

DETERMINAÇÃO DE Cd, Ni E Zn POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO, APÓS SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM COLUNA CONTENDO P-DIMETILAMINOBENZILIDENORODANINA ADSORVIDA SOBRE SÍLICA GEL

Laerte da Cunha Azeredo, Maria Aparecida Alves Azeredo, Andréa Ribeiro de Moraes e Celma da Silva Anastácio.
Departamento de Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - 23851-970 - Seropédica - RJ
Josino Costa Moreira
Fundação Oswaldo Cruz - CESTEH - 21045-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 13/5/98; aceito em 9/10/98

DETERMINATION OF Cd, Ni AND Zn BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA EMISSION ATOMIC SPECTROMETRY AFTER SEPARATION AND PRECONCENTRATION IN COLUMN PACKED WITH 5-(4-DIMETHYLAMINOBENZYLIDENE)RHODANINE ADSORBED ON SILICA GEL. A column packed with 5-(4-dimethylaminobenzylidene)rhodanine adsorbed on silica gel was used for the preconcentration of Cd, Ni and Zn at different spiked solutions prior to their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. This column allowed recoveries over than 98% for the above elements and accurate analyses of coastal sea-water certified reference material were also achieved.

Keywords: separation; preconcentration; column.

INTRODUÇÃO

O interesse atual em ciclos biogeoquímicos e principalmente os estudos sobre poluição em ambientes aquáticos tem levado a um aumento da necessidade de métodos simples, rápidos e exatos para a determinação de baixos níveis de metais em diferentes matrizes. Deste modo, diversas técnicas de determinação de metais-traço, e especialmente ultra-traços, foram sendo desenvolvidas utilizando-se diferentes mecanismos de separação e pré-concentração. Provavelmente, devido à simplicidade das operações envolvidas e à existência de abundantes conhecimentos dos processos descontínuos¹, as técnicas de separação e pré-concentração em colunas foram as que sofreram os mais rápidos desenvolvimentos.

Usando pré-concentração em coluna, o elemento a ser determinado pode ser separado da espécie interferente e além disso, a concentração pode ser aumentada em até cerca de 100 vezes por eluição com um pequeno volume de eluente apropriado²⁻⁶. O mecanismo envolvido neste método de separação é muito simples: a amostra em um determinado valor de pH passa através da coluna onde as espécies a serem estudadas são retidas para posterior eluição. Esta forma de pré-concentração tem sido largamente aplicada em espectrofotometria de absorção atômica com chama²⁻¹², e também em espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado¹³.

Os tipos de colunas mais frequentemente usados são os de troca iônica e agentes complexantes, fixos ou adsorvidos a um suporte sólido. Os primeiros tipos podem ser usados para uma variedade de elementos; entretanto, têm a desvantagem de reter muitos íons presentes na amostra podendo, além de exceder a capacidade da coluna, ocorrer sérios problemas de interferência. A seletividade introduzida pelo uso de agentes complexantes, serviu para aumentar ainda mais o interesse na utilização de colunas nas técnicas de separação e pré-concentração, principalmente aquelas em que se fazia uso de sorvente apolar ou de média polaridade para coletar complexos metálicos.

Em 1991, ATALLAH e colaboradores¹⁴ mostraram a importância do uso de sílica gel como sorvente para compostos orgânicos na análise quantitativa de metais-traço. Sílica gel, como outros óxidos hidratados, possui fracas propriedades de troca iônica¹⁵, porém, ligada ou com agentes complexantes

adsorvidos em sua superfície, pode ser usada em sistemas de pré-concentração com extrema eficiência.

p-dimetilaminobenzilidenorodanina (DBR) foi usada como reagente para determinações espectrofotométricas de ouro¹⁶ e paládio¹⁷. É insolúvel em água, solúvel em dioxana e ácidos minerais concentrados e levemente solúvel em acetona, clorofórmio e benzeno. Facilmente adsorvida sobre sílica gel, foi usada nesta forma na pré-concentração de Ag(I), Au(III) e Pd(II) em água do mar em meio ácido¹⁸, utilizando-se diferentes soluções eluentes.

Este trabalho descreve o uso de DBR adsorvida sobre sílica gel (DBR-SG) para a pré-concentração seletiva de Ni(II), Cd(II) e Zn(II) em meio levemente alcalino (pH \approx 9,0).

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes

As soluções-estoque de 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de Cd(II), Ni(II) e Zn(II) foram preparadas a partir de ampolas de Titrisol (Merck). Soluções mais diluídas foram preparadas por diluição de alíquotas convenientes com água desionizada.

Sílica gel, utilizada para cromatografia em coluna (Merck 70 - 230 mesh), foi inicialmente purificada com HCl 1:1 (v/v) e lavada sucessivas vezes com água desionizada.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

Instrumental

As análises foram realizadas num espectrofotômetro de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-AES), Perkin Elmer, modelo P-1000 utilizando-se as condições mostradas na Tabela 1.

Preparação de p-dimetilaminobenzilidenorodanina - sílica gel (DBR-SG)

Na preparação da mistura adsorvente, utilizou-se um procedimento similar ao descrito por Terada e colaboradores¹⁸ que consiste em manter, sob agitação constante, durante um dia, uma mistura contendo cerca de 90 g de sílica gel, 100 mL de dioxana e 1 g de DBR. Após este tempo, a sílica gel impregnada com o

Tabela 1. Condições de Operação.

Linhas Analíticas	228,802 nm (Cd II) 231,604 nm (Ni II) 213,856 nm (Zn II)
Rádio Frequência	27,12 MHz
Fluxo de gás Argônio	
- no plasma	15 L min ⁻¹
- auxiliar	1,0 L min ⁻¹
Volume de injeção de amostra	1,0 L min ⁻¹
Altura de observação	15 mm

Medições de pH foram realizadas em um pHmetro Micronal, modelo B-374 equipado com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

reagente e a dioxana, foi deixada à temperatura ambiente para eliminação de parte do solvente e em seguida aquecida a 80°C, onde a dioxana foi completamente removida. O material seco foi então lavado repetidamente com água desionizada até que a água de lavagem se tornasse completamente incolor. O produto final foi, então, aquecido a aproximadamente 80°C e estocado em frasco escuro.

Preparação e limpeza da coluna

3,34 g de sílica gel impregnada com DBR foram adicionadas a um volume de água desionizada, e a mistura transferida para uma coluna de vidro mostrada na Figura 1.

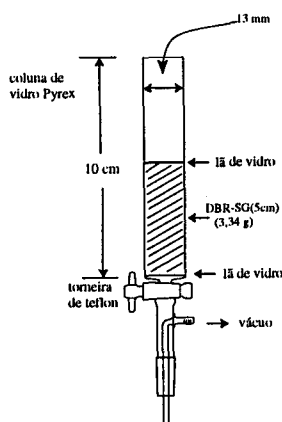


Figura 1. Coluna de DBR-SG usada na pré-concentração de Cd(II), Ni(II) e Zn(II).

Antes do uso, a coluna foi cuidadosamente limpa com 10 mL de solução de HCl 2 M, seguida pela passagem de água desionizada para remover o excesso de ácido, e posteriormente tamponada em pH=9,0 ± 0,2, usando-se solução tampão NH₃/NH₄Cl 0,2 M.

Após a passagem de 2,00 mL de solução enriquecida (vazão de 3,0 mL/min), a coluna foi lavada com 5 mL de água desionizada e os metais retidos na coluna foram eluídos com 5 porções de 2,00 mL de solução de KCN 0,50 M usando-se vácuo quando necessário.

O eluato, contendo os metais, foi estocado em frasco de polipropileno devidamente descontaminado e determinado por ICP-AES.

Condições de Segurança

Para prevenir acidentes que poderiam ocorrer pelo uso inadequado de solução de KCN para a descomplexação dos metais da coluna, as seguintes precauções foram tomadas: (1) todos os procedimentos usando-se solução de KCN foram realizados em capela dotada de eficiente sistema de exaustão;

(2) a coluna foi exaustivamente lavada com água desionizada e tamponada em pH=9,0 ± 0,2, antes da passagem da solução de KCN e (3) após a passagem desta solução, novamente a coluna foi cuidadosamente lavada com água desionizada.

CASS-3 - Material de Referência Certificado

A eficiência deste trabalho foi avaliada com a CASS-3, adquirida junto ao National Research Council Canada (NRC). Trata-se de uma amostra de água do mar costeira, recolhida num nível de 5 metros numa distância de 400 a 800 metros da costa de Nova Escócia e cerca de 10 km ao sul do porto de Halifax (Canadá). Sua salinidade é de 3,02% de sólidos totais dissolvidos, e o teor de carbono orgânico dissolvido é de 0,5 mgL⁻¹. Esta água do mar foi acidificada para pH 1,6 com solução de HNO₃ de alta pureza imediatamente após a coleta. Em seguida, foi transferida para um recipiente de polipropileno de 50 litros, previamente descontaminado com ácido e acondicionado com água ultra-pura acidificada para pH 1,6¹.

O pH 9,0 do material de referência utilizado (CASS-3), foi ajustado pela adição de amônia. A quantidade de base a ser adicionada foi determinada através de um teste prévio com pequena porção de solução a ser ajustada. Desta forma, não houve contato de qualquer tipo de eletrodo medidor de pH com a solução analítica.

Medidas de capacidade

A capacidade de complexação da coluna para Cd(II), Ni(II) e Zn(II) foi determinada em pH = 9,0 ± 0,2.

Nesta determinação, 2,00 g de DBR-SG foram colocados em bécher contendo 4,98 mg Ni(II), 9,97 mg Cd(II) e 4,98 mg Zn(II) e mantidos, durante 6 horas, sob agitação constante, com 10 mL de solução tampão NH₃ / NH₄Cl de pH = 9,0. A DBR-SG complexada com o metal foi então filtrada e lavada sucessivas vezes com água desionizada. O filtrado foi recolhido diretamente em balão volumétrico de 100,0 mL e o volume completado com água desionizada. A concentração do metal na solução foi determinada, após diluição, por ICP-AES.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capacidade de impregnação da coluna

A capacidade de saturação do material da coluna (DBR-SG) foi testada em pH = 9,0 ± 0,2, usando-se, separadamente, soluções enriquecidas de Cd(II), Ni(II) e Zn(II). O resultados encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2. Capacidade de impregnação da coluna contendo DBR-SG em pH = 9,0 ± 0,2 para Cd(II), Ni(II) e Zn(II).

METAIS	CAPACIDADE (milimoles / g de resina)
Cd	1,951
Ni	3,605
Zn	3,458

Estas capacidades foram novamente determinadas após cerca de 3 meses de operação contínua, representando a passagem de cerca de 1 litro de solução enriquecida. Durante este período, nenhuma modificação significativa foi verificada nas capacidades.

Escolha do pH

Embora DBR tivesse sido usada na determinação de Ag(I), Au(III) e Pd(II) em meio ácido¹⁸, a escolha de uma solução de KCN como eluente inviabilizou a determinação de Cd(II), Ni(II)

e Zn(II) neste meio. Por outro lado, um meio excessivamente alcalino traria sérios problemas de dissolução da sílica, aumentando consideravelmente o branco para os metais estudados (a análise da sílica, utilizando-se espectrometria de massas com descarga incandescente, encontra-se na Tabela 3).

Tabela 3. Análise da sílica utilizada na confecção da coluna de DBR-SG.

Elemento	Conc.($\mu\text{g g}^{-1}$)	Elemento	Conc.($\mu\text{g g}^{-1}$)
B	14	Ni	5
Na	3000	Cu	4
Mg	270	Zn	4
Al	1600	As	5
S	560	Cd	< 1
V	0,2	Sn	40
Cr	8	Sb	0,8
Mn	7	Pb	10
Fe	1000	Th	0,1
Co	0,4	U	0,05

Deste modo, optou-se em se fazer as determinações em $\text{pH} = 9,0 \pm 0,2$, onde os problemas de dissolução da sílica e formação de HCN seriam evitados. Além disso, em soluções fortemente alcalinas, devido à mudanças tautoméricas do componente radical (Figura 2), há a formação de grupos OH ou SH em relativas quantidades, tornando possível a reação com um grande número de metais pesados.

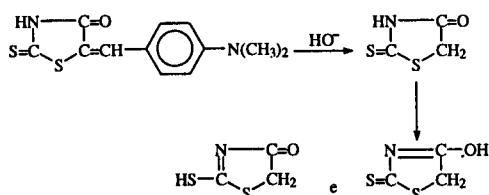


Figura 2. Mudanças tautoméricas verificadas na DBR em meio fortemente alcalino.

Eficiência da recuperação

A eluição dos metais retidos na coluna de sílica impregnada com DBR foi realizada com solução de KCN 0,50 M. Soluções de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0,1 M, NH_3 0,2 M, EDTA 0,1 M e tiouréia 0,1 % (p/v) em HNO_3 0,1 M não foram eficazes para eluição quantitativa dos metais da coluna.

Os metais Cd, Ni e Zn foram quantitativamente eluídos da coluna, usando-se duas frações de 2,00 mL de solução de KCN 0,50 M sendo que na primeira fração, cerca de 99% dos metais foram removidos.

As recuperações das soluções enriquecidas contendo diferentes concentrações de metais preparadas em água desionizada e em amostras de água do mar são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Recuperação dos metais em água desionizada (DDW) e amostra de água do mar certificada (CASS-3) usando-se soluções enriquecidas de diferentes concentrações. Dados indicam as percentagens de recuperação calculadas após 5 repetições.

Metais	$1 \mu\text{g L}^{-1}$		$0,1 \text{ mg L}^{-1}$		10 mg L^{-1}	
	DDW	CASS-3	DDW	CASS-3	DDW	CASS-3
Cd	98 \pm 7	98 \pm 6	99 \pm 7	98 \pm 8	99 \pm 9	98 \pm 6
Ni	99 \pm 6	99 \pm 7	99 \pm 4	100 \pm 6	100 \pm 6	99 \pm 8
Zn	99 \pm 9	100 \pm 6	101 \pm 8	99 \pm 7	103 \pm 9	100 \pm 7

Exatidão e Precisão

A exatidão do método proposto foi feita pela determinação de Cd, Ni e Zn em um material de referência (CASS-3) do National Research Council Canada. Os metais foram retidos na coluna contendo DBR-SG, e eluídos com uma única fração de 4,00 mL de solução de KCN 0,50 M. Os resultados analíticos são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5. Análise de CASS-3 (água do mar costeira - material de referência certificado). Dados indicam concentrações em ng mL^{-1} estimadas após 6 repetições.

Metal	Este trabalho	Valor certificado
Cd	0,022 \pm 0,002	0,030 \pm 0,005
Ni	0,366 \pm 0,040	0,386 \pm 0,062
Zn	1,19 \pm 0,24	1,24 \pm 0,25

As concentrações obtidas para os elementos estudados neste trabalho estão em concordância com as do material de referência certificado.

Cádmio, níquel e zinco em três amostras de água desionizada e outras três amostras de água da torneira coletadas nos laboratórios do Departamento de Química da UFRRJ foram determinados utilizando-se o procedimento de separação/pré-concentração sugerido neste trabalho. Os resultados encontram-se nas Tabelas 6 e 7, respectivamente.

Tabela 6. Concentração, média e desvio padrão, de Cd, Ni e Zn em 3 amostras de água desionizada coletadas nos laboratórios do Departamento de Química da UFRRJ, analisadas por ICP-AES, após passagem em coluna contendo DBR-SG. Dados indicam concentrações em ng mL^{-1} .

Amostra	Cd	Ni	Zn	N
A	0,0020 \pm 0,0006	0,073 \pm 0,007	0,034 \pm 0,005	7
B	0,0024 \pm 0,0003	0,078 \pm 0,005	0,042 \pm 0,007	5
C	0,0016 \pm 0,0003	0,056 \pm 0,003	0,024 \pm 0,002	8

Tabela 7. Concentração, média e desvio padrão, de Cd, Ni e Zn em 3 amostras de água de torneiras coletadas nos laboratórios do Departamento de Química da UFRRJ, analisadas por ICP-AES, após passagem em coluna contendo DBR-SG. Dados indicam concentrações em ng mL^{-1} .

Amostra	Cd	Ni	Zn	N
A	1,5 \pm 0,3	0,78 \pm 0,13	67,6 \pm 4,6	10
B	1,0 \pm 0,1	0,68 \pm 0,10	54,8 \pm 5,8	7
C	1,2 \pm 0,2	0,64 \pm 0,12	60,1 \pm 6,4	8

CONCLUSÕES

A coluna contendo DBR-SG estudada neste trabalho, mostrou ter grande estabilidade na pré-concentração e determinação de Cd(II), Ni(II) e Zn(II), podendo ser usada por mais de três meses sem perda da atividade nas condições de uso.

Os resultados obtidos, tanto utilizando-se amostras certificadas como amostras reais, demonstraram a utilidade do uso deste reagente quelante na determinação de Cd(II), Ni(II) e Zn(II), tornando uma técnica alternativa e particularmente atrativa para a pré-concentração e determinação destes metais em meio ligeiramente alcalino.

O conteúdo salino relativamente alto na água do mar não apresentou problemas para análise do material de referência

certificado pelo NRCC, mostrando que a matriz salina não modificou o desempenho analítico da coluna com DBR-SG.

A automação do procedimento servirá para aumentar o número de amostras processadas por hora, embora a vazão utilizada tenha sido satisfatória para um procedimento descontínuo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ e ao CNPq pelas Bolsas de Iniciação Científica concedidas a Andréa R. de Moraes e Celma da S. Anastácio.

REFERÊNCIAS

1. Azeredo, L. C.; *Tese de Doutorado*, PUC/RJ, 1993.
2. Liu, Y.; Ingle, J. D. Jr.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 520.
3. Liu, Y.; Ingle, J. D. Jr.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 525.
4. Zhang, Y.; Riby, P.; Cox, A. G.; McLeod, C. W.; Date, A. R.; Yuk, Y.C.; *Analyst* **1989**, *113*, 125.
5. Beinrohr, E.; Cakrt, M.; Garaj, J.; Rapta, M. N.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *230*, 163.
6. Ruzicka, J.; Arndal, A.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *216*, 243.

7. Kamson, O. F.; Townshed, A.; *Anal. Chim. Acta* **1983**, *155*, 253.
8. Fang, Z.; Xu, S.; Wang, X.; e Zhang, S.; *Fenxi Huaxue* **1984**, *121*, 997.
9. Fang, Z.; Xu, S.; Wang, X.; Zhang, S.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *179*, 325.
10. Hirata, S.; Honda, K.; Kumamaru, T.; *Bunzeki Kagaku* **1987**, *36*, 678.
11. Schulze, G.; Elsholz, O.; *Fortschr. Atomspektrom. Spurenanal.* **1986**, *2*, 261.
12. Bysouth, S. R.; Tyson, J. F.; Stockwell, B.; *Analyst* **1990**, *115*, 571.
13. Pereiro Garcia, M. R.; Lopez Garcia, A.; Dias Garcia, M. E.; Sanz-Medel, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 15.
14. Atallah, R. H.; Christian, G. D.; Nevissi, A. E.; *Anal. Lett.* **1991**, *24*, 1483.
15. Clearfield, A.; *In Inorganic Ion Exchange Materials*, CRC Press Inc.; Florida 1982, Chapter 5.
16. Cotton, T. M.; Woolf, A. A.; *Anal. Chim. Acta* **1960**, *22*, 192.
17. Ayres, G. H.; Narang, B. D.; *Anal. Chim. Acta* **1961**, *24*, 241.
18. Terada, K.; Morimoto, K.; Kiba, T.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *116*, 127.