

**DETERMINAÇÃO DE ZINCO EM BAIXAS CONCENTRAÇÕES POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA DE ARGÔNIO INDUTIVAMENTE ACOPLADO - UMA COMPARAÇÃO CRÍTICA ENTRE DIFERENTES LINHAS DE EMISSÃO E POSSIBILIDADE DE USO DE MEIO AQUOSO-ORGÂNICO****Maria das Graças A. Korn**

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

**Elisabeth de Oliveira**

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05599-970 - São Paulo - SP

Recebido em 3/1/96; aceito em 25/4/96

**DETERMINATION OF ZINC IN LOW CONCENTRATION BY INDUCTIVELY COUPLED ARGON PLASMA EMISSION ATOMIC SPECTROMETRY - A CRITICAL COMPARISON BETWEEN DIFFERENT EMISSION LINES AND POSSIBILITY OF USING AQUEOUS-ORGANIC MEDIA.** Six emission lines for the determination of Zn in low concentrations by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry were compared. The detection limits were 0.91, 0.99 and 1.35  $\mu\text{g l}^{-1}$  for the lines 202.548 nm, 213.856 nm and 206.190 nm and  $> 300 \mu\text{g l}^{-1}$  for the lines: 330.259, 334.502 and 472.216 nm. Zn contents of synthetic and certified marine sediment samples were determined by using the lines with the lowest detection limits. Interferences of Ni, Cu, Fe, advantages and limitations of using these lines for the determination of Zn were discussed, as well as the use of aqueous-organic media.

**Keywords:** zinc; emission lines; ICP-AES.**INTRODUÇÃO**

A técnica de espectrometria de emissão atômica com plasma de argônio induzido (ICP-AES) tem sido muito usada nos últimos anos para a determinação de íons metálicos em amostras diversas, com boa sensibilidade, precisão e rapidez. Os dois fatores mais importantes para serem investigados, quando da utilização desta técnica na determinação de elementos em baixas concentrações são: (1) a interferência espectral, decorrente da superposição de linhas, quando os analitos têm que ser determinados na presença de alta concentração de elementos com espectros de emissão rico em linhas e/ou deslocamento da radiação de fundo e/ou emissão do continuum (presença de espécies mais facilmente ionizáveis) e (2) a natureza da matriz onde se encontram os íons metálicos, uma vez que a interferência física da matriz pode causar alterações na eficiência de transporte dos analitos. No primeiro caso, pode ocorrer perda na sensibilidade, constatada experimentalmente pelos valores dos limites de detecção (DL) e das concentrações equivalentes à radiação de fundo (BEC) e na precisão, em termos de desvio padrão, uma vez que se faz necessário utilizar outras linhas de emissão atômicas ou iônicas, com menor sensibilidade que as normalmente recomendadas<sup>1</sup>.

A interferência física decorrente da matriz se manifesta principalmente quando as propriedades físicas das soluções de trabalho e das soluções das amostras diferem significativamente, alterando as características do aerossol que chega ao plasma e, portanto, a quantidade de analito na fonte de excitação, levando a erros nos valores de intensidade e, conseqüentemente de concentração<sup>2</sup>.

Os parâmetros operacionais do ICP que mais influenciam a intensidade de uma linha são potência, altura de observação e fluxo de argônio no nebulizador, que causam variações do sinal de intensidade relacionadas com alterações da temperatura de excitação do plasma e da taxa de transporte de massa do analito para o plasma. Assim, o ganho ou perda de sinal de emissão de um dado elemento presente em um solvente em particular é determinado pelo balanço entre os efeitos causados por esses parâmetros sobre a população atômica ou iônica no estado

excitado. Não será, portanto, observado comportamento uniforme para todas as linhas de um mesmo elemento no plasma uma vez que o ganho ou perda de sinal depende do processo de excitação envolvido para uma linha atômica ou iônica em particular<sup>1</sup>.

Diversos estudos têm sido desenvolvidos visando investigar o comportamento de algumas linhas de zinco em diferentes meios, sendo as mais estudadas: Zn I 213,86<sup>3-6</sup>, Zn II 202,55<sup>6,7</sup> e Zn II 206,191<sup>8</sup> (sendo Zn I linha atômica e Zn II linha iônica). Nas determinações analíticas, a linha de emissão mais usada é a Zn I 213,86<sup>9,10</sup>, que não pode ser utilizada para matrizes com alto teor de níquel, devido à interferência espectral. Porém, parece não existir na literatura um estudo sistemático que possa auxiliar a escolha entre as diversas linhas espectrais disponíveis para determinação de zinco, a depender do tipo de matriz envolvida.

Neste trabalho, foram estudadas seis linhas espectrais para o elemento zinco, em meio de ácido nítrico e ácido nítrico-ácido acético, de forma a se investigar o efeito do transporte do analito para a fonte plasma e comparar diferentes linhas de emissão em termos de interferência espectral, efeito de matriz e sensibilidade visando a determinação de baixas concentrações de zinco em amostras de água da torneira, amostras sintéticas e amostras certificadas.

**METODOLOGIA****Aparelhagem**

Foi usado um espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio induzido - Spectroflame MODULA (Spectro) sequencial. A instrumentação e as condições de operação estão mostradas na tabela 1.

**Reagentes e Amostras**

A solução padrão de zinco (II) 1000 mg l<sup>-1</sup> foi preparada a partir de zinco em pó 98% Merck, em ácido sulfúrico grau analítico, e as demais diluições foram feitas com solução de ácido nítrico, 1% v/v; a solução foi padronizada segundo

**Tabela 1.** Instrumental e condições de operação do espectrômetro de emissão atômica com plasma de argônio induzido.

|                          |  |
|--------------------------|--|
| Espectrômetro            | Monocromador com rede de difração em montagem Paschen-houngue, Fibras Óticas e faixa efetiva de comprimento de onda de 165 nm a 800 nm |
| Gerador de r.f.          | Free-Running, 27,12 MHz. Potência de operação entre 0,4 e 2,5 kW.  |
| Nebulizador              | Vidro, Meinhard  |
| Vazão de Ar              | Refrigerante 12,0 l min <sup>-1</sup> ; Auxiliar 1,2 l min <sup>-1</sup><br>Carregador de Amostra 1,0 l min <sup>-1</sup>              |
| Pressão no nebulizador   | 2,6 bar  |
| Altura de observação     | 12 mm acima da bobina  |
| Tempo de Integração      | 5 s  |
| Vazão Introdução Amostra | 1,5 ml min <sup>-1</sup>   |

Vogel<sup>11</sup> As amostras certificadas de sedimento marinho BCSS-1 e MESS-1 (National Research Council, Canadá), foram tratadas com mistura contendo 10,0 ml de ácido nítrico, 65% v/v, e 1,0 ml de peróxido de hidrogênio, 30% m/v, (8,82 mol l<sup>-1</sup>), usando forno de microondas convencional SPEX CDS 7000<sup>12</sup>.

### Linhas de Emissão Investigadas

As seis linhas mais sensíveis para a determinação de zinco, segundo Winge e colaboradores<sup>13</sup> e, portanto, selecionadas para trabalho estão mostradas na tabela 2.

Na primeira etapa, foram obtidos espectros de emissão nas diferentes linhas, para as soluções: ácido nítrico, 1% v/v; 1000 µg l<sup>-1</sup> de Zn em ácido nítrico, 1% v/v; e solução multielementar contendo 100 µg l<sup>-1</sup> de Zn, Cd, Ni, Co, Fe, Mn, Cr, Pb, V e Cu em ácido nítrico, 1%v/v.

Numa segunda etapa, foram determinados os parâmetros sensibilidade (derivada da intensidade livre pela concentração, em unidades arbitrárias de emissão pela concentração: uae µg<sup>-1</sup>), concentrações equivalentes à radiação de fundo (BEC em µg l<sup>-1</sup>, concentração que produz um sinal analítico livre igual ao sinal da radiação de fundo) e limites de detecção (DL em µg l<sup>-1</sup>, duas vezes o valor da estimativa do desvio padrão do branco expresso em concentração) para todas as linhas estudadas.

A terceira etapa consistiu na determinação de zinco em amostras: amostras de água da torneira, amostras sintéticas, contendo teores variados de uma série de metais e em duas amostras de sedimentos marinhos certificadas. Estas amostras foram nebulizadas usando bomba peristáltica e nove replicatas foram feitas, utilizando-se as linhas de emissão 213,856; 334,502; 202,548 e 206,190 nm.

**Tabela 2.** Comparação do desempenho de seis linhas de emissão para determinação de zinco, em meio de ácido nítrico, 1% v/v, e suas características espectrais.

| λ<br>nm | Tipo de<br>linha* | Potencial de<br>excitação<br>(eV)** | Limite de<br>detecção<br>µg l <sup>-1</sup> | BEC<br>µg l <sup>-1</sup> | Sensibilidade<br>uae µg <sup>-1</sup> l <sup>-1</sup> *** |
|---------|-------------------|-------------------------------------|---|---------------------------|---|
| 213,856 | I                 | 5,80                                | 0,91  | 45,5                      | 165   |
| 202,548 | II                | 15,51                               | 1,35  | 67,4                      | 95,7  |
| 206,200 | II                | 15,40                               | 0,99  | 49,6                      | 207   |
| 334,502 | I                 | 7,80                                | 1320  | 66029                     | 0,06  |
| 330,259 | I                 | 7,80                                | 309   | 15430                     | 0,26  |
| 472,216 | I                 | 6,60                                | 641   | 32060                     | 0,22  |

\* I = linha de átomo, II = linha de íon

\*\*Linhas iônicas: soma dos potenciais de ionização + excitação

\*\*\* uae = unidade arbitrária de emissão

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Espectros de Emissão

Os espectros de emissão nas linhas investigadas estão mostrados na figura 1. Pode-se observar que as linhas de emissão 330,259; 334,502 e 472,216 nm não são suficientemente sensíveis para a determinação de 100 µg l<sup>-1</sup> de zinco na amostra, uma vez que não foram verificadas diferenças entre a solução de ácido nítrico, 1% v/v, e a solução multielementar. Além disso, apresentaram alta radiação de fundo. Para as demais linhas estudadas, foi observada boa sensibilidade, com espectros bem definidos, sendo mais indicadas para determinação de zinco por ICP-AES.

### Parâmetros Analíticos

Os parâmetros analíticos sensibilidade, BEC e DL foram determinados pela medida das soluções contendo 0, 50, 100, 500, 1000 e 5000 µg l<sup>-1</sup> Zn, preparadas em meio de ácido nítrico, 1% v/v. Os valores na tabela 2 indicam menores limites de detecção para as linhas de emissão 202,548 nm (II), 206,190 nm (II) e 213,856 nm (I), com sensibilidades cerca de 2 ordens de grandeza maiores que as outras linhas estudadas, independentemente de a linha ser atômica ou iônica. As demais linhas não são, portanto, recomendadas para determinações de baixas concentrações de zinco uma vez que apresentaram valores altos de DL e BEC, bem como baixa sensibilidade.

### Interferentes

Foram feitos estudos para soluções com diferentes teores de níquel, cobre e ferro de forma a se avaliar o grau de interferência destes elementos, quando presentes em amostras nas

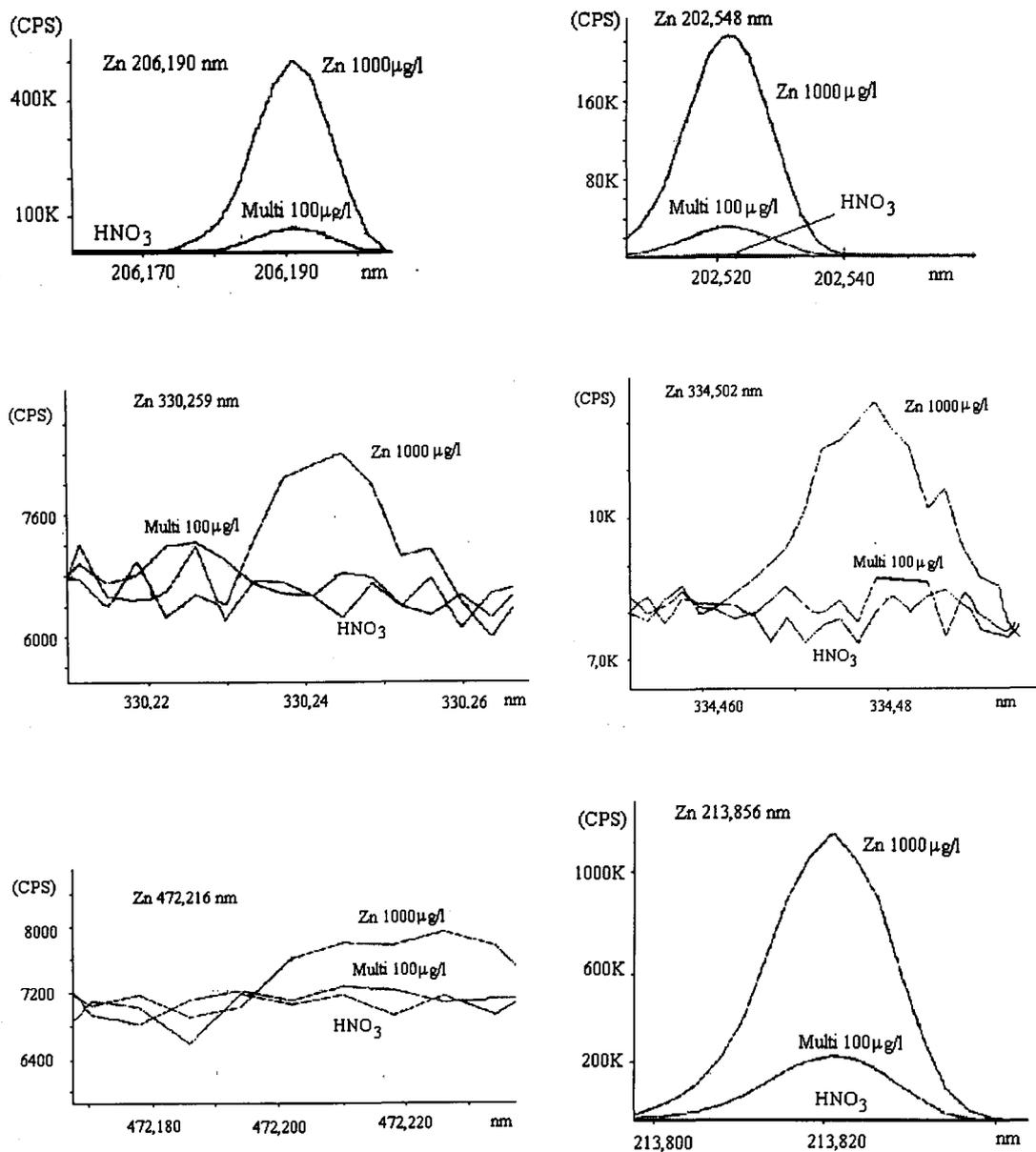


Figura 1. Espectros de emissão nas linhas selecionadas do zinco: 206,190 nm e 202,548 nm (linhas iônicas) e 330,259 nm, 334,502 nm, 472,216 nm e 213,856 nm (linhas atômicas).

quais se deseja determinar o teor de zinco, uma vez que estes elementos apresentam linhas de emissão em comprimentos de onda próximos aos das linhas mais sensíveis do zinco.

Os resultados para Ni e Cu estão apresentados na tabela 3.

Para amostras contendo alto teor de níquel não é recomendado o uso da linha de emissão 213,856 nm, enquanto que

Tabela 3. Interferências investigadas para soluções com concentrações variáveis dos elementos Ni e Cu.

| Elemento | $\lambda$<br>Zn<br>(nm) | $\lambda$<br>interf<br>(nm) | Razão de<br>Concentrações<br>(Interf:Zn) | Interferência |
|----------|-------------------------|-----------------------------|--|---------------|
| Ni       | 213,856                 | 213,856                     | 1  | não           |
|          |                         |                             | 10                                       | + 15%         |
|          |                         |                             | 100                                      | + 32%         |
| Cu       | 202,548                 | 202,549                     | 1  | não           |
|          |                         |                             | 10                                       | não           |
|          |                         |                             | 100                                      | + 14%         |
|          | 213,856                 | 213,853                     | 1  | não           |
|          |                         |                             | 10                                       | não           |
|          |                         |                             | 100                                      | + 19%         |

**Tabela 4.** Parâmetros das curvas analíticas preparadas em dois meios, usando diferentes linhas de emissão.

| Linha de emissão |      | Meio nítrico 1% v/v |                |            | Meio nítrico 1% v/v - acético 20% v/v |  |
|------------------|------|---------------------|----------------|------------|---------------------------------------|--|
| $\lambda$ (nm)   | Tipo | A+Bx*               | r <sup>2</sup> | A+Bx*      | r <sup>2</sup>                        |  |
| 202,548          | II   | 9960+220x           | 0,9998         | 11600+267x | 0,9998                                |  |
| 206,190          | II   | 8951+126x           | 0,9998         | 11931+154x | 0,9998                                |  |
| 213,856          | I    | 11629+226x          | 0,9998         | 13139+217x | 0,9998                                |  |
| 330,259          | I    | 5116+0,07x          | 0,904          | 4546+0,07x | 0,996                                 |  |
| 334,502          | I    | 5456+0,31x          | 0,994          | 4797+0,33x | 0,9994                                |  |
| 472,216          | I    | 9447+0,28x          | 0,974          | 8074+0,27x | 0,997                                 |  |

\*Curva analítica:  $I = A + Bx$ , sendo x em  $\mu\text{g ml}^{-1}$

**Tabela 5.** Resultados de testes de recuperação de zinco em amostras de água de torneira, para as quatro linhas analíticas selecionadas.

| Concentração adicionada ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ) | Concentração recuperada (%) |            |            |            |
|--|-----------------------------|------------|------------|------------|
|  | 202,548 nm                  | 206,190 nm | 213,856 nm | 334,502 nm |
| 100  | 129                         | 126        | 122        | < LD       |
| 500  | 100                         | 99,8       | 100        | 136        |
| 1000   | 100                         | 99,7       | 100        | 115        |
| 2000   | 98,0                        | 99,0       | 99,0       | 106        |
| 5000   | 101                         | 100        | 101        | 104        |

para aquelas ricas em cobre deve-se evitar usar as linhas 202,548 nm e 213,856 nm. Não foi verificada interferência de ferro, que é um elemento rico em linhas, para nenhuma das linhas de emissão estudadas nas proporções Fe:Zn de até 100:1.

#### Estudo em Meio Aquoso-Orgânico

A interferência das bandas moleculares, verificadas quando soluções contendo altas concentrações de carbono, por exemplo ácido acético 20% v/v, são nebulizadas, foi bastante acentuada para as linhas 202,548 e 206,190 nm. A intensidade destas bandas moleculares é dependente não somente da quantidade de carbono, mas também da estrutura do composto orgânico conforme estudos desenvolvidos por Korn<sup>14</sup>. Álcoois, por exemplo etanol e metanol, mostram maiores bandas moleculares que os ácidos fórmico e acético.

Os parâmetros das curvas analíticas preparadas em meio nítrico 1% e em meio nítrico 1% v/v - acético 20% v/v estão mostrados na tabela 4. Para as linhas mais intensas, foi observado comportamento similar em termos de linearidade e sensibilidade. Para as demais linhas encontrou-se melhoria na linearidade em meio nítrico 1% v/v-acético 20% v/v, mas não em termos de sensibilidade. Este comportamento pode ser explicado, pela geração de um aerossol mais fino e homogêneo, devido à menor tensão superficial da solução contendo ácido acético, propiciando um transporte de massa mais eficiente para o plasma e conseqüente aumento na população das espécies atomizadas e excitadas e/ou ionizadas e excitadas.

#### Determinação de zinco

Os resultados apresentados na tabela 5 mostram os testes de recuperação de zinco em amostras de água de torneira. Neste estudo foram adicionadas alíquotas da solução de trabalho de zinco de forma a se obter como concentrações finais 100, 500, 1000, 2000 e 5000  $\mu\text{g}$  de zinco por litro de solução. Os dados obtidos para as soluções contendo 100  $\mu\text{g l}^{-1}$  de zinco indicam percentagens de recuperação variando de 122 a 129 %, para as linhas 213,856; 202,548 e 206,190 nm, enquanto que, como esperado, não houve sensibilidade quando foi utilizada a linha de emissão 334,502 nm. Para as soluções com maiores concentrações de zinco, as percentagens de recuperação estão

situadas entre 98 e 101%, indicando assim que estas linhas podem ser usadas com boa precisão nas determinações analíticas.

A tabela 6 apresenta uma comparação entre os resultados obtidos para amostras de sedimento marinho BCSS-1 e MESS-1 e os valores certificados pelo National Research Council, Canada. Conforme esperado, pelos dados mostrados anteriormente, a linha de emissão 334,502 nm não pode ser usada para determinação de baixos níveis de concentração ( $< 2000 \mu\text{g l}^{-1}$ ), enquanto que foi encontrada concordância para os resultados das medições usando as três linhas mais sensíveis com relação aos valores certificados.

**Tabela 6.** Determinação de Zn em amostras certificadas de sedimento marinho, usando diferentes linhas de emissão.

| Linha          | BCSS-1                               | MESS-1                                |
|----------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| $\lambda$ (nm) | Encontrado* ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) | Encontrado** ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) |
| 213,856        | 109 $\pm$ 1                          | 188 $\pm$ 1                           |
| 334,502        | < LD                                 | 141 $\pm$ 9                           |
| 206,190        | 107 $\pm$ 3                          | 199 $\pm$ 2                           |
| 202,548        | 108 $\pm$ 2                          | 197 $\pm$ 2                           |

\* Certificado : 119  $\pm$  12  $\mu\text{g g}^{-1}$

\*\* Certificado : 191  $\pm$  17  $\mu\text{g g}^{-1}$

#### CONCLUSÕES

Para a determinação de baixas concentrações de Zn em amostras de águas naturais e de sedimentos marinhos usando ICP-AE foram indicadas três linhas de emissão, que apresentam baixos valores de limites de detecção e BEC e alta sensibilidade. Entretanto, a escolha da linha mais adequada fica condicionada à quantidade limite de alguns elementos. Por exemplo, para amostras contendo altos teores de níquel e cobre deve-se optar pela linha 206,190 nm uma vez que se verifica interferência espectral das linhas de emissão destes elementos com as linhas 213,856 e 202,548 nm do zinco. Para matrizes contendo carbono, as linhas 202,548; 206,190 e 213,856 nm podem ser usadas, desde que as soluções padrão usadas para as curvas analíticas e as amostras contenham a mesma quantidade de solvente orgânico.

## REFERÊNCIAS

1. Boumans, P. W. J. M.; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part I: Methodology, Instrumentation and Performance*; Interscience: New York, 1987; 584p.
2. Boumans, P. W. J. M.; *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy. Part II: Applications and Fundamentals*; Interscience: New York, 1987; 486 p.
3. Blades, M. W.; Horlick, G.; *Spectrochim. Acta* **1981**, *36B*, 861.
4. Nixon, D. E.; *Spectrochim. Acta* **1993**, *48B*, 447.
5. Bates, L. C.; Olesik, J. W.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 239.
6. Budic, B.; Hudnik, V.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 53.
7. Hettipathirana, T. D.; Wade, A. P.; Blades, M. W.; *Spectrochim. Acta* **1990**, *45B*, 271.
8. Roncevic, S.; Siroki, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 99.
9. Broekaert, J. A. C.; Wopenka, B.; Puxbaum, H.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 2174.
10. Xiao-quan, S.; Tie-bang, W.; Zhe-ming, N.; *Frezenius Z. Anal. Chem.* **1987**, 326, 419.
11. Vogel, A. I.; *A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis - Theory and Practice*; Longmans, Green and Co Ltd: Great Britain, 1957; 918p.
12. Kingston, H. M.; Jassie, L. B.; *Introduction to Microwave Sample Preparation- Theory and Practice*; ACS Professional Reference Book, American Chemical Society: Washington, 1988; 263p.
13. Winge, R. K.; Fassel, V. A.; Peterson, V. J.; Floyd, M.A.; *Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy. An Atlas of Spectral Information*; Elsevier: New York, 1985; 584 p.
14. Korn, M. G. A., *Estudo do Comportamento de Alguns Íons Metálicos em Meio Aquoso-orgânico em um Plasma de Argônio Induzido*, Tese de Doutorado, IQ-USP, SP, 1996; 103p.