

Sistema TS-FF-AAS com chama acetileno-ar como alternativa em relação à chama acetileno-óxido nitroso em FAAS na determinação de estanho

F. A. Lobo¹, A. C. Villafranca¹, A. P. de Oliveira¹, M. de Moraes^{1*}

¹Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista, UNESP,

CP 355, CEP 14801-970 Araraquara –SP

mermorae@iq.unesp.br

Resumo: Este trabalho propõe o desenvolvimento de um procedimento analítico para a determinação em linha de estanho em soluções analíticas empregando a técnica de espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo metálico aquecido na chama (TS-FF-AAS) como alternativa ao uso da chama de óxido nitroso-acetileno em espectrometria de absorção atômica, cujo comburente apresenta um custo elevado frente ao ar comprimido. Foram avaliados parâmetros para a otimização do sistema, tais como: vazão do carregador (ar), volume de amostra injetada e concentração do ácido (HCl). Foi construída curva analítica linear [$A = -0,00163 + 0,00319 [\text{Sn}]$, ($r = 0,9998$)] no intervalo de 10 a 80 mg Sn L⁻¹. O limite de detecção, o desvio padrão relativo ($n = 12$) e a frequência analítica foram: 1,7 mg L⁻¹ Sn, $\pm 2,7\%$ and 120 h⁻¹ respectivamente. O sistema TS-FF-AAS é uma alternativa para a determinação de Sn.

Palavras-chave: TS-FF-AAS; estanho; tubo metálico.

Introdução

O monitoramento de estanho é de extrema importância do ponto de vista da saúde pública, pois é considerado o contaminante prioritário devido ao aumento do uso do mesmo na embalagem de alimentos enlatados [1].

A espectrometria de absorção atômica (AAS) pode ser empregada na determinação quantitativa de muitos elementos (metais e semi-metais) em uma ampla variedade de amostras alimentícias, biológicas, ambientais, geológicas, entre outras. O princípio da técnica baseia-se na medida da absorção da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação, por átomos gasosos no estado fundamental. O processo de formação de átomos gasosos no estado fundamental, denominado

atomização, pode ser obtido via chama, via eletrotérmica, ou por reação química específica, como a geração de vapor frio de Hg. Atomizadores eletrotérmicos compreendem principalmente os tubos de grafite, filamentos de tungstênio, tubos de quartzo (para a atomização de hidretos) e tubos metálicos ou cerâmicos. A espectrometria de absorção em chama (FAAS) é a mais utilizada para análises elementares em níveis de mg L⁻¹ [2].

O estanho pode ser determinado por FAAS, e recomenda-se que se utilize a chama acetileno-óxido nitroso, que é uma chama mais quente podendo atingir cerca de 3000^o C, a qual minimiza as possíveis interferências nos processos de atomização do analito. No entanto, esta chama sendo mais quente expõe o equipamento e as conexões a altas temperaturas ocasionando um maior desgaste dos mes-

mos, além do comburente apresentar um custo elevado frente ao ar comprimido. Outros sistemas foram desenvolvidos para a determinação de estanho, tais como a geração de hidretos em espectrometria de absorção atômica, porém para o estanho observa-se picos duplos e falsos, efeitos de memória, deposição de estanho no tubo de quartzo, revolatilização e adsorção do estanho na superfície da cela de quartzo, elevado tempo de purga do hidreto gerado e outros efeitos adversos [3]. Uma alternativa interessante para a determinação de estanho é a espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido na chama (TS-FF-AAS) [4,5].

O *Thermospray* (TS) foi originalmente desenvolvido por Vestal et al. em 1978 [5] como uma interface entre a cromatografia líquida e a espectrometria de massa. Em espectrometria atômica, o aquecimento do tubo era feito eletricamente para manter a temperatura constante, e desta forma limitava o uso da técnica a poucos elementos. Em contraste Gaspar e Berndt [5] propõem o TS-FF-AAS, no qual um tubo metálico é posicionado sobre a chama do espectrômetro de absorção atômica funcionando como um reator. O líquido é transportado através de um capilar metálico conectado ao tubo aquecido pela chama. O capilar é aquecido simultaneamente com o tubo pela chama do espectrômetro de absorção atômica. Alcançando a extremidade quente do capilar o líquido vaporiza-se parcialmente e um aerossol é formado. Por fim, o aerossol é vaporizado dentro do tubo, formando a nuvem atômica que absorve a radiação proveniente da lâmpada. Assim o TS-FF-AAS foi considerado efetivamente como uma interface entre cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) acoplada a FAAS através de um sistema de injeção em fluxo [5]. A partir deste trabalho surgiram várias determinações utilizando a espectrometria de absorção atômica com forno aquecido na chama (TS-FF-AAS) [6, 7, 8, 9, 10, 11, 12].

O objetivo deste trabalho é desenvolver uma alternativa de procedimento analítico para a determinação em linha de estanho empregando o sistema de espectrometria de absorção atômica com forno aquecido na chama acetileno-ar (TS-FF-AAS) em relação à chama acetileno-óxido nitroso convencionalmente utilizada em FAAS.

Procedimento Experimental

Instrumentos e acessórios

Os instrumentos utilizados foram o espectrômetro de absorção atômica com atomizador de chama, Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 100, lâmpada de catodo oco de Sn ($\lambda = 224,6$ nm, fenda = 0,2 nm e $i = 20$ mA), vazão dos gases na proporção 4:2 (ar:acetileno), lâmpada de deutério para correção de *background* (fundo); balança analítica Sartorius BL 2105 e bomba peristáltica Ismatec, Modelo ICP 8.

No sistema TS-FF-AAS foi utilizada uma válvula de injeção Rheodyne RE9725, tubos de PEEK, capilar cerâmico OMEGA TRX-164116 (OMEGATITE® 450) com as seguintes características: capilar isolante de termopar de $Al_2O_3 > 99,8\%$, que suporta temperaturas até 1900 °C, com $\varnothing_{ext} = 1,6$ mm e dois orifícios com $\varnothing_{int} = 0,4$ mm (este capilar produz melhores resultados que um capilar de aço inox (HPLC), pois produz menor ruído nos sinais de absorbância), tubo metálico de super-liga Ni-Cr (Inconel®), comprimento = 100 mm com $\varnothing_{int} = 10,0$ mm e $\varnothing_{ext} = 12,0$ mm, 6 orifícios com $\varnothing = 2,5$ mm, perpendiculares a um orifício com $\varnothing = 2,0$ mm.

A aquisição de dados foi feita através do software MQDOS, Microquímica e os valores de absorbância foram proporcionais à altura dos sinais transientes.

As medidas de temperatura no interior do tubo foram realizadas de duas formas. A primeira medida foi feita com o termopar com junta aterrada, posicionado junto ao tubo metálico, na direção do orifício onde se coloca o capilar cerâmico de introdução da amostra no tubo atomizador. A temperatura medida foi 983 ± 1 °C para o tubo metálico [13].

Com o termopar de junta exposta, posicionado juntamente com o capilar cerâmico dentro do tubo, mediu-se a temperatura no interior do mesmo. O tubo apresentou intervalo de temperatura entre 1030 °C a 1060 °C em seu interior e, ficou totalmente rubro sobre a chama [13].

Quando injeta-se 50 μ L de HNO_3 ($\sim 0,1$ mol L^{-1}) a uma vazão de aproximadamente $1,5$ mL min^{-1} ocorre um abaixamento da temperatura de cerca de 50 °C, devido ao resfriamento do tubo pela solução. Entretanto, rapidamente volta aos seus intervalos máximos de temperatura [13].

Reagentes e soluções

A solução estoque de estanho 1000 mg L^{-1} foi preparada por pesagem do Sn metálico Carlo Erba 99%, dissolvida em HCl (MERCK) e logo em seguida foi padronizada [14]. Soluções padrões de estanho foram preparadas diariamente por diluições sucessivas da solução estoque.

Montagem do sistema TS-FF-AAS

O sistema TS-FF-AAS montado no laboratório está representado na Figura 1 [13].

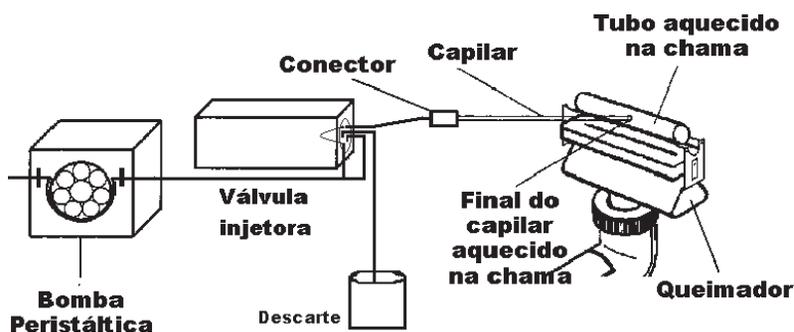


Figura 1. Arranjo esquemático do sistema TS-FF-AAS [13].

Em todo o sistema TS-FF-AAS foi utilizado um volume discreto de amostra, injetado no fluxo do carregador ar, pois segundo estudos da literatura utilizando-se soluções há uma maior diluição e dispersão da amostra [7,13].

A introdução da amostra no sistema TS-FF-AAS (Figura 1) é feita por uma válvula manual Rheodyne, e em seguida a amostra é transportada por um carregador (ar) até o tubo capilar cerâmico. Como o capilar cerâmico é aquecido simultaneamente com o tubo metálico (reator), o líquido é parcialmente vaporizado, formando *thermospray* e ao chegar no tubo metálico, ocorre a atomização, gerando sinais transientes, que foram captados e armazenados por um software adequado. A altura dos sinais transientes foi utilizada como parâmetro analítico de medida.

Otimização da vazão do carregador, do volume de amostra e da concentração de ácido clorídrico

Foi avaliada a influência da variação da vazão do carregador ($0,6$ a $6,0 \text{ mL min}^{-1}$), do volume de

Na literatura afirma-se que o tubo de Inconel® deve ser colocado sobre a cabeça do queimador somente depois que a chama estiver acesa por existir a possibilidade de explosão no interior do tubo devido ao acúmulo de gás no seu interior. Neste trabalho, o sistema TS-FF-AAS foi montado primeiro e, posteriormente a chama do espectrômetro, foi acesa imediatamente após a abertura dos gases justamente para evitar um possível acúmulo de gás no interior do tubo. Este procedimento facilita a colocação do tubo sobre a cabeça do queimador, que é feito com a chama apagada [13].

amostra (20, 50, 100 e 200mL) e da concentração do HCl (2 a 10% (v/v)) no padrão de 30 mg Sn L^{-1} .

Construção de curva analítica

Após a otimização do sistema foi construída uma curva analítica no intervalo de 10 a 80 mg Sn L^{-1} , e o limite de detecção (LD) foi determinado com base nas 12 leituras do branco.

Resultados e Discussão

Otimização da vazão do carregador, do volume de amostra e da concentração de ácido clorídrico

Ao injetar o padrão de 30 mg Sn L^{-1} no fluxo carregador de ar, observou-se picos repetitivos. Ao injetar solução de HCl 2% (v/v) como carregador, a linha base subiu (aumento esperado, devido a injeção do branco) e com o passar do tempo a linha base caiu devido o resfriamento do tubo metálico. O resfriamento do tubo foi significativo, pois ao injetar o padrão não foi possível obter nenhum si-

nal transiente, concluindo que a temperatura atingida pelo tubo não foi suficiente para atomizar o analito que ficou disperso na solução carregadora. Desta forma confirmou-se estudos anteriores de que ao usar ar (ou gás) como carregador evita-se a diluição e dispersão da amostra. Todas as análises foram feitas usando ar como carregador, não apenas porque reduz o custo de se usar uma solução como carregador e a quantidade de rejeito, mas também torna possível usar o sistema TS-FF-AAS para determinar estanho, que não seria possível se o carregador fosse solução.

A influência da vazão do carregador (ar) nos valores de absorvância de 50mL do padrão de 30 mg Sn L⁻¹ em HCl 2% (v/v) foi estudado de 0,6 a 6,0 mL min⁻¹, como ilustra Figura 2.

Observando-se a Figura 2, verifica-se que para vazões baixas do carregador os valores de absorvância são baixos por que a amostra chega lentamente no atomizador, o tempo de medida é aumentado consideravelmente ocorrendo vaporização imprevisível e irregular. Portanto à medida que a vazão cresce, os valores de absorvância também crescem, pois vai gerando uma vaporização mais homogênea da amostra [5,9]. Este aumento ocorre até a vazão do carregador 3,0 mL min⁻¹ onde se tem o máximo do valor de absorvância. Para vazões do carregador maiores que 3,0 mL min⁻¹ o tempo de residência do líquido na parte aquecida do capilar cerâmico é diminuído consideravelmente,

diminuindo o tempo para a evaporação do líquido e assim a amostra não chega como vapor/aerossol e sim como um fluxo contínuo do líquido. A temperatura no interior do tubo diminui rapidamente mudando a sua coloração de rubro brilhante para cinza opaco e pode ser observado que algumas gotículas saem para fora do tubo atomizador. Assim não se observa aumento significativo dos valores de absorvância, e estes variam muito, levando a altos valores de estimativa do desvio padrão. A vazão de 3,0 mL min⁻¹ foi escolhida como a melhor vazão devido ao maior valor de absorvância e ao menor valor da estimativa do desvio padrão.

O volume de amostra foi estudado variando-se de 50 a 200 mL na vazão de 3,0 mL min⁻¹ do carregador e os resultados são mostrados na Figura 3.

Observando-se a Figura 3, verifica-se que o volume de amostra de 20 mL apresenta valor de absorvância significativo, entretanto baixo, devido ao volume de amostra ser também baixo. Ao usar 50 mL de amostra houve um aumento significativo na intensidade do sinal de absorvância, pois ao aumentar o volume de amostra que é introduzida no atomizador do espectrômetro de absorção atômica, a população de átomos no volume de absorção também aumenta [8], sendo que para estes dois volumes, a estimativa do desvio padrão foi relativamente baixa, mostrando que há uma boa repetibilidade nas medidas experimentais. Ao usar 100 mL de amostra, houve um pequeno resfriamento do capilar

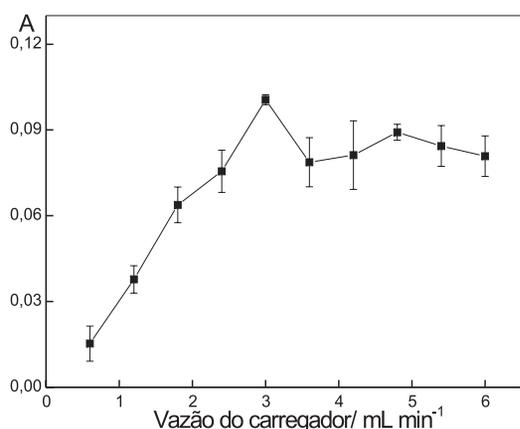


Figura 2. Influência do carregador (ar) sobre as absorvâncias de 50 mL da solução de 30mg L⁻¹ de Sn em HCl 2% (v/v).

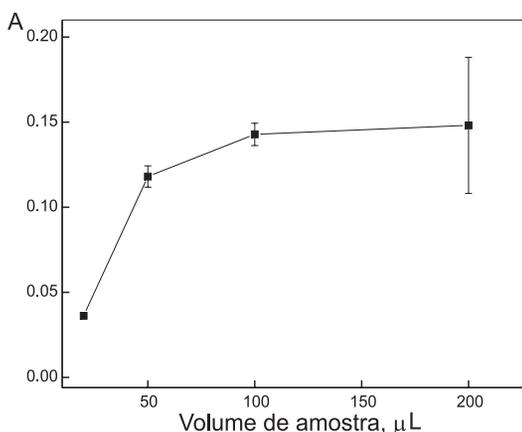


Figura 3. Influência do volume de amostra sobre as absorvâncias da solução de 30 mg L⁻¹ de Sn em HCl 2% (v/v) na vazão de 3,0 mL min⁻¹.

cerâmico, e conseqüentemente do tubo, não ocorrendo um aumento significativo nos valores de absorvância. Com 200 mL de amostra, o capilar cerâmico e o tubo resfriam muito e não há uma formação homogênea do *thermospray*, pois ocorre formação irregular de gotículas que dispersam a radiação, (possivelmente em grande extensão, que o corretor com lâmpada de deutério não é suficiente para corrigir totalmente o fundo gerado), o que leva a uma atomização imprevisível, causando um valor da estimativa do desvio padrão muito alto. Usando

ar como carregador, o volume de 50 mL de amostra foi escolhido para as determinações seguintes, devido a maior homogeneidade na atomização, apresentando valor significativo de absorvância para o padrão de 30 mg L⁻¹, com pequeno valor da estimativa do desvio padrão.

A Figura 4 mostra a influência da concentração do ácido HCl no intervalo de 2 a 10% (v/v) sobre os sinais de absorvância de 50 mL do padrão de 30 mg L⁻¹ de Sn na vazão de 3,0 mL min⁻¹ do carregador (ar).

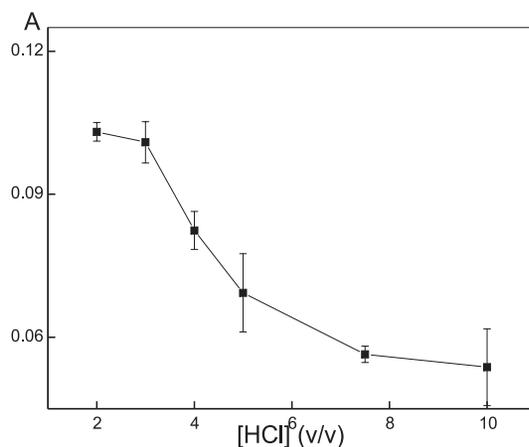


Figura 4. Influência da acidez sobre a absorvância da solução de 30 mg L⁻¹ de Sn em diferentes concentrações de HCl em % (v/v).

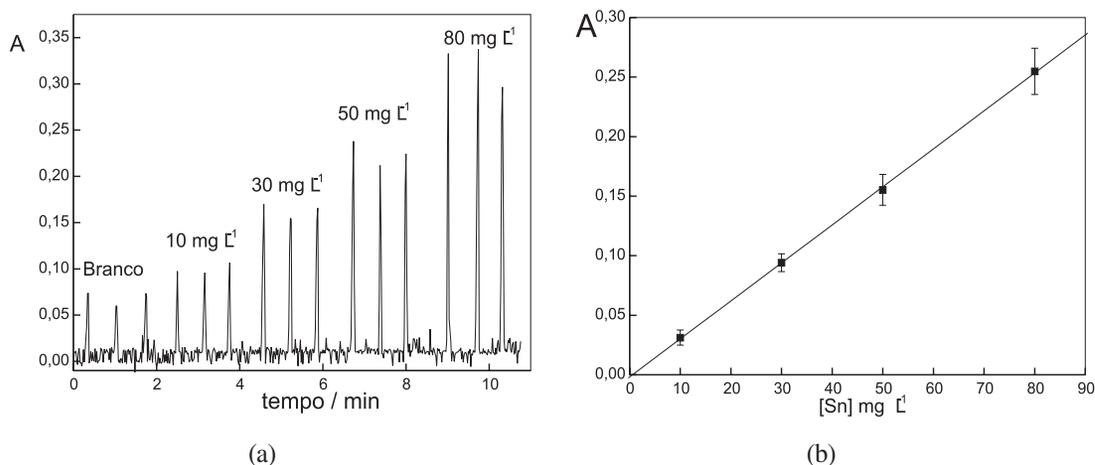


Figura 5. (a) Sinais transientes de estanho obtidos por TS-FF-AAS, no intervalo de 10 a 80 mg L⁻¹ em HCl 2% (v/v). (b) Equação ajustada: A = -0,00163 + 0,00319[Sn], r = 0,9998.

Os valores de absorvância do padrão de 30 mg L⁻¹ Sn diminuem consideravelmente para concentrações de HCl maiores que 3% (v/v) pois, provavelmente há perdas na atomização devido ao analito estar susceptível a uma maior volatilidade. Assim a acidez selecionada foi a de 2% (v/v), devido ao maior valor de absorvância e ao menor valor da estimativa do desvio padrão.

Construção da curva analítica

A Figura 5 ilustra os resultados obtidos para a curva analítica no intervalo de concentração de 10 a 80 mg L⁻¹ de estanho em HCl 2% (v/v) usando as condições do sistema TS-FF-AAS otimizado.

A Figura 5 mostra que os sinais transientes foram repetitivos, e a curva analítica obtida apresentou-se linear no intervalo de concentração estudado.

A Figura 6 mostra os sinais transientes (n=12)

para a solução do branco HCl 2% (v/v).

Na Tabela 1 estão apresentadas as características analíticas otimizadas para a determinação de Sn por TS-FF-AAS, usando o tubo metálico como cela de atomização.

A Figura 6 mostra que houve boa repetibilidade na intensidade dos sinais transientes para o branco com o sistema otimizado, obtendo baixo limite de detecção como mostra o resultado da Tabela 1. As características analíticas otimizadas apresentadas na Tabela 1, mostram que foi possível obter uma curva analítica linear no intervalo de 10 a 80 mg L⁻¹ de Sn em HCl 2% (v/v), com boa linearidade (r=0,9998).

O sistema pode ser considerado sensível, pois apresentou concentração característica igual a 1,4 mg L⁻¹, empregando a chama alimentada por acetileno-ar é rápido, possibilitando 120 determinações hora.

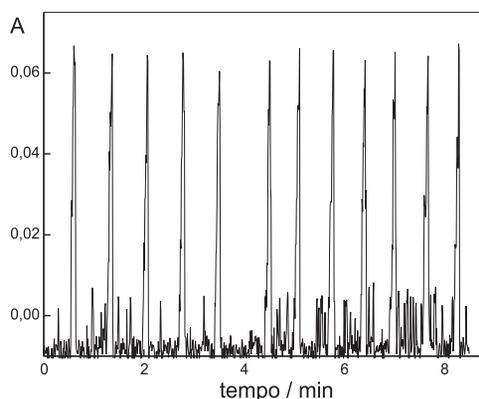


Figura 6. Sinais transientes obtidos por TS-FF-AAS, para 12 leituras do HCl 2% (v/v).

Tabela 1. Características analíticas otimizadas para a determinação de estanho por TS-FF-AAS, no intervalo de 10 a 80 mg L⁻¹ em HCl 2% (v/v), usando-se o tubo metálico como cela de atomização e FAAS com chama C₂H₂-N₂O.

Características analíticas	TS-FF-AAS	FAAS - C ₂ H ₂ -N ₂ O [15]
Desvio padrão relativo (n=12, HCl 2%(v/v))	≤ 2,7	≤ 13,3
Concentração Característica (mg L ⁻¹)	1,4	3,1
Frequência analítica (h ⁻¹)	120	360
Equação da curva analítica	A = - 0,0016 + 0,0032 [Sn]	A = 0,016 + 0,0014 [Sn]
Coefficiente de correlação (r)	0,9998	0,9995
Volume de amostra (μL)	50	~1000
Vazão (mL min ⁻¹)	3,0 (carregador)	7,6 (nebulizador)
LD (mg L ⁻¹)	1,7	9,6

A Tabela 1 mostra que o sistema TS-FF-AAS empregando chama acetileno-ar apresenta melhor desempenho analítico que a espectrometria de absorção atômica com atomizador de chama (FAAS) alimentada por acetileno-óxido nitroso. O desvio padrão relativo é cerca de cinco vezes menor, a sensibilidade da curva analítica é cerca de duas vezes maior e o limite de detecção é mais de cinco vezes menor que os respectivos parâmetros obtidos por FAAS com chama acetileno-óxido nitroso.

Conclusões

Ao otimizar o sistema TS-FF-AAS, usando o tubo metálico como cela de atomização para a determinação de Sn foi possível observar os parâmetros que influenciam no processo de atomização deste analito e as condições que são ideais para o sistema na avaliação dos padrões no

intervalo de 10 a 80 mg L⁻¹, preparados em HCl 2% (v/v). O sistema TS-FF-AAS é simples, promissor e de baixo custo analítico, pois permite a redução do consumo de amostras (apenas 50 mL) e reagentes e da geração de resíduos. O procedimento analítico desenvolvido para a determinação de estanho em soluções é de fácil operação, tem alta frequência analítica (120 h⁻¹) e é uma alternativa, com melhor desempenho analítico, ao emprego do comburente óxido nitroso em FAAS.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP pelo suporte financeiro e ao CNPq pela bolsa concedida.

Recebido em: 29/03/05

Aceito em: 23/05/05

F. A. Lobo, A. C. Villafranca, A. P. de Oliveira, M. de Moraes. TS-FF-AAS system with air-acetylene flame as alternative in relation to nitrous oxide-acetylene by FAAS for tin determination.

Abstract: This work propose the development of analytical procedure for on line tin determination in analytical solutions by thermospray flame furnace atomic absorption spectrometry (TS-FF-AAS) as alternative to nitrous oxide-acetylene flame by atomic absorption spectrometry, whose oxidant presents high costs with respect to air. Parameters were evaluated for the optimization of the system: flow of the carrier (air), volume of injected sample and concentration of the acid (HCl). The linear analytical curve [A = -0,00163 + 0,00319 Sn], ($r = 0,9998$)] was constructed on interval of 10 the 80 mg L⁻¹ Sn. The detection limit, the relative standard deviations (n=12) and analytical frequency were: 1,7 mg L⁻¹ Sn, $\pm 2,7\%$ and 120 h⁻¹, respectively. The TS-FF-AAS is an alternative for the determination of Sn.

Keywords: TS-FF-AAS; tin; metallic tube.

Referências

- [1] E.C. Ferreira, K.G. Fernandes, A. R. A. Nogueira, J. A. Nóbrega, Resumos: 8th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, MON 26, Paraty, RJ, 2004.
- [2] A. P. Oliveira, Determinação direta e simultânea de Al, As, Cu, Fe, Mn, Ni, em álcool etílico hidratado combustível por Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. 2002. 93f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, São Paulo, 2002.
- [3] J. Dédina, D. L. A. Tsalev, Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, New York, p. 526, 1995.
- [4] A.C. Villafranca, M. Moraes, J. Neira, Resumos: XVII Congresso Latino Americano de Química e 27ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, QA 261, Salvador, BA, 2004.
- [5] A. Gáspár, H. Berndt, Spectrochim Acta - Part B. 55 (2000) 587.

- [6] E. R. Pereira-Filho, H. Berndt, M. A. Z. Arruda, J. Anal. At. Spectrom. 17 (2002) 1308.
- [7] A. Gáspár, É. SzéleS, H. Berndt, Anal. Bioanal. Chem. 372 (2002) 136.
- [8] J. Davies, H. Berndt, Anal. Chim. Acta 479 (2003) 215.
- [9] C. Nascentes, M. A. Z. Arruda, A. R. A. Nogueira, J. A. Nóbrega, Talanta 64(4) (2004) 912.
- [10] M. G. Pereira, E. R. Pereira-Filho, H. Berndt, M. A. Z. Arruda, Spectrosc. Acta Part B 59 (2004) 515.
- [11] E. Gonzáles, R. Ahumada, V. Medina, Química Nova 27(6) (2004) 873.
- [12] C.R.T. Tarley, M.A.Z. Arruda, Analytical Sciences 20 (6) (2004) 96.
- [13] A. C. Villafranca, Avaliação da espectrometria de absorção atômica com nebulização térmica em tubo aquecido em chama (TS-FF-AAS) para determinação de Cd, Cu, Pb e Zn em álcool combustível e óleo diesel. 2004. 144f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2004.
- [14] L. S. Guinese, Complexos Metálicos com 8-Hidroxiquinolinato: Estudo do comportamento térmico e aspectos analíticos na utilização como precursores na produção de óxidos mistos do tipo $TiSn_x$. 1998. 211f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1998.
- [15] F. A. Lobo, Desenvolvimento de sistemas de injeção em fluxo para a determinação de estanho por espectrometria de absorção atômica com forno aquecido na chama, em amostras alimentícias enlatadas. 2005. 110f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.