

# DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO, ANTIMÔNIO E BISMUTO EM ROCHAS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM FONTE DE PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-OES) E GERAÇÃO DE HIDRETOS

Elisa Moura BORGES <sup>1</sup>, Antonio José Ranalli NARDY <sup>2</sup>, Mirtis Irene Ariza MALAGUTTI <sup>3</sup>

(1) Curso de Pós-Graduação em Geociências, Área de Concentração em Geologia Regional, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP/Campus de Rio Claro. Avenida 24-A, 1.515. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: elisamb@rc.unesp.br.

(2) Departamento de Geologia e Metalogenia, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP/Campus de Rio Claro.

Avenida 24-A, 1.515. CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: nardy@rc.unesp.br. (3) Departamento de

Geologia Aplicada, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, UNESP/Campus de Rio Claro. Avenida 24-A, 1.515.

CEP 13506-900. Rio Claro, SP. Endereço eletrônico: mirtisam@rc.unesp.br.

- Introdução
- Material e Métodos
  - Reagentes e Instrumentação
  - Sistema de Geração de Hidretos
  - Dissolução das Amostras Geológicas
  - Separação de Interferentes e Pré-Redução
- Resultados
  - Otimização do Sistema ICP - Gerador de Hidretos
  - Estabelecimento dos Parâmetros Analíticos para Geração de Hidretos
    - Concentração de NaBH<sub>4</sub>
    - Concentração de HCl
  - Escolha do Pré-Redutor
  - Resultados Obtidos para os Materiais de Referência
- Conclusões
- Agradecimentos
- Referências Bibliográficas

**RESUMO** – No presente trabalho descreve-se o método para determinação de arsênio, antimônio e bismuto em materiais geológicos, utilizando a geração de hidretos acoplado ao ICP-OES, que proporciona a determinação, com exatidão, dos elementos de interesse em concentrações abaixo de 1 ppm. O método é sensível e, por isso, está sujeito a interferências, como as causadas por elementos presentes na matriz. Desenvolveu-se uma técnica de dissolução eficiente e foram realizados diversos tratamentos com dopagens de soluções-padrão e testes com o uso de tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações, com o objetivo de minimizar possíveis interferências presentes na matriz. Os resultados finais, mediante a dissolução de material geológico de referência internacional na determinação de arsênio, bismuto e antimônio, mostraram recuperações superiores à 97% em amostras com concentrações abaixo de 1 ppm.

**Palavras-chave:** Arsênio; antimônio; bismuto; geração de hidretos; ICP-OES.

**ABSTRACT** – *E.M. Borges, A.J.R. Nardy, M.I.A. Malagutti – Determination of arsenic, antimony and bismuth in rocks using optical emission spectrometry with inductively coupled plasma source (ICP-OES) and generation of hydride.* This study describe a method for determination of arsenic, antimony and bismuth in geological materials, with the use of hydride generation and ICP-OES, that provide accurate results for elements in concentrations bellow 1 ppm. The method is sensitive and, consequently, it is subject to interferences by elements of the matrix. An efficient technique of dissolution were developed, and many treatments were accomplished with the addition of standard and tests with the use of thiourea and KI with acid ascorbic in different concentrations with order to minimize possible interferences from matrix elements. The final results in the determination of arsenic, antimony and bismuth, obtained with dissolution of international reference geologic materials, presented more than 97% recovery in samples with concentrations bellow 1 ppm.

**Keywords:** Arsenic, antimony, bismuth, hydride generation, ICP-OES.

## INTRODUÇÃO

A técnica de geração de hidretos é utilizada para separar elementos formadores de hidretos voláteis, como aqueles de arsênio, antimônio, bismuto, selênio, telúrio, estanho, chumbo e germânio, presentes em baixas concentrações. A técnica possibilita a análise desses elementos mediante a melhoria da sensibilidade e do limite de detecção obtido pela eficiência no trans-

porte do analito. Esta técnica, associada à espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma induzido (ICP-OES), garante maior exatidão na determinação desses elementos. Geralmente, estes elementos estão presentes em baixas concentrações nas amostras geológicas, e com isso, podem ser mais facilmente quantificados pelos seus hidretos, pela reação de seus

íons em solução ácida com boro-hidreto de sódio.

Thompson & Thomerson (1974) utilizaram boro-hidreto de sódio como redutor, o que proporciona uma rápida formação dos hidretos de arsênio, antimônio, bismuto, selênio, estanho, chumbo, germânio e telúrio, possibilitando a separação dos elementos da matriz.

Uggerud & Lund (1995) propuseram o uso da tiouréia como pré-redutor na determinação de arsênio, antimônio, bismuto, selênio e telúrio. Esse estudo mostrou que o uso da tiouréia é muito eficiente nas interferências causadas por ferro, cobre, níquel, cobalto, prata, chumbo e cádmio, na determinação de arsênio, antimônio e bismuto, mas não se mostrou eficiente na determinação de selênio e telúrio, pois a tiouréia reduz esses elementos para o estado elementar.

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

Além do uso de pré-redutores, também surgiram trabalhos onde os seus autores preferiram a separação dos interferentes. Thompson et al. (1978) e Hall &

Pelchat (1997) utilizaram a coprecipitação sobre hidróxido de lantânio para a separação do cobre da amostra.

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

Considerando-se que o arsênio, antimônio e o bismuto estão geralmente associados à metais nobres como ouro, prata, cobre, chumbo e zinco, a quantificação desses é um importante indicador em trabalhos de prospecção geológica de jazidas minerais envolvendo esses metais.

O objetivo específico do trabalho é a determinação de arsênio, antimônio e bismuto em rochas, utilizando geração de hidretos acoplado ao ICP-OES.

## MATERIAL E MÉTODOS

### REAGENTES E INSTRUMENTAÇÃO

Todos os reagentes utilizados foram de grau P.A. Os ácidos nítrico, fluorídrico e clorídrico foram de marca Merck e o boro-hidreto de sódio, de marca Fluka. As soluções padrão de arsênio (III) e bismuto (III) foram preparadas a partir de seus óxidos fornecidos respectivamente pela Riedel e Merck, e a de antimônio (V) pela Tec Lab. Toda a água empregada foi inicialmente destilada, deionizada e purificada em Milli-Q Plus. Amostras geológicas certificadas internacionalmente (G-2, AN-G, DT-N, DTS-1, RGM-1 e QLO-1) foram utilizadas. O instrumento usado foi um ICP-OES com sistema sequencial ARL 3410 dotado de mini tocha. Um sistema de geração de hidretos constituído de uma base de acrílico, um rotâmetro e um separador de fases, construído para esse trabalho no Laboratório de Geoquímica, da UNESP/Campus de Rio Claro.

### Sistema de Geração de Hidretos

O sistema de geração de hidretos, construído no Laboratório de Geoquímica, consiste em uma bomba peristáltica com dois canais de bombeamento, um rotâmetro, uma bobina de reação e um separador de fases. Nesse sistema uma solução de  $\text{NaBH}_4$  e a amostra acidificada são bombeadas continuamente por tubos Tygon de diferentes diâmetros, sendo que o tubo que carrega boro-hidreto tem aproximadamente metade

do diâmetro do outro tubo. Estas soluções confluem e passam por uma bobina de reação, que consiste em um tubo de polietileno enrolado de 25 mm de comprimento por 0,8 mm de diâmetro, onde ocorre o contato das soluções necessário para produzir uma mistura homogênea entre as mesmas e a geração de hidretos. Em seguida, a solução é introduzida em um separador de fases, onde a fase gasosa, que contém os hidretos, é separada da fase líquida. Um fluxo de argônio, controlado pelo rotâmetro, introduz os hidretos gerados diretamente no plasma do ICP-OES, onde ocorre a excitação dos átomos, enquanto a fase líquida é descartada.

### DISSOLUÇÃO DAS AMOSTRAS GEOLÓGICAS

O método de análise das amostras geológicas empregado nesse trabalho objetivou verificar a eficiência da dissolução utilizando uma mistura de ácidos e foi baseada no método desenvolvido por Thompson et al. (1978) e Hall & Pelchat (1997).

Para o método de dissolução, aproximadamente 0,5 g de amostra de rocha pulverizada foi solubilizada com 10 mL de  $\text{HF-HClO}_4\text{-HNO}_3$  (5+3+2) concentrado em uma bomba de Teflon. Aqueceu-se por 2 horas. A seguir, transferiu-se a solução para béquers de Teflon. A amostra foi concentrada mediante evaporação a quente, até a formação de uma pasta. Durante essa etapa as paredes do béquer foram lavadas com água. A pasta foi dissolvida com 1 mL de HCl concentrado e

3 mL de  $\text{HNO}_3$ . Esfriou-se e transferiu-se a solução para um béquer e completou-se o volume com água até 20 mL.

### Separação de Interferentes e Pré-Redução

Acrescentou-se a solução 4 mL de nitrato de lantânio 2%, para a separação do cobre da amostra, e

25 mL de hidróxido de amônio (1+1), para a formação do precipitado gelatinoso. A seguir, deixou-se a amostra em repouso por 20 minutos. Filtrou-se e dissolveu-se o precipitado em  $\text{HCl}$  3 mol.L<sup>-1</sup> em balão de 25 mL, sem completar o volume. Adicionou-se o pré-redutor e completou-se o balão. Deixou-se a solução em repouso por 3 horas, para garantir a pré-redução total.

## RESULTADOS

### OTIMIZAÇÃO DO SISTEMA ICP - GERADOR DE HIDRETOS

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

Os parâmetros de otimização foram estudados para todos os elementos de interesse nos seguintes comprimentos de onda: 206,833 nm (Sb), 193,759 nm (As) e 223,060 nm (Bi). De acordo com Winge et al. (1985), estas seriam as linhas de emissão mais sensíveis.

Conforme sugerido por Uggerud & Lund (1995), para as melhores condições de reação, as soluções de branco e padrão devem estar em meio  $\text{HCl}$  3 mol.L<sup>-1</sup> e tiouréia a 0,02 mol.L<sup>-1</sup>, usada como pré-redutor, tendo sido observado que a tiouréia seria mais eficiente que o iodeto de potássio com ácido ascórbico na minimização interferências causadas por metais de transição.

A Tabela 1 apresenta um resumo das condições instrumentais adequadas e selecionadas para o desenvolvimento do presente trabalho.

**TABELA 1.** Condições de operação do ICP-OES escolhidas para arsênio, antimônio e bismuto.

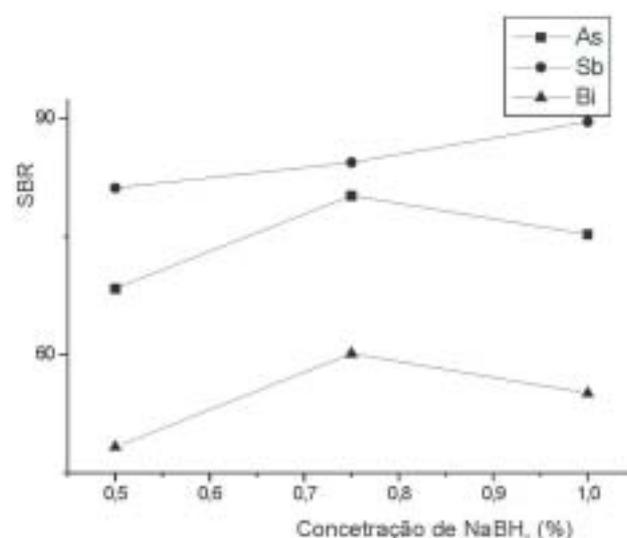
Potência do plasma	705 W
Pressão de gás ar refrigerante	35 psi
Fluxo do gás ar de arraste	937 cm <sup>3</sup> .min <sup>-1</sup>
Rotação da bomba peristáltica	30 rpm
Altura de observação acima da bobina de cobre	11 mm
Tempo de integração do sinal	60 s

### ESTABELECIMENTO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS PARA GERAÇÃO DE HIDRETOS

#### Concentração de $\text{NaBH}_4$

A Figura 1 mostra os resultados obtidos para o estudo da concentração de  $\text{NaBH}_4$ . Nesta, observa-se que a sensibilidade para arsênio e bismuto aumenta até a concentração de 0,75% e para antimônio até 1% e, em seguida, esta sensibilidade diminui.

Optou-se pela concentração de 0,75% de  $\text{NaBH}_4$  por ser a mais sensível para a maioria dos elementos de interesse neste trabalho e pela constante instabilidade do plasma na concentração de 1%.



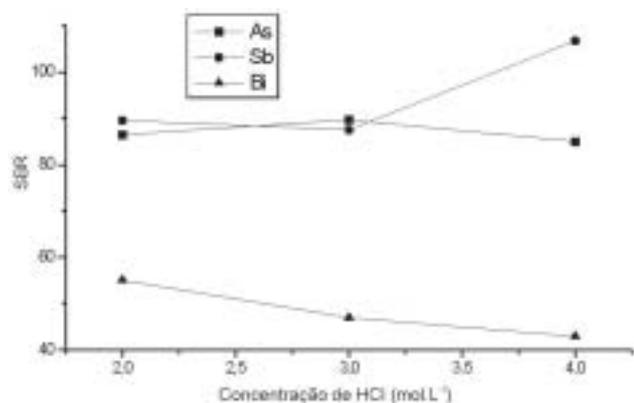
**FIGURA 1.** Gráfico da concentração de  $\text{NaBH}_4$ . Parâmetros fixos – potência do plasma: 705W; pressão do gás ar refrigerante: 35 psi; fluxo do gás ar de arraste: 937 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>; rotação da bomba peristáltica: 30 rpm; otimização da altura de observação acima da bobina de cobre: 11 mm; concentração de  $\text{HCl}$ : 3 mol.L<sup>-1</sup>.

#### Concentração de $\text{HCl}$

A Figura 2 representa os resultados do estudo da concentração de  $\text{HCl}$ . Pode-se observar que, para o arsênio, a sensibilidade oscila pouco e que a melhor concentração ácida é de 3 mol.L<sup>-1</sup>. Para o antimônio a sensibilidade começa com o mesmo comportamento que para o arsênio e, em seguida, ocorre um pico na concentração de 4 mol.L<sup>-1</sup>. Para o bismuto, a melhor concentração é de 2 mol.L<sup>-1</sup>, em valores superiores a sensibilidade decai.

Optou-se pela concentração de  $\text{HCl}$  3 mol.L<sup>-1</sup> para os elementos de estudo, pois na concentração ácida de 4 mol.L<sup>-1</sup> o plasma apresentou instabilidade e extinguiu-se acima desta, devido à formação de grande

quantidade de hidrogênio. Na concentração de 2 mol.L<sup>-1</sup> houve pouca formação de gases, por essa mesma razão não foram testadas concentrações inferiores a 2 mol.L<sup>-1</sup>.



**FIGURA 2.** Gráfico da concentração de HCl. Parâmetros fixos – potência do plasma: 705W; pressão do gás ar refrigerante: 35 psi; fluxo do gás ar de arraste: 937 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>; rotação da bomba peristáltica: 30 rpm; otimização da altura de observação acima da bobina de cobre: 11 mm; concentração de NaBH<sub>4</sub>: 0,75%.

A Tabela 2 apresenta um resumo das condições analíticas adequadas e selecionadas para geração de hidretos para o desenvolvimento do presente trabalho.

**TABELA 2.** Condições de analíticas para geração de hidretos escolhidas para arsênio, antimônio e bismuto.

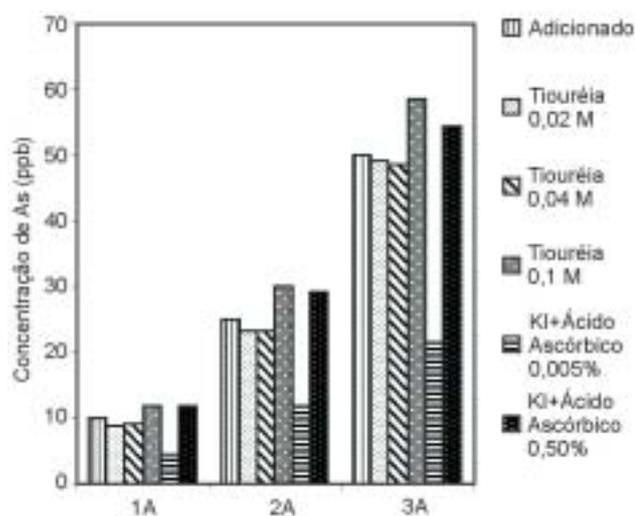
Concentração de NaBH <sub>4</sub>	0,75%
Concentração de HCl	3 mol.L <sup>-1</sup>

### ESCOLHA DO PRÉ-REDUTOR

A definição do pré-redutor foi baseada em um fator de recuperação para garantir que o analito fosse analisado na totalidade de sua massa presente na amostra. O melhor fator de recuperação é o obtido através da diferença entre o produto matriz com e sem o analito. Foram feitos testes com tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico, em várias concentrações, como sugerem alguns autores como Uggerud & Lund (1995) e Hall & Pelchat (1997). Nestes foram utilizadas 8 repetições, sendo 3 delas somente com a amostra, 2 apenas com os reagentes utilizados na dissolução da rocha e o restante com a amostra e as adições de 10 (1A), 25 (2A) e 50 (3A) µg.L<sup>-1</sup> dos padrões de arsênio, antimônio e bismuto.

A Figura 3 compara as quantidades de arsênio obtidas com o uso de tiouréia e iodeto de potássio com

ácido ascórbico, em diferentes concentrações, com aquelas adicionadas do analito nas amostras. Nestas, pode-se constatar que nas concentrações de tiouréia de 0,02 e 0,04 mol.L<sup>-1</sup> as recuperações quase não variaram entre si, estando bem próximas aos valores adicionados. Quando empregada uma solução de tiouréia 0,1 mol.L<sup>-1</sup> estes ultrapassaram os valores adicionados à amostra, provavelmente provocado por algum tipo de interferência. Nos testes realizados com iodeto de potássio e ácido ascórbico as recuperações ficaram com valores baixos (concentração de 0,005%), mostrando-se insuficiente para minimizar as interferências, e acima do valor dopado em 0,50%, causando algum tipo destas. Na Figura 3 pode-se observar que a tiouréia é o melhor pré-redutor e que não há diferença significativa entre 0,02 e 0,04 mol.L<sup>-1</sup>. Optou-se pela concentração de 0,04 mol.L<sup>-1</sup> para garantir nas amostras que todas as interferências fossem minimizadas e reduzir quantitativamente o elemento aí presente.

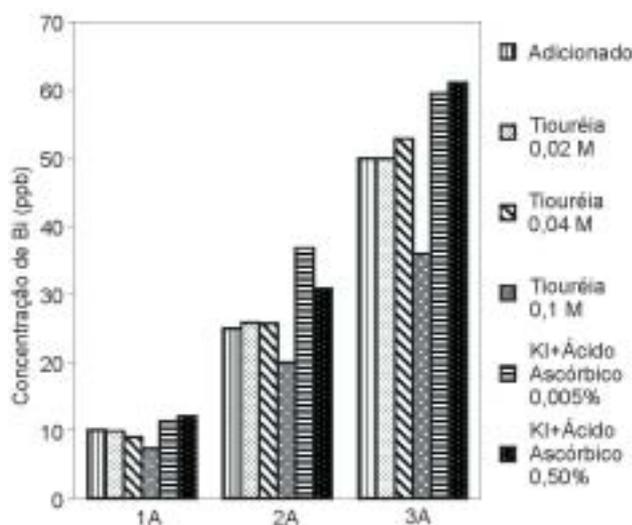


**FIGURA 3.** Comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para determinação de arsênio.

A Figura 4 compara as quantidades de bismuto obtidas com o uso de tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico, em diferentes concentrações, com as concentrações adicionadas do analito nas amostras. Observa-se que esse elemento comportou-se de forma semelhante ao arsênio com tiouréia nas concentrações de 0,02 e 0,04 mol.L<sup>-1</sup>. Na concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a recuperação de bismuto apresentou resultado não satisfatório, com decréscimo em relação aos testes anteriores.

Os resultados obtidos para o iodeto de potássio com ácido ascórbico mostram recuperação superior

ao valor adicionado, nas duas concentrações testadas. Na Figura 4 observa-se que a tiouréia é o melhor pré-reductor e que não há diferença significativa entre 0,02 e 0,04 mol.L<sup>-1</sup>. Optou-se pela concentração de 0,04 mol.L<sup>-1</sup> para efetuar a análise simultânea com o arsênio.



**FIGURA 4.** Comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para determinação de bismuto.

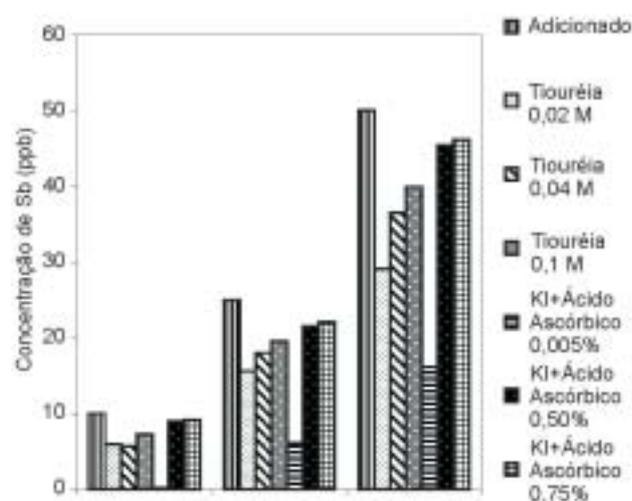
A Figura 5 compara as concentrações de antimônio obtidas com o uso de tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico, nas diferentes concentrações, com aquelas adicionadas do analito nas amostras. Os valores obtidos para antimônio apresentam baixa recuperação com o uso da tiouréia na concentração de 0,02 mol.L<sup>-1</sup>, não solucionando os problemas de interferência. Nos testes utilizando tiouréia nas concentrações de 0,04 mol.L<sup>-1</sup> e 0,1 mol.L<sup>-1</sup> as recuperações foram maiores, mas não suficientes para mascarar todas as interferências presentes na amostra.

Com o uso de iodeto de potássio e ácido ascórbico pode-se observar que a recuperação de antimônio na concentração de 0,005% apresentou resultados insatisfatórios, sendo até menores que com o uso da tiouréia. Nos testes com 0,50% a recuperação mostrou-se melhor do que nos testes anteriores, necessitando ainda de alguns ajustes.

Na tentativa de minimizar ainda mais as interferências e obter maior percentual de recuperação para a determinação de antimônio, outra dissolução foi realizado na concentração de 0,75% e as recuperações foram levemente superiores à concentração de 0,5%.

#### RESULTADOS OBTIDOS PARA OS MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Para a avaliação dos resultados obtidos considerou-se a porcentagem de exatidão, o cálculo



**FIGURA 5.** Comparação entre tiouréia e iodeto de potássio com ácido ascórbico em diferentes concentrações para determinação de antimônio.

de uma linha de tendência e seus coeficientes de correlação. Porém, deve ser ressaltado que esses valores recomendados podem ter variações, pois alguns apresentavam pouca precisão, e alguns resultados são apresentados como números inteiros e sem a indicação de desvio padrão, uma vez que a maioria das concentrações apresentadas são valores propostos.

Na Tabela 3 estão os resultados para análise de arsênio nos materiais de referência empregados nesse trabalho. Nesta observa-se que a exatidão está entre 65% e 110%. Mesmo algumas amostras revelando valor acima de 100%, esses resultados foram considerados satisfatórios, pois as concentrações obtidas estão muito próximas das recomendadas. Na Figura 6 são apresentadas as correlações entre os resultados obtidos para arsênio quantificado nos materiais de referência e seus valores certificados. Nesta, pode-se observar correlação para a maioria das amostras. Entretanto, as amostras certificadas RGM-1 e QLO-1, apresentaram inconsistências, que devem ser estudadas com maior detalhe, o que parece indicar que a quantidade de pré-reductor utilizado não foi suficiente para minimizar todas as interferências ou não conseguiu reduzir todo elemento presente na amostra.

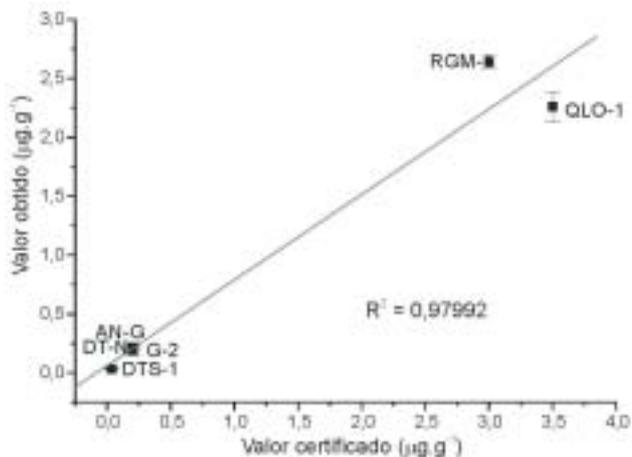
Na Tabela 4 estão os resultados das concentrações de bismuto nos materiais de referência, indicando uma exatidão entre 83 e 97%, que, em termos de concentração os valores obtidos, estão muito próximos aos propostos, sendo assim considerados satisfatórios.

Na Figura 7 são apresentadas as correlações entre os resultados obtidos na determinação de bismuto nas amostras e seus valores propostos. Nesta pode-se observar uma ótima correlação entre todos os valores analisando-se o  $r^2$  com três nozes (0,99953).

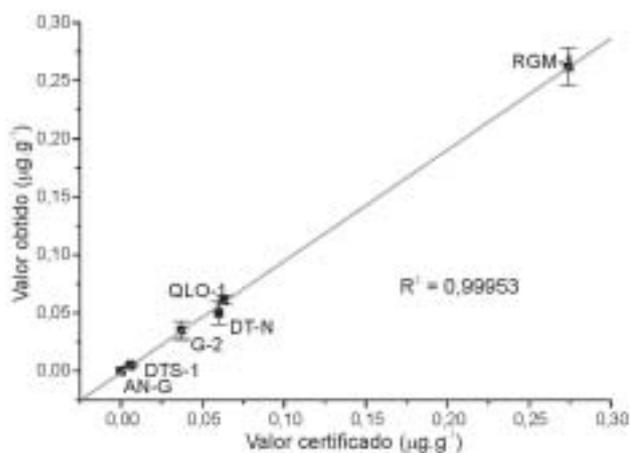
Na Tabela 5 estão os resultados das análises de antimônio. Nesta observa-se uma exatidão entre 70% e 104%. Apenas a amostra RGM-1, pode ter seu resultado considerado insatisfatório, uma vez que a concentração de antimônio apresentou 70% do valor de referência.

Na Figura 8 estão apresentadas as correlações

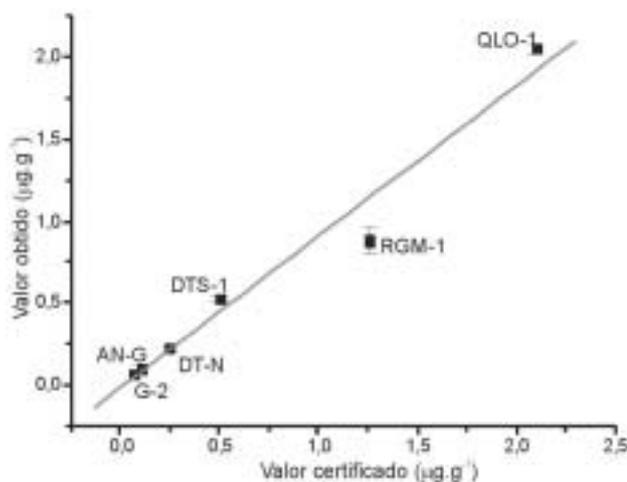
entre os resultados obtidos para antimônio nos materiais de referência e seus valores propostos. Nesta pode-se verificar uma boa correlação para a maioria das amostras. Entretanto, as amostras RGM-1 e QLO-1, apresentaram inconsistências, da mesma maneira que nas análises de arsênio.



**FIGURA 6.** Correlação entre os resultados obtidos e certificados para determinação de arsênio nas amostras certificadas.



**FIGURA 7.** Correlação entre os resultados obtidos e certificados para determinação de bismuto nas amostras certificadas.



**FIGURA 8.** Correlação entre os resultados obtidos e certificados para determinação de antimônio nas amostras certificadas.

**TABELA 3.** Resultados obtidos (em  $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) para determinação de arsênio nos materiais de referência. *s* refere-se ao desvio padrão. Os valores sublinhados são valores recomendados. O valor precedido por ( são valores de informação. Os outros valores são os propostos (Govindaraju, 1994).

	ARSÊNIO					
	Valores obtidos			Média	<i>s</i>	Valores de referência
	a	b	c			
DTS-1	0,03	0,033	0,035	0,033	0,003	0,034
G-2	0,22	0,20	0,22	0,21	0,01	0,2
QLO-1	2,22	2,16	2,41	2,26	0,13	3,5
AN-G	0,24	0,21	0,22	0,22	0,02	0,2
DT-N	0,16	0,23	0,19	0,19	0,04	0,2
RGM-1	2,68	2,58	2,65	2,64	0,05	3

**TABELA 4.** Resultados obtidos (em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para determinação de bismuto nos materiais de referência. s refere-se ao desvio padrão. Os valores sublinhados são valores recomendados e os outros são valores propostos (Govindaraju, 1994).

	BISMUTO					Valores de referência
	Valores obtidos			Média	s	
	a	b	c			
DTS-1	0,005	0,006	0,005	0,005	0,001	0,006
G-2	0,036	0,042	0,027	0,035	0,008	0,037
QLO-1	0,065	0,058	0,060	0,061	0,004	0,063
AN-G	ND	ND	ND	ND	-	-
DT-N	0,07	0,05	0,05	0,05	0,01	0,06
RGM-1	0,247	0,279	0,259	0,262	0,016	<u>0,274</u>

**TABELA 5.** Resultados obtidos (em  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) para determinação de antimônio nos materiais de referência. s refere-se ao desvio padrão. Os valores sublinhados são valores recomendados e demais são valores propostos (Govindaraju, 1994).

	ANTIMÔNIO					Valores de referência
	Valores obtidos			Média	s	
	a	b	c			
DTS-1	0,50	0,52	0,55	0,52	0,02	0,5
G-2	0,07	0,07	0,07	0,07	-	<u>0,07</u>
QLO-1	2,08	2,01	2,06	2,05	0,03	2,1
AN-G	0,10	0,12	0,08	0,10	0,02	0,1
DT-N	0,21	0,20	0,24	0,22	0,02	0,25
RGM-1	0,80	0,88	0,97	0,88	0,08	<u>1,26</u>

## CONCLUSÕES

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

O método de dissolução em amostras geológicas se mostrou muito eficiente para determinação de arsênio, bismuto e antimônio, apresentando uma exatidão acima de 90%, em concentrações menores que 1 ppm nas amostras.

Para concentrações acima de 1 ppm, a determinação apresentou valores por volta de 65-70%, para arsênio e antimônio, pois provavelmente a quantidade de redutor utilizada não foi suficiente para minimizar as interferências presentes ou reduzir completamente a quantidade desses elementos presentes nas amostras.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GOVINDARAJU, K. **Compilation of working values and sample description for 383 geostandards.** Vandoeuve-lès-Nancy, Geostandards Newsletter, 1994, v. 18, Special Issue, p. 15-16 e 20-21.
2. HALL, G.E.M. & PELCHAT, J.C. Analysis of geological material for bismuth, antimony, selenium and tellurium by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. 2. Methodology and results. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 12, p. 103-106, 1997.
3. THOMPSON, K.C. & THOMERSON, D.R. Atomic-absorption on the determination of antimony, arsenic, bismuth, germanium, lead, selenium, tellurium and tin by utilizing the generation of covalent hydrides. London, **Analyst**, v. 99, p. 565-600, 1974.

4. THOMPSON, M.; PAHLAVANPOUR, B.; WALTON, S.J.; KIRKBRIGHT, G.F. Simultaneous determination of trace concentrations of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium in aqueous solutions by introduction of gaseous hydrides into an inductively coupled plasma source for emission spectrometry. 2. Interference studies. *Analyst*, v. 103, p. 705-713, 1978.
5. UGGERDUD, H. & LUND, W. Use of Thiourea in the determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, v. 10, p. 405-408, 1995.
6. WINGE, R.K.; FASSEL, V.A.; PETERSON, V.J.; FLOYD, M.A. **Inductively Coupled Plasma-atomic Emission Spectroscopy: an Atlas of Spectral Information**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 1985, v. 20, 2d. ed., p. 262-308.