

Caracterização química de amostras minerais por espectrometria de absorção atômica

Cássia Sisto dos Santos

Bolsista de Capacitação Institucional, Técnico Químico, IFRJ

Arnaldo Alcover Neto

Orientador, Geoquímico, D. Sc.

Resumo

A espectrometria de absorção atômica com chama (*Flame Atomic Absorption Spectrometry – FAAS*) é uma técnica baseada na absorção de energia pelos átomos do analito (elemento a ser determinado) no estado fundamental. Apesar de ser uma técnica bastante utilizada em laboratórios de rotina, erros sistemáticos e/ou aleatórios podem ocorrer durante a execução das análises e assim, podem prejudicar a exatidão e precisão dos resultados analíticos. Sendo assim, é de extrema importância que o método proposto para cada elemento e tipo de amostra seja validado. Neste trabalho é apresentado o procedimento rotineiro de determinação de potássio (K) em amostras líquidas por FAAS, no laboratório 05 do Grupo de Química Analítica (GQA) da Coordenação de Análises Minerais (COAM).

1. Introdução

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é uma técnica baseada na absorção de energia pelos átomos do analito no estado fundamental. Os átomos no estado gasoso, se excitados térmica ou eletricamente emitem radiações características nas regiões ultravioleta e visível. O conjunto das radiações características emitidas por uma espécie atômica constitui o seu espectro de emissão. Como cada espécie atômica tem sua configuração própria e única e só pode existir em alguns estados excitados, as energias dos fótons que poderão ser absorvidos serão específicas de cada espécie atômica. Em outras palavras, cada espécie atômica absorverá radiações com frequências específicas. A intensidade da absorção de uma radiação característica por um átomo no estado fundamental permite quantificar o elemento (CAMPOS et al., 1991).

O instrumental básico de um FAAS inclui uma fonte de emissão, que geralmente é uma lâmpada de cátodo oco, mas pode ser uma lâmpada de descarga sem eletrodo; a célula de absorção, que é uma chama; um monocromador; um fotodetector; um amplificador e um sistema de leitura.

Para evitar que uma fração significativa de K se ionize na chama, já que se trata de um elemento facilmente ionizável, adiciona-se cloreto de cério como supressor de ionização. O cério é um elemento que se ioniza com mais facilidade do que o K, deslocando o equilíbrio de ionização no sentido oposto à formação de íons K^+ , pois haverá excesso de elétrons na chama, com a consequente regeneração do sinal de absorção. É válido ressaltar que o íon K^+ não absorve a linha analítica, diminuindo assim o sinal de absorção e afetando a qualidade da análise (CAMPOS et al., 1991).

Apesar da técnica de FAAS ser bem estabelecida e suficientemente robusta para a determinação quantitativa de elementos em laboratórios de rotina, erros sistemáticos e/ou aleatórios causados por alterações na temperatura da chama, na taxa de aspiração da solução, na composição da amostra, entre outras, podem prejudicar a exatidão e precisão dos resultados analíticos (FERNANDES *et al.*, 2003). Sendo assim, resultados analíticos não confiáveis podem conduzir a decisões desastrosas e prejuízos financeiros irreparáveis, e por isso, é de extrema importância que o método proposto para cada elemento e tipo de amostra seja validado. Os parâmetros de validação envolvem: seletividade; faixa de linearidade; sensibilidade do método, representada pelos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ); precisão e exatidão (INMETRO, 2011).

A determinação da concentração de K tem sido requisitada frequentemente por pesquisadores do CETEM para o acompanhamento de projetos na linha dos agrominerais. Além disso, K é determinado em soluções salinas enviadas pela PETROBRAS.

1. Objetivo

Apresentar o procedimento de rotina para a determinação de K em amostras líquidas utilizando FAAS, com ênfase em soluções salinas oriundas da PETROBRAS.

2. Material e Métodos

2.1. Equipamentos e materiais

No laboratório do GQA / COAM existem três espectrômetros de absorção atômica com chamas: Agilent, modelo SpectrAA-55B; Agilent, modelo SpectrAA-50B; e Thermo, modelo Solaar S4. Qualquer um desses equipamentos pode ser utilizado para a determinação de K. As condições operacionais para a determinação são: chama de ar / acetileno (99,7 a 99,8% de pureza), corrente da lâmpada igual a 10 mA e comprimento de onda igual a 766,5 nm. Todas as soluções são preparadas utilizando água deionizada e todos os reagentes utilizados são, pelo menos, de grau analítico (P.A.). Uma solução de 1000 mg L⁻¹ de potássio de procedência confiável é utilizada como solução estoque.

2.2. Procedimento utilizado para a determinação rotineira de potássio em soluções salinas por FAAS

Antes de iniciar as determinações rotineiras, o procedimento foi validado atendendo aos requisitos da norma "Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos", DOQ-CGCRE-008, elaborado pelo IMMETRO.

O procedimento consiste em construir duas curvas de calibração contendo faixas de concentrações de K de 0,1 - 1 mg L⁻¹ e 1,0 - 10 mg L⁻¹ em solução de HNO₃ 5% v/v. Uma amostra controle é preparada contendo a seguinte composição: 200 mg L⁻¹ Na + 30 mg L⁻¹ Ca + 5 mg L⁻¹ S + 5 mg L⁻¹ K + 0,05 mg L⁻¹ (Ba + Sr + Si + Fe + Li). Cloreto de cério é adicionado em todas as soluções padrão, de controle e amostra, a fim de se obter uma concentração final de 0,2 % m/v (0,16% m/v Cs). As medidas das concentrações do analito nas soluções de

análise são resultantes das médias de três determinações (n=3). Se as amostras forem diluídas, os fatores de diluição são considerados nos cálculos das concentrações finais. Os valores médios das concentrações do analito são transferidos para planilhas Excel para a validação dos resultados de K na amostra controle e determinação da incerteza das concentrações obtidas nas amostras. Já que a amostra controle contém 5,0 mg L⁻¹ K, as concentrações encontradas não poderão sair dos limites inferior e superior de 4,8 e 5,2 mg L⁻¹ K, respectivamente. Valores de incerteza ≤ 20 % são considerados satisfatórios. O limite de detecção para a curva baixa (0,10 - 1,0 mg L⁻¹ K) foi de 0,015 mg L⁻¹ K, enquanto que para a curva alta (1,0 - 10 mg L⁻¹ K) foi de 0,12 mg L⁻¹ K. O limite de quantificação para a curva baixa (0,10 - 1,0 mg L⁻¹ K) foi de 0,051 mg L⁻¹ K, enquanto que para a curva alta (1,0 - 10 mg L⁻¹ K) foi de 0,41 mg L⁻¹ K.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta uma carta de controle utilizada para a determinação das concentrações de K na amostra controle.

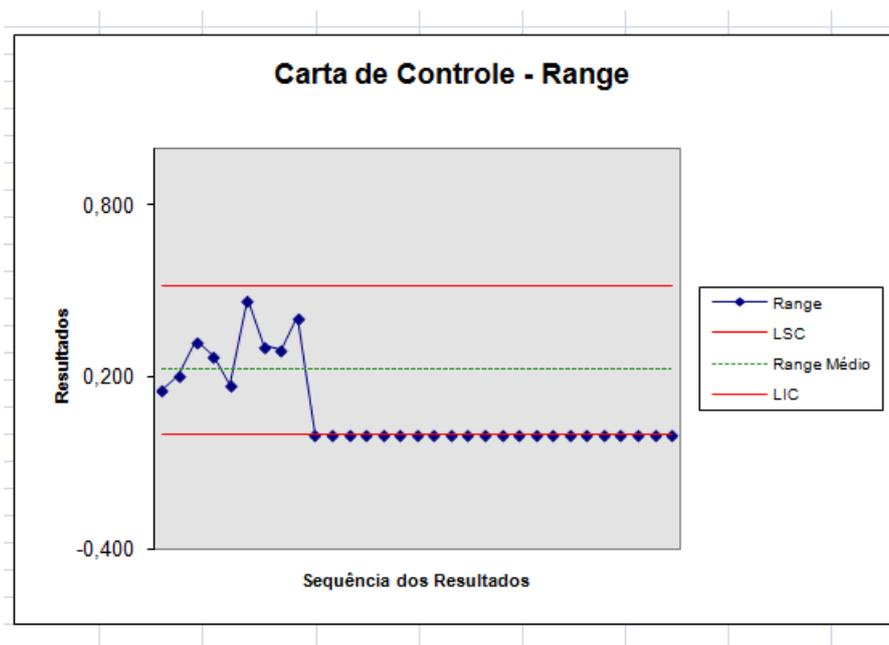


Figura 1. Carta controle utilizada para a determinação rotineira de potássio por FAAS.

4. Conclusão

O procedimento rotineiro descrito para a determinação de K em amostras salinas por FAAS assegura confiabilidade nos resultados obtidos. O procedimento elimina erros sistemáticos e/ou aleatórios causados por

alterações na temperatura da chama, na taxa de aspiração da solução, na composição da amostra, entre outras, que podem prejudicar a exatidão e precisão dos resultados analíticos.

5. Agradecimentos

Agradeço ao CNPq, por ter concedido a bolsa, ao CETEM pela oportunidade, ao meu orientador Arnaldo Alcover Neto, à Dra Maria Inês Monteiro pela ajuda na confecção deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

- Campos, R.C.C., Curtius, A.J. 1ºCurso de Atualização em Análise de Elementos Traços: Espectrometria de Absorção Atômica, forno de grafite e técnica de geração de vapor, Campo Grande, MS, 1991.
- VARIAN, *Analytical Methods SpectrAA-55B, Flame Atomic Absorption Spectrometry.*
- FERNANDES, K.G.; MORAES, M.; NETO, J.A.G.; NÓBREGA, J.A.; OLIVEIRA, P.V. Padronização interna em espectrometria de absorção atômica. *Química Nova*, vol.26, p.249-252, 2003.
- Raposo, J. D. A. **Determinação simultânea de sódio, potássio e cálcio em biodiesel por espectrometria de emissão atômica com chama utilizando emulsão como preparo das amostras.** 2010. p.85–94. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal de Minas gerais, Minas gerais (Brasil).
- DOQ-CGCRE-008- **Orientação sobre validação de métodos analíticos, coordenação geral de acreditação**, INMETRO, Revisão 04 – Julho/2011.