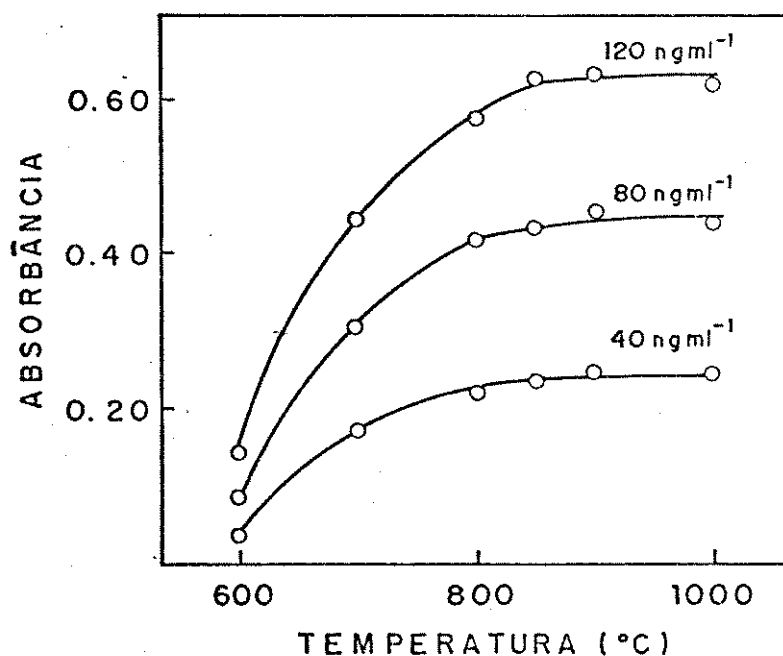


Figura IV.10 - Estudo da temperatura de atomização da bismutina.

$$C_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ M}; V_{\text{inj}_i} = 50 \mu\text{l}; C_{\text{NaBH}_4} = 1,0\% \text{ em KOH } 0,05\text{M}$$

$$V_{\text{N}_2} = 120 \text{ ml min}^{-1}; V_{\text{car.}} = 1,9 \text{ ml min}^{-1}.$$

mização do hidreto e que sua eficiência aumentou com a temperatura até 850 °C, quando a absorvância tornou-se praticamente constante. Abaixo de 600 °C não foram observados sinais de absorvância, sugerindo que não ocorreu atomização da bismutina em quantidades mensuráveis. Provavelmente, porém, ocorreu decomposição do hidreto, pois as paredes do atomizador adquiriram coloração marron-amarelada, característica do bismuto. Assim, a temperatura de 900 °C foi considerada adequada para a atomização da bismutina e utilizada nos testes subsequentes.

IV.3 - SENSIBILIDADE, LIMITE DE DETECÇÃO E PRECISÃO

Depois de estabelecidas as condições experimentais para a determinação de bismuto, utilizando o sistema de zonas coalescentes, foram calculadas a sensibilidade, a precisão e o limite de detecção do método proposto. A Figura IV.11 mostra sinais típicos obtidos diretamente da impressora, para diferentes concentrações de bismuto, onde se observa que o sinal correspondente à absorção de fundo não aumentou durante as medidas realizadas. O sistema mostrou-se linear (Figura IV.12) no intervalo de concentração de 0,1 a 100 ng ml⁻¹ Bi ($A = 1,83 \times 10^{-3} + 5,76 \times 10^{-3} |\text{Bi}| (\text{ng ml}^{-1})$); coeficiente de correlação $r = 0,9995$). O limite de detecção, considerando-se a relação sinal/ruído igual a 3 /6/ foi calculado em 320 pg ml⁻¹, correspondente, em massa, a 16 pg de bismuto. A massa característica calculada foi de 40 pg. O desvio padrão relativo, para 20 determinações em replicata, variou de 10% para 0,1 ng ml⁻¹ a 1,9%, para 100 ng ml⁻¹. Nas condições adequadas, obteve-se uma frequência de injeção de 120-150 hora⁻¹.

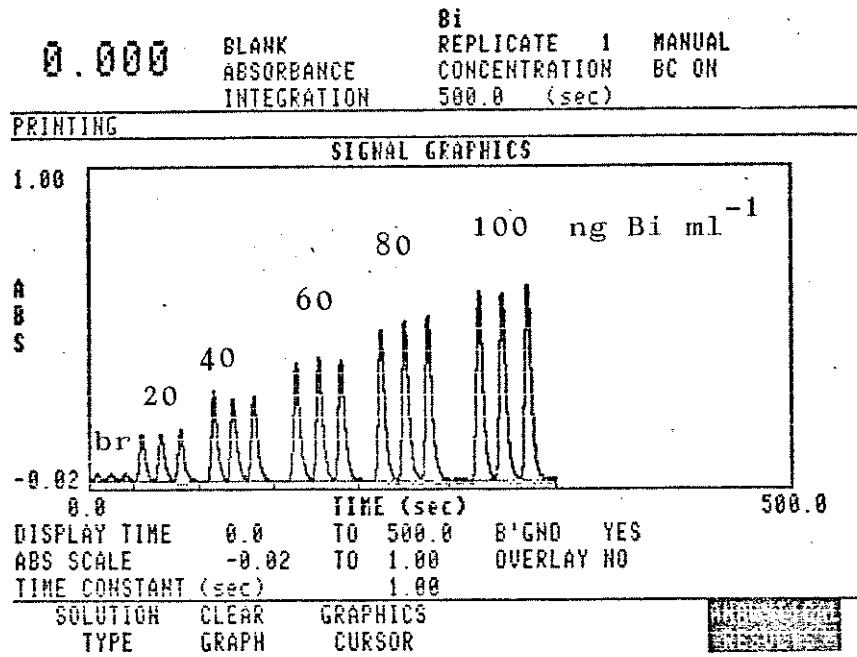


Figura IV.11 - Sinais típicos obtidos para a determinação de bismuto com geração de hidreto.

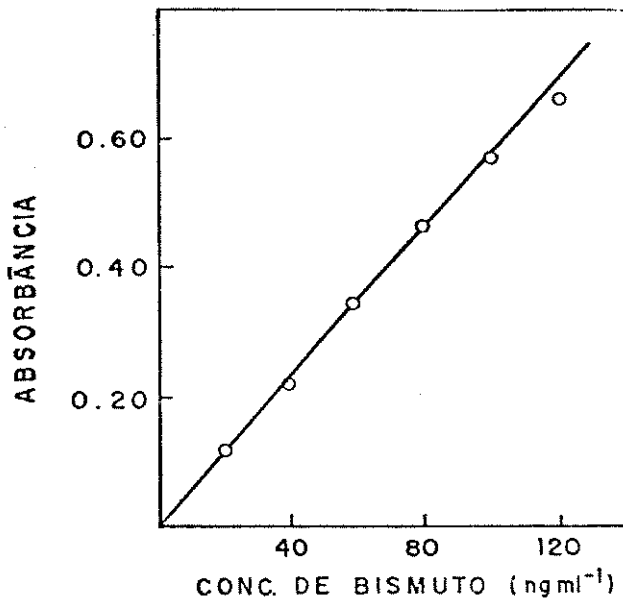


Figura IV.12 - Curva de calibração obtida para bismuto usando sistema de zonas coalescentes.

IV.4 - ESTUDO DE INTERFERENTES

Como já foi comentado anteriormente, devido à separação da espécie de interesse na forma de hidreto gasoso e ao pequeno número de espécies que formam hidretos, esta técnica não é tão sujeita à interferência quanto a técnica convencional de absorção atômica com chama. Apesar disso, a técnica de geração de hidretos não é totalmente livre de interferências, podendo ser afetada por certas espécies que, de algum modo causarão problemas na análise.

Considerando os estudos feitos no sentido de esclarecer o processo de interferência da técnica de geração de hidretos é possível dividir as interferências em dois grupos /35/:

a) Interferência que ocorre na fase líquida, durante a formação do hidreto envolvendo, principalmente, os elementos dos grupos VIII e IB da tabela periódica. Segundo Smith /81/, este tipo de interferência é devido ao consumo do borohidreto por esses elementos, ocorrendo a redução preferencial do íon metálico interferente na solução. Para Aggett e Hayashi /2/, entretanto, esta interferência ocorre pelo aparecimento de espécies solúveis formadas entre o interferente, estabilizado pelo borohidreto, e o hidreto de interesse.

b) Interferência que ocorre na fase gasosa, durante o transporte do hidreto formado ao atomizador ou na própria cela de atomização. Este tipo ocorre somente com as espécies que podem ser volatilizadas por esta técnica e não é ocasionado pela competição no consumo do reagente redutor, mas pela perda do hidreto formado, durante o transporte, ou pela competição dos radicais hidrogênio presentes no atomizador, o que impede a atomização completa do hidreto de interesse e, conseqüentemente, diminui o sinal de absorbância.

Assim, levando em conta os tipos de matrizes de

interesse para este trabalho e as considerações feitas acima, estudou-se o efeito de diversos íons, procurando identificar e quantificar aqueles que interferiam no sistema desenvolvido para a determinação de bismuto. Desta forma, foram testados 18 íons que, por suas características adaptavam-se ao primeiro grupo de interferentes, isto é, podiam provocar interferência na fase líquida, e 5 espécies que também geram hidretos, não necessariamente nas condições otimizadas para a bismutina, podendo causar interferência na fase gasosa. Destas espécies, o arsênio, o estanho e o antimônio foram estudados em diferentes estados de valência. Além desses, investigou-se também o efeito do mercúrio, o qual pode ser reduzido a Hg^0 , na reação com o borohidreto de sódio.

Utilizando o sistema de zonas coalescentes havia duas possibilidades de introdução do interferente no sistema. Uma delas consistia em preparar as soluções de bismuto e de interferente separadamente, em concentrações superiores à concentração final desejada e introduzi-las no sistema por confluência, a vazões constantes e exatamente conhecidas. A outra possibilidade era preparar uma solução de bismuto de concentração conhecida e adicionar-lhe quantidades crescentes e conhecidas da espécie interferente, introduzindo-a na linha do carregador. Neste trabalho foi utilizada a segunda alternativa considerando a melhor simulação de uma amostra real. Neste caso as diferentes espécies ficavam sempre em contato, ao contrário da primeira possibilidade, onde o contato acontecia somente no ponto de confluência das soluções de bismuto e de interferente, tornando necessária a introdução de uma bobina de mistura. Desta forma, foram preparadas soluções contendo 40 e 80 ng Bi ml^{-1} (equivalentes a 2 e 4 ng de bismuto nos 50 μl injetados) às quais foram adicionadas quantidades conhecidas (variando de 0,2 a 400 e de 0,4 a 800 $\mu g ml^{-1}$ para as soluções de 40 e 80 ng ml^{-1} de bismuto, respectivamente) dos diferentes íons de tal forma que, no final, as

soluções tivessem uma relação entre as massas de bismuto e de interferente (bismuto:interferente) variando de 1:5 a 1:10.000, para cada uma das espécies em estudo. Após a medida do 'branco' foi introduzida no sistema a solução contendo somente bismuto (40 ng ml^{-1}) e, a seguir, as soluções de bismuto + interferentes. A diferença de absorbância das soluções, descontando o 'branco', mostrou a interferência devida à espécie em estudo. O mesmo procedimento foi repetido para a solução de bismuto com 80 ng ml^{-1} . Uma determinada espécie foi considerada como interferente para o bismuto quando a diferença entre as absorbâncias foi superior a $10\% / 100\%$.

A Tabela IV.3 mostra a concentração máxima permitida (até a razão 1:10.000) dos diversos íons, na determinação de bismuto com geração de hidreto. As espécies foram separadas de acordo com a possibilidade de apresentar interferência na fase líquida ou na fase gasosa. Em alguns casos a concentração máxima de interferente estudada (400 e $800 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$, respectivamente, para as soluções de 40 e 80 ng ml^{-1} de bismuto) não apresentou interferência para o método desenvolvido. Assim, Al(III), Ca(II), Cd(II), Cr(III), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Mn(II), Mo(VI), V(V) e Zn(II) não afetaram o sinal do bismuto não se constituindo, desta forma, em interferentes na fase líquida. Quanto à interferência em fase gasosa, As(III), As(V) e Pb(II) não interferiram na medida do bismuto, mesmo em excesso de 10.000 vezes. Em outros casos, porém, uma pequena quantidade de interferente adicionada ($0,2$ e $0,4 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$, para 40 e 80 ng ml^{-1} de bismuto, respectivamente) já provocou uma alteração maior que 10% no sinal do bismuto. Neste caso estão a prata e o selênio. Além dessas espécies, também Co(II), Cu(II), Ni(II), W(VI), Hg(II), Sb(III) e Sn(II) mostraram-se sérios interferentes para o método desenvolvido. Titânio, antimônio(V) e estanho(IV) não interferiram até a razão 1:5.000. Os resultados apresentados na Tabela IV.3 foram obtidos com solução de bismuto de 40 ng ml^{-1} . Utilizan-

Tabela IV.3 - Efeito de diversos íons na determinação de bismuto com geração de hidreto. Conc. Bi = 40 ng ml⁻¹ (2 ng)

Espécie	Forma do sal de partida	Concentração (µg ml ⁻¹)	Excesso em relação ao Bi	Desvio (%)
Ag(I)	nitrato	0,2	5	-13
Al(III)	nitrato	400	10.000	-9
Ca(II)	cloreto	400	10.000	-6
Cd(II)	nitrato	400	10.000	+3
Co(II)	nitrato	40	1.000	+3
Cr(III)	nitrato	400	10.000	+7
Cr(VI)	cromato	400	10.000	+7
Cu(II)	sulfato	0,4	10	-5
Fe(II)	sulfato	400	10.000	+5
Fe(III)	sulfato	400	10.000	+5
Mg(II)	óxido	400	10.000	-8
Mn(II)	cloreto	400	10.000	-7
Mo(VI)	(NH ₄) ₂ MoO ₄	400	10.000	+3
Ni(II)	cloreto	40	1.000	-5
Ti(IV)	TiO ₂	200	5.000	+9
V(V)	NH ₄ VO ₃	400	10.000	+2
W(VI)	Na ₂ WO ₄	40	1.000	-8
Zn(II)	Zn	400	10.000	+6
As(III)	arsenito	400	10.000	-3
As(V)	arsenato	400	10.000	-3
Hg(II)	cloreto	4	100	-3
Pb(II)	nitrato	400	10.000	-7
Sb(III)	Sb ₂ O ₃	20	500	-10
Sb(V)	K ₂ H ₂ Sb ₂ O ₇ ·4H ₂ O	200	5.000	+11
Se(IV)	SeO ₂	0,2	5	-21
Sn(II)	cloreto	1	25	+6
Sn(IV)	cloreto	200	5.000	+8

do a solução de 80 ng ml^{-1} , na mesma relação bismuto:interferente, obtiveram-se resultados semelhantes.

Para ilustrar o comportamento das espécies interferentes, nas diferentes relações bismuto:interferente estudadas, para ambas as concentrações do metal de interesse (40 e 80 ng ml^{-1}), as Tabelas IV.4 a IV.14 mostram a interferência dos íons Ag (I) , Co(II) , Cu(II) , Ni(II) , W(VI) , Hg(II) , Sb(III) , Sb(V) , Se(IV) , Sn(II) e Sn(IV) . O fator de interferência, FI, foi definido por $\text{FI} = \text{Aci}/\text{Asi}$, onde Aci é o valor da absorvância relativa à solução de bismuto na presença do interferente e Asi é a absorvância da solução de bismuto sem o interferente. Assim, um fator igual a $1,00$ significa não interferência, enquanto fatores maiores que $1,00$ indicam aumento do sinal e fatores menores que $1,00$ indicam uma redução do sinal de bismuto devida ao interferente.

Com relação aos estudos da fase líquida (Tabelas IV.4 a IV.8) observou-se que a interferência mais crítica foi devida à prata e ao cobre, que interferiram mesmo quando presentes em pequenas quantidades, enquanto o cobalto e o níquel podiam estar presentes até um excesso de 1.000 vezes, em relação ao bismuto. O tungstênio também interferiu, porém acima de $400 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ (razão $1:1.000$) observou-se a formação do precipitado de ácido tungstístico, devido ao meio clorídrico /5/. Também no preparo das soluções com prata observou-se a formação de precipitado (AgCl), acima da razão $1:500$, sendo impossível medir a absorvância. Além disso a prata, o cobre e o níquel formaram espécies coloidais, em presença de borohidreto de sódio, que têm tendência em amalgamar o bismuto diminuindo, assim, a eficiência na formação de BiH_3 . O consumo do borohidreto pelos íons Ag(I) , Co(II) , Cu(II) e Ni(II) fica claro quando se observam os valores de absorvância das Tabelas IV.4 a IV.7, respectivamente. À medida que a espécie interferente aumentou, a absorvância diminuiu, para cada uma das concentrações de bismuto. Nos ca-

Tabela IV.4 - Efeito do íon Ag(I) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) = } 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	0,87	0,88
1:10	0,81	0,68
1:25	0,56	0,24
1:100	0,27	0,21
1:500	0,15 *	0,13 *
1:1.000	**	**
1:5.000	**	**
1:10.000	**	**

* Formação de Ag coloidal

** Formação de AgCl - não foi possível medir

Tabela IV.5 - Efeito do íon Co(II) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) = } 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	1,00	0,99
1:10	1,02	1,00
1:25	1,00	1,00
1:100	1,02	1,00
1:500	1,05	0,98
1:1.000	1,03	0,97
1:5.000	0,73	0,49
1:10.000	0,52	0,33

Tabela IV.6 - Efeito do íon Cu(II) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) = } 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	0,95	0,99
1:10	0,95	0,98
1:25	0,88	0,77
1:100	0,45	0,27
1:500	0,13	0,09
1:1.000	0,08 *	0,05 *
1:5.000	zero *	zero *
1:10.000	zero *	zero *

* Formação de Cu coloidal

Tabela IV.7 - Efeito do íon Ni(II) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) = } 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	0,95	1,00
1:10	0,95	1,00
1:25	0,98	0,98
1:100	0,98	0,97
1:500	1,00	0,93
1:1.000	1,00	0,72
1:5.000	0,43 *	0,20 *
1:10.000	0,26 *	0,12 *

* Formação de espécie coloidal

Tabela IV.8 - Efeito do íon W(VI) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) } = 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	0,92	1,00
1:10	0,96	1,03
1:25	0,98	1,00
1:100	0,92	0,98
1:500	1,00	0,98
1:1.000	0,99	0,98
1:5.000	*	*
1:10.000	*	*

* Formação de ácido tungústico

Tabela IV.9 - Efeito do íon Hg(II) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) } = 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	1,00	0,97
1:10	1,00	0,97
1:25	1,00	1,00
1:100	0,97	1,02
1:500	0,85	0,98
1:1.000	0,85	0,88
1:5.000	0,58	0,64
1:10.000	0,37 *	0,55 *

* Formação de Hg coloidal

Tabela IV.10 - Efeito do íon Sb(III) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) = } 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	1,03	1,00
1:10	1,00	1,00
1:25	1,03	1,00
1:100	0,97	1,01
1:500	0,90	0,90
1:1.000	0,78 **	0,82 **
1:5.000	0,78 **	0,67 **
1:10.000	0,73 **	0,52 **

** Ocorrência de absorção de fundo

Tabela IV.11 - Efeito do íon Sb(V) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) = } 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	1,00	1,00
1:10	1,00	0,97
1:25	1,00	0,95
1:100	1,05	1,01
1:500	1,03	1,04
1:1.000	1,03 **	1,06 **
1:5.000	1,11 **	1,00 **
1:10.000	1,16 **	0,98 **

** Ocorrência de absorção de fundo

Tabela IV.12 - Efeito do íon Se(IV) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) } = 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	0,79	0,78
1:10	0,74	0,73
1:25	0,68	0,60
1:100	0,59	0,48
1:500	0,47	0,37
1:1.000	0,41 * **	0,31 * **
1:5.000	0,12 * **	0,08 * **
1: 10.000	0,03 * **	0,04 * **

* Formação de Se coloidal

** Ocorrência de absorção de fundo

Tabela IV.13 - Efeito do íon Sn(II) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) } = 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	1,00	1,00
1:10	1,06	1,04
1:25	1,06	1,13
1:100	1,19	1,36
1:500	1,74	1,49
1:1.000	1,93	1,76
1:5.000	2,12	2,13
1:10.000	3,30	1,66

Tabela IV.14 - Efeito do íon Sn(IV) na determinação de bismuto.

$$V_{inj} \text{ (amostra + sol. interferente) } = 50 \mu\text{l}$$

Razão Bi:I	FI	
	40 ng ml ⁻¹	80 ng ml ⁻¹
1:5	0,98	1,00
1:10	0,98	1,00
1:25	0,98	1,04
1:100	1,04	1,02
1:500	1,04	1,02
1:1.000	1,04	1,00
1:5.000	1,08	1,04
1:10.000	1,12	1,04

sos em que houve formação de precipitado, este efeito foi ainda mais pronunciado devido à competição entre as espécies envolvidas. Por outro lado, considerando a mesma concentração de íon interferente para as duas concentrações de bismuto (por exemplo, as razões 1:10.000 e 1:5.000 correspondem a 400 $\mu\text{g ml}^{-1}$ de interferente em presença das soluções de 40 e 80 ng ml^{-1} de bismuto, respectivamente) observou-se que, de maneira geral, o fator de interferência não variou muito, porém em alguns casos ele é menor para a concentração de 80 ng ml^{-1} de Bi. Isto reforça a suposição de que a interferência foi causada pelo consumo do reagente redutor pela espécie interferente e que a mesma quantidade de bismutina foi gerada, independente da concentração de bismuto na solução.

Quanto à interferência na fase gasosa (Tabelas IV.8 a IV.14), observou-se que a mesma ocorreu em presença de mercúrio, antimônio, estanho e selênio, sendo esta a mais drástica. Nos

casos do mercúrio e do selênio observou-se também a formação de precipitados preto e vermelho-tijolo, respectivamente, devido à formação de espécies coloidais. Além disso, estas espécies causaram efeito de memória, isto é, só foi possível retornar ao sinal original de bismuto, na ausência do interferente, após a limpeza completa do sistema.

As Figuras IV.13 e IV.14 mostram o efeito dos interferentes nas fases líquida e gasosa, respectivamente. A competição pelo reagente redutor parece explicar a causa da interferência na fase líquida. Na fase gasosa, a competição pelo borohidreto também deve ter ocorrido, como foi observado pela redução preferencial nos casos do Hg(II) e do Se(IV). Esta causa, somada à competição pelos radicais hidrogênio no interior do atomizador /35/ explicaria a queda mais abrupta do sinal envolvendo estas espécies, ao contrário do que ocorre com o Sb(III), onde não houve formação de precipitado. Por outro lado, fica difícil explicar porque o sinal aumentou para o Sb(V) e o Sn(IV) ao invés de diminuir, o que seria esperado na competição pelos radicais hidrogênio, mesmo não se apresentando no estado de valência mais adequado para favorecer a geração da estibina (SbH_3) e do estanano (SnH_2). Provavelmente, nas condições utilizadas devem ocorrer interações entre as espécies superando esta competição. No caso do Sn(II), observou-se um aumento ainda mais acentuado do sinal com a concentração do interferente, o que é um comportamento atípico entre as espécies que geram hidretos, principalmente quando presentes no estado de valência menor. Isto se deve, provavelmente, à formação de alguma espécie estável nas condições experimentais utilizadas ou, mesmo, a um efeito sinérgico entre bismuto e estanho (II). Este comportamento necessita de estudos mais detalhados, que serão feitos posteriormente, na expectativa de que possa contribuir para um melhor esclarecimento dos mecanismos de redução. De qualquer forma, fica evidente que o estudo

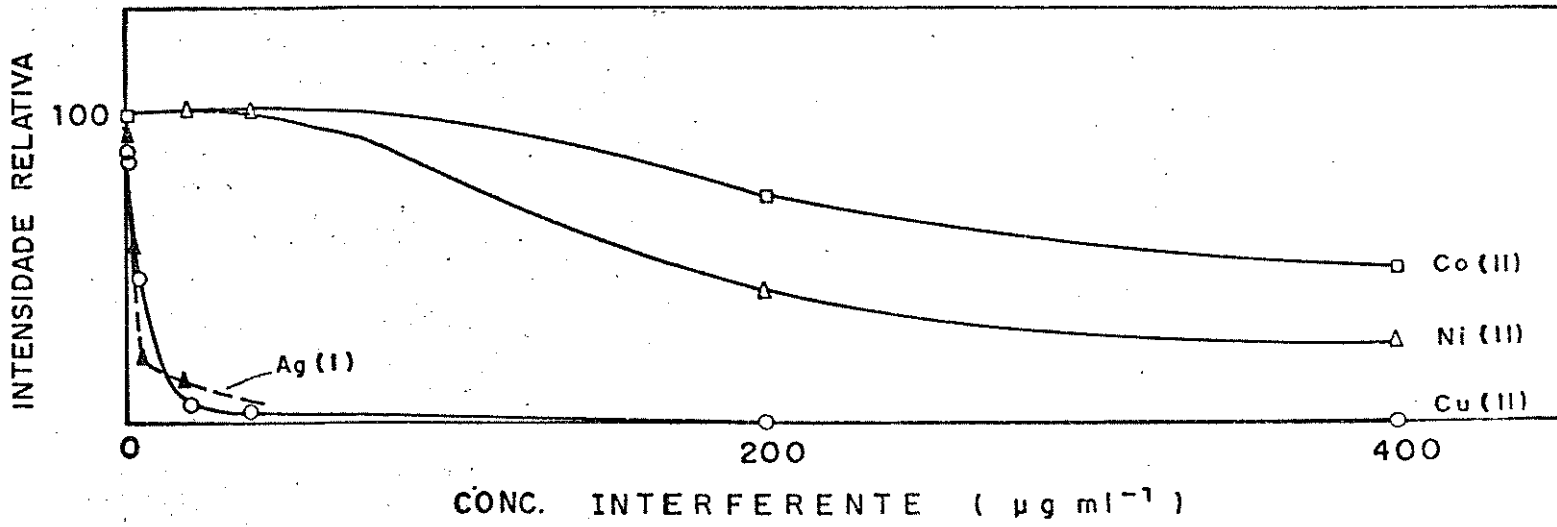


Figura IV.13 - Interferência na fase líquida para a geração de bismutina.

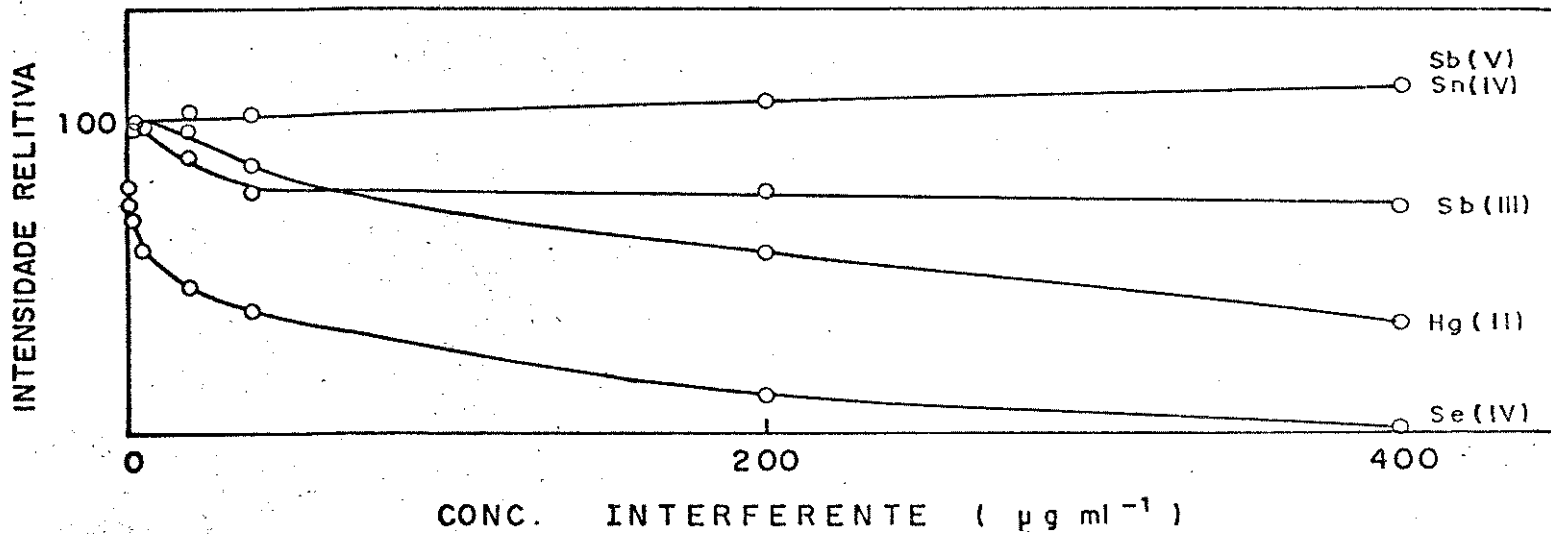


Figura IV.14 - Interferência na fase gasosa para a geração da bismutina.

do mecanismo de atomização e de interferência dos hidretos ainda não está totalmente esclarecido e que estas conclusões são meramente especulativas.

O teste com o arsênio, o antimônio e o estanho, em dois estados de valência mostrou que o estado de valência menor causou maior interferência para o antimônio e o estanho. No caso do arsênio, nenhuma diferença nos valores de absorbância foi observada, em ambos os estados.

Outro fato observado foi o aparecimento de absorção de fundo em presença de excesso (maior que 1:500) de arsênio, antimônio e selênio, o que poderia ser explicado por um excesso de H_2 no atomizador, gerando um sinal devido à sua ignição. Em qualquer dos casos, porém, o uso do corretor de fundo foi suficiente para compensar o sinal gerado.

IV.5 - ESTUDO DE MASCARANTES

Após a identificação dos íons interferentes procedeu-se a um estudo para eliminar ou, pelo menos minimizar o seu efeito já que, dependendo da espécie e sua concentração, o sinal referente ao bismuto praticamente desaparecia. Os estudos foram direcionados no sentido de manter a simplicidade do método desenvolvido e, assim, soluções do tipo extração com solventes ou a utilização de resinas de troca iônica não foram consideradas. O objetivo principal foi encontrar um reagente que pudesse ser dissolvido em ácido clorídrico 1,0 M, para ser utilizado na linha do carregador. A razão disto foi que, devido ao sistema utilizado - zonas coalescentes - quando a amostra entrasse em contato com o reagente redutor o mascarante já estaria atuando sobre a espécie interferente e, assim, a competição

pelo borohidreto de sódio diminuiria.

Considerando a concentração de ácido clorídrico utilizada no sistema, mascarantes do tipo EDTA ou citrato não puderam ser usados.

Fleming e Ide /42/ sugeriram o uso de Fe(III) para eliminar a interferência de Ni, Co e Cu na formação da bismutina. A redução de Fe(III) a Fe(II) é mais favorecida cineticamente do que a redução de Ni(II), Co(II) e Cu(II) ao estado elementar /102/. Neste trabalho, os testes feitos com este reagente mostraram uma ligeira recuperação do sinal de bismuto, mas não o suficiente para utilizá-lo como mascarante das espécies críticas do sistema.

Admitindo-se que a interferência na fase líquida é devida à competição pelo agente redutor, pode-se pensar que a introdução de outra espécie redutora no sistema minimiza este problema. Neste sentido, reagentes como L-cistina, tiouréia e tiosemicarbazida, que possuem o grupo sulfeto, o qual é facilmente reduzido, podem atuar como inibidores da competição entre a espécie de interesse e o íon interferente pelo borohidreto de sódio. Desta forma, foi feito um estudo utilizando concentrações destes três reagentes entre 0,1 e 5%, dissolvidos em HCl 1,0 M, para recuperar o sinal de bismuto na presença de Ag(I), Co(II), Cu(II) e Ni(II). A Tabela IV.15 mostra os melhores resultados obtidos com estes mascarantes. Uma solução 1% de L-cistina recuperou o sinal em presença de cobalto e de níquel, enquanto uma solução 0,2% de tiouréia mostrou a melhor eficiência para minimizar a interferência devida ao cobre. Os melhores resultados obtidos com a tiosemicarbazida foram inferiores àqueles obtidos com os outros mascarantes. A partir disto testou-se a solução 0,2% de tiouréia combinada com uma solução 1% de L-cistina, visando a eliminação do efeito interferente de um maior número de espécies. Os resultados obtidos estão na Tabela IV.16, onde é possível observar a recuperação do sinal original de bismuto em presença de

Tabela IV.15 - Estudo de diferentes mascarantes para a determinação de bismuto em presença de interferentes. Recuperação do sinal original de bismuto (%).

Amostra	Razão	L-cistina (1%)	Tiouréia (0,2%)	Tiosemicarbazida (0,1%)
Bi-Ag(I)	1:500	80	80	78
Bi-Co(II)	1:5000	105	85	86
Bi-Cu(II)	1:1000	55	90	85
Bi-Ni(II)	1:5000	97	73	54

Tabela IV.16 - Estudo da mistura tiouréia (0,2%)/L-cistina (1%) como mascarante na determinação de bismuto.

Amostra	Razão Bi-Interferente	Recuperação do sinal original de Bi (%)
Bi-Ag(I)	1:500	100
Bi-Co(II)	1:5000	100
Bi-Cu(II)	1:5000	96
Bi-Ni(II)	1:5000	100
Bi-Co(II)-Cu(II)	1:5000:1000	96
Bi-Ni(II)-Co(II)	1:5000:5000	75
Bi-Ni(II)-Cu(II)	1:5000:1000	75
Bi-Ni(II)-Co(II)-Cu(II)	1:5000:5000:1000	77
Bi-Ni(II)-Co(II)-Cu(II)-Ag(I)	1:5000:5000:1000:500	62

uma quantidade 5.000 vezes (m/m) superior dos íons Co(II), Cu(II) e Ni(II) e 500 vezes do íon Ag(I). Entretanto, numa amostra real o bismuto pode estar na presença de várias espécies e, por isso, foram preparadas soluções contendo uma mistura de dois ou mais íons interferentes. Os resultados, neste caso, não se mostraram muito satisfatórios pois, à medida que aumentam as espécies interferentes, a recuperação do sinal original de bismuto diminui.

Diversos autores utilizam iodeto de potássio combinado a outro reagente como hidroxilamina, na determinação de arsênio /53/, ácido ascórbico, na geração de SbH_3 /60/ e ácido cítrico, na determinação de chumbo /91/. Neste trabalho tentou-se utilizar, inicialmente, soluções de iodeto de potássio, em diferentes concentrações, como mascarante para a mistura de íons interferentes. Os resultados obtidos, entretanto, mostraram baixa eficiência de recuperação (Tabela IV.17). Variando a concentração de KI de 5 a 15%, em

Tabela IV.17 - Recuperação do sinal original de bismuto em presença de interferentes com o mascarante iodeto de potássio.

Amostra	Razão Bi-Interferente	Conc. KI (%)		
		5	10	15
Bi-Co(II)-Cu(II)	1:5000:1000	41	48	54
Bi-Co(II)-Ni(II)	1:5000:5000	41	48	54
Bi-Ni(II)-Cu(II)	1:5000:1000	52	48	65
Bi-Ni(II)-Co(II)-Cu(II)	1:5000:5000:1000	34	41	50
Bi-Ni(II)-Co(II)-Cu(II)-Ag(I)	1:5000:5000:1000:500	41	48	53

HCl 1,0 M, o sinal do bismuto foi recuperado em cerca de 50%, somente. Isto mostrou que o iodeto de potássio não foi eficiente como mascarante simples. Assim, estudou-se a mistura KI-ácido ascórbico, proposta por Lajunen *et al.* /60/. Testes feitos com ác. ascórbico 0,5 % e iodeto de potássio 3, 5 e 8% mostraram-se pouco promissores.

Em 1990, Dai /33/ utilizou a mistura tiouréia-KI, para eliminar a interferência de ferro, cobre, cobalto, níquel e cromo na determinação de antimônio e bismuto com espectroscopia de fluorescência atômica. Como a tiouréia mostrou uma recuperação da ordem de 80% do sinal original de bismuto (Tabela IV.15) quando usada individualmente, foi preparada uma mistura de 0,2% de tiouréia com 10% de iodeto de potássio. Esta solução mascarante foi testada em presença da mistura de íons interferentes na fase líquida, fornecendo resultados na faixa considerada de não-interferência (Tabela IV.18). Assim, foram feitos testes para observar seu efeito também sobre os interferentes na fase gasosa. Na presença de um único interferente, a mistura tiouréia (0,2%)/KI (10%) aumenta significativamente o nível de tolerância de Sn(IV), Sb(III) e Se(IV). No caso do Sn(II), esta mistura de mascarantes não mostra nenhum efeito, mas isto não se constitui num problema sério pois o interferente, quando se encontra em quantidades significativamente altas, pode ser separado da amostra através da precipitação como ácido meta-estânico, em presença de ácido nítrico. Finalmente, foi preparada uma solução contendo diversos íons interferentes, em concentrações consideradas máximas, ou mesmo em excesso, numa amostra de interesse, e observou-se que o sinal do bismuto diminuiu 7% em relação ao sinal original, o que não foi considerado como interferência (Tabela IV.18). Desta forma, o mascarante tiouréia-KI mostrou-se bastante eficiente para eliminar ou pelo menos minimizar significativamente o efeito de íons interferentes na determinação de bismuto, utilizando o método desenvolvido.

Tabela IV. 18 - Efeito do mascarante tiouréia (0,2%)/KI (10%) na determinação de bismuto em presença de interferentes.

Amostra	Razão Bi-Interferente	Recuperação do sinal original do Bi (%)
Bi-Ni(II)-Co(II)-Cu(II)-Ag(I)	1:5000:5000:1000:200	94
Bi-Sn(IV)	1:5000	100
Bi-Sb(III)	1:500	100
	1:1000	90
Bi-Se(IV)	1:10	100
	1:100	91
Bi-Ni-Co-Cu-Ag- Se-Sb(III)-Sn(IV)	1:1000:1000:1000:100: 25:500:1000	93

A seguir são mostrados os resultados obtidos quando o método desenvolvido foi aplicado a amostras reais clínicas, metalúrgicas e ambientais.

IV.6 - AMOSTRAS

O método desenvolvido foi aplicado a amostras de interesses diversos, como o clínico, o metalúrgico e o ambiental, onde o bismuto pode estar presente em baixas concentrações.

IV.6.1 - AMOSTRAS DE INTERESSE CLÍNICO

O bismuto pode causar problemas ao ser humano, principalmente devido a sua ingestão, sendo os medicamentos a maior fonte de contaminação. Além disso, sabe-se que ele pode ser eliminado através das fezes (Bi não absorvido) e da urina (Bi absorvido). Neste trabalho procurou-se determinar como ocorria a eliminação de bismuto, ingerido via medicamento, através da análise da urina. Convém salientar, entretanto, que nosso objetivo foi somente o de estabelecer um método químico de análise, sem abordar o aspecto clínico e suas conseqüências.

Inicialmente foi feito um estudo visando conhecer o nível de bismuto na urina de pessoas que não estavam sob tratamento com sais de bismuto, já que a literatura cita apenas que a mesma é menor que 5 ng ml^{-1} /57/. Para isto foi recolhida a urina de diferentes pessoas, que não haviam tomado nenhum tipo de medicamento num período de 30 dias, pelo menos. Cada amostra, em triplicata, foi tratada conforme descrito na secção III.5.1.b (pág. 32). Devido à baixa concentração do elemento, foi utilizado o procedimento de adição padrão. Os resultados obtidos mostraram uma concentração de bismuto na urina da ordem de $2,5 \text{ ng ml}^{-1}$. A maior concentração ($3,6 \text{ ng ml}^{-1}$) foi encontrada para uma pessoa que nunca havia sido medicada à base de 'bismutais', porém trabalhava num ambiente em que havia a presença deste elemento não se constituindo, entretanto, em contaminação, pois a literatura registra que concentra-

ções de 12 ng ml^{-1} ainda não são consideradas como contaminação /66/.

Como o objetivo foi estudar a eliminação do bismuto que uma pessoa ingere através de medicação, foi feita a análise de dois medicamentos à base de bismuto, utilizados para distúrbios gastro-intestinais, a saber: salicilato de bismuto e nitrato básico de bismuto, o primeiro na forma de pó e o segundo em comprimidos. Neles, o bismuto age como protetor do órgão lesado baixando a acidez, além de proporcionar ação analgésica e apresentar atividade antimicrobiana /64/. As amostras foram preparadas conforme descrito na secção III.5.1.a (pág. 32) e os resultados obtidos com a técnica de geração de hidreto (EAA-GH) estão descritos na Tabela IV.19 onde se encontram, também, aqueles obtidos com espectrometria de absorção atômica com chama (EAA-Chama).

Tabela IV.19 - Determinação de bismuto em medicamentos.

Medicamento	Teor de bismuto (mg)		
	Rótulo	EAA-GH	EAA-Chama
Salicilato de bismuto composto			
Van Roosmalen (5g med.)	101	99 ± 1	101 ± 2
Nitrato básico de bismuto -			
Roter (1 comp.)	206	214 ± 5	214 ± 6

Conhecendo o teor de bismuto no medicamento, uma das pessoas submetidas anteriormente ao estudo da determinação de

bismuto na urina (na qual a concentração de bismuto foi de $1,6 \pm 0,2$ ng ml⁻¹) ingeriu uma dose única de salicilato (58 mg de Bi) e sua urina foi recolhida durante 24 horas, após o que foi feita a determinação de Bi na amostra total, comparando os resultados obtidos com o método desenvolvido (EAA-GH) com aqueles fornecidos através da análise em espectrofotômetro de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG). Foi utilizado o método de adição padrão e, para as medidas em EAA-FG, usou-se Ni(NO₃)₂ como modificador de matriz. A Tabela IV.20 mostra os resultados obtidos, onde foi verificada concordância entre os dois métodos. Isto mostra a potencialidade do método desenvolvido, para amostras da área clínica. A determinação de bismuto, neste caso, não sofre a interferência de outras espécies, pois o mascarante Tiouréia/KI atua sobre os mesmos.

Tabela IV.20 - Quantidade de bismuto eliminada pela urina 24 horas após a ingestão.

Técnica utilizada	Conc. Bi (ng ml ⁻¹)
EAA-GH	$4,3 \pm 0,2$
EAA-FG	$4,6 \pm 0,3$

A título de ilustração procurou-se verificar como era o perfil da eliminação do bismuto através da urina. Assim, a mesma pessoa do caso anterior foi submetida a uma nova dose de salicilato de bismuto e foi feito um monitoramento na urina num período de 204 horas. A Tabela IV.21 mostra a concentração do elemento eliminado no decorrer deste tempo.

Tabela IV.21 - Eliminação de bismuto, via urina, após a ingestão de medicamento.

Tempo após a ingestão (horas)	Conc. Bi eliminado (ng ml ⁻¹)
0	1,6 ± 0,2
5	2,1 ± 0,3
10	3,9 ± 0,1
16	5,8 ± 0,1
24	4,9 ± 0,4
40	3,6 ± 0,1
96	2,5 ± 0,6
204	2,2 ± 0,1

A Figura IV.15 mostra o perfil da eliminação do bismuto pela urina em função do tempo, onde o ponto correspondente a tempo zero mostra a absorbância medida antes da ingestão do medicamento. A figura sugere uma maior eliminação do bismuto nas primeiras 24 horas após a ingestão do medicamento porém, mesmo depois de 204 horas o sinal não retornou à concentração originalmente presente na pessoa em questão.

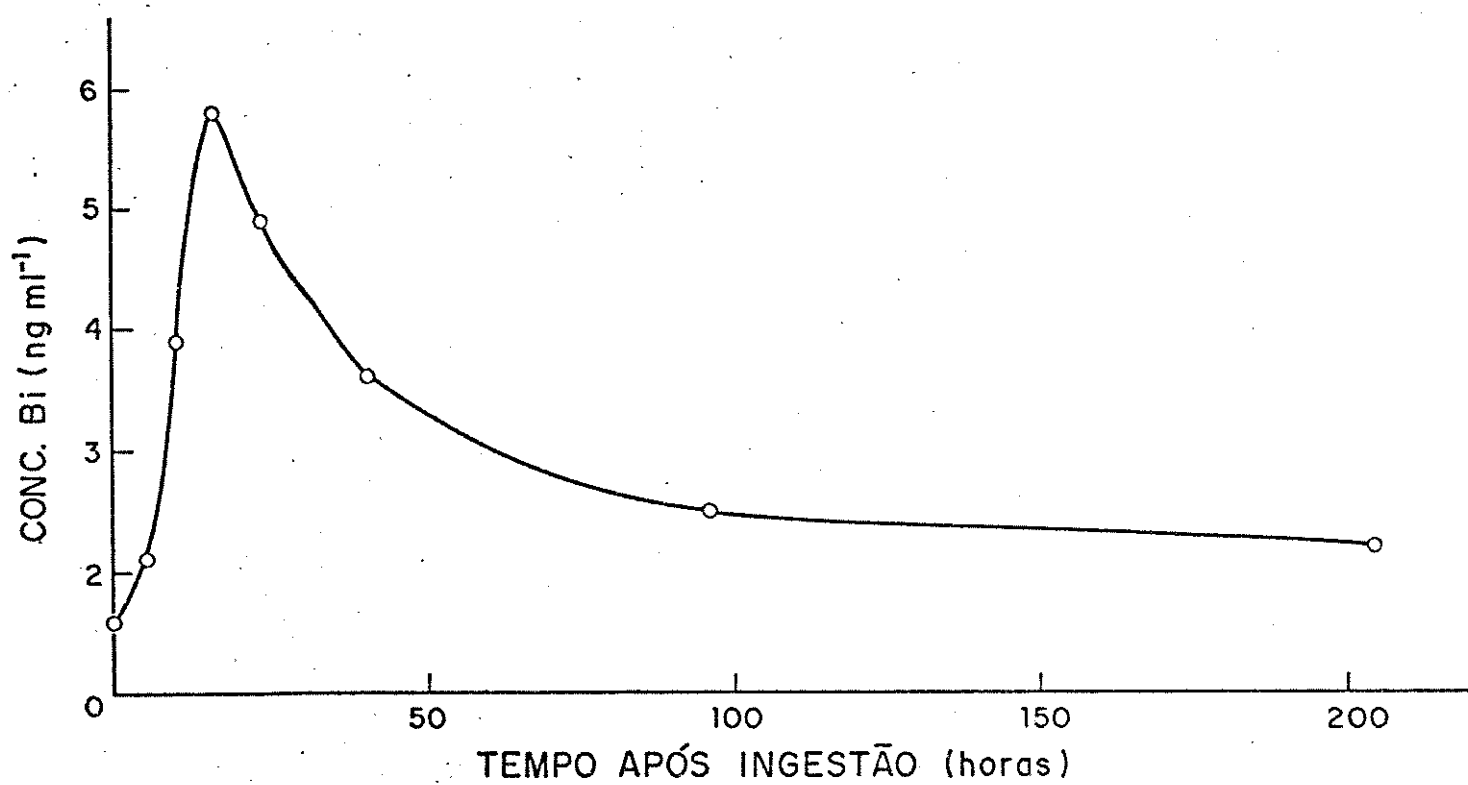


Figura IV.15 - Eliminação de bismuto pela urina.

IV.6.2 - AMOSTRAS DE INTERESSE METALÚRGICO

As amostras de interesse metalúrgico consistiram de uma liga à base de estanho (padrão NBS- SRM 54D), um latão (liga de Cu e Zn), dois bronzes (ligas de Cu e Sn), um dos quais continha fósforo em sua composição (bronze fluorescente) e três aços (padrões NBS - SRM 361/ 362/ 364), e foram preparadas conforme descrito em III.2.2 (pág. 33 e 34).

A liga de estanho possuía certificado fornecido pelo National Bureau of Standards (amostra padrão 54D), no qual a concentração de bismuto havia sido determinada por nove diferentes analistas utilizando o método fotométrico. Como o teor de estanho era muito alto (88%) em relação ao de bismuto (0.044%) o mesmo foi precipitado como ácido meta-estânico, com HNO_3 , durante a dissolução da amostra e separado da solução através de filtração. O efeito de outras espécies presentes foi eliminado pelo uso de solução de tiouréia (0,2%) / KI (10%), em HCl 1,0 M, como carregador da amostra. O valor certificado permitiu a verificação da exatidão do método desenvolvido.

Depois da análise da liga de estanho, determinou-se o teor de bismuto nas demais amostras de interesse metalúrgico. Os resultados obtidos estão descritos na Tabela IV.22, onde são comparados com aqueles obtidos com espectrometria de absorção atômica, com forno de grafite, ou aos valores fornecidos nos certificados.

Observando-se o valor obtido para a liga de estanho conclui-se que a utilização da técnica de geração da bismutina apresenta boa exatidão, já que os resultados obtidos concordam com o certificado padrão. As amostras de aço, com valor de referência, também mostram que o método desenvolvido é adequado para este tipo de análise.

Tabela IV.22 - Teor de bismuto em amostras de interesse metalúrgico.

AMOSTRA	TEOR DE BISMUTO (%)		
	EAA-GH	EAA-FG	Valor Certi ficado
SRM 54D	0,044 ± 0,001	-	0,044 ± 0,005
SRM 361	0,00036 ± 0,00001	-	(0,0004) *
SRM 362	0,0018 ± 0,0001	-	(0,002) *
SRM 364	0,00096 ± 0,00002	-	(0,0009) *
Latão	0,0011 ± 0,0002	0,0011	-
Bronze de Cañón	0,0059 ± 0,0001	0,0067	-
Bronze Fluorescente	0,00075 ± 0,00001	n.d.	-

SRM 54D : Sn(88,5%) Sb(7,04%) Cu(3,62%)

SRM 361 : Ni(2,0%) Cr(0,69%) Mn(0,66%) Mo(0,19%)

SRM 362 : Mn(1,04%) Cu(0,50%) Ni(0,59%) Co(0,30%) Cr(0,30%)

SRM 364 : Mn(0,25%) Cu(0,24%) Ni(0,14%) Mo(0,45%) Co(0,15%) Ti(0,24%)

* Valor para referência, não certificado

n.d. = não detectado

IV.6.3 - AMOSTRAS DE INTERESSE AMBIENTAL

Para amostras de interesse ambiental, particularmente sedimentos, não existem informações disponíveis na literatura acerca do teor de bismuto. Neste trabalho investigou-se a existência do elemento em sedimentos provenientes de lugares distintos: o Rio Congo, no Zaire; o Rio Tietê, em São Paulo e uma amostra padrão de sedimento (Pond Sediment - NIES Nº2), cujo teor de bismuto não constava no certificado fornecido. Cada amostra de sedimento (1,0 a 2,0 g) foi submetida à extração redutiva (para separar o bismuto de espécies inorgânicas, especialmente óxidos de Fe e Mn que podem estar presentes entre as partículas, de forma intersticial, ou na superfície das partículas do material) e à uma extração oxidativa (para separar o elemento de interesse do material orgânico, como detritos ou organismos vivos, degradando-os) /85/.

A Tabela IV.23 mostra os resultados obtidos para as diversas amostras analisadas, comparadas com os valores obtidos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAA-FG) /45/. O sedimento do Rio Congo, submetido à extração redutiva, não apresentou quantidade mensurável de bismuto.

Tabela IV.23 - Determinação de bismuto em amostras de sedimentos.

SEDIMENTO	TEOR DE BISMUTO (ng g ⁻¹)			
	Extração Redutiva		Extração Oxidativa	
	EAA-GH	EAA-FG	EAA-GH	EAA-FG
Rio Tietê	89,0 ± 3,4	89,9	78,2 ± 5,6	83,3
Rio Congo	n.d.	n.d.	-	-
Pond Sediment NIES	129,1 ± 1,2	129,6	n.d.	n.d.

NIES Nº 2 : P(10,6%) Fe(6,5%) Ca(0,81%) K(0,68%) Na(0,57%)
Zn(0,34%) Cu(0,21%) Pb(0,105%)

n.d. = não detectado

No caso do rio Tietê observou-se que o bismuto é retirado em maior concentração com a extração redutiva. O mesmo foi observado para o 'Pond Sediment', onde o bismuto foi extraído somente sob condições redutoras. Isto sugere que não há ligação do metal com espécies orgânicas neste material.

Comparando-se o método proposto, com geração da bismutina, e a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite observou-se boa concordância entre os valores obtidos, principalmente na extração redutiva.

Assim, considerando os resultados obtidos e o crescente interesse dos pesquisadores sobre o efeito deste elemento no meio ambiente, a metodologia proposta pode ser usada para quantificar bismuto fixado em sedimentos, dentro de um estudo mais amplo de interesse ambiental.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

O método desenvolvido é relativamente simples, do ponto de vista operacional. Assim, se um laboratório possui espectrofotômetro de absorção atômica, pode fazer a determinação de bismuto através da técnica de geração da bismutina pois seu custo não será elevado, já que os reagentes utilizados possuem preços acessíveis. O mais caro, sem dúvida, é o borohidreto de sódio, porém a quantidade utilizada é pequena (50 μ l de solução 1,0% em cada injeção) e como o reagente é aspirado o seu consumo pode ser minimizado. O próprio equipamento de absorção atômica não necessita de nenhum acessório especial para sua operação. Não há necessidade da compra do sistema de geração de hidretos, vendido por alguns fabricantes. O injetor e o reator-separador são facilmente construídos, assim como o atomizador. Evidentemente, o acrílico e o quartzo utilizados nestas peças apresentam preços elevados, porém são materiais permanentes.

O reator-separador gás-líquido, do tipo varredura, além de ser facilmente construído, mostrou-se mais eficiente do que os separadores convencionais, em forma de U.

Com a introdução de pequenas quantidades de amostra e de reagente redutor (50 μ l) obtém-se uma frequência de injeção de até 150 hora⁻¹, comparados aos 700 μ l e 180 amostras/hora, descritos no trabalho de Åström /9/ e aos 500 μ l e 120 amostras/hora de Yamamoto et al./93/.

A vazão do gás de arraste (110-120 ml min⁻¹) é bastante baixa, se comparada às vazões utilizadas por Chan e Hon /27/ (200 ml min⁻¹) ou por Yamamoto et al. /93/ (500 ml min⁻¹).

Nas condições experimentais otimizadas foi obtida uma precisão de até 1,9% e um limite de detecção de 320 pg ml^{-1} (correspondente a 16 pg, em massa, de bismuto), bem melhor que os valores obtidos por Åström /9/ (80 pg ml^{-1} ou 60 pg Bi) e Yamamoto et al. /93/ (100 pg ml^{-1} ou 50 pg Bi) com sistemas automatizados e, também melhor que os sistemas convencionais de geração de BiH_3 , não automatizados, isto é, 1,5 ng para Hon et al. /58/ e 200 pg para Thompson e Thomerson /88/.

A cela de atomização deve ser limpa e silanizada após cerca de 300 injeções, de forma a não haver perda de sensibilidade e repetibilidade do método, pela presença de sítios ativos em sua superfície.

A concentração de ácido clorídrico não é crítica no que se refere ao preparo amostra, podendo variar no intervalo de 1,0 a 5,0 M, sem alterar o resultado final.

O método está sujeito à interferência de poucas espécies e, entre elas, somente o cobre, a prata, o selênio e o mercúrio interferem, mesmo quando presentes em pequenas quantidades, em relação ao bismuto. Entretanto, este efeito foi minimizado pela presença da mistura tiouréia (0,2%)/KI(10%), possibilitando o uso direto deste sistema para amostras de diferentes procedências.

O baixo sinal de absorção de fundo apresentado foi facilmente compensado pela própria configuração do atomizador e pelo uso do corretor de fundo, quando necessário.

A determinação de bismuto em amostras de interesse clínico, bem como o monitoramento deste elemento na urina pode ser feita com o método desenvolvido. Apesar da baixa concentração de bismuto nestas amostras, a geração de bismutina fornece resultados satisfatórios, livres da interferência das demais espécies presentes.

A análise de amostras de interesse metalúrgico

requer um cuidado especial na etapa de tratamento da amostra, devido à presença dos macroconstituintes que ocorrem em uma quantidade bem maior que a do bismuto e podem interferir. Afora isso, o método desenvolvido pode ser utilizado neste tipo de análise, apresentando exatidão e precisão.

Também para amostras ambientais a utilização da técnica de geração de hidreto mostrou-se eficiente na determinação de bismuto extraído de sedimentos.

PROPOSTAS DE TRABALHO FUTURO

Considerando os resultados obtidos na determinação de bismuto propõe-se a continuidade do projeto com o desenvolvimento de metodologias semelhantes para antimônio, arsênio e chumbo.

Em relação ao método proposto neste trabalho, alguns aspectos deverão ser explorados, como o efeito do estanho sobre o bismuto. Neste caso, um estudo mais aprofundado deverá ser feito, visando um melhor entendimento do comportamento anormal apresentado, em relação aos demais elementos que geram hidretos.

Ainda em relação aos interferentes, deverá ser feito um estudo alterando as condições de acidez do meio, para minimizar o seu efeito, particularmente o cobre.

Considerando que o bismuto pode ter algum efeito sobre o meio ambiente e que, atualmente, são poucas as informações disponíveis sobre este metal, propõe-se um estudo mais detalhado, utilizando o método desenvolvido, para amostras de interesse ambiental.

APÊNDICE A

SOLUÇÕES DE INTERFERENTES

- 1 - SOLUÇÃO DE Ag(I) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,7874 g de AgNO_3 (Merck, p.a.) com água deionizada, elevando-se o volume à 100,0 ml, em balão volumétrico.
- 2 - SOLUÇÃO DE Al(III) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveram-se 6,9570 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (J.T.Baker, p.a.) em água, transferindo-se a um balão volumétrico de 100,0 ml e completando-se o volume à marca com a mesma.
- 3 - SOLUÇÃO DE As(III) $1.030 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 1,7880 g de NaAsO_2 (C.Erba) com HCl 0,5 M elevando-se o volume à 100,0 ml com o ácido.
- 4 - SOLUÇÃO DE As(V) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 1,0420 g de $\text{Na}_2\text{HASO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck) em 50,0 ml de água deionizada.
- 5 - SOLUÇÃO DE Ca(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 1,3850 g de CaCl_2 (Grupo Química) com água deionizada, elevando-se o volume à 100,0 ml com a mesma.
- 6 - SOLUÇÃO DE Cd(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 1,3712 g de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C.Erba - RPE) com água deionizada e elevou-se o volume à 100,0 ml.
- 7 - SOLUÇÃO DE Co(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveram-se 2,4713 g de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J.T.Baker - p.a.) com água deionizada e elevou-se o volume a 100,0 ml, em balão volumétrico.

- 8 - SOLUÇÃO DE Cr(III) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveram-se 3,8497 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Riedel, p.a.) com água deionizada. A seguir, transferiu-se para um balão volumétrico de 100,0 ml e completou-se o volume com água.
- 9 - SOLUÇÃO DE Cr(VI) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 1,8670 g de K_2CrO_4 (Merck) em 100,0 ml de água deionizada.
- 10 - SOLUÇÃO DE Cu(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,7858 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Ecibra - p.a.) em 100,0 ml de água deionizada.
- 11 - SOLUÇÃO DE Fe(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 1,7561 g de $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (C.Erba - p.a.) com água deionizada. Transferiu-se para um balão volumétrico de 100,0 ml e completou-se o volume com água.
- 12 - SOLUÇÃO DE Fe(III) $1.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,8635 g de $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) em 100,0 ml de HCl 0,5 M.
- 13 - SOLUÇÃO DE Hg(II) $1.100 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 1,4726 g de HgCl_2 (Merck) em 1.000 ml de HCl 10%.
- 14 - SOLUÇÃO DE Mg(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,8290 g de MgO (C.Erba, p.a.) com HCl 1 M e elevou-se o volume a 100,0 ml com o ácido.
- 15 - SOLUÇÃO DE Mn(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 1,7992 g de $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck, p.a.) em 100,0 ml de água deionizada.

- 16 - SOLUÇÃO DE Mo(VI) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se $0,9208 \text{ g}$ de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ecibra - p.a.) em água deionizada, elevando-se o volume a $100,0 \text{ ml}$.
- 17 - SOLUÇÃO DE Ni(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveram-se $2,0240 \text{ g}$ de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Riedel) com água deionizada. A seguir, transferiu-se para balão volumétrico de $100,0 \text{ ml}$ completando-se o volume com água.
- 18 - SOLUÇÃO DE Pb(II) $1.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se $0,1599 \text{ g}$ de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Ecibra) em $100,0 \text{ ml}$ de água deionizada.
- 19 - SOLUÇÃO DE Sb(III) $1.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se $0,1197 \text{ g}$ de Sb_2O_3 (Merck) em $\text{HCl } 4 \text{ M}$, elevando-se o volume a $100,0 \text{ ml}$ com o mesmo ácido.
- 20 - SOLUÇÃO DE Sb(V) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se $1,0428 \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (C.Erba - RPE) com água deionizada, transferiu-se para um balão volumétrico de $100,0 \text{ ml}$ e completou-se o volume à marca com a mesma.
- 21 - SOLUÇÃO DE Se(IV) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se $0,7031 \text{ g}$ de SeO_2 (Riedel) em $100,0 \text{ ml}$ de água deionizada.
- 22 - SOLUÇÃO DE Sn(II) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se $0,9505 \text{ g}$ de SnCl_2 (QM - ACS) em $\text{HCl } 3 \text{ M}$ e elevou-se o volume a $100,0 \text{ ml}$ com o mesmo ácido.
- 23 - SOLUÇÃO DE Sn(IV) $10.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveram-se $2,1947 \text{ g}$ de SnCl_4 (Merck) em $\text{HCl } 2 \text{ M}$ e elevou-se o volume a $100,0 \text{ ml}$ com o mesmo ácido.

- 24 - SOLUÇÃO DE Ti(IV) $1.200 \mu\text{g ml}^{-1}$: Misturou-se 1,1054 g de TiO_2 (Merck) com 10,0031 g de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Fundiu-se, usando bico de Bunsen, até obter um líquido amarelo-claro. Deixou-se no fogo por 5 min. retirando a seguir e deixando esfriar. Transferiu-se a massa (branca) para balão volumétrico de 500 ml, dissolvendo-a com H_2SO_4 6% /10/.
- 25 - SOLUÇÃO DE V(V) $2.500 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveram-se 2,9298 g de NH_4VO_3 (C.Erba - RPE) em 500 ml de água deionizada.
- 26 - SOLUÇÃO DE W(VI) $5.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,8971 g de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fischer) elevando-se o volume a 100 ml com água deionizada.
- 27 - SOLUÇÃO DE Zn(II) $1.000 \mu\text{g ml}^{-1}$: Dissolveu-se 0,9999 g de zinco metálico (Baker) (previamente tratado com HCl 2%, para eliminar possíveis contaminações na superfície) com 5 ml de HCl 6 M e aquecimento. Após a dissolução a solução foi diluída a 1.000 ml com água deionizada.

APÊNDICE B

PARÂMETROS INSTRUMENTAIS PARA FORNO DE GRAFITE

	Secagem	Pre- tratamento	Atomização	Limpeza	Resfriamento	
Temperatura (°C)	130	500	900	2000	2500	20
Rampa (s)	5	20	10	0	1	1
Sustentação (s)	50	15	10	3	3	20

Volume injetado: 20 µl (amostra)

Modificador de Matriz: 5 µl

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /1/ - ABORN, R.H., "Bismuth: A Trace Alloy Additive in Iron and Steel". Bull. Bismuth Inst., 7 (1975) 1-3.
- /2/ - AGGETT, J. and HAYASHI, Y., "Observations on the Interference by Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) on the Determination of Arsenic by Arsine Generation Atomic Absorption Spectrometry". Analyst, 112 (1987) 277-282.
- /3/ - AGTERDENBOS, J. and BAX, D., "Mechanisms in Hydride Generation AAS". Fresenius Z. Anal. Chem., 323 (1986) 783-787.
- /4/ - AGTERDENBOS, J., VAN NOORT, J.P.M., PETERS, F.F., BAX, D. and TER HEEGE, J.P., "The Determination of Selenium with Hydride Generation AAS - I. Description of the Apparatus Used and Study of the Reactions in the Absorption Cuvette". Spectrochim. Acta, 40B (1985) 501-515.
- /5/ - ALEXÉEV, V., "Análise Qualitativa". Livraria Lopes da Silva Editora, Porto, 1982, p. 447.
- /6/ - Analytical Methods Committee. "Recommendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit". Analyst, 112 (1987) 199-204.
- /7/ - de ANDRADE, J.C., PASQUINI, C., BACCAN, N. and VAN LOON, J. C., "Cold Vapor Atomic Absorption Determination of Mercury by Flow Injection Analysis Using a Teflon Membrane Phase Separator Coupled to the Absorption Cell". Spectrochim. Acta, 38B (1983) 1329-1338.

- /8/ - ANDREWS, D.G. and HEADRIDGE, J.B., "Determination of Bismuth in Steels and Cast Irons by Atomic-absorption Spectrophotometry with an Induction Furnace: Direct Analysis of Solid Samples". Analyst, 102 (1977) 436-445.
- /9/ - ÅSTRÖM, O., "Flow Injection Analysis for the Determination of Bismuth by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation". Anal. Chem., 54 (1982) 190-193.
- /10/ - BACCAN, N., "Síntese de Derivados do Ácido N-pivalohidroxâmico. Aplicações Analíticas do Ácido N-p-Cl-Fenilpivalohidroxâmico como Reagente Colorimétrico na Extração por Solvente e seu Emprego na Determinação Espectrofotométrica de Vanádio, Titânio e Ferro". Tese de Doutorado. Instituto de Química - Unicamp. Campinas. 1981.
- /11/ - BABA, Y., HAGIWARA, M. and HAMADA, J., "Improvement of the Resistance to Stress-Corrosion of Al-Mg Alloys, Especially by the Addition of Bismuth". Bull. Bismuth Inst., 4 (1974) 1-4.
- /12/ - BAHIA Fº, O. e PEREIRA, C.M., "Determinação de Bismuto em Aços de Baixa Liga por ICP-AES Acoplado a um Sistema de Geração Contínua de Hidretos". Quím. Nova, 12 (1989) 142-147.
- /13/ - BAX, D., VAN ELTEREN, J.T. and AGTERDENBOS, J., "The Determination of Arsenic with Hydride Generation AAS. A Study of the Factors Influencing the Reactions in the Absorption Cuvette". Spectrochim. Acta, 41B (1986) 1007-1013.

- /14/ - BEINROHR, E. and HOFBAUEROVÁ, H., "Preconcentration of Trace Metals from Acidic Solutions by Coprecipitation with Dithizone". Mikrochem. Acta, II (1989) 119-128.
- /15/ - BERGAMIN F^o, H., ZAGATTO, E.A.G., KRUG, F.J. and REIS, B.F. "Merging Zones in Flow Injection Analysis. Part 1. Double Proportional Injector and Reagent Consumption". Anal. Chim. Acta, 101 (1978) 17-23.
- /16/ - BERMAN, E., "Toxic Metals and Their Analysis". Cap. 7. Heyden & Son Ltda., 1980, London.
- /17/ - BERTHOLF, R.L. and RENOE, B.W., "The Determination of Bismuth in Serum and Urine by Electrothermal AAS". Anal. Chim. Acta, 139 (1982) 287-295.
- /18/ - BOAMPONG, C., BRINDLE, I.D., LE, X., PIDWERBESKY, L. and PONZONI, C.M.C., "Interference Reduction by L-Cystine in the Determination of Arsenic by Hydride Generation". Anal. Chem., 60 (1988) 1185-1188.
- /19/ - BRADLEY, B., SINGLETON, M. and LI WAM PO, A., "Bismuth Toxicity - A Reassessment". J. Clin. Pharm. Therap., 14 (1989) 423-441.
- /20/ - BRAMAN, R.S., JUSTEN, L.L. and FOREBACK, C.C., "Direct Volatilization - Spectral Emission Type Detection System for Nanogram Amounts of Arsenic and Antimony". Anal. Chem., 44 (1972) 2195-2199.
- /21/ - BUENO, M.I.S., "Determinação de Traços de Mercúrio em Fluxo

Contínuo, por Emissão Atômica em Plasma de Baixa Potência". Tese de Doutorado. Instituto de Química, Unicamp, Campinas. 1990.

- /22/ - BURGUERA, J.L., Editor. "Flow Injection Atomic Spectroscopy". Marcel Dekker, New York, 1989.
- /23/ - BYE, R., "On the Storage of the Sodium Borohydride Solution Used in the Hydride-Generation Atomic-Absorption Technique". Talanta, 29 (1982) 797-798.
- /24/ - CHAN, C.C.Y., "Semiautomated Method for Determination of Selenium in Geological Materials Using a Flow Injection Analysis Technique". Anal. Chem., 57 (1985) 1482-1485.
- /25/ - CHAN, C.Y. and BAIG, M.W.A., "Semi-Automated Method for Determination of Total Tin in Rocks". Anal. Chim. Acta, 136 (1982) 413-419.
- /26/ - CHAN, C.Y., BAIG, M.W.A. and PITTS, A.E., "Semi - Automated Method for the Determination of Bismuth in Rocks". Anal. Chim. Acta, 111 (1979) 169-176.
- /27/ - CHAN, W-F. and HON, K-P., "Bismuth(III) Hydride Generation, its Separation and the Determination of Bismuth(III) by Atomic Absorption Spectrometry Using Flow Injection". Analyst, 115 (1990) 567-569.
- /28/ - CHAPMAN, J.F. and DALE, L.S., "Atomic Absorption Spectrometric Determination of Some Elements Forming Volatile Hydrides with a Heated Cell Atomizer and Gas Handling System". Anal. Chim. Acta, 111 (1979) 137-144.

- /29/ - CHEN, Y.W. and D'ULIVO, A., "The Determination of Bismuth by Hydride Generation and Non-Dispersive Atomic Fluorescence Detection". Anal. Letters, 22 (1989) 1609-1622.
- /30/ - CHOU, P.P., JAYNES, P.K. and BAILEY, J.L., "Determination of Bismuth in Urine by Atomic Absorption with Hydride Generation". J. Anal. Toxicol., 8 (1984) 158-160.
- /31/ - CHU, R.C., BARRON, G.P. and BAUMGARNER, P.A.W., "Arsenic Determination at Sub-Microgram Levels by Arsine Evolution and Flameless Atomic Absorption Spectrophotometric Technique". Anal. Chem., 44 (1972) 1476-1479.
- /32/ - CZERWINSKI, A.W. and GINN, H.E., "Bismuth Nephrotoxicity " Am. J. Med., 37 (1964) 969-975.
- /33/ - DAI, J., "Hydride-Generation Atomic Fluorescence Spectroscopy Determination of Antimony and Bismuth". Fenxi Shiyanshi, 8(2) (1989) 61-62. Anal. Abstr., Vol. 52 (1990). Referência 3B77.
- /34/ - DAS, R.K., "Industrial Chemistry. Part 1. Metallurgy". Asia Publishing House, New York, 1966, p.37-75.
- /35/ - DĚDINA, J., "Interference of Volatile Hydride Forming Elements in Selenium Determination by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation". Anal. Chem., 54 (1982) 2097-2102.
- /36/ - DĚDINA, J. and RUBEŠKA, I., "Hydride Atomization in a Cool Hydrogen-Oxygen Flame Burning in a Quartz Tube Atomizer". Spectrochim. Acta, 35B (1980) 119-128.

- /37/ - DRINKWATER, J.E., "Atomic-Absorption Determination of Bismuth in Complex Nickel-base Alloys by Generation of its Covalent Hydride". Analyst, 101 (1976) 672-677.
- /38/ - EVANS, C.J., "Fusible Alloys for Industry". Bull. Bismuth Inst., 10 (1975) 5-8.
- /39/ - EVANS, W.H., JACKSON, F.J. and DELLAR, D., "Evaluation of a Method for Determination of Total Antimony, Arsenic and Tin in Foodstuffs Using Measurement by Atomic-Absorption Spectrophotometry with Atomisation in a Silica Tube Using the Hydride Generation Technique". Analyst, 104 (1979) 16-34.
- /40/ - FEIGL, F., "Spot Tests in Inorganic Analysis". 5 ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1958, p.76.
- /41/ - FERNANDEZ, F.J., "Atomic Absorption Determination of Gaseous Hydrides Utilizing Sodium Borohydride Reduction". At. Absorpt. Newsl., 12 (1973) 93-97.
- /42/ - FLEMING, H.D. and IDE, R.G., "Determination of Volatile Hydride-Forming Metals in Steel by Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chim. Acta, 83 (1976) 67-82.
- /43/ - FROOMES, P.R.A., WAN, A.T., HARRISON, P.M. and McLEAN, A.J. "Improved Assay for Bismuth in Biological Samples by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation". Clin. Chem., 34 (1988) 382-384.
- /44/ - FUJITA, K. and TAKADA, T., "Effect of Temperature on Gener-

ation and Decomposition of the Group Vb Element Hydrides and Estimation of the Kinetic Stability of Gaseous Bismuth Hydride by Atomic-Absorption Spectrometry". Talanta 33 (1986) 203-207.

- /45/ - GLADNEY, E.S., "Matrix Modification for the Determination of Bismuth by Flameless Atomic Absorption". Atom.Absorpt. Newsl., 16 (1977) 114.
- /46/ - GODDEN, R.G. and THOMERSON, D.R., "Generation of Covalent Hydrides in Atomic Absorption Spectroscopy". Analyst 105 (1980) 1137-1156.
- /47/ - GRYBOSKI, J.D., CRAIG HILLEMIEIER, A., GRILL, B. and KOCOSHIS, S., "Bismuth Subsalyclate in the Treatment of Chronic Diarrhea of Childhood". Am. J. Gastroenterol., 80 (1985) 871-876.
- /48/ - HEADRIDGE, J.B. and SMITH, D.R., "Determination of Trace Elements in Metals and Alloys by Atomic-Absorption Using an Induction-Heated Graphite Well Furnace as Atom Source" Talanta, 19 (1972) 833-838.
- /49/ - HEADRIDGE, J.B. and THOMPSON, R., "Determination of Bismuth in Nickel-Base Alloys by Atomic Absorption Spectrometry with Introduction of Solid Samples Into an Induction Furnace". Anal. Chim. Acta, 102 (1978) 33-39.
- /50/ - HERSHEY, J.W. and KELIHER, P.N., "Some Atomic Absorption Hydride Generation Inter-Element Interference Reduction Studies Utilizing Ion Exchange Resins". Spectrochim.Acta 44 B (1972) 329-337.

- /51/ - HOLAK, W., "Gas-Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry". Anal. Chem. 41 (1969) 1712-1713.
- /52/ - HON, P.K., LAU, O.W., CHEUNG, W.C. and WONG, M.C., "The Atomic Absorption Spectrometric Determination of Arsenic, Bismuth, Lead, Antimony, Selenium and Tin with a Flame-Heated Silica T-Tube after Hydride Generation". Anal. Chim. Acta, 115 (1980) 355-359.
- /53/ - IKEDA, M., "Determination of Arsenic at the Picogram Level by Atomic Absorption Spectrometry with Miniaturized Suction-Flow Hydride Generation". Anal. Chim. Acta, 167 (1985) 289-297.
- /54/ - ITOH, K. CHIKUNA, M. and TANAKA, H., "Determination of Selenium in Sediments by Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Elimination of Interferences". Fresenius Z. Anal. Chem., 330 (1988) 600-604.
- /55/ - JIN, K. and TAGA, M., "Determination of Lead by Continuous-Flow Hydride Generation and Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chim. Acta, 143 (1982) 229-236.
- /56/ - JOLLY, W.L., "The Preparation of the Volatile Hydrides of Groups IV-A and V-A by Means of Aqueous Hydroborate". J. Am. Chem. Soc., 83 (1961) 335-337.
- /57/ - KAUFFMANN, J.M., PATRIARCHE, G.J. and CHRISTIAN, G.D., "A Rapid Determination of Trace Amounts of Bismuth in Urine and Blood Using Differential Pulse Anodic Stripping

Voltammetry at the Hanging Mercury Electrode". Anal. Lett., 14(B15) (1981) 1209-1220.

- /58/ - KOROLKOVAS, A. e BURCKHALTER, J.H., "Química Farmacêutica" Ed. Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 1982, p.464-473.
- /59/ - KRUGER, J., WINKLER, P., LUDERITZ, E. and LUCK, M., "Bismuth, Bismuth Alloys, and Bismuth Compounds" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Vol. A4, 5ª ed. rev., W. Gerhartz, editor. WCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1985, p. 171-189.
- /60/ - LAJUNEN, L.H.J., MERKKINIEMI, T. and HAYRYNEN, H., "Influence of Volatile Hydride-Forming Elements on Antimony Determination by Atomic-Absorption Spectrometry with Hydride Generation". Talanta, 31 (1984) 709-713 .
- /61/ - LEE, D.S., "Determination of Bismuth in Environmental Samples by Flameless Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation". Anal. Chem., 54 (1982) 1682-1686.
- /62/ - MARCZENKO, Z., "Spectrophotometric Determination of Elements". Ellis Harwood Limited, Chichester, 1976.
- /63/ - McLAUGHLIN, K., DADGAR, D., SMYTH, M.R. and McMASTER, D., "Determination of Selenium in Blood Plasma and Serum by Flow Injection Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry". Analyst, 115 (1990) 275-278.
- /64/ - McNULTY, C.A.M., GEARTY, J.C., CRUMP, B., DAVIS, M., DONOVAN, I.A., MELIKIAN, V., LISTER, D.M. and WISE, R.,

"Campylobacter pyloridis and Associated Gastritis: Investigator Blind , Placebo Controlled Trial of Bismuth Salicylate and Erythromycin Ethylsuccinate". Br. Med. J. 293 (1986) 645-649.

- /65/ - MONSEU, G., STRULENS, M. and ROLAND, M., "Bismuth Encephalopathy". Acta Neurol. Belg., 76 (1976) 301-308.
- /66/ - MUELLER, R.L., "Bismuth. An Environmental Problem in Future?" Zentralbl. Hyg. Umweltmed., 189 (1989) 117-124.
- /67/ - NAKATA, F., SUNAHARA, H., FUJIMOTO, H., YAMAMOTO, M. and KUMAMARU, T., "Determination of Germanium by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry Combined with Flow Injection". J. Anal. At. Spectrom., 3 (1988) 579-582.
- /68/ - NARASAKI, H. and IKEDA, M., "Automated Determination of Arsenic and Selenium by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation". Anal. Chem., 56 (1984) 2059-2063.
- /69/ - NARSITO and AGTERDENBOS, J., "A Study of Arsenic(III) and Arsenic(V) Reduction and of Arsine Decomposition in Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chim. Acta, 197 (1987) 315-321.
- /70/ - NERIN, C., URDANOZ, A., CACHO, J. and GARNICA, A., "Generation of Bismuthane in Non-Aqueous Media". Mikrochim. Acta, III (1989) 91-100.

- /71/ - PACEY, G.E., STRAKA, M.R. and GORD, J.R., "Dual Phase Gas Diffusion Flow Injection Analysis/ Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem., 58 (1986) 502-504.
- /72/ - PARISIS, N.E. and HEYNDRICKX, A., "Method for Improving the Sensitivity and Reproducibility of Hydride-Forming Elements by Atomic Absorption Spectrometry". Analyst, 111 (1986) 281-284.
- /73/ - PEACOCK, C.J. and SINGH, S.C., "Inexpensive, Simple Hydride Generation System with Minimum Interferences for the Atomic Absorption Spectrophotometry of Arsenic". Analyst 106 (1981) 931-938.
- /74/ - PIERCE, F.D. and BROWN, H.R., "Inorganic Interference Study of Automated Arsenic and Selenium Determination with Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem., 48(4) (1976) 693-695.
- /75/ - ROONEY, R.C., "Determination of Bismuth in Blood and Urine". Analyst, 101 (1976) 749-752.
- /76/ - RŮŽIČKA, J. and HANSEN, E.H., "Flow Injection Analysis". 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 1988.
- /77/ - SCHMIDT, F.J. and ROYER, J.L., "Sub Microgram Determination of Arsenic, Selenium, Antimony and Bismuth by Atomic Absorption Utilizing Sodium Borohydride Reduction". Anal. Lett., 6 (1973) 17-23.

- /78/ - SCHMIDT, F.J., ROYER, J.L. and MUIR, S.M., "Automated Determination of Arsenic, Selenium, Antimony, Bismuth and Tin by Atomic Absorption Utilizing Sodium Borohydride Reduction". Anal. Lett., 8 (1975) 123-128.
- /79/ - SILVA, A.L.C. e MEI, P.R., "Aços e Ligas Especiais" 2ª ed. Eletrometal S.A. Metais Especiais, Sumaré, SP, 1988.
- /80/ - SINEMUS, H.W., MELCHER, M. and WELZ, B., "Influence of Valence State on the Determination of Antimony, Arsenic, Bismuth, Selenium and Tellurium in Lake Water Using the Hydride AA Technique". Atom. Spectrosc., 2 (1981) 81-86.
- /81/ - SMITH, A.E., "Interferences in the Determination of Elements that Form Volatile Hydrides with Sodium Borohydride Using Atomic-Absorption Spectrophotometry and the Argon-Hydrogen Flame". Analyst, 100 (1975) 300-306.
- /82/ - SUBRAMANIAN, K.S. and SASTRI, V.S., "A Rapid Hydride-Evolution Electrothermal Atomic Absorption Method for the Determination of Tin in Geological Materials". Talanta, 27 (1980) 469-472.
- /83/ - TAKADA, T. and FUJITA, K., "Use of Thiosemicarbazide as Masking Agent for the Direct Determination of Bismuth in Copper by Atomic-Absorption Spectrometry with Hydride Generation". Talanta, 32 (1985) 571-573.
- /84/ - TESFALIDET, S. and IRGUM, K., "Polymer-Bound Tetrahydroborate for Arsine Generation in a Flow Injection System". Anal. Chem., 61 (1989) 2079-2082.

- /85/ - TESSIER, A., CAMPBELL, P.G.C. and BISSON, M., "Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals". Anal. Chem., 51 (1979) 844-851.
- /86/ - THOMPSON, M., PAHLAVANPOUR, B., WALTON, S.J. and KIRKBRIGHT G.F., "Simultaneous Determination of Trace Concentration of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium in Aqueous Solution by Introduction of the Gaseous Hydrides into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry. Part I. Preliminary Studies". Analyst, 103 (1978) 568-579.
- /87/ - THOMPSON, M., PAHLAVANPOUR, B., WALTON, S.J. and KIRKBRIGHT G.F., "Simultaneous Determination of Trace Concentration of Arsenic, Antimony, Bismuth, Selenium and Tellurium in Aqueous Solution by Introduction of the Gaseous Hydrides into an Inductively Coupled Plasma Source for Emission Spectrometry. Part II. Interference Studies". Analyst, 103 (1978) 705-713.
- /88/ - THOMPSON, K.C. and THOMERSON, D.R., "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.
- /89/ - TSALEV, D.L. and ZAPRIANOV, Z.K., "Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice". Volume I: "Analytical Aspects and Health Significance". CRC, Inc., Boca Raton, 1985, p. 101.

- /90/ - VANLOO, B., DAMS, J. and HOSTE, J., "Determination of Bismuth and Lead in Steel and Cast Iron by Hydride Generation and Zeeman Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chim. Acta , 151 (1983) 391-400.
- /91/ - VIJAN, P.N. and WOOD, G.R., "Semi-automated Determination of Lead by Hydride Generation and Atomic-Absorption Spectrophotometry". Analyst, 101 (1976) 966-973.
- /92/ - VIJAN, P.N., RAYNER, A.C., STURGIS, D. and WOOD, G.R., "A Semi-Automated Method for the Determination of Arsenic in Soil and Vegetation by Gas-Phase Sampling and Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chim. Acta, 82 (1976) 329-336.
- /93/ - YAMAMOTO, M., MAKOTO, Y. and YAMAMOTO, Y., "Hydride- Generation Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Flow Injection Analysis". Anal. Chem., 57 (1985) 1382-1385.
- /94/ - YAMAMOTO, M., TAKADA, K., KUMAMARU, T., YASUDA, M., YOKOYAMA, S. and YAMAMOTO, Y., "Membrane Gas-Liquid Separator for Flow Injection Hydride-Generation Atomic Absorption Spectrometry". Anal. Chem., 59 (1987) 2446-2448.
- /95/ - YAMAMOTO, M., YAMAMOTO, Y. and YAMASHIGE, T., "Elimination of Metal Interferences in the Hydride Generation Atomic-Absorption Spectrometry of Arsenic Using Sodium Tetrahydroborate(III) Solution". Analyst, 109(1984) 1461-1463.
- /96/ - YAMAMOTO, Y. and KUMAMARU, T., "Comparative Study of Zinc Tablet and Sodium Borohydride Tablet Reduction Systems

in the Determination of Arsenic, Antimony and Selenium by Atomic Absorption Spectrophotometry via their Hydrides". Fresenius Z. Anal. Chem., 281 (1976) 353-359.

- /97/ - WALTON, S.J., "Sequential Determination of Arsenic, Antimony and Bismuth in Low-alloy Steels by Hydride Generation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry". Analyst, 111 (1986) 225-226.
- /98/ - WELZ, B., "Atomic Absorption Spectrometry". 2^a ed. Spring Verlag, Weinheim, 1985.
- /99/ - WELZ, B. and MELCHER, M., "Determination of Antimony, Arsenic, Bismuth, Selenium, Tellurium and Tin in Metallurgical Samples Using the Hydride AA Technique - I. Analysis of Low-Alloy Steels". Spectrochim. Acta, 36B (1981) 439-462.
- /100/ - WELZ, B. and MELCHER, M., "Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic - Absorption Spectrometry. Part 1. Influence of Cobalt, Copper, Iron and Nickel on Selenium Determination". Analyst, 109 (1984) 569-572.
- /101/ - WELZ, B. and MELCHER, M., "Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic- Absorption Spectrometry. Part 2. Influence of the Valence State of Arsenic on the Degree of Signal Depression Caused by Copper, Iron and Nickel". Analyst, 109 (1984) 573-575.
- /102/ - WELZ, B. and MELCHER, M., "Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic - Absorption

Spectrometry. Part 3. Releasing Effect of Iron(III) on Nickel Interference on Arsenic and Selenium". Analyst, 109 (1984) 577-579.

/103/ - WELZ, B. and MELCHER, M., "Investigation on Atomization Mechanisms of Volatile Hydride-Forming Elements in a Heated Quartz Cell". Analyst, 108 (1983) 213-224.

/104/ - WELZ, B. and SCHUBERT-JACOBS, M., "Investigations on Atomization Mechanisms in Hydride-Generation Absorption Spectrometry". Fresenius Z. Anal. Chem., 324 (1986) 832-838.

/105/ - WELZ, B. and SCHUBERT-JACOBS, M., "Mechanisms of Transition Metal Interferents in Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry. Part 4. Influence of Acid and Tetrahydroborate Concentrations on Interferences in Arsenic and Selenium Determinations". J. Anal. At. Spectrom., 1 (1986) 23-37.

/106/ - WELZ, B., SCHUBERT-JACOBS, M., SPERLING, M., STYRIS, D.L. and REDFIELD, D.A., "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.

/107/ - ZAGATTO, E.A.G., KRUG, F.J., BERGAMIN F^o, H., JORGENSEN, S. S. and REIS, B.F., "Merging Zones in Flow Injection Analysis. Part 2. Determination of Calcium, Magnesium and Potassium in Plant Material by Continuous Flow Injection Atomic Absorption and Flame Emission Spectrometry". Anal.

Chim. Acta, 104 (1979) 279-284.

/108/ - ZHOU, N., FRECH, W. and LUNDBERG, E., "Rapid Determination of Lead, Bismuth, Antimony and Silver in Steels by Flame Atomic Absorption Spectrometry Combined with Flow Injection Analysis". Anal. Chim. Acta, 153 (1983) 23-31.