

PROGRAMA INTEGRADOR DE PICOS PARA ANÁLISE MULTIELEMENTAR POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA EM PLASMA (ICP) COM TÉCNICAS DE INJEÇÃO DISCRETA

I. L. Küchler, J. A. R. Mello

Departamento de Química Analítica - UFF - 24020-007 - Niterói - RJ

C. L. Porto da Silveira

Departamento de Química - PUC/RJ - 22453-900 - Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 27/3/95; aceito em 10/8/95

SOFTWARE FOR PEAK INTEGRATION IN MULTIELEMENTAL ANALYSIS BY ICP ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH DISCRETE INJECTION TECHNIQUES. A computer program was developed for calculation of peak heights and peak areas generated by an ICP simultaneous spectrometer, using the microinjection technique. The program enables, following intensity measurements of up to 48 channels during a predetermined period, the graphical representation and data management. Tests with solutions containing barium, calcium and manganese in the range of 1 to 5 mg/L showed that, under certain conditions, a significant improvement in precision can be achieved (from 2,1 to 0,1% RSD) by using peak area instead of peak height. Detection limits measured are similar to those obtained by the continuous aspiration technique.

Keywords: ICP-AES; automation; multielemental analysis.

1. INTRODUÇÃO

Programas de leitura e tratamentos de dados existem em abundância na literatura especializada. No entanto, a tarefa de adaptar estes programas a um instrumento específico não é trivial, pois exige não só o domínio de técnicas de programação, mas também um bom conhecimento das características do instrumento. O problema enfrentado neste trabalho consistiu em se elaborar um programa em FORTRAN, que permitisse leitura simultânea de diversos canais do espectrômetro ICP Analymat 2502, seguida de identificação e integração dos picos existentes, para utilização em conjunto com a técnica de microinjeção.

A técnica de ICP com microinjeção consiste na introdução de volumes conhecidos de amostra no nebulizador do plasma por meio de uma micropipeta e uma bomba peristáltica, utilizando um registrador para construir o gráfico do sinal transiente obtido¹⁻⁴. Em comparação com a introdução contínua da amostra, a grande vantagem da técnica de microinjeção é a redução do volume: enquanto na aspiração contínua são gastos de 3 a 5 mL de amostra por leitura, para a microinjeção bastam de 100 a 400 µL. Esta redução de volume é especialmente vantajosa quando a espectrometria de ICP é precedida de uma técnica de pré-concentração, na qual o volume final de amostra deve ser o menor possível. Uma das limitações da microinjeção tradicional, que utiliza um registrador gráfico, é que somente um canal pode ser medido de cada vez, a menos que se disponha de um registrador multicanal. Além disso o tratamento de dados é demorado, pois primeiro é necessário medir a altura dos picos com uma régua.

O programa FLOW, desenvolvido neste trabalho, permite medir simultaneamente todos os 48 canais do espectrômetro Analymat 2502, dispensando o uso de um registrador, e incluindo as seguintes opções básicas: a) leitura do sinal analógico durante um período pré-fixado; b) conversão do sinal analógico em sinal digital; c) armazenamento do arquivo de dados no disco rígido do microcomputador; d) acesso a arquivos gravados anteriormente; e) apresentação de gráficos no vídeo do microcomputador; f) cálculo da altura, área e tempo de aparecimento de cada pico; g) impressão dos gráficos e tabelas na impressora acoplada ao microcomputador; h) informações básicas sobre o uso do programa ("HELP").

O programa FLOW divide-se em duas sub-rotinas principais, esquematizadas nas figuras 1 e 2: a sub-rotina MEASURE para medida de amostra e a sub-rotina READFILE para leitura de arquivo de dados preexistente. A conversão do sinal analógico em digital é feita por sub-rotinas em Assembly, fornecidas junto com a interface AD⁵. A localização e integração dos picos é feita com a sub-rotina PEAK, desenvolvida a partir de um programa em BASIC disponível na literatura⁶. Ela consiste em: a) localizar os máximos, b) eliminar os picos que não atingem uma altura e uma área mínima preestabelecida, c) fundir os picos que não estão separados por uma distância mínima

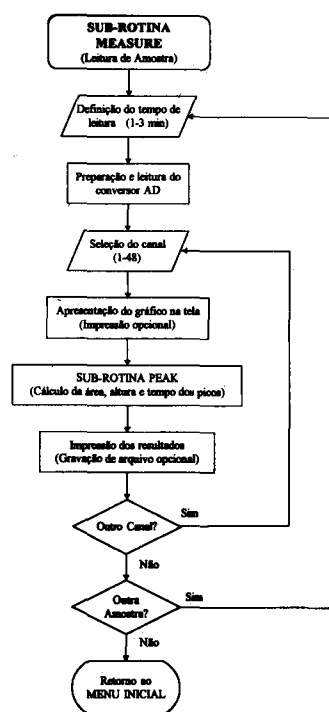


Figura 1. Fluxograma da sub-rotina MEASURE.

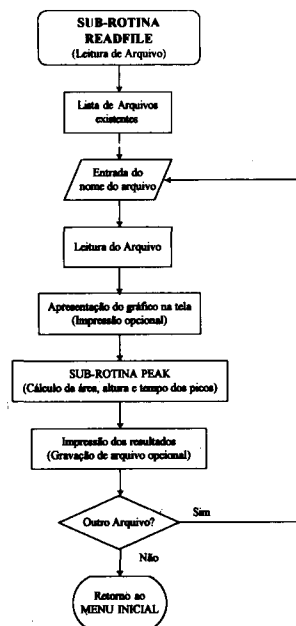


Figura 2. Fluxograma da sub-rotina READFILE.

predefinida, d) calcular a linha-base, fazendo a média dos primeiros pontos de cada curva; e) calcular a área de cada pico, somando a altura dos pontos correspondentes a cada pico, e subtraindo a linha-base.

2. PARTE EXPERIMENTAL

O aparelho utilizado pertence ao Departamento de Química da PUC/RJ e consiste em uma fonte de ICP KONTRON 1000 acoplada a um espectrômetro RSV Analymat 2502, com tocha do tipo Scott-Fassel e nebulizador Babington (GMK). A conversão do sinal analógico foi feita com a interface DISYS PCI-00⁵, instalada em um microcomputador do tipo IBM XT com 640 Kbytes de memória, co-processador aritmético, vídeo CGA e disco rígido de 20 Mbytes.

As soluções de bário, cálcio e manganês utilizadas nos testes foram preparadas a partir de padrões Titrisol Merck, fazendo-se as diluições adequadas com água desionizada. Para a introdução da amostra foram utilizados uma bomba peristáltica GILSON Minipuls-2, uma micropipeta regulável de 1000 µL e um funil de teflon conectado ao nebulizador por um tubo de 1,3mm de diâmetro. As leituras de manganês, cálcio e bário foram feitas, respectivamente, em 257,610, 393,367 e 455,404nm.

Os parâmetros operacionais do instrumento e do programa estão representados na tabela 1. Os parâmetros do espectrômetro são valores típicos, adequados para análise simultânea dos elementos utilizados nos testes. Os parâmetros do programa foram ajustados durante os testes preliminares e encontram-se incorporados ao mesmo. Alguns destes parâmetros, como a taxa de amostragem e o tamanho do arquivo de dados, foram selecionados em função da pequena memória do computador e da baixa resolução do monitor de vídeo. Outros parâmetros, como a altura mínima e a separação entre os picos, dependem de características do instrumento. O programa lê os 48 canais a intervalos de 0,5 segundos, durante um período pré-fixado de 1 a 3 minutos. Os dados de cada canal são armazenados num arquivo independente de 720 bytes, que depois pode ser gravado pelo operador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização do programa FLOW está exemplificada na figura 3, onde estão representados os sinais adquiridos simultaneamente

nos canais de cálcio, bário e manganês. As áreas e alturas correspondentes aos picos que aparecem na figura 3 foram calculadas individualmente pelo programa, e encontram-se dispostas resumidamente na tabela 2. A linearidade das curvas de calibração obtidas nestas condições é satisfatória, com todos os elementos apresentando coeficientes de correlação iguais ou maiores que 0,9999. Na faixa de concentração de 2 a 10mg/L, a precisão das medidas é de aproximadamente 3% para o

Tabela 1. Parâmetros operacionais do instrumento e do programa.

PARÂMETROS DO INSTRUMENTO

Altura de observação	23,8mm
Diâmetro do capilar	1,3mm
Fluxo do gás de plasma	12L/min
Potência nominal	1,85 kW
Taxa de aspiração (máxima)	2,55mL/min
Posição da fenda de entrada	21,39mm

PARÂMETROS DO PROGRAMA

Taxa de amostragem	2 leituras/segundo
Tempo de leitura	1-3 min
Tamanho do arquivo de dados	720 bytes
Altura mínima dos picos (V)	0,24
Área mínima dos picos	250
Separação mínima (entre 2 picos)	10 segundos

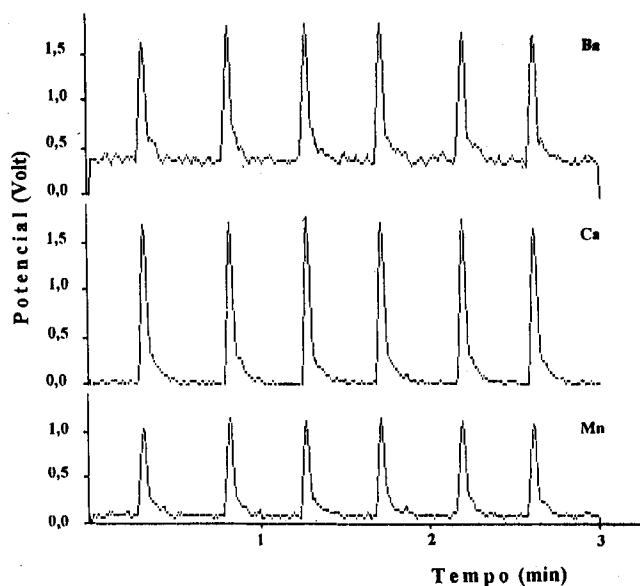


Figura 3. Gráficos da micro-injeção de uma solução de manganês, cálcio e bário no espectrômetro Analymat 2502; (Concentração: 2mg/L; Volume: 100 µL; Vazão: 2,55 mL/min).

Tabela 2. Alturas e áreas médias correspondentes aos picos da figura 3 (Volume: 100 µL; Concentração: 2mg/L; Vazão: 2,55mL/min).

		Elemento		
		Mn	Ca	Ba
ALTURA	Média (V)	1,19	1,87	1,9
	Desvio-padrão (V)	0,04	0,06	0,16
	Desvio-padrão relativo (%)	3,3	3,3	8,0
ÁREA	Média	2665	4308	3691
	Desvio-padrão	71	160	233
	Desvio-padrão relativo (%)	2,7	3,7	6,3

manganês, de 2 a 4% para o cálcio e de 3 a 6% para o bário, nas condições usuais de operação. A influência da vazão e do volume de amostra sobre as medidas também foi testada, e os resultados destes testes encontram-se descritos abaixo.

O aumento do volume de amostra intensifica o sinal, independente de se medir a altura (Figura 4a) ou a área do pico (Figura 4b). Porém, enquanto na figura 4b são encontradas retas, na figura 4a observam-se curvas cujas inclinações vão diminuindo até que se atinge um platô perto do volume de 400 μL . O limite superior verificado no gráfico de altura do pico ocorre porque a partir de certo valor o aumento do volume de amostra se reflete apenas no alargamento do pico, sem um aumento correspondente da altura.

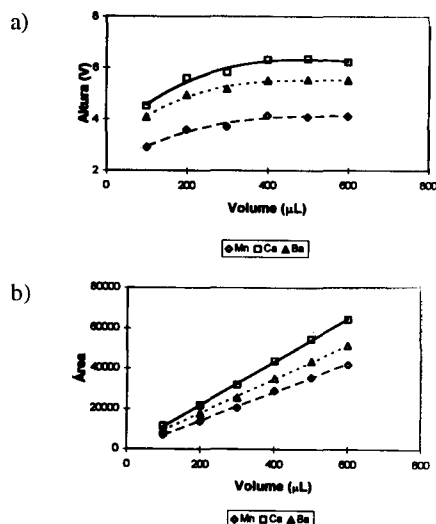


Figura 4. Influência do volume de amostra sobre a altura (a) e área do pico (b) (Vazão: 2,55 mL/min; concentração: 2 mg/L).

A vazão da amostra tem uma influência marcante sobre as medidas de altura (Figura 5a), pois o aumento da vazão diminui a dispersão do analito, aumentando sensivelmente a altura do pico. O efeito inverso, porém em intensidade muito menor, é observado nas medidas de área do pico (Figura 5b). Verifica-se que, ao se variar a vazão entre 0,66 e 2,55 mL/min, as alturas aumentam em média 158% enquanto as áreas diminuem apenas 6%.

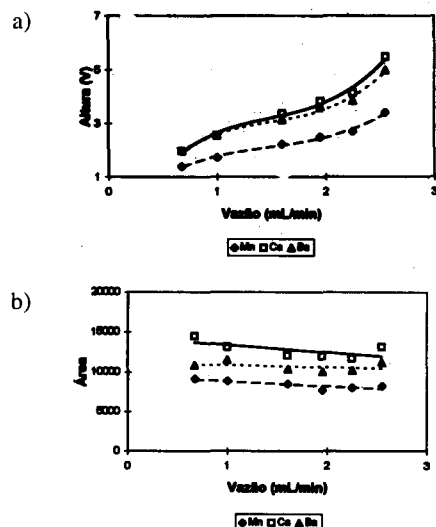


Figura 5. Influência da vazão da amostra sobre a altura (a) e área do pico (b) (Volume: 100 μL ; concentração: 2 mg/L).

A precisão na técnica de microinjeção é influenciada tanto pelo volume quanto pela vazão da amostra, especialmente quando se mede a área do pico. Ao se variar o volume de amostra de 100 para 400 μL , o desvio-padrão da área cai de 3,6 para 0,1%, enquanto para a altura esta queda é de 4,3 para 2,1% (Figura 6a). Quando se varia a vazão de 0,66 para 2,55 mL/min, o desvio-padrão da área aumenta de 0,5 para 3,8%, contra um aumento de 1,7 para 4,3% no desvio-padrão da altura (Figura 6b). O alargamento do pico que ocorre em baixas vazões e grandes volumes é a causa desta considerável melhoria na precisão da medida de área.

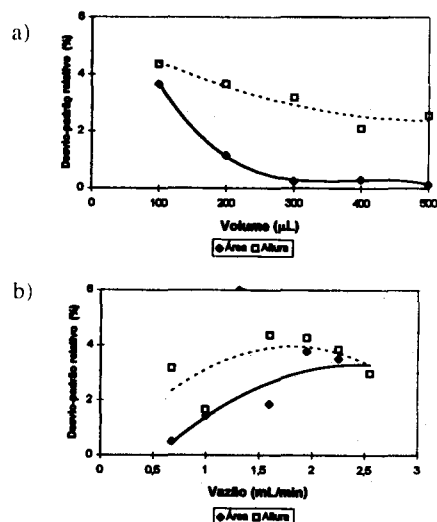


Figura 6. Precisão das medidas de altura e de área em função do volume (a) e da vazão da amostra (b) (Cálcio 2 mg/L; Vazão(7a): 2,55 mL/min; Volume(7b): 100 μL).

Os limites de detecção na técnica de microinjeção (Tabela 3) são equivalentes ou ligeiramente inferiores aos da técnica de aspiração contínua obtidos no mesmo aparelho⁷. Os valores da microinjeção foram estimados a partir dos desvios-padrão de uma amostra contendo 1 mg/L de bário, cálcio e manganês e das respectivas sensibilidades, em condições típicas de operação. A grande vantagem da microinjeção é permitir trabalhar com volumes extremamente reduzidos, o que é fundamental quando se usa uma técnica de pré-concentração. Os limites de detecção podem ser ainda reduzidos, se a introdução manual da amostra for substituída por um sistema automático, por exemplo pela utilização de válvulas eletromecânicas.

Tabela 3. Limites de detecção de Ba, Ca e Mn no espectrômetro Analytmat 2502, usando a técnica de microinjeção (Vazão: 2,55 mL/min; volume da microinjeção: 100 μL ; volume da aspiração contínua: 5 mL).

Elemento	Limite de Detecção (ng)		
	Microinjeção (Medida de altura)	Microinjeção (Medida de área)	Aspiração contínua
Mn	8	7	20
Ca	11	17	10
Ba	16	26	100

O programa FLOW tem se mostrado adequado para a aquisição de dados na análise multielementar por microinjeção, pois possibilita um grande aumento na velocidade de análise, ao eliminar a medição manual da altura dos picos. As medidas de área de pico apresentam precisão melhor que as de altura,

particularmente para volumes de amostra acima de 200 μL e vazões inferiores a 1,5mL/min. Este resultado sugere que se trabalhe com vazões em torno de 1mL/min, e com volume de 300 μL de amostra. No entanto, visando a manter reduzido o consumo de amostra e o tempo de análise, geralmente se trabalha com a vazão máxima e volumes de amostra entre 100 e 200 μL , o que permite fazer duas injeções por minuto. Mais informações sobre o programa podem ser obtidos diretamente com o primeiro autor.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi parcialmente financiado com recursos do CNPq. Os autores agradecem ao técnico Maurício Dupin (Departamento de Química - PUC/RJ), pelo auxílio nas medidas com o espectrômetro Analytmat 2502 e ao CNPq pela concessão de auxílio e de bolsas de pesquisa (C.L.P.S. e I.L.K.) e de iniciação científica (J.A.R.M.).

REFERÊNCIAS

1. Greenfield, S.; Smith, P. B.; *Anal. Chim. Acta* **1972**, *59*, 341.
2. Berndt, H.; Jackwerth, E.; *Spectrochim. Acta* **1975**, *30B*, 169.
3. Uchida, H.; Nojiri, Y.; Haraguchi, H.; Fuwa, K.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *123*, 57.
4. Miekeley, N.; Vale, M. G. R.; Porto da Silveira, C. L.; *Inorg. Chim. Acta* **1987**, *140*, 321.
5. Disys. *Personal Computer Instrumentation Multifunktionskarten Hardware-Handbuch*. Rösrath. Disys Mess- und Testsysteme GmbH, 1989.
6. Gates, S. C.; Becker, J.; *Laboratory automation using the IBM PC*. Englewood Cliffs, Prentice Hall, 1989.
7. Küchler, I. L.; *Emprego da ultrafiltração no estudo da interação entre metais e compostos húmicos em águas superficiais*. Tese de Doutorado. Rio de Janeiro, PUC/RJ, 1992.