

SISTEMA DE ANÁLISE QUÍMICA POR INJEÇÃO EM FLUXO CONTROLADO POR MICROCOMPUTADOR PARA DILUIÇÃO AUTOMÁTICA EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

Boaventura Freire dos Reis, Patrícia Benedini Martelli, Amauri Antonio Menegário e Maria Fernanda Giné
Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Av. Centenário 303, 13416-000, C. P. 96, 13400-970 - Piracicaba - SP

Recebido em 31/7/92; cópia revisada em 29/9/92.

A flow injection system to perform high level of dilution is proposed, to extend the analytical range for atomic absorption spectrometry. The manifold based on a sliding bar injector and a three way solenoid valve is controlled by a microcomputer. The time delays for sample load and injection and the lengths of the analytical path, were defined by software. The usefulness of the proposed system was demonstrated determining calcium in citrous sample digests, in the range from 100 to 1000 mg/l. The results compare well with those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry.

Keywords: flow injection system; atomic absorption spectrometry.

INTRODUÇÃO

O processo de análise química por injeção em fluxo (FIA) tem como conceito básico, a injeção de uma alíquota da amostra em um fluido carregador que a transporta para o detector. O carregador pode ser uma solução de reagentes ou um fluido quimicamente inerte com respeito à espécie química de interesse. Enquanto é transportada para o detector a amostra se dispersa no fluido carregador, gerando um gradiente de concentração.

O grau de dispersão da amostra depende, principalmente, do comprimento do percurso analítico e da alça de amostragem e reflete-se na magnitude e formato do sinal gerado pelo detector. Portanto, controlando-se os parâmetros que governam a dispersão, podemos ajustar a magnitude do sinal gerado dentro da faixa operacional do instrumento. Aqui é entendido como faixa operacional do instrumento, o intervalo de medidas em que o mesmo apresenta resposta linear com a concentração da espécie de interesse.

Atenuações da ordem de 10:1 são facilmente conseguidas, diminuindo-se o comprimento da alça de amostragem. Entretanto esta não pode ser diminuída indefinidamente, havendo situações em que a concentração da espécie química de interesse é tão elevada, que a atenuação requerida não pode ser alcançada, empregando-se esse procedimento.

O aumento do percurso analítico, ou a adição de um fluxo diluente por confluência, não apresenta atenuação significativa do sinal, quando a alça de amostragem é muito pequena^{1,2}. Além disso, altera a estrutura física do módulo de análise, apresentando como consequência aumento da impedância hidrodinâmica do sistema, podendo causar vazamento ou ruptura das conexões.

Essas dificuldades foram superadas empregando-se o processo "Sampling Zone"³, também chamado de "Reamostragem"¹, o qual mostrou-se uma potente ferramenta para se executar diluição "on-line" de amostras muito concentradas. Todas as amostras são submetidas ao mesmo grau de diluição, em vista disso, em um lote de amostras cujas concentrações estejam compreendidas em uma faixa mais ampla, algumas terão que ser processadas novamente, escolhendo-se outro grau de atenuação. Esse fato é muito comum, principalmente, nas determinações de cálcio, magnésio e potássio em digerido de material vegetal.

Tendo em vista encontrar uma solução para esse problema, tão comum em laboratórios de análises químicas, desenvolveu-se um sistema de análise química por injeção em fluxo (FIA) controlado por microcomputador. Este sistema permite gerar vários graus de diluição, a partir de uma única injeção da amostra, de modo que a magnitude do sinal gerado pelo detector esteja dentro da faixa operacional do instrumento.

DESCRIÇÃO DO PROCESSO

O processo proposto foi implementado com o diagrama de fluxo mostrado na Fig. 1. Na posição indicada no desenho da esquerda, uma alíquota da amostra está sendo coletada pela alça de amostragem (L), o fluido carregador (Ca) passa através da válvula V e das bobinas B₂ e B₃ para o detector (DET), enquanto o reagente R é reciclado. Uma vez preenchida a alça de amostragem, move-se a barra central do injetor para a posição de injeção, conforme é mostrado no desenho da esquerda. Ao mesmo tempo, a válvula solenóide V é também acionada para mudar o caminho percorrido pelo fluido carregador, o qual é desviado de B₂ para B₁ (B₁ > B₂). Na posição indicada neste desenho, a amostra é deslocada pelo fluido carregador (Ca) na direção do detector, e no ponto de confluência X o reagente R é adicionado. Esse reagente é adicionado para suprimir interferências produzidas por outros íons, principalmente alumínio, e foi usado nitrato de lantânio. Durante o transporte através de B₁ a amostra dispersa-se no fluido carregador. Mantendo-se constantes todos parâmetros do sistema, a distribuição da concentração é reproduzível ponto a ponto em cada injeção. O tempo de residência da amostra nesse sistema é, aproximadamente, 24 s, assim mantendo-se a válvula V acionada por intervalo de tempo maior que este, a amostra dispersa alcança o detector, e neste caso, o comportamento observado é idêntico ao de um sistema FIA usual. Acionando-se a válvula V de volta à posição inicial, antes que a amostra dispersa alcance o ponto Y, a mesma permanecerá no interior de B₁, enquanto o fluido carregador percorre o caminho determinado por B₂. A partir desse instante podemos liberar frações da amostra dispersa, controlando o intervalo de tempo de acionamento da válvula V. O volume de cada fração liberada é proporcional à vazão do carregador e ao tempo de acionamento da válvula, então podemos gerar vários graus de atenuação do sinal, a partir de uma única injeção. Consideran-

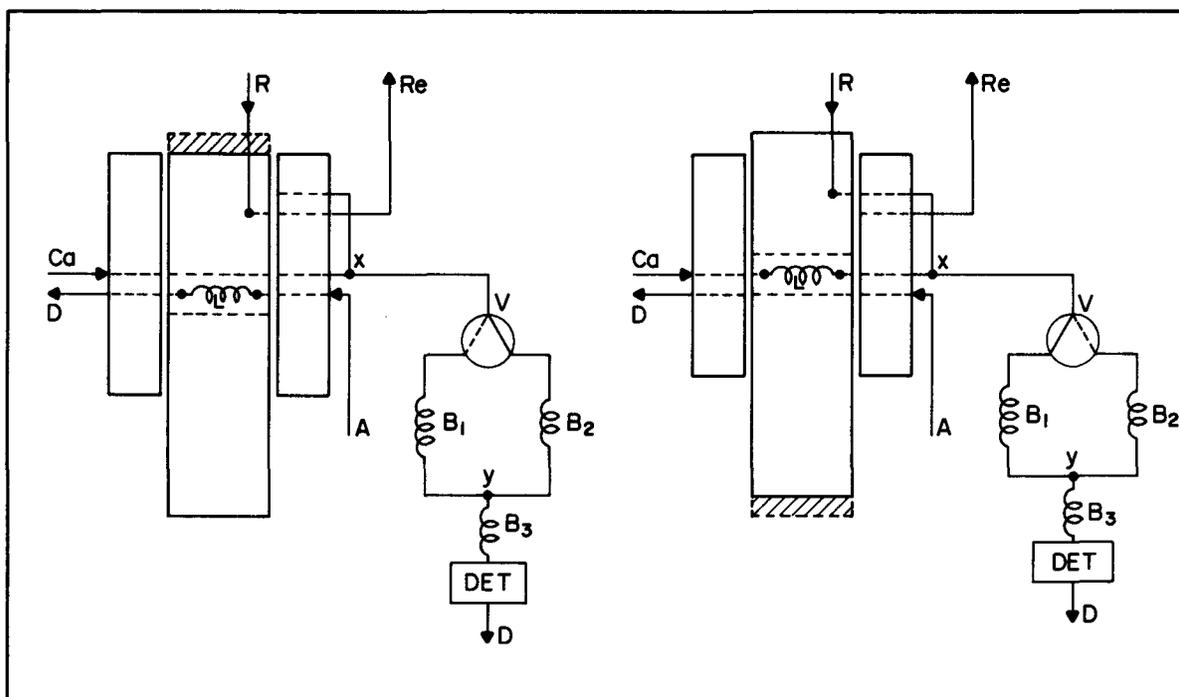


Figura 1. Diagrama de fluxos para implementar diluição automática. As três barras retangulares representam o injetor visto por cima, e as linhas tracejadas representam furos internos. A amostra, vazão 2,5 ml/min.; L alça de amostragem, 10 cm x 0,8 mm; D descarte de fluidos; Ca carregador da amostra, água destilada, vazão 6,8 ml/min; X e Y pontos de confluência; R solução de nitrato de lantânio 1% (w/v), vazão 1 ml/min; R_e reciclagem da solução de lantânio; V válvula solenóide de três vias, a linha cheia indica a passagem do fluido, a linha tracejada indica por onde o fluido passará quando a válvula for acionada. B_1 , B_2 e B_3 bobinas helicoidais de 200, 20 e 30 cm respectivamente, diâmetro interno 0,8 mm; DET detector (absorção atômica). As áreas hachuradas indicam as posições da barra central durante a amostragem e a injeção. Os desenhos da esquerda e da direita mostram as posições de amostragem e de injeção respectivamente. As setas indicam a direção de movimentação dos fluidos.

do a facilidade para programar diferentes intervalos de tempo, é esse parâmetro que vamos empregar para gerar diferentes graus de diluição.

Empregando-se esse processo duas ou mais curvas analíticas podem ser geradas a partir de um conjunto de padrões, e quando a amostra for injetada, é verificado em qual das curvas previamente estabelecida a mesma se enquadra.

EQUIPAMENTOS E ACESSÓRIOS

Bomba peristáltica MS-Tecnologia equipada com tubos de tygon.

Espectrofotômetro de absorção atômica com chama acetileno Perkin-Elmer modelo 503, equipado com registrador potenciométrico ECB - Equipamentos Científicos do Brasil, modelo RB 1015406.

Injetor automático do tipo barra deslizante construído em acrílico¹, acoplado a uma válvula solenóide de 3 vias, National Research Incorporated, modelo 161T03.

Microcomputador desenvolvido na Seção de Química Analítica do CENA⁴, munido com interfaces e programa para controlar o injetor e a válvula solenóide.

Em todo o módulo de análise foram usados tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno.

SOLUÇÕES

Solução estoque contendo 10.000 mg/l de cálcio, obtida pesando-se 24,9726 g de CaCO_3 dissolvendo em 45 ml de ácido nítrico concentrado, completando-se o volume para 1000 ml

com água destilada e deionizada. A partir dessa foram preparadas soluções de 10, 25, 50, 75, 100, 250, 1000 mg/l em ácido perclórico 0,25 M.

Solução 1% de nitrato de lantânio foi obtida dissolvendo o sal em água destilada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Operando-se o sistema proposto, mantendo a válvula solenóide acionada durante 30 s, após a injeção, toda amostra passa pelo detector, o que corresponde a um sistema FIA usual e o resultado é mostrado na Fig. 2, registro a. Neste caso, a magnitude da leitura é da mesma ordem da obtida com leitura direta de 10 mg/l de cálcio, o que representa uma atenuação de 10:1. A concentração desse padrão (100 mg/l) foi escolhida para esse teste, tendo em vista que a leitura gerada correspondesse ao limite superior da faixa operacional do equipamento usado. Na injeção seguinte, a válvula V foi acionada de volta à posição inicial, 17 s após o deslocamento do injetor, desviando o curso do carregador do caminho definido B_1 para o caminho B_2 . Em vista disso, parte da amostra dispersa foi mantida em B_1 . Controlando-se apropriadamente a permanência da válvula em cada posição, selecionou-se a magnitude da fração da amostra dispersa em B_1 , que foi dirigida ao detector, e os resultados também são mostrados na Fig. 2. Observa-se nesta figura, que os registros a e b apresentam aproximadamente a mesma absorbância, visto que a primeira fração da amostra analisada, corresponde à região mais concentrada. O restante da amostra retida na bobina de dispersão B_1 , correspondendo à região decrescente do registro

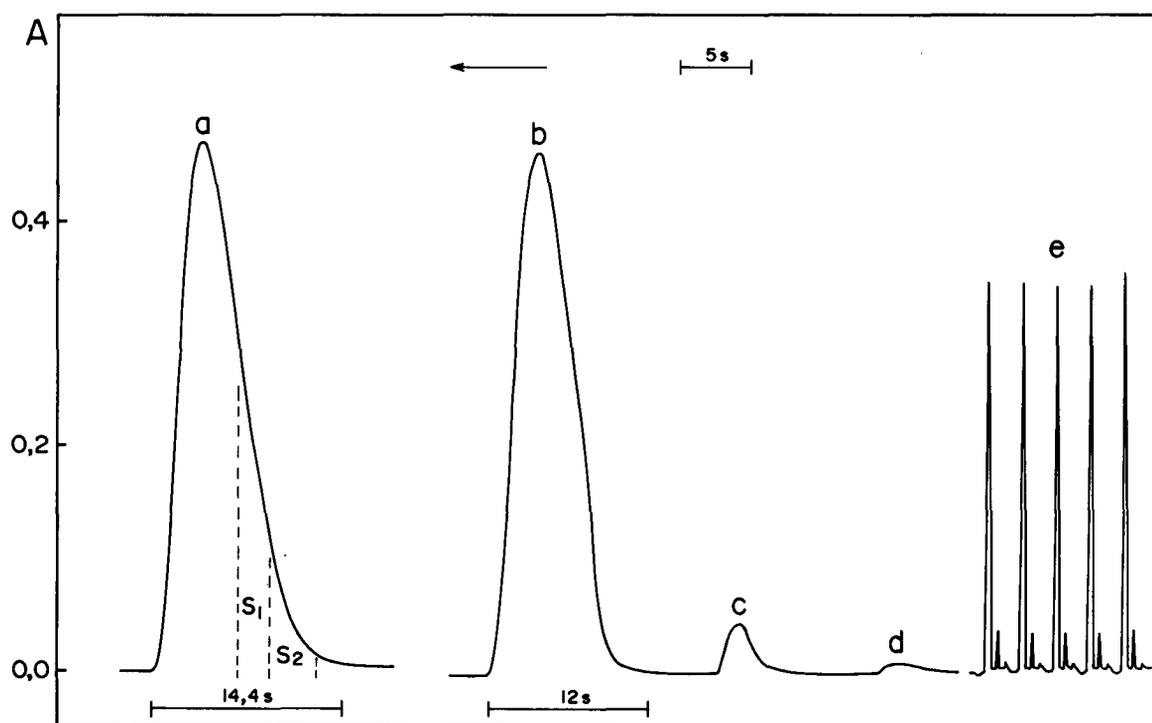


Figura 2. Registros obtidos injetando-se padrões de cálcio. A absorvância, a e b registros mantendo-se a válvula acionada durante 30 e 17 s respectivamente, após a injeção de um padrão de 100 mg/l. Os registros c e d correspondem as frações S_1 e S_2 com tempos de acionamento de V de 5 e 10 s respectivamente. O conjunto de picos da direita foram obtidos com um padrão de 75 mg/l, empregando-se as mesmas condições, porém diminuindo-se a velocidade do papel do registrador. A seta indica o sentido de deslocamento do papel do registrador.

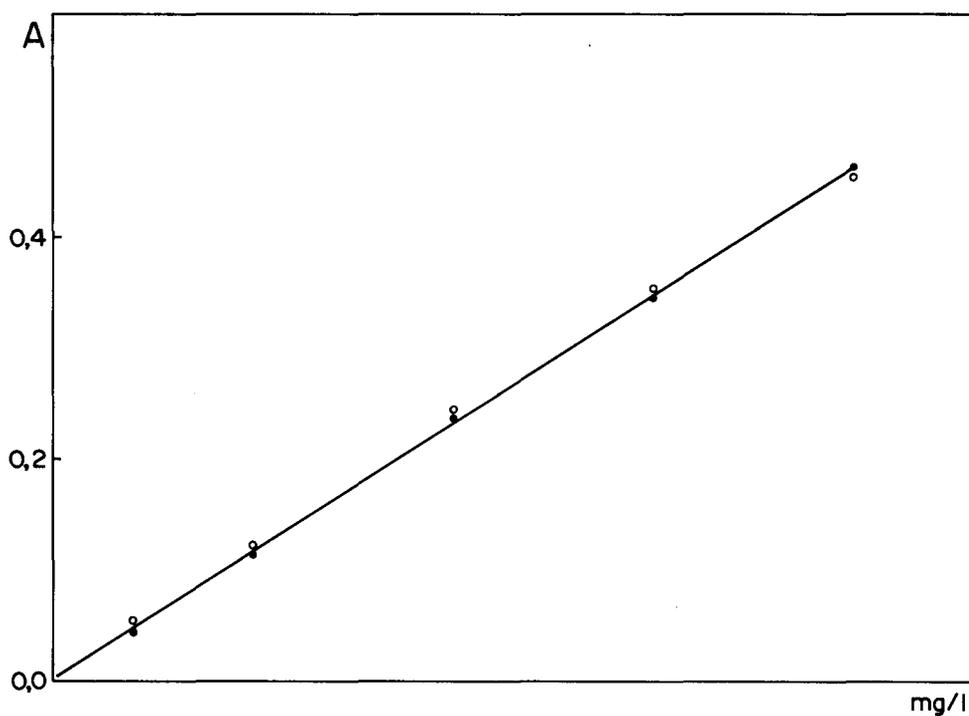


Figura 3. Curvas analíticas para determinação de cálcio. Os círculos cheios correspondem aos padrões de 10 a 100 mg/l e os círculos vazios correspondem aos padrões de 100 a 1000 mg/l.

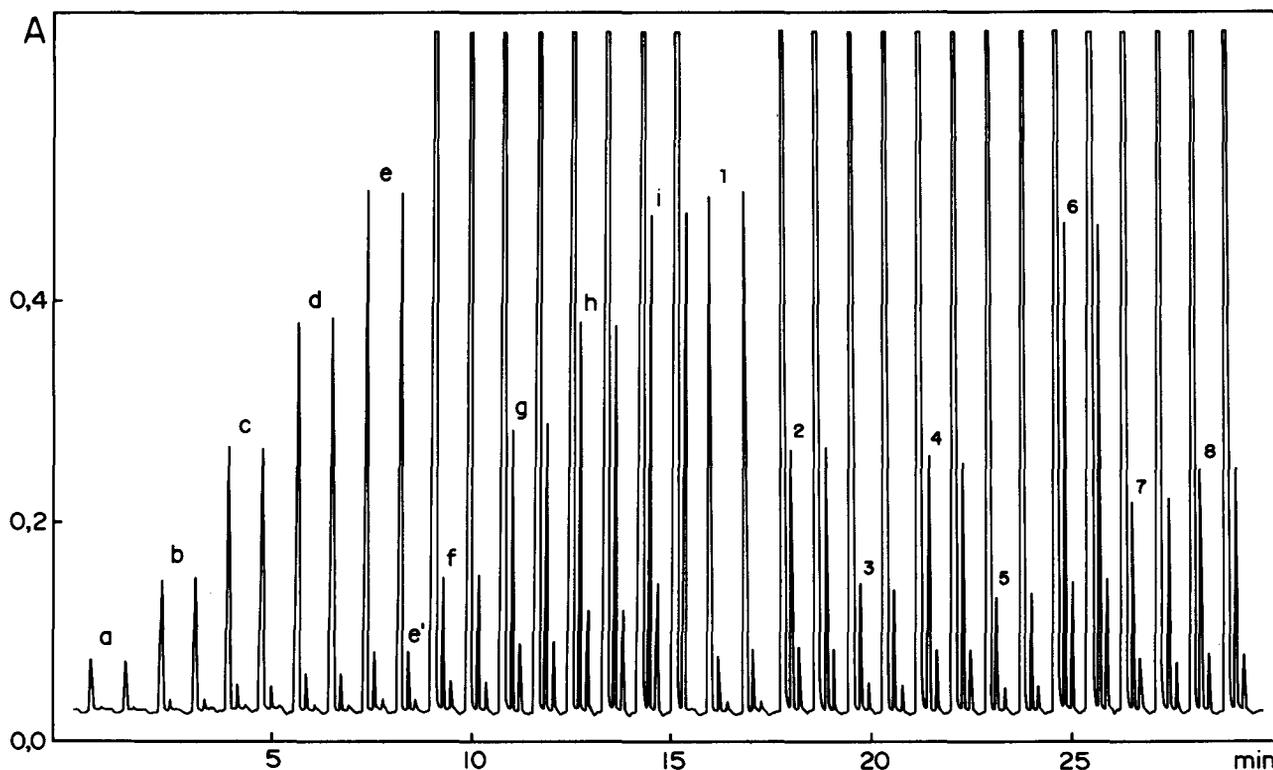


Figura 4. Registro da determinação de cálcio em digeridos de folhas de citros. De a até e padrões de 10, 25, 50, 75 e 100 mg/l, de e' até i padrões de 100, 250, 500, 750 e 1000 mg/l, de 1 a 9 amostras. Todos em duplicata.

a (S_1 e S_2), foi usado para gerar os registros c e d, obtidos acionando-se novamente a válvula V durante 5 e 10 s respectivamente. Observa-se que o registro b é mais estreito que o registro a, justamente devido à remoção da fração mais dispersa, utilizada para gerar os registros c e d. O conjunto de registros à direita da Fig. 2 foram obtidos, repetindo-se os mesmos eventos, com um padrão de 75 mg/l e diminuindo-se a velocidade do papel do registrador potenciométrico. A partir destes resultados pode-se estimar a precisão das medidas.

Na Fig. 3, temos as curvas analíticas obtidas para padrões de cálcio com concentrações de 10 a 100 mg/l e de 100 a 1000 mg/l. Essas curvas foram levantadas, tendo entre elas um fator de diluição exatamente de 10:1, com o objetivo de demonstrar a versatilidade do sistema. Esses resultados foram obtidos, simplesmente controlando o ciclo de atuação da válvula solenóide V.

A eficiência e exatidão do processo foram aferidas analisando-se amostras de folhas de citros, mineralizadas empregando digestão nitroperclórica⁵, sendo os resultados mostrados na Fig. 4. Duas curvas analíticas foram construídas, abrangendo o intervalo de 10 a 100 mg/l empregando-se os primeiros picos (a, b, ..., e) de cada padrão e de 100 a 1000 mg/l

empregando-se os segundos picos (e', f, ..., i). As concentrações das amostras de números um e seis foram calculadas empregando-se a primeira curva e as demais com a segunda.

Os resultados encontrados apresentam desvio padrão relativo de 1% e ótima concordância com os obtidos por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio⁵.

REFERÊNCIAS

1. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Kronka, E. A. M.; *Química Nova* (1989) **12**, 82.
2. Ruzicka, J. and Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*; John Wiley & Sons, New York (1988).
3. Reis, B. R.; Jacintho, A. O.; Moratti, J.; Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Bergamin, H. F.; Pessenda, L. C. R.; *Anal. Chim. Acta* (1981) **123**, 221.
4. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Kronka, E. A. M.; *Química Nova* (1992) **15**, 231.
5. Boumas, P. W. J. M.; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York (1987)

Publicação financiada pela FAPESP