

UM SISTEMA SIMPLES DE ADIÇÕES PADRÃO EM ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

Mário César Ugulino de Araújo

Departamento de Química - CCEN - Universidade Federal da Paraíba - 58.059 - João Pessoa - PB

Célio Pasquini e Roy Edward Bruns

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas - SP

Recebido em 20/7/92; cópia revisada em 27/10/92

An important feature of the Flow Injection Analysis (FIA) is that the change in the injected volume constitutes a very effective way to alter the dispersion of the system. A simple FIA system has been developed to carry out standard additions. The system does not require a rigorous control of the flow rate or the use of sophisticated data acquisition devices. The standard additions can be performed by using only one standard solution per analyte. The system has been evaluated for determination of calcium in limestone, portland cement and phosphate rocks samples employing Atomic Absorption or Flame Emission Spectrophotometry. The results agree with certificated values of the samples.

Keywords: standard additions; flow injection analysis (FIA).

INTRODUÇÃO

O método de Adições Padrão (MAP) é uma forma importante para superar o efeito de matriz¹. O MAP consiste em se medir, para cada amostra, a resposta de um sensor analítico antes e após as adições de solução padrão, o que corresponde a fazer uma calibração sobre a matriz de amostra. Os procedimentos manuais convencionais^{2,3} de adições padrão quando utilizados, além de trabalhosos, apresentam, geralmente, um alto consumo de reagentes e amostras e uma baixa velocidade analítica. Além do mais, são sujeitos às contaminações e erros devido ao alto número de etapas analíticas (por exemplo, pipetagens) envolvidas. Para superar estes problemas tem sido desenvolvidos procedimentos de adições padrão⁴⁻¹⁶ empregando a técnica de análise por injeção em fluxo^{16,17}.

Em um sistema AIF existe algumas formas de se variar a dispersão de uma solução injetada^{16,17}, tais como, variando o comprimento do percurso analítico, a vazão dos fluídos carregadores e/ou o diâmetro dos tubos. Todavia, nenhum destes caminhos é tão efetivo para se variar a dispersão quanto o é a alteração do volume injetado. Além do mais, a alteração do volume injetado não implica em uma significativa variação da velocidade analítica. Entretanto, a variação deste parâmetro não pode ser realizada indefinidamente. Aumentos demasiados do volume injetado podem levar a um efeito de saturação, isto é, a dispersão tornar-se invariável por limitação do comprimento do percurso analítico. Pequenos volumes (menores que 10 µl), geralmente não podem ser injetados por limitação da geometria dos dispositivos de injeção e também pela falta de repetibilidade dos sinais AIF obtidos para estes volumes. Portanto, baseado nestas características dos sistemas AIF, desenvolveu-se, neste trabalho, um sistema de adições padrão por variação do volume injetado. Este sistema foi utilizado na análise de cálcio em amostras certificadas de calcários, cimento e rocha fosfática por espectrometria de emissão e absorção atômica em chama.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes, Padrões e Amostras

Uma solução padrão estoque de 4,00 g/l em Ca foi prepa-

rada a partir do carbonato de cálcio seco dissolvido com a adição de HCl diluído. No final esta solução estoque continha 2% (v/v) de HCl. As soluções para efetuar as adições padrão em análise por emissão atômica (400 mg/l em Ca) e absorção atômica (10,0 mg/l em Ca) foram preparadas por diluições adequadas da solução estoque.

O branco, usado como fluído carregador para as medidas por emissão atômica foi uma solução 2% (v/v) em HCl e, para as medidas por absorção atômica, foi água.

O agente supressor usado nas medidas por absorção atômica foi o EDTA. Todavia, nas medidas por emissão atômica, o EDTA foi descartado, uma vez que a presença de sódio em seu sal comumente utilizado (Na₂EDTA), causa uma forte interferência espectral na determinação de Ca. Assim, o lantânio foi escolhido como agente liberador para as medidas por emissão atômica.

Duas soluções de La foram preparadas a partir do óxido de lantânio, dissolvido com HCl. Uma solução 1% (m/v) em La foi usada como agente liberador para as amostras de calcário e cimento, e uma solução 3% (m/v) em La para rocha fosfática. Estas duas soluções de lantânio continham, no final da preparação, 2% (v/v) de HCl.

A solução 6% (m/v) em EDTA foi preparada a partir do seu sal dissódico (Na₂EDTA). Como a complexação do Ca com EDTA ocorre em pH alcalino, a solução de EDTA continha também 20% (v/v) de hidróxido de amônio.

As amostras foram solubilizadas da seguinte maneira: a 250,0 mg de amostra foram adicionados lentamente 10,0 ml de HCl 50% (v/v) e 1,0 ml de ácido perclórico concentrado. Levou-se a secar e, após esfriar, adicionou-se 10-20 ml de água e 2,0 ml de HCl concentrado. Aqueceu-se brandamente durante 5-10 min, para dissolução e filtrou-se para separar os resíduos. Esperou-se esfriar e transferiu-se o filtrado para um balão volumétrico de 100 ml, aferindo-se o volume com água. Para análise por emissão atômica, diluiu-se este solubilizado 10 vezes com o branco. Para análise por absorção atômica, diluiu-se este último solubilizado 40 vezes com água. Estas diluições foram feitas de modo a trabalhar na faixa linear de resposta dos aparelhos.

Todos reagentes eram de grau analítico e água recém-des-tilada foi sempre utilizada.

Materiais e Equipamentos

As medidas por emissão atômica foram realizadas em um Fotômetro de Chama (FC) Micronal, modelo B262, operado com uma chama de ar-propano (gás de cozinha). As medidas por absorção atômica foram realizadas em um Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama (EAAC) Zeiss, modelo FMD3, operado com uma chama de ar-acetileno. As condições de operações utilizadas para o FC e para o EAAC foram as mesmas especificadas pelos fabricantes em seus respectivos manuais. Um registrador potenciométrico da ECB (Equipamentos Científicos do Brasil), modelo RB101, foi utilizado para registro dos sinais obtidos.

A propulsão dos fluidos foi realizada através de uma bomba peristáltica ISMATEC, modelo MP 13-GJ4, equipada com 13 canais de bombeamento, 10 velocidades de rotação e tubos de TYGON para bombeamento.

Tubos de polietileno com 0,8 mm de diâmetro interno foram sempre utilizados. As bobinas de mistura foram construídas enrolando de forma helicoidal, estes tubos de polietileno em cilindros de PVC com aproximadamente 2 cm de diâmetro.

As injeções de volumes foram feitas utilizando injetores proporcionais feito de acrílico¹⁸. Os comutadores utilizados para a troca de amostras, agente liberador e branco eram semelhantes aos injetores proporcionais.

Sistema AIF

O diagrama do sistema AIF é mostrado na Figura 1. Quando o injetor (I) encontra-se na posição indicada na Figura 1, a solução padrão (P) é bombeada pela bomba peristáltica (BP) para encher a "alça" L_x selecionada, e o branco (B) é bombeado continuamente para levar as 3 linhas que vão para o detector (FC ou EAAC). Deslocando o comutador C1 para a posição alternativa, o agente liberador (A1) é bombeado continuamente em direção ao detector. Movendo-se o comutador C2 para outra posição, a amostra (A) é bombeada continuamente, conflui com o agente liberador no ponto Y1 e, antes de atingir o detector, uma melhor mistura entre ambos é obtida na bobina BM1. Deslocando a parte central do injetor I para a outra posição, um dos volumes selecionados da solução padrão, "alças" L_x ($x = 1, 2, 3, \dots, n$, onde 'n' representa o número de "alças" selecionadas, ou seja, o número de adições padrão a se-

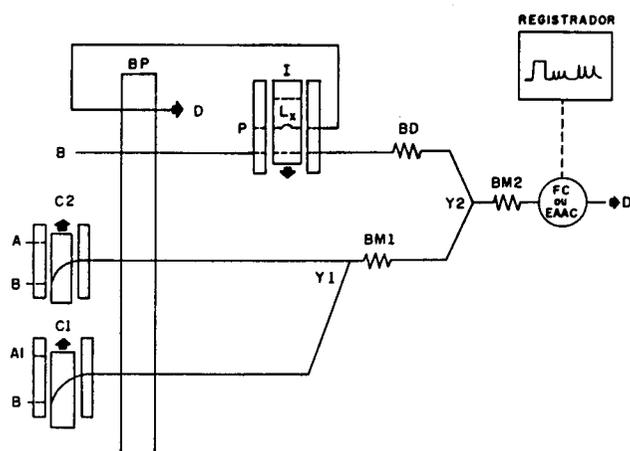


Figura 1. Diagrama do Sistema AIF - BP é a bomba peristáltica; I é o injetor; Y1 e Y2 são os pontos de confluência; BM1 e BM2 são as bobinas de mistura; BD é a bobina de dispersão; C1 e C2 são os comutadores; A, A1 e B são as soluções da amostra, agente liberador e branco, respectivamente. L_x é a "alça" correspondente a um dos volumes de solução padrão (P) introduzido. D é a linha de descarte de solução.

rem realizadas), é introduzido no fluido carregador (B), sofre dispersão na bobina BD e conflui com a amostra e o agente liberador no ponto Y2. Antes de atingir o nebulizador do FC ou EAAC, obtém-se uma melhor mistura entre o agente liberador, a amostra e a solução padrão dispersada na bobina BM2.

Dimensionamento do sistema AIF

Conhecendo as vazões de aspiração pneumáticas do FC e do EAAC, as vazões de bombeamento foram escolhidas, de modo que a vazão total de bombeamento, que atinge o nebulizador, ficasse sempre acima da vazão de aspiração pneumática, controlando, desta forma, a admissão da amostra. Portanto, como a vazão de aspiração pneumática para o FC estava ajustada em 5,6 ml/min, a vazão de bombeamento para cada linha foi escolhida em 2,0 ml/min, dando uma vazão total, que atinge o nebulizador do FC, de 6,0 ml/min. Como para o EAAC a vazão de aspiração ajustada era de 9,0 ml/min, a vazão de bombeamento para cada linha foi escolhida em 3,2 ml/min, dando uma vazão total de 9,6 ml/min. A vazão de bombeamento da amostra pode ser modificada, mantendo-se a vazão total constante, quando a sensibilidade e o consumo de amostra forem críticas.

Os comprimentos das bobinas BM1, BM2 e BD foram mantidos tão pequenos quanto possíveis, pois a mistura e a dispersão são na realidade, dominadas pela câmara de nebulização. Deve ser lembrado que uma bobina curta, significa um aumento na velocidade analítica. Assim, os comprimentos utilizados foram BM1 = 15 cm, BM2 = 15 cm e BD = 21 cm.

Quatro volumes foram escolhidos de modo que incrementos iguais de concentração fossem obtidos. Os volumes foram obtidos, variando-se o comprimento da "alça" L_x injetada. Os comprimentos das "alças" escolhidos foram: $L_1 = 5,0$ cm ($\cong 25 \mu\text{l}$); $L_2 = 10$ cm ($\cong 50 \mu\text{l}$); $L_3 = 20$ cm ($\cong 100 \mu\text{l}$) e $L_4 = 50$ cm ($\cong 250 \mu\text{l}$).

Procedimento analítico

O desenvolvimento do procedimento analítico pode ser acompanhado pela Figura 2. Inicialmente, a solução padrão é colocada na linha da amostra e bombeada continuamente em direção ao detector, de modo a se obter o valor H_a (Figura 2a). Após este registro, os quatro volumes L_x , da mesma solução padrão, são injetados, com o branco sendo bombeado em todas as linhas. Obtém-se, então, os sinais de pico HP_m ($m = 1, \dots, 4$), no caso em triplicata (Figura 2b). O valor médio destes sinais HP_m é usado para o cálculo das concentrações adicionadas. Em seguida o comutador C1 é posicionado para introduzir o agente liberador e um sinal H_{al} , correspondente a uma pequena interferência espectral, é registrado. Logo após o comutador C2 é posicionado para introduzir a amostra e um sinal em estado estacionário R_o , correspondente a resposta inicial da espécie na amostra, é obtido (Figura 2c). Depois disso, as adições padrão são realizadas injetando-se os volumes L_x da mesma solução padrão, sobre a amostra que está sendo bombeada continuamente. As "alças" são substituídas quando o injetor se encontra na posição indicada na figura 1. As respostas para as concentrações adicionadas R_m são, então, registradas (Figura 2c), no caso em triplicata. As respostas R_m , usadas para o cálculo do MAP, foram sempre aquelas subtraídas do valor de H_{al} . Após todas as "alças" L_x terem sido injetadas, os comutadores C1 e C2 são retornados à posição inicial e uma nova amostra pode ser processada. Para análise sequencial de amostras apenas o comutador C2 é retornado, a amostra é trocada e o procedimento indicado na Figura 2c é repetido. Depois de todas as amostras terem sido processadas os comutadores C1 e C2 são finalmente retornados a posição inicial.

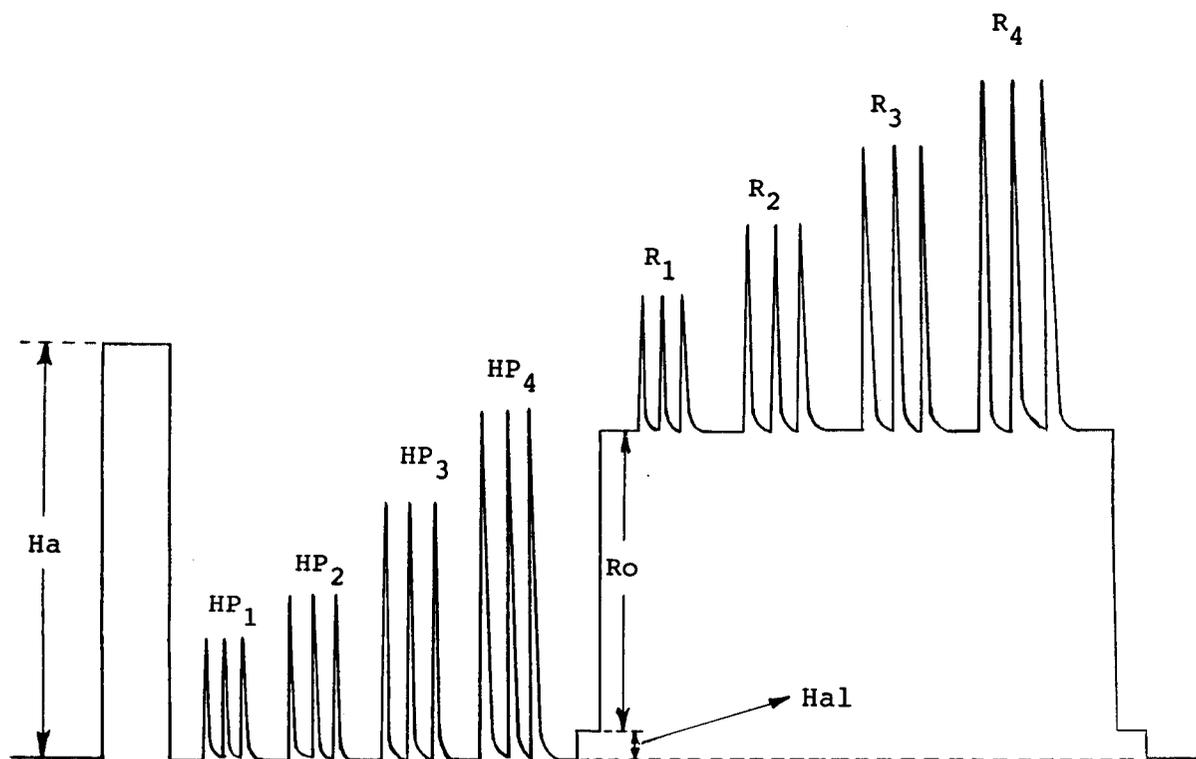


Figura 2. Registro obtido para um procedimento de adições padrão usando o sistema AIF proposto. (a) A solução padrão é bombeada continuamente na linha da amostra; (b) os volumes L_x da mesma solução padrão são injetados sobre o fluido carregador, que conflui com o branco e (c) que conflui com a amostra mais o agente liberador.

Cálculo das concentrações adicionadas

Variando o volume injetado, significa que estamos variando o fator de dispersão no pico f_{p_m} . Os valores de f_{p_m} são obtidos pela relação:

$$f_{p_m} = H_{p_m} / H_{max} \quad (m = 1, 2, \dots, n) \quad (1)$$

onde, n é o número de adições padrão escolhido, ou seja, o número de volumes a serem injetados; HP_m são os sinais de pico medidos quando os n volumes selecionados de um determinado padrão são injetados sobre o branco e H_{max} seria o sinal em estado estacionário medido quando esta mesma solução padrão injetada é bombeada em todas as linhas, em lugar do branco. Como veremos na seção seguinte, o sinal H_{max} não necessita ser medido, pois o seu valor pode ser cancelado durante o cálculo da concentração da amostra.

Cada concentração a ser adicionada ΔC_m para cada "alça" $L_x = (x = 1, \dots, n)$, pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta C_m = f_{p_m} \cdot C \quad (m = 1, \dots, n) \quad (2)$$

onde C é a concentração da solução padrão injetada.

Cálculo da concentração na amostra

Supondo que uma resposta linear para as 'n' adições padrão realizadas sobre uma determinada amostra está sendo obtida, a expressão matemática para o MAP é dada por:

$$R_m = (\Delta C_m + Co)K \quad (m = 1, \dots, n) \quad (3)$$

onde, R_m é a resposta do sensor para m-ésima concentração adicionada C_m , Co é a concentração do analito na amostra e K é a constante linear de resposta.

Uma vez que a amostra sofre diluições das outras linhas com as quais ela conflui, o fator de diluição da amostra, fd ,

deve ser levado em consideração no cálculo. Assim, a expressão matemática do MAP para o sistema AIF proposto passa a ser:

$$R_m = [\Delta C_m + (fd \cdot Co)]K \quad (4)$$

o valor de fd é obtido pela relação:

$$fd = Ha / H_{max}$$

onde Ha é o sinal em estado estacionário obtido experimentalmente quando uma determinada solução padrão é bombeada na linha da amostra.

Combinando as equações (1), (2), (3) e (4) pode se chegar à seguinte relação:

$$R_m = [(H_{p_m} / H_{max}) \cdot C] + [(Ha / H_{max}) \cdot Co] \cdot K \quad (5)$$

que dá

$$R_m = (HP_m + Co') \cdot K' \quad (6)$$

onde, $Co' = (Ha/C) \cdot Co$ e $K' = K \cdot (C/H_{max})$. Co' e K' podem ser determinados por regressão linear das respostas R_m contra as alturas de pico HP_m . Assim, um programa de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, escrito em linguagem FORTRAN, foi escrito a partir da equação (6). Após a obtenção do valor de Co' , que é dado na mesma unidade de HP_m (altura de pico), o valor da concentração do analito na amostra, Co , é calculado pelo programa usando a expressão:

$$Co = Co' \cdot C / Ha \quad (7)$$

onde os valores de C e Ha devem ser informados pelo usuário do programa. É importante frisar que, com este método de cálculo, elimina-se a necessidade de se conhecer o valor de H_{max} e elimina-se a necessidade de calcular os valores de f_{p_m} , ΔC_m e fd .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema AIF aqui proposto foi acoplado ao fotômetro de chama (AIF-FC) e ao espectrômetro de absorção atômica em chama (AIF-EAAC) e foi usado na determinação de cálcio em amostras certificadas de calcário dolomítico (IPT-48), calcário calcítico (IPT-35), rocha fosfática (IPT-18) e cimento Portland (IPT-46).

Os resultados das análises e os valores certificados são mostrados na Tabela 1. Comparando os valores obtidos pelos sistemas AIF-FC e AIF-EAAC com os valores certificados, pode-se verificar uma boa concordância entre eles. O pequeno erro associado a amostra IPT-35 pode ser atribuído a uma interferência espectral internalito que não pode ser resolvido pelo método de adição padrão simples. Este resultado poderia, talvez, ser melhorado recorrendo-se ao método generalizado das adições padrão^{2,3,19}. Portanto, mesmo assim, os resultados obtidos vem demonstrar que a utilização do sistema AIF aqui proposto permite superar eventuais interferências químicas e matriciais. Se fosse por exemplo, uma análise de cálcio convencional (via curva de calibração) por fotometria de chama, usando uma chama fria como ar-propano, o resultado obtido seria completamente inexato pois, a interferência do fosfato, presente em grande quantidade nestas amostras, faz com sinal de Ca seja quase completamente suprimido.

Convencionalmente, este problema é contornado preparando-se os padrões de calibração e as amostras em presença de mesma concentração de agente liberador. Todavia, este caminho, além de não eliminar o efeito de matriz das amostras, leva a uma maior manipulação analítica, maior tempo de análise, maior consumo de amostras e reagentes e, conseqüentemente, a um maior custo das análises. Além do mais, uma manipulação analítica mais intensiva expõe as amostras e os padrões de calibração a um maior risco de contaminação.

Tabela 1. Resultados para análise de Cálcio em amostras certificadas, por FC e EAAC, usando o sistema AIF proposto.

Amostras	CaO (%)		Valores Certificados
	AIF-FC	AIF-EAAC	
IPT-18	53,6	53,6	53,3
IPT-35	54,5	55,0	53,8
IPT-48	31,2	31,1	31,0
IPT-46	60,9	60,6	60,9

CONCLUSÃO

A aplicação do método de adições padrão com os sistemas AIF aqui proposto é significativamente simplificado quando comparada com a aplicação usando os procedimentos convencionais de adições padrão, onde o número de manipulações analíticas (por exemplo, pipetagens) é geralmente muito grande. Este sistema requer uma menor manipulação da solução, obtendo-se uma maior velocidade analítica, um menor consumo de reagentes e amostras e um menor custo das análises. Uma menor manipulação analítica significa um menor risco

de contaminação. A velocidade analítica (em torno de 20-30 amostras por hora empregando 4 adições padrão, sem repetições, é relativamente lenta quando comparada aos sistemas AIF de adições padrão que utilizam exploração de gradientes de concentração^{5,6,9,10}, todavia, a utilização deste sistema é bastante simplificada por não necessitar de um sistema sofisticado de controle e aquisição dados, para realização das medidas ao longo do gradiente de concentração. Ao contrário de outros sistemas AIF de adições padrão⁶⁻⁸, todo o procedimento é realizado sobre efeito de matriz constante.

Por ser a técnica AIF praticamente um sistema fechado os métodos de adições padrão usando esta técnica produzem, geralmente, resultados mais precisos e exatos do que aqueles obtidos por procedimento manuais, que requerem muitas manipulações durante o curso das análises.

O aumento da velocidade analítica e a necessidade da preparação de apenas uma única solução padrão por espécie faz com que o método de adição padrão torne-se mais atrativo do ponto de vista prático, de forma que este possa se tornar de uso habitual nos laboratórios de análise de rotina.

REFERÊNCIAS

1. Bader, M.; *J. Chem. Educ.*, (1980) **57**, 703.
2. Jochum, C.; Jochum, P. e Kowalski, B. R.; *Anal. Chem.*, (1981), **53**, 85.
3. Kalivas, J. H. e Kowalski, B. R.; *Anal. Chem.*, (1981), **53**, 2207.
4. Zagatto, E. A. G.; Jacintho, A. O.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Bruns, R. E. e Araújo, M. C. U.; *Anal. Chim. Acta*, (1983), **145**, 169.
5. Araújo, M. C. U.; Pasquini, C.; Bruns, R. E. e Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta*, (1985), **171**, 337.
6. Tyson, J. F. e Idris, A. B.; *Analyst*, (1984), **109**, 23.
7. Greenfield, S.; *Spectrochim. Acta, Part B*, (1983), **38B**, 93.
8. Israel, Y. e Barnes, R. M.; *Anal. Chem.*, (1984), **56**, 1188.
9. Giné, M. F.; Reis, B. F.; Zagatto, E. A. G.; Krug, F. J. e Jacintho, A. O.; *Anal. Chim. Acta*, (1983), **155**, 131.
10. Zhaolum, F.; Harris, J. M.; Ruzicka, J. e Hansen, E. H.; *Anal. Chem.*, (1985), **57**, 1457.
11. Zagatto, E. A. G.; Giné, M. F.; Fernandes, E. A. N.; Reis, B. F. e Krug, F. J.; *Anal. Chim. Acta*, (1985), **173**, 289.
12. Pasquini, C. e Araújo, M. C. U.; *Laboratory Microcomputer*, (1990), **9**, 44.
13. Wiederin, D. R.; Smyczek, R. E. e Houk, R. S.; *Anal. Chem.*, (1991), **63**, 1626.
14. Frenzel, W.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, (1988), **329**, 668.
15. Israel, R. e Barnes, R. M.; *Analyst*, (1989), **114**, 843.
16. Ruzicka, J. e Hansen, E. H.; *"Flow Injection Analysis"*, John Wiley e Sons, Inc., New York, USA (1981) p.207.
17. Valcarcel, M. e Luque de Castro, M. D.; *"Análisis por Inyección en Flujo"*, Imprenta San Pablo, Cordoba, SPAN (1984) p.450.
18. Bergamin Fo., H.; Zagatto, E. A. G.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; *Anal. Chim. Acta*, (1978), **101**, 17.
19. Araújo, M. C. U. e Bruns, R. E.; *Química Nova*, (1991), **14**, 104.