

DETERMINAÇÃO DE ARSÊNIO EM ÁGUAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM PLATAFORMA FORKED

Deysimar de Souza Carvalho

Bolsista de Inic. Científica, Química Industrial, UFF

Maria Inês Couto Monteiro

Orientador, Química Analítica, D. Sc.

RESUMO

Foi estudada a eficiência dos modificadores misto (15 μ g de Pd e 10 μ g de Mg(NO₃)₂ e de W (2,5 μ g de Na₂WO₄.2H₂O), na estabilização do As, atomizado em plataforma "Forked". Os melhores resultados de estabilização térmica (Temp. pirólise = 1700 \rightarrow C) e de sensibilidade ($m_0 = 16,3 \pm 0,9 \mu\text{g L}^{-1}$) foram obtidos na presença do modificador misto de Pd/Mg e em matriz de HNO₃ 0,5%v/v. O limite de detecção foi de 16,9 $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva de calibração foi linear até 2ng de As. Ácido sulfúrico, na presença do modificador misto, forma compostos mais voláteis com As (Temp. pirólise = 1500 \rightarrow C) quando comparado com os ácidos clorídrico,

acético e nítrico (Temp. pirólise = 1700 \rightarrow C). Ferro (III) (até 10 μ g), na presença do modificador misto, causou interferência espectral, sendo eliminada com lâmpada de arco de deutério. Sódio e Mg (até 10 μ g) e K, Ca e Sr (até 50 μ g), na presença do modificador misto, não causaram influência significativa na absorvância integrada do As. Os resultados obtidos da análise de As na amostra certificada de referência NIST-1643d apresentaram boa concordância com os valores certificados.

1. INTRODUÇÃO

Arsênio é amplamente distribuído na biosfera¹ em diferentes formas químicas devido à contribuição natural e antropogênica.² As espécies predominantes são: arsenito, As (III), arseniato, As(V), e alguns arsênico-orgânicos.³

Ele é utilizado em maior escala comercial em pesticidas (herbicidas, inseticidas e fungicidas) e também como agentes de curtimento, inibidores de

corrosão, catalisadores, aditivos de alimentação animal, na medicina veterinária e farmacêutica⁴ e em semicondutores.⁵

Entre os elementos de interesse toxicológico e biológico, o arsênio provavelmente exibe o metabolismo mais interessante e complexo,⁶ tornando a especiação extremamente importante. Entretanto, a implementação de um método de determinação de arsênio total é muito útil para o entendimento do comportamento do arsênio em várias amostras ambientais e melhoria da confiança dos métodos de determinação de cada espécie.⁵ Além disso, quando somente duas espécies estão presentes, uma forma é determinada e a outra pode ser calculada por diferença da concentração total.

Arsênio tem sido determinado há décadas pelo método clássico de Gutzeit,⁷ cujo limite de detecção é de 0,01 mg L⁻¹ As.⁸ Uma determinação com alta sensibilidade é possível quando se utiliza a técnica de geração de hidreto acoplada à Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ETAAS).⁵

Arsênio também tem sido determinado diretamente por ETAAS. A técnica de atomização eletrotérmica apresenta inúmeras vantagens para a determinação quantitativa de elementos-traço, entre elas, rapidez e adequação para análises rotineiras. Entretanto, a análise de As apresenta alguns problemas analíticos: (1) As interage com o carbono da superfície do forno; (2) há perda de As na etapa de pirólise, com diminuição da sensibilidade analítica e (3) ocorrência de interferências de alguns sais metálicos na absorvância do As, tornando os resultados dependentes dos constituintes da matriz.^{5,9}

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estabelecer as melhores condições experimentais para a determinação de traços de arsênio por ETAAS. Foram realizados estudos da eficiência da estabilização do As com dois modificadores químicos e da influência de alguns ácidos e metais na absorvância do analito. O método proposto foi validado através da determinação de As em uma amostra certificada de referência, NIST-1643d.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. INSTRUMENTAL

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica VARIAN, modelo SpectrAA-200, equipado com lâmpada de arco de deutério, para correção de fundo, acoplado a um módulo para atomização com forno de grafite modelo GTA 100, a um dispensador de amostra automático e a uma impressora Hewlett Packard modelo Deskjet 600. Como fonte da linha a 193,7 nm, foi empregada uma lâmpada de cátodo ôco da Instrumentos Científicos C.G. LTDA. A corrente da lâmpada foi de 10 mA e a fenda de 0,5R nm. O gás utilizado foi argônio com 99,99% de pureza. Todas as medidas de absorvância foram resultantes das integrações das áreas dos pulsos de absorção (s). O programa de temperatura selecionado para a determinação de arsênio é apresentado na Tabela 1.

3.2. Reagentes, soluções e amostras

Todos os reagentes utilizados foram, pelo menos, de grau analítico (P.A.). A solução-estoque de 1000 mg L⁻¹ de arsênio foi preparada a partir do concentrado de uma ampola da Fixanal, Riedel-de Hæen, contendo 0,05 moles de arsenito de sódio (NaAsO₂), avolumado a 1000 mL com água. As soluções-padrão de arsênio foram preparadas diariamente em HNO₃ 0,5%v/v. As soluções utilizadas no estudo de interferência de cátions, foram preparadas de ampolas Titrisol, Merck, na forma de cloretos, diluídas em HNO₃ 0,5%v/v. O modificador misto de Pd/Mg foi preparado por diluição da solução-estoque (10 g L⁻¹ Pd como Pd(NO₃)₂ em HNO₃ 15% v/v e 10 g L⁻¹ Mg como Mg(NO₃)₂ em água deionizada, ambos fornecidos pela Perkin Elmer) com ácido nítrico 0,2%v/v. O modificador de W foi preparado por dissolução do tungstato de sódio (Na₂WO₄. 2H₂O) em água, fornecido por Sigma. Cada solução de modificador químico injetada correspondeu às seguintes massas: (1) 15 µg de Pd + 10 µg de Mg(NO₃)₂ (modificador misto) e (2) 2,5 µg de Na₂WO₄. 2H₂O. Toda a água utilizada foi previamente destilada e purificada pelo sistema Milli-Q. Os ácidos nítrico e clorídrico foram fornecidos por Riedel-de Hæen e monodestilados, sulfúrico foi fornecido por VETEC e acético por ISOFAR.

Foi analisada uma amostra certificada de referência de água (NIST 1643 d) pelo método da curva analítica e das adições de analito.

Tabela 1 Programa de temperatura otimizado para atomização de As em plataforma “Forked”

No	Etapa	Temp. °C	Tempo, s	Fluxo gás, l min. ⁻¹	Leitura
1	secagem	300	30	3,0	
2	secagem	300	50	3,0	
3	pirólise	*	10	3,0	
4	pirólise	*	20	3,0	
5	pirólise	*	2	0,0	
6	atomização	**	1	0,0	sim
7	atomização	**	2	0,0	sim
8	limpeza	2600	2	3,0	
9	esfriamento	40	23	3,0	

*1700→C – com modificador misto; 1000→C - com modificador de tungstato de sódio (2,5 g de Na₂WO₄.2H₂O); 900→C – sem modificador.

**2200→C – sem modificador e com modificador de tungstato de sódio; 2500→C – com modificador misto.

3.3. Materiais de grafite

Todos os experimentos foram realizados com material de grafite fornecido pela VARIAN: tubo de eletrografite policristalino recoberto com grafite pirolítico “Notched Partition”(Nº 63-100023-00) e plataforma “Forked” de grafite totalmente pirolítico (Nº 63-100024-00). Antes do uso eles foram condicionados através do programa de temperatura da Tabela 1.

3.4. Procedimentos

Foram injetados no forno 6 mL de solução-amostra e 4 mL de modificador, utilizando-se o recurso auto-mix”. O volume total de solução injetada no forno foi de 15 mL, completado com HNO₃ 0,5%v/v. Ao se utilizar o recurso “pre-mix”, os volumes injetados de modificador e de amostra foram 5 mL e 10 mL, respectivamente. Em todas as operações, a injeção da solução-amostra (ou padrão) e modificador foi realizada em uma única operação do braço mecânico do dispensador.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo da eficiência de modificadores químicos na estabilização de As atomizado em plataforma “Forked”

Muitos esforços têm sido realizados para reduzir as interferências no forno de grafite e aumentar a sensibilidade analítica: melhoria do “design” da plataforma, otimização dos programas de temperatura e utilização do conceito STPF (“Stabilized Temperature Platform Furnace”) de atomização isotérmica de L'vov.¹⁰ Este conceito consiste na utilização das seguintes condições: a) plataforma de L'vov; b) alta velocidade de aquecimento na etapa de atomização; c) interrupção do gás interno durante a atomização; d) medida de absorvância integrada e e) adição de modificadores químicos.¹¹

Uma plataforma chamada “Forked “ foi construída de modo a proporcionar o menor contato com as paredes do tubo do que as plataformas comuns, de L'vov, e assim, atrasar ainda mais a atomização do analito. Essa plataforma é inserida em um tubo chamado “Notched Partition”, construído de modo a criar uma zona de temperatura constante no centro do tubo. Não foi observada na literatura consultada a determinação de As neste atomizador.

4.1.1. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização

Uma das alternativas propostas para aumento da sensibilidade analítica, é a utilização de modificadores químicos,^{5, 12, 13, 14, 15} que podem agir diferentemente: (1) aumentar a volatilidade da matriz; (2) aumentar a volatilidade do analito e (3) diminuir a volatilidade do analito.¹⁶ Para a determinação de As, a utilização de um modificador químico tem como objetivo diminuir a volatilidade do analito, tornando mais eficiente a etapa de pirólise, a fim de simplificar a matriz e assim, eliminar ou diminuir interferências durante a etapa de atomização.⁹

Paládio sozinho ou combinado com outras substâncias é um dos mais populares e eficientes modificadores utilizados em ETAAS.¹⁵ Para a determinação de arsênio foram testados, na literatura, vários modificadores mistos com Pd: mistura de Pd, W e ácido cítrico,¹³ Pd na forma reduzida, pela adição de agentes redutores: ácido ascórbico, hidrócloro de hidroxilamina ou ácido cítrico¹⁶ e modificador misto Pd/Mg (15,9 μ g Pd e 9,7 μ g Mg).¹²

No presente trabalho, foram testados dois modificadores químicos: modificador misto (15 μ g de Pd e 10 μ g de $Mg(NO_3)_2$) e de W (2,5 μ g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$). A Figura 1 apresenta as curvas de temperatura de pirólise e de atomização. Observa-se que as melhores temperaturas de pirólise são próximas das temperaturas de aparecimento, indicando que o analito é perdido na forma atômica. As melhores temperaturas de pirólise (1700 \rightarrow C e 1000 \rightarrow C) obtidas na presença dos modificadores misto de Pd/Mg e de W, respectivamente, comparadas com aquela obtida sem modificador (900 \rightarrow C), indicam que somente o primeiro modificador estabilizou As. A estabilização com modificador misto, deve-se provavelmente ao aprisionamento (do inglês "trapping") do As pelo Mg, que persiste no forno como MgO até 2000 \rightarrow C. Além disso, Mg também inibe a produção de carbeto de arsênio volátil, devido à formação de carbeto de magnésio que se forma em temperaturas menores que 1000 \rightarrow C.¹² Como Pd estabiliza As até a temperatura de 1200 \rightarrow C, próxima à temperatura de aparecimento de Pd (1250 \rightarrow C),¹⁷ provavelmente Pd não é o principal responsável pela estabilização do As.¹² Também foi observada que a melhor temperatura de pirólise (1700 \rightarrow C) obtida com modificador misto de Pd/Mg é maior que aquelas observadas na literatura (1300 – 1400 \rightarrow C)¹⁸, indicando um maior atraso na atomização causado pelo uso da plataforma "Forked".

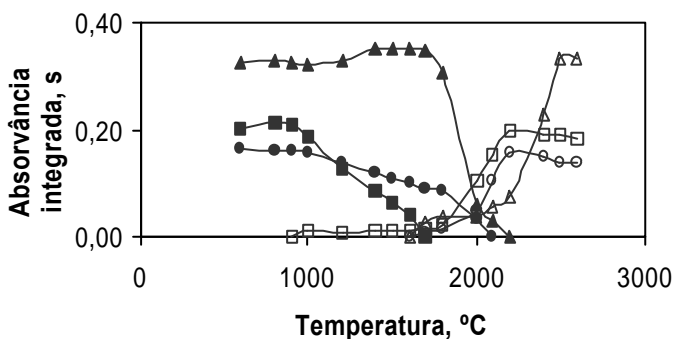


Figura 1 Curvas de temperatura de pirólise (símbolo cheio) e de atomização (símbolo vazio) para 1,0 ng de As em HNO_3 0,5 % v/v (▲, △) com modificador misto (◆, ○) com 2,5 μ g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (■, □) sem modificador.

4.1.2. Massas características

A Tabela 2 apresenta os parâmetros analíticos obtidos. A massa característica (m_b) foi calculada da inclinação (b) da curva de calibração, utilizando a equação $m_b = 0,0044 \times 6/b$ para $6 \mu\text{L}$ de volume de amostra. A melhor massa característica (16,3pg) obtida em matriz de HNO_3 0,5%v/v, na presença do modificador misto, concorda com os valores encontrados na literatura (15pg).¹⁸

Tabela 2 Influência dos modificadores químicos nos parâmetros analíticos de determinação de As

Modificador		Temperatura. °C		
Tipo	Massa, μg	Pirólise	Atomização	mo, pg (n=4) (média + s)
Nenhum		900	2200	27,6 \pm 3,5
Pd + $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	15 + 10	1700	2500	16,3 + 0,9
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,5	1000	2200	37,2 \pm 5,5

4.2. Efeito de ácidos na absorvância integrada do As

O efeito de ácidos na absorvância do As, sem correção de fundo e em presença do modificador misto de Pd/Mg é apresentado na Figura 2. Observa-se que os ácidos nítrico, acético e clorídrico, até a concentração estudada de 4,0M, não causaram influência na absorvância de As. O ácido sulfúrico diminuiu a absorvância integrada de As, não sendo corrigida pelo corretor de fundo (as absorvâncias relativas obtidas com corretor de fundo variaram de 69 a 28%). A Figura 3 apresenta a curva de temperatura de pirólise de 0,1ng de As em H_2SO_4 1,0M. A máxima temperatura de pirólise, onde não ocorre perda do analito, é de 1500°C, indicando que compostos de As mais voláteis são formados, quando comparado com os demais ácidos.

4.3. Efeito de cátions na absorvância integrada do As

O estudo do efeito dos cátions na absorvância integrada do As foi realizado em presença do modificador misto (Figura 4) em matriz de HNO_3 0,5%v/v. A

absorvância relativa obtida com As em HNO_3 0,5%v/v foi considerada 100%. Observa-se que os cátions Na^+ e Mg^{+2} (até 10 μg) e K^+ , Ca^{+2} e Sr^{+2} (até 50 μg) não causaram influência significativa na absorvância integrada do As. Ferro (III) (até 10 μg) causou interferências espectrais (absorvâncias relativas entre 120% e 146%), eliminadas quando se utilizou correção de fundo com lâmpada de arco de deutério.

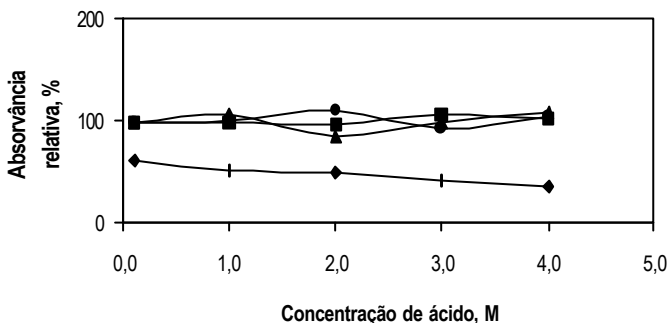


Figura 2 Efeito de ácidos na absorvância de 1,0 ng de As, em presença do modificador misto, corrigida pela absorvância da solução-branco, sem correção de fundo. (■) HAc (◆) HNO₃ (→) H₂SO₄ (▲) HCl.

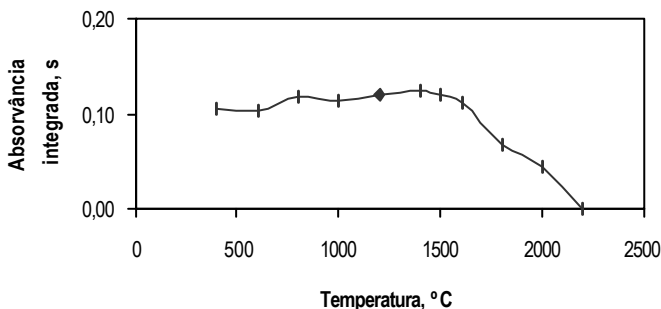


Figura 3 Curva de temperatura de pirólise para 1,0 ng de As, com modificador misto, correção de fundo e em matriz de H₂SO₄ 1M.

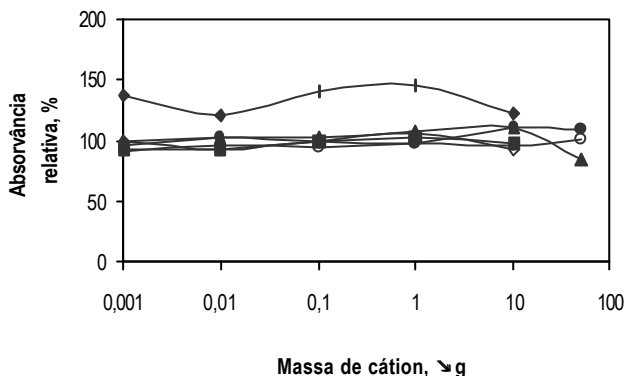


Figura 4 Efeito dos cátions na absorvância integrada de 1,0ng de As em matriz de HNO₃ 0,5%/m/v, na presença de modificador misto, corrigida pela absorvância da solução-branco, sem correção de fundo. (o) Na⁺, (↗) K⁺, (■) Mg⁺², (→) Fe⁺³, (▲) Ca⁺², (★) Sr⁺².

4.4. Determinação de As em material de referência

A concentração de As na amostra NIST 1643-d foi determinada pelos métodos da curva analítica e das adições de analito (Tabela 3). Os resultados obtidos apresentam boa concordância com o valor certificado.

O limite de detecção, de acordo com a IUPAC,¹⁹ deve ser calculado a partir da análise de um branco de campo, ie, de uma amostra de igual composição a daquela em questão, mas sem o analito. Entretanto, na maioria das situações isso não é possível.²⁰ Utilizou-se então, o branco dos reagentes (HNO₃ 0,5%/v e modificador químico), o que subestima o limite de detecção, uma vez que não é medida a influência da matriz. O limite de detecção foi de 16,9 µg L⁻¹.

Tabela 3 Resultados analíticos de As na amostra de referência NIST 1643d

Concentração de As, µg l ⁻¹ (média + s)		
Valor certificado	Método da curva analítica	Método das adições de analito
56,02 ± 0,73	56.2 ± 1.7	55.5 ± 1.6

5. CONCLUSÕES

Os melhores resultados de estabilização térmica (Temp. pirólise = 1700→C) e de sensibilidade ($m_b = 16,3 \pm 0,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) foram obtidos na presença do modificador misto de Pd/Mg e em matriz de HNO₃ 0,5%v/v. O limite de detecção foi de 16,9 $\mu\text{g L}^{-1}$. A curva de calibração foi linear até 2ng de As. Ácido sulfúrico, na presença do modificador misto, forma compostos mais voláteis com As (Temp. pirólise = 1500→C) quando comparado com os ácidos clorídrico, acético e nítrico (Temp. pirólise = 1700→C). Ferro (III) (até 10 μg), na presença do modificador misto, causou interferência espectral, sendo eliminada com lâmpada de arco de deutério. Sódio e Mg (até 10 μg) e K, Ca e Sr (até 50 μg), na presença do modificador misto, não causaram influência significativa na absorvância integrada do As. Os resultados obtidos da análise de As na amostra certificada de referência NIST-1643d apresentaram boa concordância com os valores certificados.

BIBLIOGRAFIA

1. OCHSENKÜHN-PRETROPULU, M. O., PARISSAKIS, G. AND VARSAMIS, J. (1997). Anal. Chim. Acta, vol 337, p. 323-327.
2. RICCI, G. R., SHEPARD, L. S. ET AL. (1981). Anal. Chem., vol. 53, p. 610-613.
3. PUTTEMANS, F., MASSART, D. L. (1982). Anal. Chim. Acta, vol. 141, p. 225-232.
4. MARK, H. F. ET AL. (1978). Encyclopedia of Chemical Technology. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 3Ed., vol.3, p. 251-266.
5. NARUKAWA, T., YOSHIMURA, W. AND UZAWA, A. (1999). Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 72, p. 701-706.
6. BAVAZZANO, P., PERICO, A., ROSENDAHL, K. AND APOSTOLI, P. (1996). J. of Anal. Atomic Spectrometry, vol. 11, p. 521-524.
7. BRUNO, S. N. F., CAMPOS, R. C. AND CURTIUS, A. J. (1994). J. of Anal. Atomic Spectrometry, vol. 9, p. 341-344.
8. Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT (1997). NBR 13801.
9. CHAKRABORTI, D. W. J. AND ADAMS, F. (1980). Anal. Chim. Acta, vol. 119, p. 331-340.
10. CIMADEVILLA, E. A. C., WRÓBEL, K. AND SANZ-MEDEL, A. (1995). J. of Anal. Atomic Spectrometry, vol. 10, p. 149-154.
11. SLAVIN, W. AND MANNING, D. C. (1982). Spectrochim. Acta, Part B, vol. 27, p. 955.

12. DEAKER, M. AND MAHER, W. (1999). *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, p. 1193-1207.
13. RUSSEVA, E., HAVEZOV, I. AND DETCHEVA, A. (1993). *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 347, p. 320-323.
14. PSZONICKI, L. AND DUDEK, J. (1999). *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 14, p. 1755-1760.
15. SLAVEYKOVA, V. I., RASTEGAR, F. AND LEROY, M. J. F. (1996). *J. of Anal. Atomic Spectrometry*, vol. 11, p. 997-1002.
16. BERMEJO-BARRERA, P., MOREDA-PIÑEIRO, J. MOREDA- PIÑEIRO, A. AND M., BERMEJO-BARRERA, A. (1998). *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 13, p. 777-786.
17. SCHLEMMER, G. AND WELZ, B. (1986). *Spectrochim. Acta*(1986). Part B, vol. 41 (11), p. 1157.
18. Welz, B. and Sperling, M. (1999). *Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley-VCH, N.Y., 3rd Ed.
19. Analytical Methods Committee. (1973). *Analyst*, vol. 112, p. 199
20. LIMAVERDE FILHO, A. M. E CAMPOS, R. C. (1999). *QUÍMICA NOVA*, VOL. 22, n° 2, p. 477-482.