

## EMPREGO DE PADRÃO ÚNICO PARA A CONSTRUÇÃO DE CURVAS ANALÍTICAS EM SISTEMA DE ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO ASSOCIADO À ESPECTROFOTOMETRIA EM FASE SÓLIDA

**Fábio Santos de Oliveira**

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus Universitário de Ondina, 40170-290 Salvador - BA

**Mauro Korn\***

Departamento de Ciências Exatas e da Terra, Universidade do Estado da Bahia, Estrada das Barreiras, s/n, 41195-001 Salvador - BA

Recebido em 15/5/02; aceito em 13/11/02

EMPLOYMENT OF A SINGLE STANDARD SOLUTION FOR ANALYTICAL CURVES IN FLOW INJECTION ANALYSIS SYSTEM COUPLED TO SOLID PHASE SPECTROPHOTOMETRY. In this work two procedures were proposed for analytical curves construction using a single standard solution employing a flow injection system with solid phase spectrophotometric detection (FI-SPS). A flow cell contains the chromogenic reagent 1-(2-tiazolylazo)-2-naphthol positioned on the optical path. The first procedure was based on controlled concentration of analyte on solid phase and the relations between absorbance and the total volume of injected allowed the calculation of analyte concentration. The second procedure was developed employing controlled dispersion/retention in flow system where analyte concentration was obtained by exploiting the relation between transient signals of samples and single standard solution at equivalent reading time. The procedures were successfully applied for zinc determination in synthetic solutions with good precision and accuracy at 95% confidence level.

Keywords: flow injection analysis; solid phase spectrophotometry; analytical curves.

### INTRODUÇÃO

Sistemas automatizados de análise química são desenvolvidos para responderem a uma demanda da sociedade por mais e melhores informações. Em geral, as informações químicas retratam o que está presente em amostras, o que é, foi ou está sendo produzido, consumido e/ou descartado. Com os recursos da automação é possível processar um grande número de amostras, minimizar a duração da análise, reduzir a participação humana e o consumo/descarte de reagentes para o ambiente, sem comprometer a qualidade dos resultados. Nesta linha é que se enquadra a análise por injeção em fluxo (FIA) e suas variantes<sup>1,2</sup>.

Apesar dos esforços para que métodos diretos de análise (volumetrias e gravimetrias) sejam incorporados a sistemas em fluxo, a maior parte dos sistemas desenvolvidos envolvem análises indiretas, as quais necessitam da construção de curvas analíticas. Para a construção de curvas analíticas é usual, mesmo em sistemas FIA, o preparo de diversas soluções de referência. Os primeiros trabalhos que ressaltavam a construção de curvas analíticas em sistemas de fluxo exploravam a diluição do analito em linha pela formação de gradiente de concentração<sup>3,4</sup>, pela dispersão da solução de referência no percurso analítico; pela diluição da amostra e adição padrão empregando reamostragem<sup>5-8</sup>; a comparação entre os sinais transientes da solução-referência e das amostras em intervalos de tempo de leitura equivalentes<sup>9-11</sup>; a diluição controlada da solução do analito no fluxo carregador, empregando duas bombas peristálticas de rotação variável<sup>12-15</sup>; variação do grau de dispersão pela mudança do comprimento da alça de amostragem<sup>16</sup>; diluição controlada em "loop" fechado<sup>17</sup>; e, pelo emprego da transformada de Fourier em associação ao movimento peristáltico dos fluidos<sup>18</sup>.

O objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade de aplicação de dois procedimentos para a construção de curvas analíticas, empregando uma única solução de referência em sistema envolvendo a

concentração do analito, em fase sólida, e detecção *in situ*. Na espectrofotometria em fase sólida o analito pode ser simultaneamente concentrado e determinado em uma única operação. Os procedimentos foram avaliados na construção de curva analítica para zinco, em sistema FIA, com detecção por espectrofotometria em fase sólida (FI-EFS).

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Reagentes e soluções

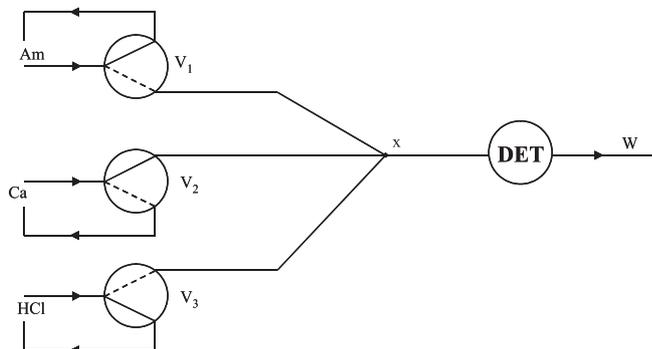
Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico de pureza e água desionizada. As soluções de referência de zinco (0,10 – 2,0 µg mL<sup>-1</sup>) foram preparadas a partir de solução estoque 1000 µg mL<sup>-1</sup>, sendo o pH das soluções ajustado para 6,2 com solução tampão de hexamina 0,5 mol L<sup>-1</sup>. A solução de TAN foi preparada dissolvendo-se 1,0 mg de 1-(2-tiazolilazo)-2-naftol (Merck) em 1 mL de etanol, completando o volume com solução 5% (m/v) em Triton X-100 (Merck) para 100 mL. O TAN foi imobilizado em sílica funcionalizada C<sub>18</sub> (60-100 µm), obtida a partir de cartuchos Sep-Pak (Waters) e utilizado para retenção de zinco na cubeta de fluxo. Foi utilizado água desionizada como fluido carregador.

#### Equipamentos

Espectrofotômetro Femto 432 (Brasil), equipado com cubeta de fluxo de 40 µL para FI-EFS. A cubeta de fluxo foi construída no laboratório, segundo Teixeira *et al.*<sup>19</sup> e consiste em duas placas de Perspex de 3 mm de espessura, separadas por tira de borracha de 1 mm de espessura e conectadas por parafusos para evitar vazamentos. A cubeta de fluxo foi posicionada o mais próximo possível do detector, garantindo a iluminação de toda área da cubeta que continua a fase sólida<sup>20,21</sup>. Um orifício retangular de 5 mm x 8 mm foi feito na tira de borracha para conter 23 mg de C<sub>18</sub>, com as mesmas dimensões do feixe incidente.

\*e-mail: mkorn@campus1.uneb.br

Para propulsão dos líquidos foi empregada bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 (França). O sistema de fluxo (Figura 1) foi constituído com válvulas solenóides de três vias (Neptun Research, EUA), tubos de polietileno (diâmetro interno = 0,8 mm), conectores e junções de acrílico do tipo "T".



**Figura 1.** Diagrama de fluxo do sistema FI-EFS. Am = solução-amostra ou solução de referência. Ca = solução carregadora ( $H_2O$ ). HCl = solução do eluente a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , DET – espectrofotômetro equipado com cubeta de fluxo, percurso analítico de 50 cm

Para aquisição dos dados gerados pelo espectrofotômetro e controle das válvulas solenóides foi empregado microcomputador, 486 equipado com interface de controle e aquisição de dados PCL 711S (Advantech, EUA). Para o acionamento das válvulas solenóides empregou-se interface de potência<sup>20</sup>. Um sistema para sincronizar o início da etapa de amostragem, consistindo de bateria de 9V conectada a uma chave interruptora (tipo "switch") posicionada para ser pressionada durante a passagem dos roletes da bomba peristáltica, foi construído. O sinal gerado pelo sincronizador era monitorado pelo sistema de controle e aquisição de dados. O software para a rotina de análise foi desenvolvido em QuickBASIC 4.5.

### Diagrama de fluxo e procedimento geral

O reagente cromogênico foi imobilizado no suporte sólido bombeando, durante 10 min, a solução de TAN através da cela de fluxo contendo  $C_{18}$ , com vazão de  $1,5 \text{ mL min}^{-1}$ . O excesso de TAN na cubeta para FI-EFS foi removido com solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e, em seguida, água desionizada foi inserida na cubeta para retirar o excesso do ácido.

Na Figura 1 é apresentado o diagrama de fluxo. A vazão em todas as vias foi ajustada para  $1,0 \text{ mL min}^{-1}$ . Acionando-se simultaneamente as válvulas  $v_1$  e  $v_2$ , interrompia-se o fluxo do carregador e a solução do analito era impulsionada para o percurso analítico. Após o intervalo de tempo de ( $\Delta t$ , s),  $v_1$  e  $v_2$  eram desativadas, voltando a fluir a solução carregadora. O volume da alíquota da solução, contendo o analito, inserida no percurso analítico é dado por  $V(\mu\text{L}) = 16,67\Delta t$ . A leitura do sinal analítico foi realizada em  $585 \text{ nm}$  à frequência de  $10 \text{ Hz}$ . A etapa de eluição era realizada acionando-se simultaneamente as válvulas  $v_2$  e  $v_3$ , interrompendo o fluxo do carregador e injetando a alíquota da solução do eluente ( $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ). Os intervalos de tempo de eluição não eram os mesmos para as duas rotinas estudadas. Ao atingir a cubeta de fluxo, a solução do eluente ( $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) desproporcionava o complexo Zn-TAN, removendo os  $\text{Zn}^{2+}$ . A remoção do reagente cromogênico não era significativa. Por fim, desativando as válvulas  $v_2$  e  $v_3$ , apenas o carregador era introduzido no percurso analítico.

### Procedimento A

Inicialmente foram realizadas 6 injeções sequenciais da solução de referência de  $\text{Zn}^{2+}$  ( $2,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) ativando simultaneamente  $v_1$  e  $v_2$  por 2 s ( $V = 33 \mu\text{L}$ ). O íon metálico foi eluído pela inserção de  $40 \mu\text{L}$  da solução de HCl. Após cada uma das injeções do analito era realizada a leitura dos sinais transientes por 45 s, sendo armazenado o sinal máximo nesse intervalo de tempo. Curvas relacionando a absorvância medida com o tempo total de abertura de  $v_1$  e  $v_2$  foram traçadas para a solução de referência ( $2,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) e para amostras sintéticas de zinco. A concentração de zinco nas amostras foi calculada, relacionando as inclinações das retas obtidas para solução do padrão único e para as amostras.

### Procedimento B

Fez-se a inserção de  $83 \mu\text{L}$  da solução de referência ( $2,00 \mu\text{g mL}^{-1}$ ) no percurso analítico, sendo registrado o perfil dos sinais transientes durante 45 s. Após este período o  $\text{Zn}^{2+}$  foi eluído pela injeção de  $40 \mu\text{L}$  de solução de HCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . O mesmo procedimento foi realizado para as amostras sintéticas de zinco. A concentração de zinco nas amostras sintéticas foi calculada relacionando os sinais analíticos da solução de referência com os sinais analíticos de cada uma das amostras sintéticas em intervalos de tempo de leitura equivalentes, empregando os sinais analíticos obtidos 17 s após a amostragem.

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### Procedimento A

Em espectrofotometria em fase sólida (EFS) o valor de absorvância registrado depende da absorvância do complexo do analito com o reagente em fase sólida, do caminho óptico, da concentração do analito na solução amostra, do volume da solução do analito posto em contato com a fase sólida, da massa de fase sólida, da densidade da fase sólida e da razão de distribuição da fase sólida. Em condições de equilíbrio a absorvância na fase sólida é dada por<sup>22</sup>:

$$A_{sf} = a_{sf} b_{sf} \frac{C_o V_{aq}}{\frac{V_{aq}}{D} + \frac{m_{sf}}{d_{sf}}} \quad (1)$$

onde  $A_{sf}$  é a absorvância da fase sólida,  $a_{sf}$  é a absorvância ( $\text{mL } \mu\text{g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ),  $b_{sf}$  é o caminho óptico (cm),  $C_o$  é a concentração do analito na solução amostra ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ ),  $V_{aq}$  é o volume da solução amostra que interagiu com a fase sólida (mL),  $m_{sf}$  é a massa da fase sólida (g),  $d_{sf}$  é a densidade da fase sólida ( $\text{g mL}^{-1}$ ) e  $D$  é a razão de distribuição do analito entre a fase sólida e a fase aquosa.

Quando o valor da razão de distribuição é muito maior que o volume da solução de analito que interage com a fase sólida, o quociente entre  $V_{aq}$  e  $D$  tende a zero e o valor da absorvância da fase sólida é dado por:

$$A_{sf} = a_{sf} b_{sf} C_o V_{aq} \frac{d_{sf}}{m_{sf}} \quad (2)$$

Mantendo-se o caminho óptico e a massa da fase sólida constantes, pode-se representar a Equação 2 da seguinte forma:

$$A_{sf} = K_{sf} C_o V_{aq} \quad (3)$$

onde  $K_{sf}$  é uma constante que engloba a absorvância do complexo

imobilizado na fase sólida, caminho ótico, massa e densidade da fase sólida. A partir da Equação 3 pode-se observar que, mantendo-se constante a concentração do analito na solução, a relação entre o sinal analítico e o volume de solução é linear, dentro de uma faixa de volume<sup>23</sup>.

No sistema FI-EFS proposto, o volume de solução injetada depende da vazão ( $\Phi$ ) e do tempo de abertura da válvula. Englobando a vazão na constante, temos:

$$A_{sf} = K'_{sf} C_0 t \quad (4)$$

Caso sejam realizadas injeções consecutivas da solução de referência, sem que sejam realizadas eluições entre estas, a absorvância será diretamente proporcional ao tempo total (ou cumulativo) de abertura da válvula do analito:

$$A_R = \beta_R t \quad (5)$$

onde  $A_R$  é a absorção da solução de referência e  $\beta_R$  é uma constante de proporcionalidade para essa solução de referência que pode ser obtida por regressão linear ( $A_R \propto t$ ). Realizando o mesmo processo para uma solução-amostra tem-se:

$$A_s = \beta_s t \quad (6)$$

onde  $A_s$  é a absorvância e  $\beta_s$  é a constante de proporcionalidade para essa solução-amostra. Sabendo-se que  $\beta_s = K'_{sf} C_s$  e  $\beta_R = K'_{sf} C_R$ , onde  $C_R$  e  $C_s$  são, respectivamente, as concentrações do analito nas soluções de referência e amostra, pode-se calcular a concentração da amostra empregando um único padrão através da relação:

$$C_s = \frac{\beta_s}{\beta_R} C_R \quad (7)$$

### Procedimento B

A absorvância após um determinado tempo  $t$  da inserção da alíquota da solução de referência no percurso analítico é dada por:

$$A_{R(t)} = K_{(t)} C_R \quad (8)$$

onde  $K_{(t)}$  é uma constante de proporcionalidade relacionada com a absorvidade após  $t$  segundos,  $A_{R(t)}$  a absorvância após  $t$  segundos. A absorvância da amostra após o mesmo intervalo de tempo  $t$  e com volume injetado igual ao do padrão, supondo que a zona da amostras duas soluções sofreram os mesmos níveis de dispersão, é dada por:

$$A_{s(t)} = K_{(t)} C_s \quad (9)$$

A relação entre a  $A_{s(t)}$  e  $A_{R(t)}$  é dada por

$$A_{s(t)} = \frac{C_s}{C_R} A_{R(t)} \quad (10)$$

A inclinação da reta obtida de  $A_{s(t)}$  em função de  $A_{R(t)}$  é dada por:

$$\Phi = \frac{C_s}{C_R} \quad (11)$$

sendo possível a obtenção dos valores de  $\Phi$ , para as diferentes amostras, por regressão linear. A concentração do analito é calculada por:

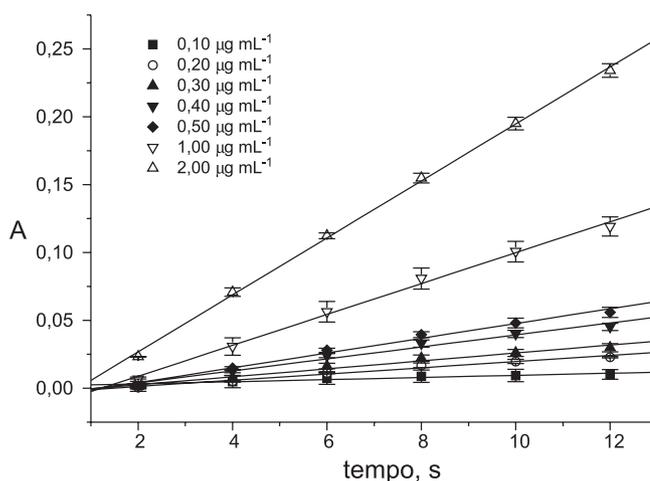
$$C_s = \Phi C_R \quad (12)$$

A Equação 12 evidencia a possibilidade de determinação de espécies química por FI-EFS empregando uma única solução de referência e efetuando a injeção de uma única alíquota da amostra.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Avaliação do procedimento A

Esta metodologia para construção de curvas analíticas em sistemas FI-EFS é baseada na concentração controlada do analito, em função do volume injetado de solução. O procedimento desenvolvido empregando injeções sequenciais da solução do padrão único foi avaliado para determinação de zinco. Foram construídas curvas relacionando o valor de absorvância, obtido após cada injeção, com o tempo total de acionamento da válvula da amostra ( $v_1$ ) para a solução de referência e para as soluções de zinco em diferentes concentrações, como apresentado na Figura 2.



**Figura 2.** Variação da absorvância com o tempo total de introdução da solução do analito no percurso analítico, para soluções de zinco em diferentes concentrações. ( $N = 3$ )

Todas as curvas ilustradas na Figura 2 apresentaram boa linearidade ( $r \geq 0,996$ ,  $N = 6$ ), comprovando a ocorrência de relação linear entre absorvância e tempo de acionamento de  $v_1$  para o sistema FI-EFS desenvolvido. Na Figura 2 pode ser observado que os coeficientes angulares aumentaram com o aumento da concentração de zinco nas soluções avaliadas, [ $\beta = 0,01065 C_{Zn} (\mu g mL^{-1}) + 0,00002$ ,  $r = 0,9998$ ,  $N = 8$ ].

Empregando solução de referência  $2,00 \mu g mL^{-1}$  em  $Zn^{2+}$ , o procedimento foi empregado para determinação de zinco em amostras sintéticas, sendo os resultados apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados obtidos empregando o procedimento A para determinação das concentrações de zinco em amostras sintéticas ( $N = 3$ )

Zn, $\mu g mL^{-1}$	
Real	Previsto
0,10	$0,07 \pm 0,01$
0,20	$0,22 \pm 0,01$
0,30	$0,28 \pm 0,02$
0,40	$0,42 \pm 0,03$
0,50	$0,51 \pm 0,04$
1,00	$1,08 \pm 0,05$
2,00	$2,00 \pm 0,04$

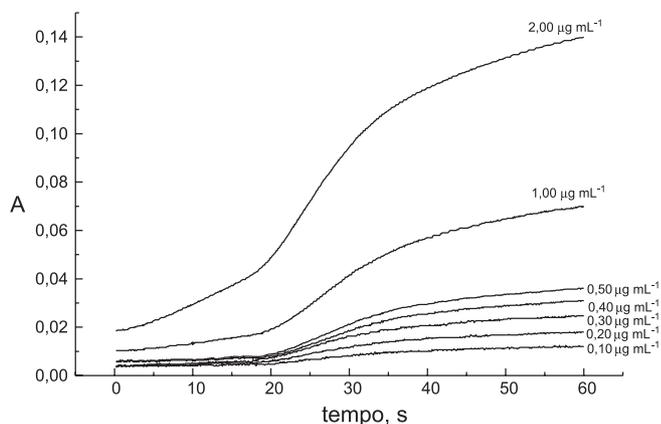
A partir dos dados apresentados na Tabela 1 pode-se concluir que as concentrações de zinco calculadas concordam com as concentrações reais, apresentando boa precisão e exatidão para um nível de 95% de confiabilidade.

Durante os experimentos foi constatada dependência linear ( $r = 0,9998$ ,  $N = 6$ ) entre a absorvidade molar aparente e o volume injetado das soluções de zinco, obtendo uma equação do tipo  $\epsilon$  ( $\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ) =  $(417 \pm 4) V(\mu\text{L}) - (5,4 \pm 0,6)10^3$ . Desta forma, a sensibilidade do método analítico pode ser controlada.

Empregando o procedimento A, no sistema FI-EFS, foram processadas 12 amostras por hora, em triplicata, sendo possível realizar até 120 injeções sem a necessidade de nova imobilização do TAN no  $C_{18}$ . O consumo máximo das soluções contendo o analito, para determinações realizadas em triplicata, foi inferior a 3  $\mu\text{g}$  de zinco (1,40 mL) por análise. Os limites de detecção e quantificação foram estimados em 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente<sup>24</sup>.

### Avaliação do Procedimento B

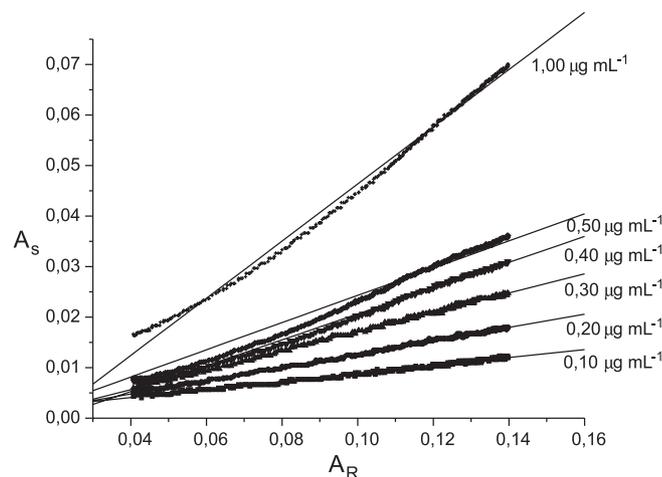
Esta metodologia baseia-se na dispersão controlada no percurso analítico do sistema FIA, associada à concentração na fase sólida. As curvas apresentadas na Figura 3 ilustram os perfis dos sinais transientes obtidos após injeções de 83  $\mu\text{L}$  das soluções de  $\text{Zn}^{2+}$  na faixa de concentração entre 0,10 e 2,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , podendo ser observado que as inclinações das curvas aumentam com o aumento da concentração do analito. Isso ocorre, pois, como para todas soluções contendo o analito foi injetado o mesmo volume (83  $\mu\text{L}$ ), a quantidade de analito que chega à cubeta por unidade de tempo aumenta com o aumento da concentração. A partir dessa informação, uma alternativa mais evidente para o cálculo da concentração empregando solução única de referência seria empregar as derivadas da absorvância em função do tempo relacionadas com as soluções de referência e da amostra. Todavia, nesse caso, o uso da derivada diminuiria significativamente a relação sinal ruído, dificultando a estimativa da concentração do analito nas amostras.



**Figura 3.** Perfis dos sinais transientes obtidos pela injeção de 40  $\mu\text{L}$  das soluções das amostras sintéticas e da solução de referência de zinco (2,0  $\mu\text{g mL}^{-1}$ )

Nessa metodologia, empregou-se o coeficiente angular da reta obtida plotando-se os valores de absorvância da amostra *versus* os da solução de referência, correspondentes aos mesmos intervalos de tempo pós-amostragem, para o cálculo das concentrações de zinco. Assim, um grande número de pontos ( $N = 430$ ) são empregados para o cálculo por regressão linear da inclinação dessas retas, aumentando o grau de confiabilidade no resultado (concentração do analito nas amostras).

A Figura 4 ilustra as curvas que relacionam os valores de absorvância das amostras com a absorvância da solução do padrão único de zinco (2,00  $\mu\text{g mL}^{-1}$ ), sendo que todas as curvas apresentaram linearidade satisfatória, apresentando coeficientes de correlação linear superiores a 0,990 ( $N = 430$ ). A não linearidade das retas (Figura 4) para concentrações acima de 0,50  $\mu\text{g mL}^{-1}$  se deve principalmente à variação do coeficiente de dispersão com o aumento da concentração do analito, o que poderia ser contornado empregando-se uma câmara de mistura no percurso analítico. Contudo, a relação linear entre as inclinações das retas e as concentrações do analito permitiu a aplicação dessa metodologia, uma vez que essas estão diretamente relacionadas com as derivadas dos sinais em relação aos tempos de leitura. Segundo as curvas ilustradas na Figura 4, a inclinação das retas aumenta com o aumento da concentração de zinco nas amostras ( $[\phi = 0,478 C_s (\mu\text{g mL}^{-1}) + 0,025]$ ,  $r = 0,99995$ ,  $N = 7$ ).



**Figura 4.** Variação dos valores de absorvância das amostras sintéticas ( $A_s$ ) com as absorvâncias medidas para a solução de referência ( $A_R$ ), em intervalos de tempo equivalentes de leitura

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos no cálculo das concentrações de zinco em amostras sintéticas empregando o procedimento baseado na dispersão controlada. Pode-se constatar que os valores de concentração calculados concordaram com os valores reais para 95% de confiabilidade.

**Tabela 2.** Resultados obtidos empregando o procedimento B para determinação das concentrações de zinco em amostras sintéticas ( $N = 3$ )

Zn, $\mu\text{g mL}^{-1}$	
Real	Previsto
0,10	0,13 $\pm$ 0,02
0,20	0,24 $\pm$ 0,02
0,30	0,35 $\pm$ 0,05
0,40	0,44 $\pm$ 0,04
0,50	0,53 $\pm$ 0,05
1,00	1,00 $\pm$ 0,03
2,00	1,97 $\pm$ 0,04

A sensibilidade das medidas realizadas injetando-se 83  $\mu\text{L}$  das soluções contendo zinco foi elevada, sendo a absorvidade molar aparente estimada em  $4,35 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$ . O consumo máximo das soluções de zinco foi inferior a 1  $\mu\text{g}$  do analito (1,0 mL) por análise. Os limites de detecção e quantificação foram estimados em 18  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 62  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente<sup>24</sup>.

O sistema proposto possibilitou a determinação de até 30 amostras por hora, sendo possível a realização de até 50 injeções sem a necessidade de repor o reagente cromogênico na fase sólida.

### Comparação entre os procedimentos de construção de curvas analíticas a partir de solução de referência única

O Procedimento A apresentou algumas vantagens: (i) a existência de um modelo teórico (teoria da extração líquido sólido), prevenindo a existência de uma região onde ocorre dependência entre o sinal analítico e o volume de solução do analito posto em contato com a fase sólida; (ii) pode ser empregado em sistemas em batelada; e, (iii) como a eluição foi realizada somente após a realização de uma série de injeções da solução do analito, o ácido injetado removiu uma quantidade menor do reagente imobilizado, permitindo empregar a cubeta para um maior número de determinações sem que fosse realizada a etapa de recondicionamento da fase sólida.

Contudo, podem ser inferidas algumas vantagens pela aplicação do Procedimento B (dispersão controlada): (i) como é necessária uma única injeção da solução da amostra e da referência, houve aumento na frequência analítica e, conseqüentemente, (ii) diminuição no consumo das soluções e, (iii) devido ao elevado número de pontos envolvidos na estimativa dos coeficientes angulares, os resultados tendem a ter melhor precisão.

A diferença entre os valores de absorvidade molar aparente obtidos no procedimento B ( $4,35 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) e no procedimento A ( $2,92 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), adotando-se o volume injetado de  $83 \mu\text{L}$  no dois casos, deve-se ao aumento da velocidade de retenção do analito na fase sólida quando a zona da amostra estava menos dispersa, o que ocorreu no procedimento B.

Todavia, segundo os dados exibidos nas Tabelas 1 e 2, os resultados obtidos pelos dois procedimentos foram comparáveis quanto à precisão e exatidão, para 95% de confiabilidade. Deve-se salientar que o rigor na preparação da solução de referência é imprescindível em ambos procedimentos, visto que os possíveis erros sistemáticos presentes nessa etapa devem ser desprezíveis quando comparados aos erros aleatórios oriundos das etapas de retenção, reação e medida, assemelhando-se à construção convencional de curvas de calibração a partir de diluições de uma solução estoque.

### CONCLUSÃO

As metodologias propostas mostraram-se simples e eficientes para a determinação de zinco em amostras sintéticas, empregando uma única solução de referência, apresentando boa precisão e exatidão.

O grau de automação relativamente elevado do sistema possibilitou a realização das determinações com o mínimo de intervenção do operador, uma vez que a aquisição de dados e a manipulação do sistema FI-EFS foram controladas por software. O sistema FI-EFS

mostrou-se versátil, não sendo necessárias alterações nas configurações para as determinações empregando as duas metodologias.

As metodologias de cálculo descritas podem ser aplicadas a qualquer sistema FI-EFS, empregando outros reagentes, suportes sólidos e analitos.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Superintendência de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Governo do Estado da Bahia (CADCT), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES).

### REFERÊNCIAS

1. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*, 2<sup>nd</sup> ed., Wiley: New York, 1988.
2. Valcárcel, M.; Luque de Castro, M. D.; *Flow-Injection Analysis: Principles and Applications*, Ellis Horwood: Chichester, 1987.
3. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chem.* **1983**, *145*, 1.
4. Olsen, S.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *136*, 101.
5. Reis, B. F.; Martelli, P. B.; Menegário, A. A.; Giné, M. F.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 109.
6. Lapa, R. A. S.; Costa Lima, J. L. F.; Santos, J. L. M.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *419*, 17.
7. Jorgensen, U. U.; Nielsen, S.; Hansen, E. H.; *Anal. Lett.* **1998**, *31*, 2181.
8. Rocha, F. R. P.; Martelli, P. B.; Frizzarin, R. M.; Reis, B. F.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *366*, 45.
9. Silva, E. C.; Araújo, M. C. U.; Honorato, R. S.; Costa Lima, J. L. F.; Zagatto, E. A. G.; Brienza, S. M. B.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *319*, 153.
10. Silva, E. C.; Martins, V. L.; Araújo, A. F.; Araújo, M. C. U.; *Anal. Sci.* **1999**, *15*, 1235.
11. Vêras, G.; Honorato, R. S.; Sarinho, V. T.; Araújo, M. C. U.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *401*, 215.
12. López-García, I.; Vinas, P.; Hernández-Córdoba, M.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *327*, 83.
13. Novic, M.; Berregi, I.; Ríos, A.; Valcárcel, M.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *381*, 287.
14. Frary, B. D.; *Analyst* **1998**, *123*, 233.
15. López-García, I.; Vinas, P.; Campillo, N.; Hernández-Córdoba, M.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1996**, *355*, 57.
16. Araújo, M. C. U.; Pasquini, C.; Bruns, R. E.; *Quim. Nova* **1993**, *16*, 182.
17. Agudo, M.; Ríos, A.; Valcárcel, M.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *308*, 77.
18. López-García, I.; Sánchez-Merlos, M.; Vinas, P.; Hernández-Córdoba, M.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1996**, *51*, 1761.
19. Reis, B. F.; Rocha, F. R. P.; Teixeira, L. S. G.; Costa, A. C. S.; Korn, M.; *Quim. Nova* **2000**, *23*, 116.
20. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Zagatto, E. A. G.; Lima, J. L. F. C.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *293*, 129.
21. Teixeira, L. S. G.; Rocha, F. R. P.; Korn, M.; Reis, B. F.; Ferreira, S. L. C.; Costa, A. C. S.; *Anal. Chim. Acta* **1999**, *383*, 309.
22. Yoshimura, K.; Waki, H.; *Talanta* **1985**, *32*, 345.
23. Barrales, P. O.; Díaz, A. M.; Pascual-Reguera, M. I.; Capitan-Vallvey, L. F.; *Anal. Chim. Acta* **1997**, *353*, 115.
24. Miller, J. C.; Miller, J. N.; *Statistics for Analytical Chemistry*, Elly Horwood, 1984.