

DETERMINAÇÃO DE BISMUTO EM AÇOS DE BAIXA LIGA POR ICP-AES ACOPLADO A UM SISTEMA DE GERAÇÃO CONTÍNUA DE HIDRETOS

Oscar Bahia Filho e Cecília Maria Pereira

Centro de Pesquisas da USIMINAS – Caixa Postal 22, 35160 – Ipatinga (MG)

Recebido em 25/8/88

ABSTRACT

DETERMINATION OF BISMUTH IN LOW-ALLOW STEELS BY ICP-AES WITH A CONTINUOUS HYDRIDE GENERATION SYSTEM

A continuous hydride generation system for the determination of bismuth in low-alloy steels is described. The method involves acid dissolution followed by hydride generation coupled with a inductively-coupled plasma atomic emission spectrometer (ICP-AESP). With this system, the detection limits for the hydride-forming elements are improved by more than 50 times compared to those obtained with the conventional nebulizing system. Chemical interferences were found to be negligible. The possibility of simultaneous determination of arsenic and antimony with the same instrumental conditions are discussed. The optimization of the system was evaluated in terms of the signal/noise (SBR) value. The system is applicable for bismuth determination in low-alloy steel in the 0,0002 – 0,0050% (w/w) range. The analysis of three NBS special reference low-alloy steel for bismuth was carried out as accuracy test.

INTRODUÇÃO

Algumas propriedades dos aços podem ser influenciadas pela presença de elementos metálicos ou semi-metálicos como antimônio, bismuto, estanho, selênio e telúrio¹. A adição destes elementos no aço visa modificar algumas propriedades físicas, resultando em uma maior ou menor resistência à tração ou à corrosão, temperabilidade, entre outras. Estas adições são normalmente feitas em microquantidades (0,0002–0,005%, p/p). Isto faz com que os laboratórios de controle busquem métodos analíticos adequados a esta análise. Entretanto, isto nem sempre é muito simples, pois técnicas analíticas usualmente utilizadas para análise de aços, ora não apresentam sensibilidade adequada a este nível de concentração, ora apresentam interferências interelementares muito intensas, ou mesmo, consumo exagerado de tempo ou soluções de reagentes². As limitações de algumas técnicas analíticas podem, entretanto, ser superadas

pela adoção de procedimentos alternativos. Desta forma, um espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido pode ser utilizado para esta análise quando acoplado a um sistema gerador de hidretos. O sistema resultante apresenta duas características principais: 100% de eficiência de injeção de fase gasosa no plasma e prévia seleção dos elementos que formarão a fase gasosa, resultando em um ganho de sensibilidade maior que 50 vezes e seletividade analítica desejada, respectivamente^{3,4}. O objetivo deste trabalho foi o de desenvolver um sistema gerador de hidretos estável e acoplá-lo no ICP-AES para análise de bismuto no aço. Com o acoplamento do sistema gerador de hidretos diretamente na tocha do plasma objetiva-se atingir o limite de detecção e a seletividade desejada.

EXPERIMENTAL

Instrumentos

Um espectrômetro de emissão atômica sequencial com plasma induzido (ICP-AES) modelo ARL 35 000 foi empregado. Ao ICP-AES foi acoplado um sistema gerador de hidretos modelo 341 ARL constituído de: bomba peristáltica provida de tubos tygon para bombeamento e câmara de teflon para separação de fases (Fig. 1). As condições de operação de ambos são mostradas na Tabela 1.

Reagentes, Amostras e Padrões

Todas as soluções usadas eram constituídas de água destilada-deionizada e substâncias pró análise, sendo posteriormente acondicionadas em frascos de polipropileno.

Solução de borohidreto de sódio 1% (p/v). Esta solução deve ser preparada imediatamente antes de ser utilizada e deve ser utilizada no máximo em 2 horas.

Solução de iodeto de potássio 50% (p/v).

A solução-padrão-estoque de bismuto (1000 mg/l) foi preparada dissolvendo-se 1,2716 g de BiOCl (98%) em balão volumétrico de 1000 ml contendo 20 ml de HCl conc. Após dissolução, o volume foi completado com água. Soluções-padrão-estoque de arsênio, antimônio, estanho foram preparadas a partir de As₂O₃, (SbO) K.C₄H₄O₆ e Sn metálico,

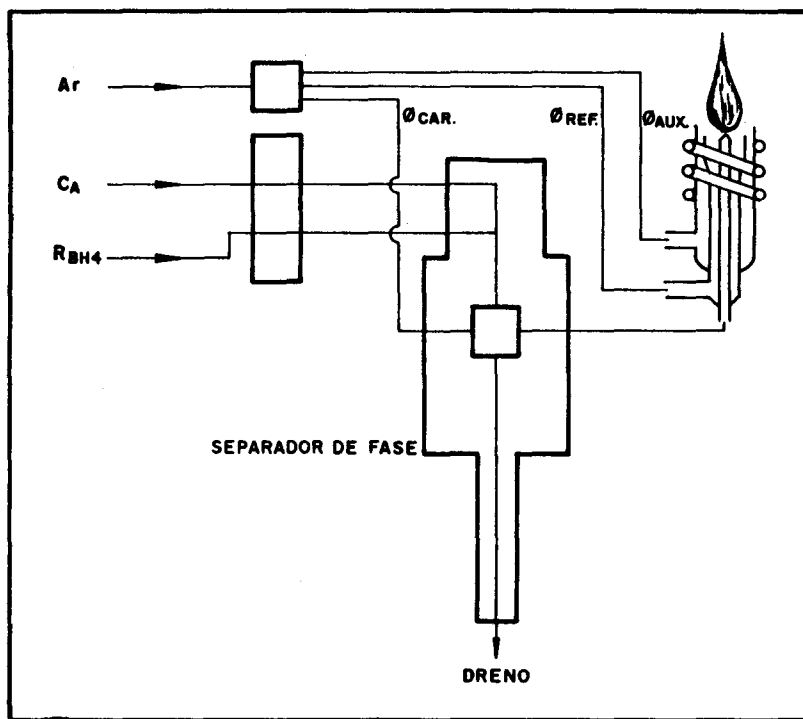


Figura 1. Diagrama do Sistema Gerador de Hidretos-ICP utilizado. Ar: argônio; C_a: Fluxo de amostra; R_{BH4}: Solução de boridreto de sódio 1%; B: bomba peristáltica; Ø_{car}, Ø_{ref} e Ø_{aux}: fluxos de argônio carregador, refrigerador e auxiliar, respectivamente. Os valores dos parâmetros são mostrados na Tab. 1.

Tabela 1. Condições de Operação do Sistema Gerador de Hidretos-ICP utilizadas neste trabalho.

ICP	
Potência Incidente	1,2 kW
Potência Refletida, menor que	10,0 kW
Vazão do Gás Refrigerador	12,0 l/min
Vazão do Gás Auxiliar	1,0 l/min
Vazão do Gás Carregador	0,65 l/min
Altura de observação da tocha, acima da bobina	15 mm
Tempo de integração	10 s
Comprimento de onda	223,06 nm
GERADOR DE HIDRETOS	
Concentração da Solução de Borohidreto	1,0% (m/v)
Vazão da Solução de Borohidreto	1,9 ml/min
Vazão da Amostra	5,4 ml/min
Acidez da Amostra	2,0 M HCl

respectivamente para estudo de interferência interelementar.

As amostras foram submetidas a processo mecânico para obtenção de limalhas metálicas homogêneas. Estas limalhas devem ser limpas posteriormente, livrando-as de qualquer contaminação oriunda do processo. Em seguida, pesaram-se aproximadamente 0,100 g de amostra em copo de 100 ml, adicionaram-se 5 ml de água régia (3 HCl : 1 HNO₃) e

aqueceu-se levemente até solubilização completa. Adicionaram-se 10 ml de HCl concentrado e transferiu-se a solução para balão volumétrico de 100 ml contendo 10 ml da solução de iodeto de potássio 50%, completando-se o volume com água. As soluções-padrão de trabalho eram preparadas com a mesma acidez e concentração de iodeto de potássio das amostras.

PROCEDIMENTO

Sendo o ICP-AES em equipamento de análise multielementar, todos os parâmetros envolvidos devem ser ajustados no sentido de otimização das condições operacionais para as mais variadas matrizes. Dentre estes ajustes, existem alguns críticos como potência incidente no plasma, vazão do gás de resfriamento da tocha, além de outros, entre os quais devem existir um compromisso operacional em função de uma maior estabilidade da técnica em apreço. Para a otimização destes parâmetros devemos utilizar um critério do qual se deseja valores máximos ou mínimos. O critério utilizado neste trabalho é o da razão sinal/ruído (SBR)^{5,6}. Neste sentido, quanto maior o valor SBR, maior a sensibilidade analítica. A relação sinal/ruído para uma dada concentração é dada pela equação:

$$SBR_{(Cq)} = \frac{I_q - I_o}{I_o} = \frac{I_q}{I_o} - 1 \quad (\text{Equação 1})$$

onde I_q é a intensidade do sinal para uma concentração C_q em um certo comprimento de onda e I_o é a intensidade da solução-branco da amostra.

Entretanto, o ICP-AES é apenas parte de todo o sistema utilizado e para o acoplamento da unidade geradora de hidretos todos os parâmetros devem ser investigados, portanto as condições de trabalho utilizando-se a injeção direta de hidreto gasoso devem diferir das condições de análise utilizando nebulização pneumática. No sistema gerador de hidretos utilizado para este trabalho, vazões de 2,80 – 3,80 – 4,60 – 5,70 – 7,50 e 10,00 ml/min da amostra e de 1,50 – 1,95 – 2,40 – 2,80 e 4,60 ml/min para a solução de borohidreto de sódio foram investigadas. Concentrações de 0,25 – 0,50 – 1,00 – 1,50 – 2,00 e 2,50% (p/v) de borohidreto de sódio com adições de 0,0 – 0,10 – 0,25 – 0,50 e 1,0 M de NaOH foram investigadas a partir de uma vazão definida. Para cada situação, sinais analíticos referentes às intensidades de respostas foram obtidos. Efeitos de acoplamento da unidade geradora de hidretos-ICP foram investigados para obtenção do maior SBR em cada situação testada. Procedimento de otimização sequencial de um fator de cada vez⁷ foi utilizado para escolha das melhores condições experimentais. Em todas as situações foram realizadas medidas do BEC e do LD através do “software” do fabricante⁸. Para os cálculos do BEC e LD foram utilizadas as seguintes equações:

$$\text{BEC} = I_o * \eta \quad (\text{Equação 2})$$

$$\eta = \frac{C_q}{I_q - I_o} \quad (\text{Equação 3})$$

$$\text{LD} = 2 * \sigma_{n-1} * I_o * \eta \quad (\text{Equação 4})$$

onde LD é o limite de detecção e BEC é a concentração equivalente do “background”.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Apesar de a utilização dos algoritmos simplex⁹ ser bastante difundida em otimização instrumental, principalmente em ICP-AES, neste trabalho optou-se pela otimização sequencial de um fator de cada vez⁷ devido à simplicidade do sistema resultante. Com base nestes estudos, um conjunto de valores de operação foi escolhido, sendo mostrados na Tabela 1. Estes valores foram obtidos após estudos dos parâmetros envolvidos:

– Potência incidente (RF power): Apesar de haver aumento líquido da intensidade de sinal com o aumento da potência incidente, a intensidade do “background” também aumenta. Desta forma, o valor SBR cresce com o aumento da potência até um valor limite (Fig. 2). A faixa ótima de operação situa-se entre 1,1 – 1,3 kW, sendo a escolha de 1,2 kW em função de maior estabilidade do plasma em função de uma menor potência refletida (menor que 5 W).

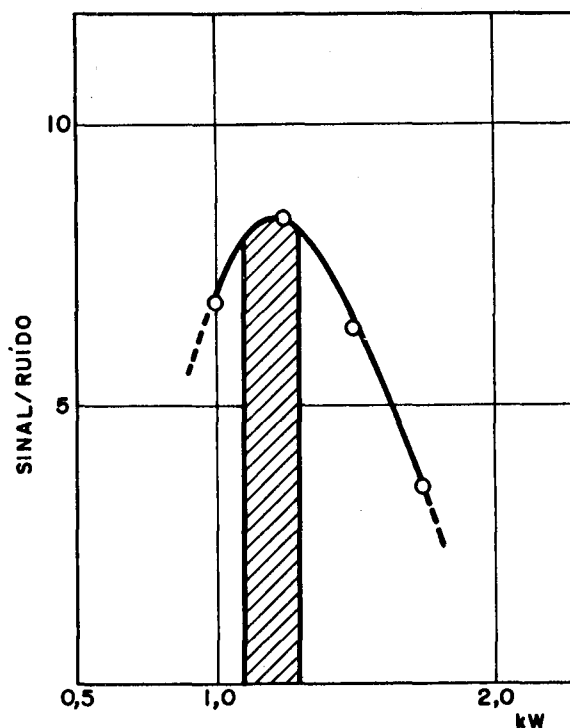


Figura 2. Efeito da Potência Incidente sobre a Razão Sinal/Ruído.

– Vazão do gás carregador: Este fluxo é o responsável pelo transporte do hidreto gasoso formado na câmara até a tocha do plasma. À medida em que este transporte ocorre, existe dispersão do hidreto formado no gás carregador. Como o processo é contínuo, esta interação é um dos fatores responsáveis pela reprodutibilidade da técnica. Desta forma, à medida em que este fluxo é aumentado, a intensidade líquida também aumenta até um valor limite. Entretanto, o valor da intensidade do “background” diminui com o aumento da vazão do gás carregador, resultando em um BEC melhor e um menor limite de detecção (Fig. 3). Contudo, este parâmetro não pode ser indefinidamente aumentado pois quando este fluxo foi maior que 1,0 ml/min (Fig. 3, curva D) grande instabilidade do plasma foi observada.

– Vazão da amostra: Apesar de os hidretos gasosos estarem sendo formados continuamente, resultando em um sinal estacionário, a estabilidade deste sinal depende da relação dos fluxos da amostra e solução de borohidreto, evidentemente além da concentração da solução. Neste sentido, à medida em que a intensidade líquida tende a crescer com o aumento da vazão da amostra até um valor limite, o valor do “background” manteve-se constante. Isto talvez devido ao fato de que somente a fase gasosa seja submetida ao plasma. Enquanto houve proporcionalidade entre as vazões o valor SBR foi crescendo (Fig. 4). Entretanto, apesar de a faixa ótima de uso ser bastante ampla (Fig. 4), o valor escolhido foi devido ao compromisso entre o volume de amostra consumido e o menor desvio-padrão obtido ($n = 10$), além dos critérios de escolha já descritos anteriormente.

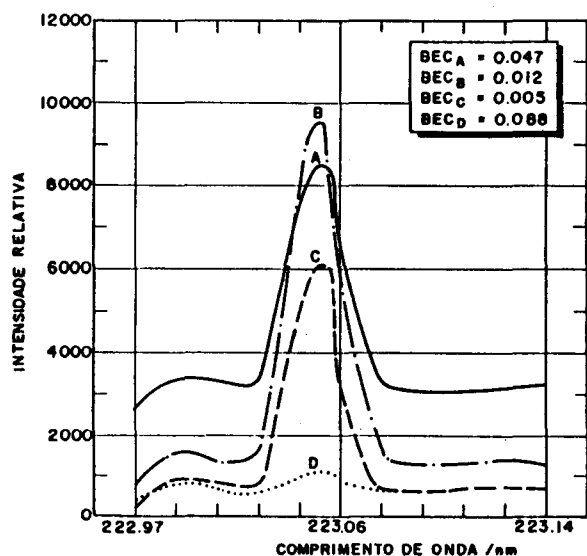


Figura 3. Efeito da Vazão de Gás Carregador da Amostra sobre a Intensidade de Resposta. A, B, C e D correspondem às vazões de 0,45; 0,55; 0,65 e 0,75 ml/min respectivamente. Os SBR's apresentados foram: 1,70; 6,67; 8,89 e 0,89 para uma solução padrão de 0,08 mg Bi/l nas situações A, B, C e D, respectivamente.

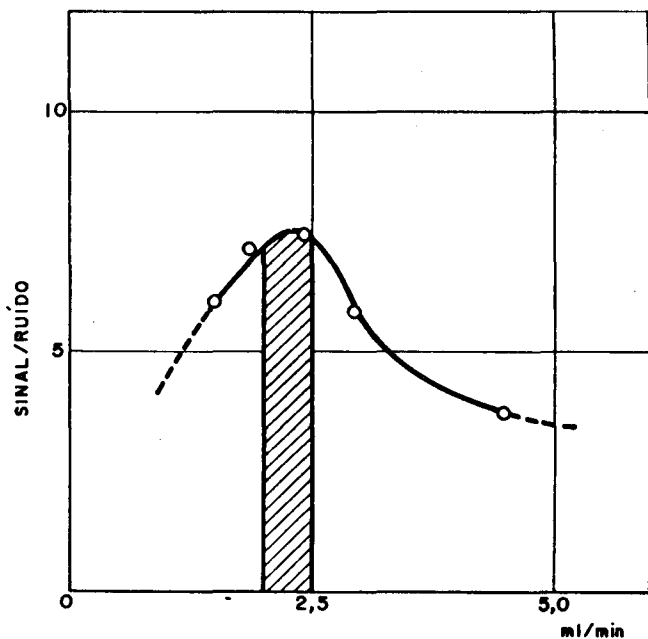


Figura 4. Efeito do Fluxo da Solução de Borohidreto sobre a Razão Sinal/Ruído.

– Vazão da solução de borohidreto: Após escolha do fluxo de amostra, foi estudado o melhor compromisso entre esta vazão e a da solução de borohidreto. Similarmente ao parâmetro anterior, a intensidade do “background” ficou inalterada durante as variações de vazões, enquanto que a intensidade aumentou com o acréscimo de vazão da solução de borohidreto até um valor limite (Fig. 5). A escolha do valor ótimo de operação deveu-se ao menor consumo de solução e à repetibilidade das respostas, além dos critérios de escolha já descritos anteriormente.

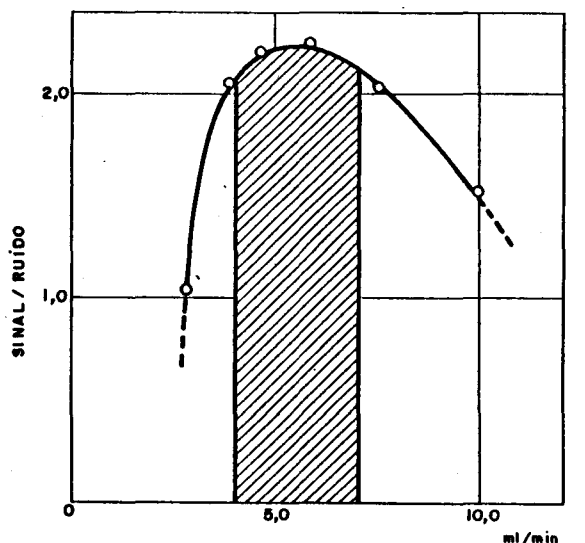


Figura 5. Efeito do Fluxo da Amostra sobre a Razão Sinal/Ruído.

– Concentração da solução de borohidreto: Intuitivamente quanto maior a concentração da solução de borohidreto, mais fase vapor será formada e conseqüentemente maior intensidade líquida poderá ser obtida. Esta premissa só não é falsa devido ao aumento da intensidade proporcionalmente ao acréscimo da concentração, resultando em uma ampla faixa ótima de operação (Fig. 6). Este é o parâmetro mais crítico de todo o sistema, pois à medida em que se aumenta a concentração desta solução uma quantidade excessiva de hidrogênio é introduzida no plasma juntamente com os hidretos metálicos formados causando mudança de impedância do plasma e conseqüentemente grande instabilidade, além do fato de que grandes quantidades de hidrogênio podem vir a extingui-lo. Esta extinção deve-se principalmente ao aumento da potência refletida (Fig. 7) a qual causa um desarme eletrônico. Devido à instabilidade da solução aquosa de borohidreto, alguns autores³ utilizam soluções alcalinas para estabilizar esta solução. Neste sentido, foi estudada a adição de hidróxido de sódio na solução aquosa de borohidreto sendo observado, neste trabalho, uma significativa queda do valor de SBR à medida que se aumentava a concentração de NaOH na solução (Fig. 8). Esta queda do valor SBR deveu-se exclusivamente às diminuições de intensidades líquidas das respostas, pois a intensidade do “background” manteve-se inalterada, isto talvez devido a uma diminuição gradativa da taxa de formação de hidretos metálicos em função do aumento da concentração de NaOH. Testes de estabilidade da concentração da solução de borohidreto escolhida indicaram a não necessidade da adição de NaOH por um período inferior a duas horas de utilização deste reagente.

– Interferências: As interferências químicas e interelementares do sistema foram avaliadas simulando as concentrações dos elementos presentes em um aço baixa-liga. Alguns trabalhos^{10,11} reportam a diminuição da taxa de formação de hidretos quando ferro e níquel estão presentes na solução. Esta diminuição é talvez devida a uma redução

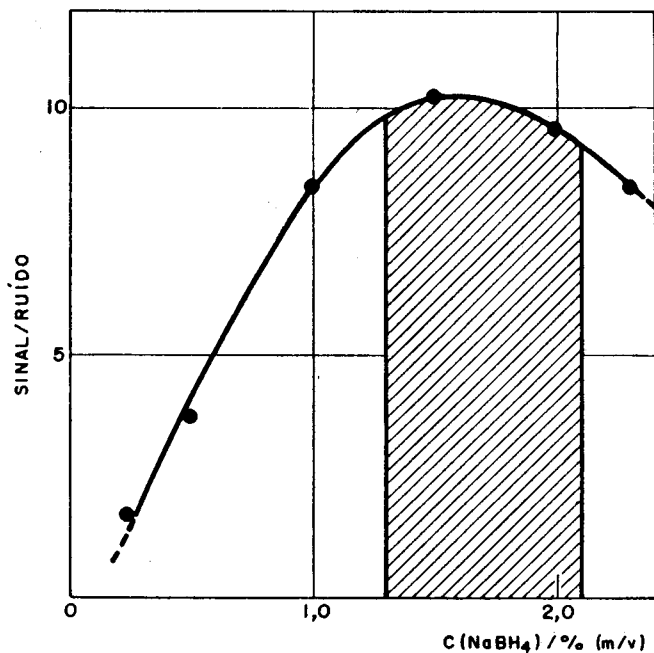


Figura 6. Efeito da Concentração da Solução de Borohidreto sobre a Potência Refletida.

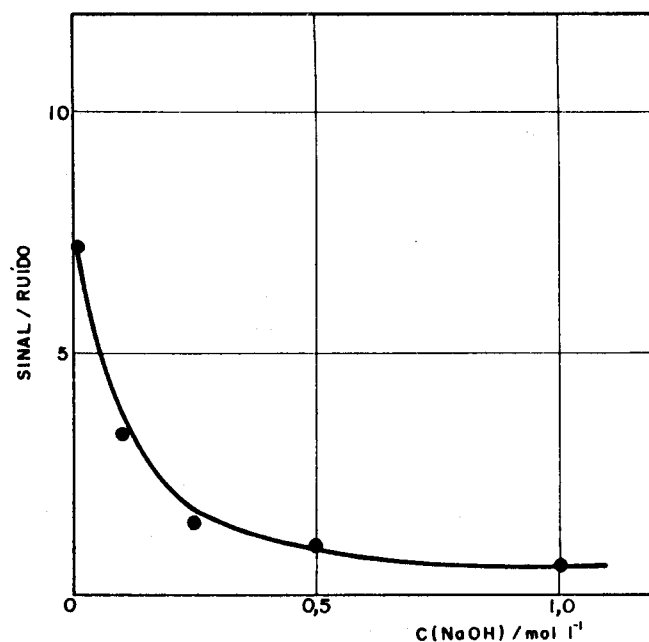


Figura 8. Estudo de Interferências na Determinação de Bismuto.

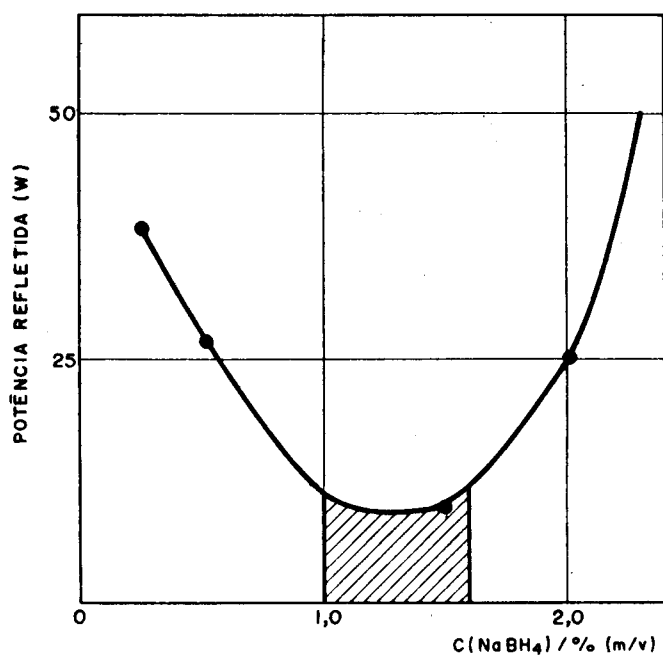


Figura 7. Efeito da Concentração de Hidróxido de Sódio na Solução de Borohidreto sobre a Razão Sinal/Ruído.

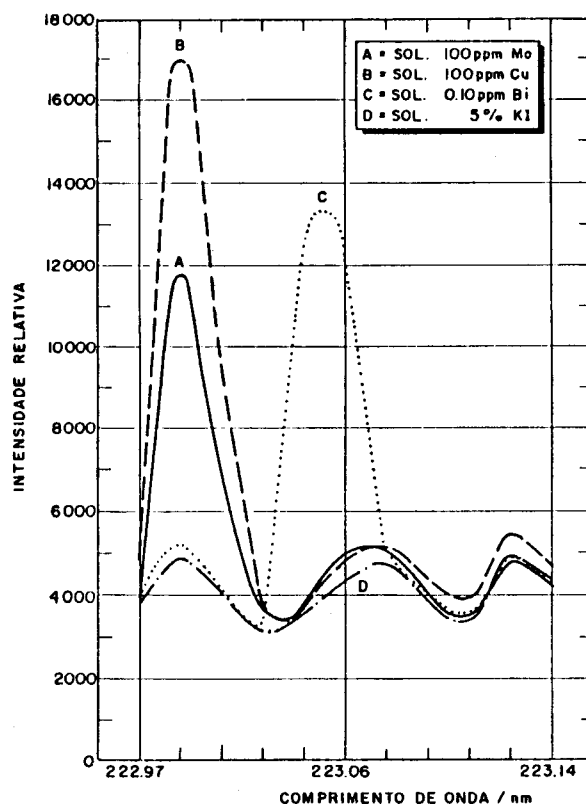


Figura 9. Efeito da presença de KI nas soluções.

preferencial destes elementos no estado de oxidação +3. Entretanto, neste trabalho, não se verificou diminuição desta taxa, embora este fato possa talvez ser explicado pela adição prévia da solução de iodeto de potássio na preparação da amostra, sendo que Walton¹², usando deste mesmo expediente, chegou à mesma conclusão. Quanto à interferência interelementar do ICP na linha 223,06 nm do bismuto, também não se observou nenhuma anomalia com os elementos estudados. A única situação interessante foi a

presença de iodeto de potássio nas soluções, o que mascarou qualquer efeito dos elementos, com exceção do cobre e do molibdênio que apresentaram linhas de emissão próximas à do bismuto (Fig. 9), embora estas linhas não sejam consideradas durante uma análise normal, segundo manual do fabricante⁸. Desta forma, no estudo de interferências

optou-se em ensaiar apenas a solução de iodeto de potássio e de ferro, simulando a concentração destes em uma amostra de aço de baixa-liga.

Com os ajustes otimizados, o sistema gerador de hidretos-ICP apresentou para o bismuto RSD, BEC e LD de 1,9%, 0,0043 e 0,00009 mg/l, respectivamente. Nestas condições foi montada uma curva de calibração (Tab. 2), sendo em seguida analisados três materiais de referência (Tab. 3).

Finalmente, as mesmas condições definidas para análise do bismuto foram utilizadas para análise dos elementos antimônio, arsênio e estanho, tendo todos apresentado condições de reprodutibilidade e seletividade parecidas com as do bismuto, muito embora a determinação simultânea destes outros elementos não constituía objetivo deste trabalho. Pode-se concluir então que as determinações de bismuto pode ser realizada diretamente com o sistema

Tabela 2. Tabela de Calibração para a Determinação de Bismuto nos materiais certificados de referência.

Menor Intens. 75240,0		Maior Intens. 531026,0	T. independ. -0,0114	Coef. Ang. $-0,144 \cdot 10^{-6}$	Resíduo $0,12 \cdot 10^{-12}$
Sol.	Concent.	Intens.	Conc. Calculada	Erro Conc.	% Erro
1	0,0000	75240	0,0001	0,0001	-
2	0,0050	105655	0,0051	0,0001	2,74
3	0,0100	130567	0,0094	-0,0006	-5,55
4	0,0200	186966	0,0198	-0,0002	-1,23
5	0,0400	293919	0,0414	0,0014	3,53
7	0,0800	457577	0,0799	-0,0001	-0,13
8	0,1000	531026	0,0993	-0,0007	-0,73

RMS (raiz quadrada da média dos desvios) = 2,75%

Tabela 3. Análise dos Materiais de Referência com o Método Proposto. Os resultados para bismuto estão em % (p/p), n = 5.

CRM's	Tipo	Valor Certificado	Valor Obtido
NBS 361	AISI 4340	0,0004	0,0005 $\sigma = 0,0001$
NBS 363	Cr-V (Mod)	0,0008	0,0006 $\sigma = 0,0001$
NBS 364	High C (Mod.)	0,0009	0,0010 $\sigma = 0,0002$

proposto, sendo também possível a determinação de antimônio, arsênio e estanho em uma mesma solução. Esta vantagem torna-se evidente, pois além dos baixos limites de detecção apresentados, eles podem ser determinados simultaneamente pelo sistema aqui proposto.

REFERÊNCIAS

- Welz, B.; Melcher, M.; *Spectrochim. Acta* (1981), 368, 439.
- Thompson, M.; Pahlavampour, B.; Kirkbright, G.F.; *Analyst* (1978), 103, 705.
- Thompson, M.; Walsh, J.N.; "Inductively Coupled Plasma Spectrometry", New York (1983), Chapman and Hall.
- Boumans, P.W.J.M.; "Inductively Coupled Plasma

Emission Spectrometry." Part I: Methodology, Instrumentation and Performance, New York (1987), John Wiley & Sons.

- Ebdon, L.; Cave, M.R.; Mowthorpe, D.J.; *Anal. Chim. Acta* (1980), 115, 179.
- Werner, P.; Friege, H.; *Appl. Spectrosc.* (1987), 41, 32.
- Friedman, M.; Savage, J.H.; "Techniques of Statistical Analysis", C. Elsenhart, M.W.; Wallis, W.A., Eds. Chap. 13, New York (1947), Mac Graw Hill.
- Software guide 35 000 ICP-ARL part number 35 995-500 (1981), Bausch & Lomb/ARL.
- Cave, M.R.; Kaminaris, P.W.; Eddon, L.; Mowthorpe, D.J.; *Anal. Proc.* (1981), 1, 12.
- Welz, B.; Melcher, M.; *Analyst* (1984), 109, 577.
- Pierce, I.D.; Brown, H.R.; *Anal. Chem.* (1977), 49, 1417.
- Walton, S.J.; *Analyst* (1986), 111, 225.