

### 3. Resultados e Discussão

De modo a desenvolver uma metodologia analítica capaz de determinar com exatidão e precisão, quantidades traço de arsênio presentes em água de mar oceânica, foram otimizados os parâmetros instrumentais relevantes e, posteriormente, aplicou-se o método desenvolvido na análise de materiais certificados de referência e em amostras reais.

#### 3.1 Estudo de otimização da determinação de As por HG AFS

Quando uma amostra está para ser analisada, o tubo Tygon de amostra é colocado dentro do recipiente da amostra. O ciclo de análise do instrumento é, então, iniciado. Três seqüências de tempo variável são permitidas para o progresso. T1 (delay time) é um período de tempo que permite que a linha de amostra seja completamente lavada com a amostra. T2 (analysis time) representa o tempo total que a amostra está sendo analisada. A válvula está agora ligada à posição da amostra. O tempo final, T3 (memory time) refere-se ao efeito memória, uma vez que o ciclo está completo e o fluxo analítico de branco está novamente ligado. Durante este período o nível do sinal deve retornar para cerca de 2% da linha de base. A Figura 5 mostra uma representação esquemática do sinal com o tempo individual T1, T2, T3 identificados.

Assim, os parâmetros que afetam a determinação do As por fluorescência atômica, foram estudados separadamente, segundo a sua natureza. Os valores de partida foram os recomendados no manual do equipamento, para a determinação de As de um modo geral, e estão mostrados na Tabela 2. Nesta Tabela também estão refletidos os valores fixados quando do estudo de uma determinada variável. Utilizou-se, nesta etapa de otimização, sempre um padrão aquoso com  $1\mu\text{g L}^{-1}$  de As (III). Os intervalos estudados estão mostrados na Tabela 3.

Tabela 2: Valores sugeridos pelo manual do equipamento.

<b>Parâmetros</b>	<b>Valores recomendados</b>
HCl (mol L <sup>-1</sup> )	3,0
NaBH <sub>4</sub> (%)	0,7
Vazão - HCl/amostra (mL min <sup>-1</sup> )	9,0
Vazão - NaBH <sub>4</sub> (mL min <sup>-1</sup> )	4,5
Ar (L min <sup>-1</sup> )	0,3

Tabela 3. Variáveis, valores investigados e ótimos na determinação de As em água do mar, com base no sinal resposta de 1 µg L<sup>-1</sup> de As.

	<b>Variáveis</b>	<b>Valores investigados</b>	<b>Valores ótimos</b>
Químicas (concentração)	HCl (mol L <sup>-1</sup> )	2,0 – 3,5 – 5,0	3,5
	NaBH <sub>4</sub> (%)	0,7 – 1,5 – 3,0	1,5
Da injeção em fluxo (vazão, mL min <sup>-1</sup> )	HCl/amostra	4,5 – 9,0	4,5
	NaBH <sub>4</sub>	4,5 – 2,2	2,2
Instrumental	Ar (L min <sup>-1</sup> )	0,1 – 0,3 – 0,4	0,3

### 3.1.1 Variáveis químicas

A concentração dos reagentes e a natureza química das amostras têm influência no desempenho analítico da fluorescência atômica acoplada à geração de hidretos. As funções dos reagentes em questão (HCl e NaBH<sub>4</sub>) são basicamente duas: primeiramente, eles precisam gerar uma quantidade suficiente de hidrogênio para manter a chama ar-hidrogênio acesa e estável e, em segundo lugar, são eles também os responsáveis por gerar os hidretos voláteis.

A concentração de NaBH<sub>4</sub> é parâmetro chave para a determinação de arsênio por HG, pois ele é o principal responsável pelo potencial da solução na formação do seu hidreto correspondente, no caso, a arsina (AsH<sub>3</sub>). Desta forma, o seu efeito foi investigado em três níveis, conforme mostrado na Tabela 6. O uso de concentrações excessivamente baixas de NaBH<sub>4</sub> pode ser insuficiente para formação da arsina e para a manutenção da chama; em contrapartida, concentrações excessivamente altas causam efervescência e salpicos de gotas da solução nas paredes do separador gás líquido (GLS) devido à rápida reação, o que torna o processo de separação gás-líquido aleatório, causando problemas na repetitividade, além do risco de carreamento da solução para a linha do hidreto gasoso. Em cada caso a posição da chama foi ajustada para o sinal máximo. As melhores respostas, tanto em intensidade de sinal, como em desvio padrão, foram obtidas com a concentração intermediária, 1,5% (m/v). Em concentrações acima deste valor já observou-se que o excesso de hidrogênio gerado perturbava o processo de separação no GLS. Abaixo deste valor, as intensidades foram mais baixas.

A variação da concentração do HCl no intervalo estudado também influenciou a intensidade do sinal de fluorescência, apesar de ser sabido que a arsina é formada pelo NaBH<sub>4</sub> em uma ampla faixa de pH. Nesse estudo, testaram-se três concentrações de HCl. Como as amostras de água do mar foram diluídas 1+1 v/v, aproveitou-se esta diluição para a adição tanto do HCl como da mistura pré-redutora de KI e ácido ascórbico, de modo que suas concentrações finais fossem 1 e 0,2% m/v, respectivamente, conforme recomendado pela literatura [65,70,84,93]. As respostas não apresentaram diferenças significativas nas intensidades dos sinais de fluorescência para as

diferentes concentrações de HCl investigadas, optou-se pelo valor de 3,5 mol L<sup>-1</sup>, a fim de garantir a eficiência da etapa de pré redução do As (V) para As (III).

Um refinamento do experimento univariado foi realizado, variando-se, simultaneamente os dois fatores estudados, em 9 experimentos, conforme mostrado na Tabela 4. A análise de variância (ANOVA) destes dados (Tabela 5) indicou haver uma correlação entre os parâmetros experimentais mostrando uma diferença significativa entre eles, uma vez que o F encontrado foi maior que o  $F_{\text{crítico}}$ .

Tabela 4: Intensidade de fluorescência relativas a uma solução contendo 1 µg L<sup>-1</sup> de As em água do mar para diferentes condições estudadas, associadas às variáveis químicas (n=4)\*.

Condições	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	168,24	247,13	235,13	173,24	255,33	260,16	100,25	260,33	233,32
	125,33	241,03	240,24	192,02	254,33	258,32	108,33	267,02	245,03
Intensidade de Fluorescência	145,33	240,33	229,15	181,33	258,01	255,00	112,03	270,24	229,30
	112,33	245,37	241,02	178,24	258,21	250,01	99,20	258,03	253,02

\*Condições:

- vazão de HCl, NaBH<sub>4</sub>: 4,5 e 2,2 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente.

- vazão Ar: 0,3 L min<sup>-1</sup>.

- concentrações de NaBH<sub>4</sub> (%) e de HCl (mol L<sup>-1</sup>), respectivamente: 1 (0,7 e 2,0); 2 (0,7 e 3,5); 3: (0,7 e 5,0); 4 (1,5 e 2,0); 5 (1,5 e 3,5); 6 (1,5 e 5,0) 7 (3,0 e 2,0); 8 (3,0 e 3,5); 9 (3,0 e 5,0).

Tabela 5: ANOVA.

Fonte da variação	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de Liberdade (gl)	Quadrado Médio (MQ)	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	107481	8	13435	132	1,25E-19	2,31
Dentro dos grupos	2738	27	101			
Total	110219	35				

Após o teste com a ANOVA, examinaram-se os resultados, a fim de avaliar-se quais as melhores condições de leitura. Nas Figuras 10 e 11 são mostrados os resultados encontrados. Da análise destas Figuras, fica claro que a condição de melhor relação sinal ruído é aquele em que os valores dos fatores estudados são 3,5 mol L<sup>-1</sup> para a concentração de HCl e 1,5 % m/v para a concentração de NaBH<sub>4</sub>, os mesmo valores obtidos nos experimentos univariados.

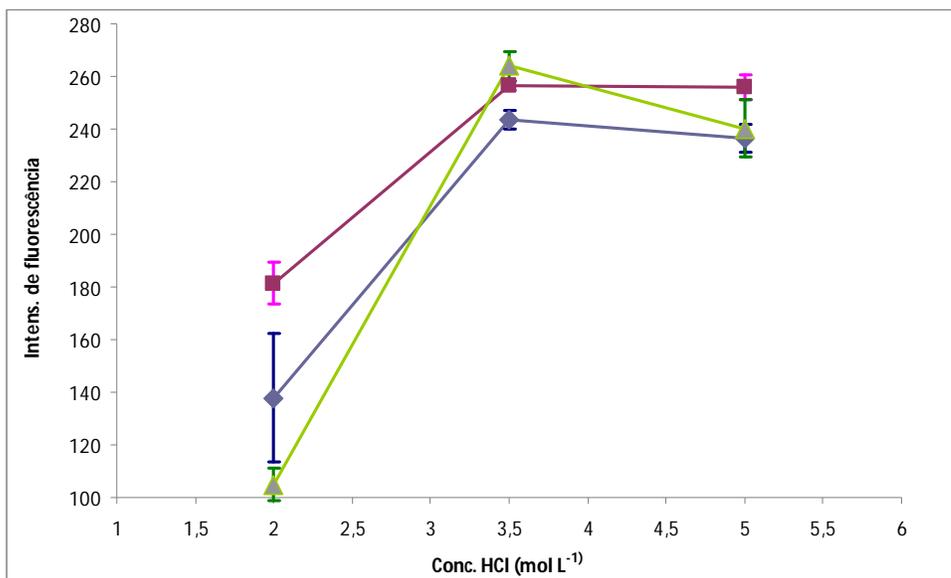


Figura 10: (♦) 0,7% NaBH<sub>4</sub> (■) 1,5% NaBH<sub>4</sub> (▲) 3,0% NaBH<sub>4</sub>. Intensidade de fluorescência em função das variáveis químicas. Vazão de HCl, NaBH<sub>4</sub>: 4,5 e 2,2 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente. Vazão Ar: 0,3 L min<sup>-1</sup>.

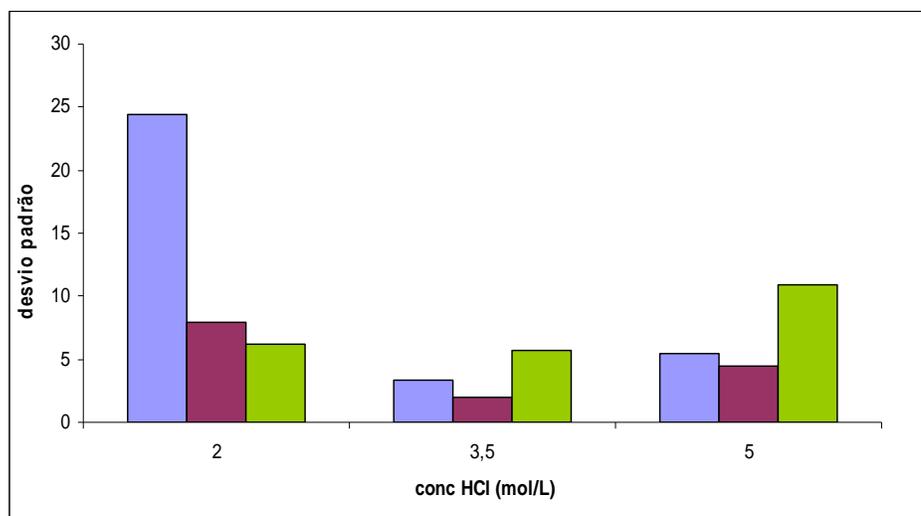


Figura 11: (■) 0,7% NaBH<sub>4</sub> (■) 1,5% NaBH<sub>4</sub> (■) 3,0% NaBH<sub>4</sub>. Desvios padrões relativos associados às diferentes concentrações de reagentes estudadas

### 3.1.2 Variáveis de fluxo

Além da concentração dos reagentes, a vazão dos mesmos também influencia na resposta de fluorescência. O equipamento bombeia os reagentes

por meio de duas bombas peristálticas, uma que propulsiona a solução de HCl e a amostra e a outra que propulsiona a solução com o agente redutor. O equipamento permite variar as bombas em apenas dois níveis, nominados 100% ou 50%. Para os tubos de Tygon utilizados, estes níveis equivaliam, para a solução redutora, a vazões de 9,0 e 4,5 mL min<sup>-1</sup>, respectivamente e, para a solução de HCl, a 4,5 e 2,2 mL min<sup>-1</sup>. Estes foram os valores utilizados para 4 experimentos distintos, cujos resultados podem ser observados na Tabela 6, sendo que a análise de variância dos dados mostrou haver, entre eles, diferenças significativas (Tabela 7).

Tabela 6: Intensidades de fluorescência relativas a 1 µg L<sup>-1</sup> de As em água do mar para diferentes condições estudadas, relativas às variáveis de fluxo (n=4)\*.

1	2	3	4
301,20	208,23	289,02	245,90
295,01	197,98	271,02	252,94
290,03	188,09	299,01	253,10
315,02	201,09	270,02	255,90

\*Condições: HCl (3,5 mol L<sup>-1</sup>) e NaBH<sub>4</sub> (1,5%). Vazão Ar (0,3 L mi<sup>-1</sup>)  
Vazão (mL min<sup>-1</sup>) das soluções de HCl e de NaBH<sub>4</sub> respectivamente: 1 (9,0 e 4,5); 2 (9,0 e 2,2); 3: (4,5 e 4,5); 4: (4,5 e 2,2).

Tabela 7: ANOVA.

Fonte da variação	Soma dos Quadrados SQ	Graus de liberdade GI	Quadrados Médio MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	23657	3	7886	78	3,49E-8	3,49
Dentro dos grupos	1217	12	101			
Total	24874	15				

Analisando-se a Figura 12, verifica-se que os melhores resultados foram encontrados com as vazões 4,5 e 2,2 mL min<sup>-1</sup> de solução de HCl/amostra e solução de agente redutor, respectivamente, onde é observada a melhor relação sinal-ruído. Em relação aos valores ótimos, provavelmente vazões maiores implicam em menor tempo para uma mistura efetiva dos reagentes, o que termina por prejudicar a formação e liberação dos hidretos. Ao trabalhar nas

vazões ótimas, são consumidos 15 mL de amostra para realizar três medições de fluorescência.

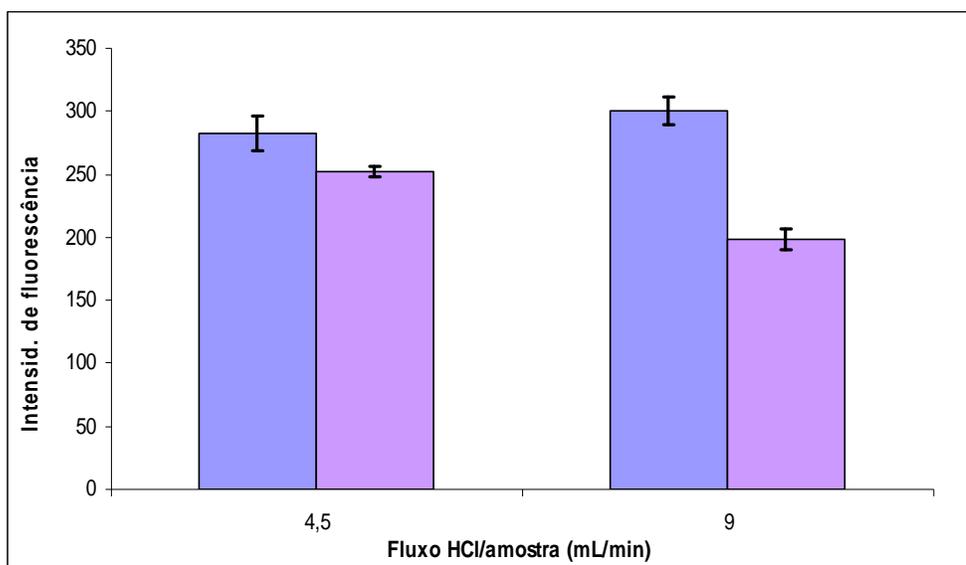


Figura 12: (■) 4,5 mL min<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub> (■) 2,2 mL min<sup>-1</sup> NaBH<sub>4</sub>. Intensidade de fluorescência em função das vazões dos reagentes. HCl (3,5 mol L<sup>-1</sup>) e NaBH<sub>4</sub> (1,5%). Vazão Ar (0,3 L min<sup>-1</sup>).

### 3.1.3 Variáveis instrumentais

Entre as variáveis instrumentais estão a intensidade da fonte de excitação e a posição da chama. No caso da lâmpada, as correntes de operação foram aquelas sugeridas pelo fabricante, e seu posicionamento foi sempre previamente ajustado, buscando-se a posição que levava a maior intensidade de sinal, dentro de cada uma das condições estudadas. O mesmo foi realizado em relação ao ajuste da altura de observação da chama, uma vez que a geometria da pluma da chama muda com a variação dos parâmetros estudados (concentrações e vazões). Para o gás de secagem (nitrogênio) usou-se a vazão recomendada pelo manual do equipamento, pois a intensidade de fluorescência não responde de imediato a esta variável, embora se deva garantir que o vapor d'água seja completamente retirado da linha, a fim de evitar supressão do sinal de fluorescência na chama. Por isto mesmo, a membrana permature<sup>®</sup> deve ser constantemente observada, e lavada a cada uma semana por imersão em HNO<sub>3</sub> 10%. A outra variável instrumental importante é a vazão de argônio, que atua como gás de purga e de transporte do hidreto, a partir do separador gás-líquido. Este parâmetro influencia no nível da solução no GLS, no transporte de arsina

do GLS para a chama, e ainda na estabilidade da chama, interferindo no processo de atomização. A vazão de gás foi variada manualmente, girando-se um parafuso, sem escalas, na verdade uma válvula de agulha, medindo-se a vazão pela interposição de um medidor de fluxo entre a válvula e o GLS.

Realizou-se uma análise de variância, fator único, para verificar a existência de um efeito significativo ( $P < 0,05$ ) dos fatores sobre a resposta, exibido na Tabela 8.

Tabela 8: ANOVA.

Fonte da variação	SQ	Gl	MQ	F	valor-P	F crítico
Entre grupos	44768	2	22384	117	3,59E-07	4,26
Dentro dos grupos	1718	9	191			
Total	46486	11				

As vazões investigadas foram de 0,1; 0,3 e 0,4 L min<sup>-1</sup>. A vazão que levou ao um melhor sinal foi de 0,3 L min<sup>-1</sup> (ver Figura 13).

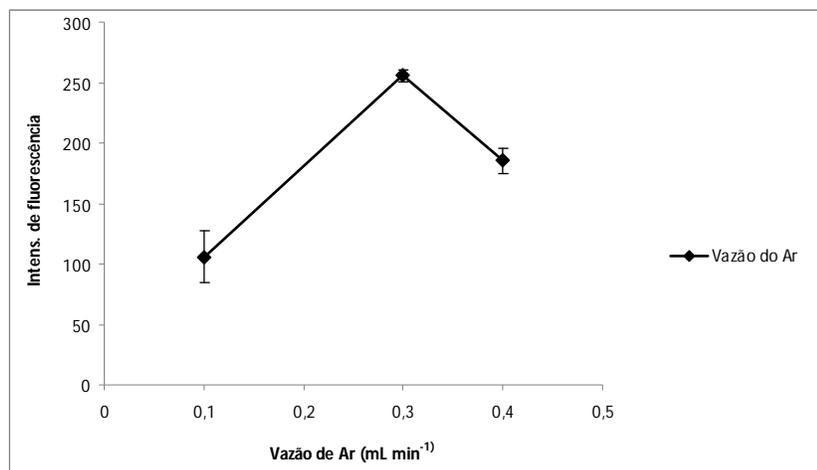


Figura 13: Variação do sinal de fluorescência com a vazão de Ar.

Através do gráfico de superfície de resposta tridimensional (Figura 14) para a variável resposta em função das concentrações de HCl e NaBH<sub>4</sub>, observa-se visualmente que o ponto ótimo está próximo a 1,5% de NaBH<sub>4</sub> e 3,5 mol L<sup>-1</sup> de HCl e que a resposta nesse ponto é um ponto de máximo.

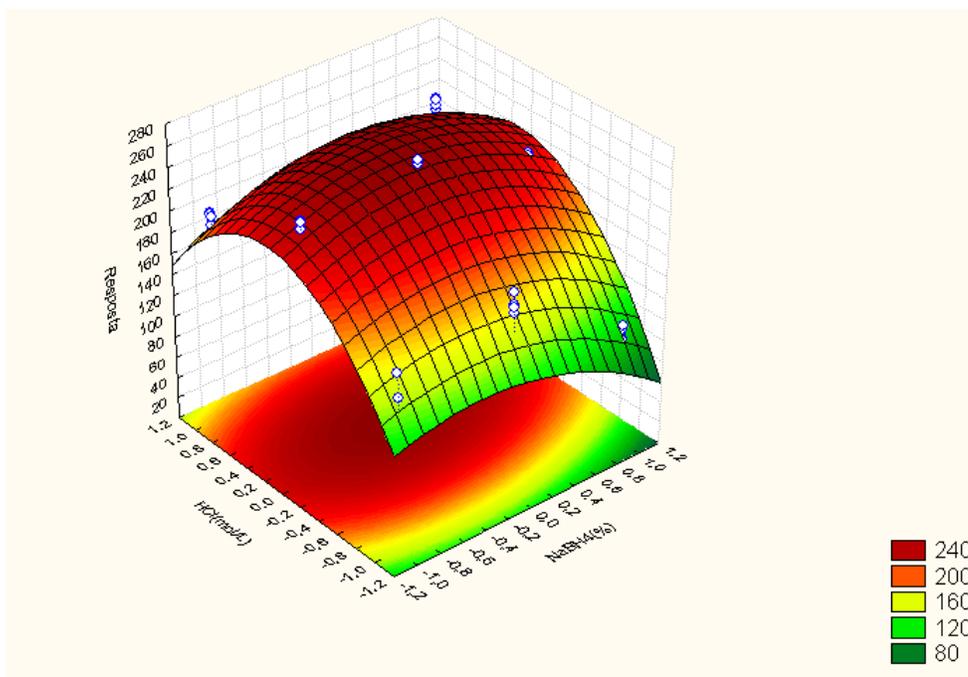


Figura 14. Superfície de resposta

### 3.2 Calibração

A possibilidade de usar calibração com soluções aquosas para a determinação de As total nas amostras de água do mar por HG AFS foi avaliada comparando-se as inclinações obtidas com curvas de calibração externas preparadas com soluções de calibração aquosas com curvas de adição de analito nas amostras em questão, e a Figura 15 representa os resultados encontrados.

Os resultados obtidos indicaram não haver diferença significativa ( $P < 0,05$ ) entre as inclinações das curvas, numa faixa linear dinâmica de 0 a  $6 \mu\text{g L}^{-1}$ .

A calibração ocorreu após a otimização do método, portanto, as condições para leitura em concentração e vazão, respectivamente são: HCl ( $3,5 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $4,5 \text{ mL min}^{-1}$ ), NaBH<sub>4</sub> (1,5%,  $2,2 \text{ mL min}^{-1}$ ), vazão de Ar  $0,3 \text{ L min}^{-1}$ .

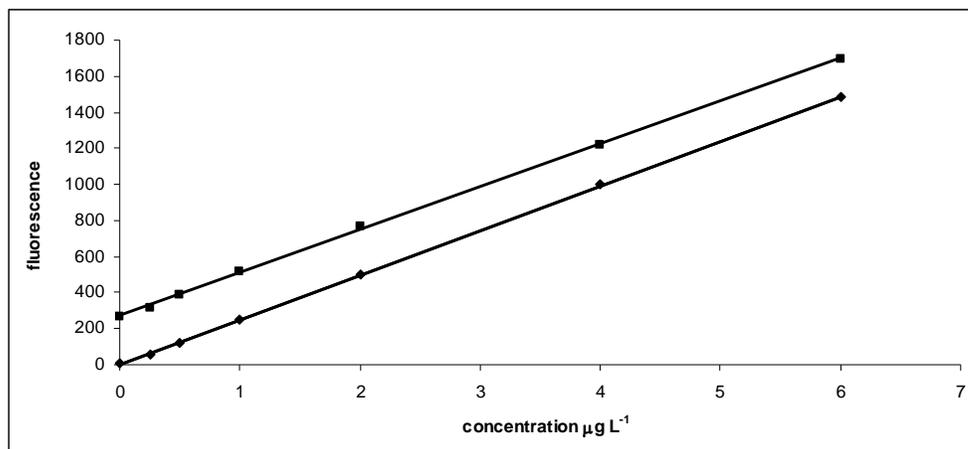


Figura 15: Curvas de calibração para As por HG AFS: (♦) calibração aquosa,  $I=248,1 (\pm 0,0007) C$ ,  $R^2 = 0,9999$ ; (●) adição de analito na água do mar,  $I=238,0 (\pm 2) C + 271,12 (\pm 8,85)$ .

### 3.3 Repetitividade

A precisão representa a dispersão de resultados entre ensaios independentes, repetidos, de uma mesma amostra, amostras semelhantes, ou padrões sob condições definidas. Do ponto de vista estatístico, precisão é a medida da dispersão dos resultados em torno da média, a qual pode representar ou não o valor verdadeiro. Para avaliar a precisão de um método analítico, são necessários três critérios, a repetitividade, a reprodutibilidade e a precisão intermediária.

A repetitividade é obtida em circunstâncias bastante restritivas, de uma forma geral; mesmo laboratório, mesmo analista, mesmo instrumento, e se possível, a realização do ensaio no mesmo dia; já a reprodutibilidade, é obtida nas condições um pouco mais adversas, ou seja; laboratórios diferentes, diferentes analistas, dias diferentes.

Para o estabelecimento da precisão intermediária e da reprodutibilidade são realizados planejamento de experimentos, assim como ensaios interlaboratoriais. No presente trabalho, a precisão da metodologia foi expressa em termos de repetitividade.

O termo repetitividade é adotado pelo Vocabulário Nacional de Metrologia (INMETRO). Para o estabelecimento da repetitividade, o INMETRO recomenda sete ou mais repetições para o cálculo da estimativa do desvio padrão. No presente trabalho foram realizadas dez repetições para leituras por HG AFS, em altura de pico, nas condições otimizadas, de uma amostra de água do mar

enriquecida com  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  de As. Os resultados obtidos desse estudo podem ser visto na Tabela 9.

Tabela 9: Avaliação da precisão do procedimento proposto pela sua repetitividade na leitura de uma amostra de água do mar enriquecida com  $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$  As.

<i>As <math>\mu\text{g L}^{-1}</math></i>	<i>Intens. Fluoresc. As</i>	<i>SD</i>	<i>RSD (%)</i>
<b>0,5</b>	226,29	<b>3</b>	<b>2</b>
	218,47		
	218,52		
	216,82		
	219,06		
	222,06		
	225,66		
	219,82		
	221,32		
	219,82		

### 3.4 Estudos de recuperação e exatidão

#### 3.4.1 Recuperação

O estudo de recuperação foi realizado com três amostras de água do mar, às quais sofreram adição de As (III) em duas concentrações diferentes, 100 e  $500 \text{ ng L}^{-1}$ . As amostras selecionadas foram analisadas seguindo-se o procedimento otimizado, e as recuperações obtidas se encontraram na faixa de 95 a 100% (Tabela 10).

Tabela 10: Teste de recuperação para As em água do mar por HG AFS.

<i>Amostra</i>	<i>As (<math>\text{ng L}^{-1}</math>)</i>	<i>Recuperação %</i>	<i>RSD</i>
A03	500	98	2
	100	98	3
A05	500	100	2
	100	99	2
A06	500	94	2
	100	99	2

### 3.4.2 Exatidão

#### 3.4.2.1 MRC

A exatidão do método foi determinada pela análise de dois materiais de referência certificados (MRC's). A importância dos MRC's deve-se ao seu uso em processos de validação metrológica na análise. Esses materiais devem se assemelhar à composição e concentração da amostra real para qual o método se destina. É definido o valor das concentrações dos elementos por um consenso entre os resultados obtidos por cada um dos laboratórios envolvidos no processo de certificação. Assim, para avaliar a exatidão do procedimento proposto, foram analisados os materiais de referência certificados CASS-4 e NASS-5 seawater, ambos do Conselho Nacional de Pesquisa do Canadá (NRC) A Tabela 11 mostra os resultados obtidos.

Tabela 11: Resultado para As total por HG AFS do MRC (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , n=3).

<i><b>Elemento</b></i>	<i><b>CASS 4</b></i>		<i><b>NASS 5</b></i>	
	Valor certificado	Valor encontrado	Valor certificado	Valor encontrado
<b>As</b>	1,1 ± 0,16	1,07 ± 0,02	1,27 ± 0,12	1,29 ± 0,04

### 3.5 Análise de amostras reais pelo procedimento proposto

Realizada toda parte de otimização, foram analisadas as diversas amostras de água oceânica coletadas da costa brasileira, com o objetivo de avaliar a aplicabilidade do método proposto fornecendo novas possíveis informações a respeito da técnica utilizada. Os resultados seguem abaixo na Tabela 12.

As amostras obtiveram resultados dentro do esperado para água do mar oceânica, que tem concentração de As total variando entre 1000 – 3000 ng L<sup>-1</sup>. Isso mostra o bom desempenho do HG AFS para a determinação de tal metalóide na matriz em questão, que se relaciona principalmente à separação do hidreto, minimizando possíveis interferências, uma vez que o nível do elemento na matriz é relativamente baixo, além de uma boa detecção considerando-se os níveis a ng L<sup>-1</sup>. Além disso, o nível de As nas amostras encontra-se abaixo do permitido pela legislação, Resolução n° 357/2005 do CONAMA (As total 10 µg L<sup>-1</sup>).

Tabela 12: Determinação de As (III) ( $\text{ng L}^{-1}$ ,  $n=3$ ,  $\pm$  SD) em amostras de água do mar.

<i>Amostra</i>	<i>(ng L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Amostra</i>	<i>(ng L<sup>-1</sup>)</i>	<i>Amostra</i>	<i>(ng L<sup>-1</sup>)</i>
<b>A01</b>	1028 ± 27	<b>A25</b>	1113 ± 38	<b>A49</b>	994 ± 56
<b>A02</b>	1212 ± 1	<b>A26</b>	1028 ± 36	<b>A50</b>	1095 ± 25
<b>A03</b>	1147 ± 32	<b>A27</b>	1091 ± 36	<b>A51</b>	1028 ± 3
<b>A04</b>	1106 ± 63	<b>A28</b>	737 ± 34	<b>A52</b>	1022 ± 32
<b>A05</b>	1126 ± 18	<b>A29</b>	1005 ± 37	<b>A53</b>	1009 ± 34
<b>A06</b>	909 ± 35	<b>A30</b>	1028 ± 16	<b>A54</b>	1011 ± 11
<b>A07</b>	1244 ± 60	<b>A31</b>	1103 ± 20	<b>A55</b>	956 ± 18
<b>A08</b>	1104 ± 51	<b>A32</b>	1001 ± 7	<b>A56</b>	1050 ± 14
<b>A09</b>	1038 ± 61	<b>A33</b>	806 ± 5	<b>A57</b>	971 ± 21
<b>A10</b>	1157 ± 22	<b>A34</b>	817 ± 1	<b>A58</b>	1075 ± 18
<b>A11</b>	991 ± 61	<b>A35</b>	1057 ± 11	<b>A59</b>	972 ± 11
<b>A12</b>	1377 ± 54	<b>A36</b>	1014 ± 2	<b>A60</b>	1051 ± 12
<b>A13</b>	979 ± 26	<b>A37</b>	898 ± 1	<b>A61</b>	1036 ± 27
<b>A14</b>	1201 ± 85	<b>A38</b>	982 ± 1	<b>A62</b>	990 ± 2
<b>A15</b>	1273 ± 73	<b>A39</b>	990 ± 3	<b>A63</b>	1057 ± 48
<b>A16</b>	1025 ± 69	<b>A40</b>	978 ± 1	<b>A64</b>	938 ± 21
<b>A17</b>	1198 ± 48	<b>A41</b>	913 ± 5	<b>A65</b>	950 ± 33
<b>A18</b>	958 ± 46	<b>A42</b>	938 ± 7	<b>A66</b>	1002 ± 5
<b>A19</b>	1346 ± 48	<b>A43</b>	973 ± 1	<b>A67</b>	1030 ± 23
<b>A20</b>	979 ± 61	<b>A44</b>	905 ± 3	<b>A68</b>	1076 ± 49
<b>A21</b>	1155 ± 20	<b>A45</b>	872 ± 5	<b>A69</b>	1044 ± 4
<b>A22</b>	1159 ± 18	<b>A46</b>	853 ± 5	<b>A70</b>	920 ± 27
<b>A23</b>	1155 ± 4	<b>A47</b>	1082 ± 8	<b>A71</b>	1072 ± 21
<b>A24</b>	1031 ± 2	<b>A48</b>	1075 ± 27	<b>A72</b>	1024 ± 15

### 3.6 Figuras de Mérito

Quando são realizadas medições em amostras com baixos níveis do analito ou de uma propriedade, como por exemplo, análise de traços, é importante saber qual o menor valor de concentração do analito ou da propriedade que pode ser detectado pelo método.

A importância desta determinação e os problemas associados a ela advêm do fato de que a probabilidade de detecção não muda rapidamente de zero para *um* quando seu limiar é ultrapassado. Os problemas têm sido investigados estatisticamente e diversos critérios de decisão têm sido propostos. Muitas controvérsias são originadas devido ao fato de não haver atualmente uma concordância da terminologia aplicável. O termo “*limite de detecção*” não é aceito por todos, apesar de ser usado em alguns documentos setoriais.

O limite de detecção (LOD) foi calculado tomando-se por base o desvio-padrão observado após 10 determinações sucessivas do sinal obtido quando da resposta em altura de pico do AFS correspondente ao As (III), dado por  $3SD/m$ , onde SD é o desvio padrão e m a inclinação da curva analítica, nas melhores condições. O limite de detecção do método foi dado pelo LOD multiplicado pelo fator de diluição da amostra (1+1). E o limite de quantificação dado por  $10SD/m$  (Tabela 13).

Tabela 13: Figuras analíticas de mérito para determinação do As por HG AFS.

<i>Figura de mérito</i>	<i>As (ng L<sup>-1</sup>)</i>
LOD <sub>Instrumental</sub>	36
LOD <sub>método</sub>	72
LOQ	282