DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS DE SEDIMENTOS FLUVIAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA EM FORNO DE GRAFITE (GFAAS) USANDO COMO MODIFICADOR QUÍMICO O DIHIDROGENOFOSFATO DE AMÓNIO

C. Ribeiro, G. Dias, M.I.C. Alves & D.I. Pereira

Centro de Ciências da Terra, Universidade do Minho, *Campus* de Gualtar, 4710-057 Braga, Portugal
cribeiro@dct.uminho.pt

RESUMO

A determinação de chumbo (Pb) em amostras de sedimentos tem grande importância, pois este elemento apresenta uma elevada toxicidade, um carácter acumulativo e persistente no ambiente. A Espectrometria de Absorção Atómica em Forno de Grafite (GFAAS) é uma das técnicas analíticas mais usadas para a determinação de concentrações baixas de elementos tóxicos, tal como o chumbo, presentes em amostras ambientais. Neste trabalho foi desenvolvido o método para a determinação de chumbo em sedimentos fluviais por GFAAS, usando como modificador químico o dihidrogenofosfato de amónio, após decomposição das amostras por fusão alcalina. Com o uso deste modificador é possível estabilizar o Pb para uma temperatura de pirólise de 800ºC e obter uma temperatura de atomização óptima de 1500ºC. A precisão e a exactidão da metodologia foram verificadas pela análise de um material de referência certificado: CRM BCR 320 River Sediment (BCR-Community Bureau of Reference). Foram obtidos valores de precisão <10% e recuperações de 100 ± 5% que evidenciam o controlo dos erros aleatórios e sistemáticos, e consequentemente a adequabilidade dos resultados para estudos ambientais e paleoambientais com recurso à análise de sedimentos.

ABSTRACT

The determination of lead (Pb) in sediments is of great importance because this element has a high toxicity, accumulative and persistent character in the environment. Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (GFAAS) is one the most employed analytical techniques for the determination of low concentrations of toxic elements occurring in environmental samples, such as Pb. In the present work, the method for the determination of Pb in fluvial sediments by GFAAS using ammonium dihydrogen phosphate as a chemical modifier was developed, after decomposition of the samples by alkaline fusion. With the use of this modifier it was possible to stabilize Pb at an ashing temperature of 800ºC and the optimum atomization temperature was 1500ºC. The precision and the accuracy of the methodology were checked by the analysis of a certified reference material: CRM BCR 320 River Sediment (BCR-Community Bureau of Reference). Precision better than 10% and mean recoveries of 100 ± 5% were obtained. The minimization of random and systematic errors has been achieved and therefore analytical results present the required quality for environmental and paleoenvironmental studies with resource of sediment analysis.

Introdução

A determinação de Pb em amostras de sedimentos reveste-se da maior importância, dada a crescente necessidade de controlar os níveis tóxicos em que por vezes este elemento ocorre. Na determinação de concentrações baixas de Pb, torna-se necessário recorrer a técnicas analíticas de grande fiabilidade e sensibilidade. A Espectrometria de Absorção Atómica em Forno de Grafite (GFAAS) é uma das técnicas analíticas mais usadas.

Em GFAAS são frequentemente usados modificadores químicos, com o objectivo de remover as interferências de matriz. É desejável que a matriz seja mais volátil que o analito, para que durante a fase de pirólise todos os componentes da matriz da amostra sejam volatilizados e os átomos de analito não sejam perdidos. Assim, o modificador químico é adicionado para aumentar a volatilidade da matriz ou diminuir a volatilidade do analito (Csuros & Csuros, 2000). Uma série de substâncias têm sido propostas para serem usadas como modificadores químicos na determinação de Pb por GFAAS. Os mais comuns são: $(NH_4)H_2PO_4$ (Slavin et al, 1984); $(NH_4)_2\ HPO_4$ (Lajunen, 1992); Pd e seus compostos (Xiao-Quan & Bei, 1995; Bermejo-Barrera, 1996); Pd/Mg, ácido oxálico (Carbon & Le Bihan, 1996); $(NH_4)H_2PO_4$, NH_4NO_3, H_3PO_4, $MgNO_3$, $LaCl_3$, ácido ascórbico, ácido oxálico (Csuros & Csuros, 2000); Ni (Acar, 2001); ácido fluorídrico (Carbon, 2002).

Os sedimentos são amostras de matriz complexa, difíceis de tratar e analisar. Os modificadores químicos propostos para serem usados na determinação de Pb por GFAAS neste tipo de amostras são: Pd (Bermejo-Barrera, 1996), mistura de Sc + Pd + NH_4NO_3 (Acar, 2005), entre outros.

Neste trabalho foi desenvolvido um método para determinação de Pb em sedimentos fluviais por GFAAS, usando como modificador químico o dihidrogenofosfato de amónio ($(NH_4)H_2PO_4$). Este reagente foi escolhido como modificador químico pois reduz os efeitos de matriz, desempenhando uma dupla função. O anião fosfato forma, com o elemento em estudo, fosfatos termicamente estáveis, os quais constituem também um factor inibidor de perdas de determinando na fase de pirólise. Segundo Slavin et al. (1984), o fosfato estabiliza o Pb para temperaturas elevadas. Com recurso a este método, procedeu-se à determinação de teores de Pb em amostras de sedimentos fluviais recolhidos por sondagens na bacia do Rio Lima (Bertiandos, Ponte de Lima) e na bacia do Rio Ave (Donim, Guimarães).

Métodos

As amostras foram recolhidas a partir de testemunhos de sondagem por percussão mecânica. A recolha foi efectuada no núcleo dos testemunhos, sendo as amostras manuseadas e isoladas com material de plástico, de forma a evitar o contacto com os amostradores metálicos. Foram seleccionadas 7 amostras de sedimentos da sondagem RPM.3 de Bertiandos e 6 amostras da sondagem RPM.4 de Donim para análise química de Pb.

A preparação física das amostras envolveu secagem em estufa à temperatura de 40ºC, seguida de moagem a 200 mesh em moinho de ágata. Após a moagem, procedeu-se ao quartilhamento, de modo a obter uma subamostra para estudo geoquímico. Estas subamostras foram guardadas em frascos de poliestireno.

O ataque químico foi efectuado pelo método de fusão alcalina. Foram preparadas várias alíquotas das diferentes amostras (13 amostras de sedimentos e 1 padrão de referência certificado), às quais se adicionou o fundente, metaborato de lítio. Estas amostras, juntamente com o branco de amostra, foram submetidas a fusão, à temperatura de 1000ºC. As amostras fundidas foram solubilizadas em ácido nítrico.

Os reagentes usados são de qualidade *suprapur*. As soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade de 18.0 MΩ.cm), imediatamente antes de serem usadas.

A análise quantitativa de Pb foi efectuada por GFAAS, usando como modificador de matriz o $(NH_4)H_2PO_4$. A correcção de fundo foi efectuada usando a lâmpada de deutério e o gás usado foi o árgon, a 99,999% de pureza. O trabalho foi realizado em cuvetes de electrografite revestidas piroliticamente (ELC – *Extended Life Cuvette*).

Na validação do método analítico foram estudados vários parâmetros como a linearidade, o limite de detecção e de quantificação, a exactidão e a precisão (IPQ, 2000; Castro, 2004).

Resultados e discussão

Na determinação de Pb por GFAAS foi estudado o programa de temperaturas e a quantidade de modificador químico que deve ser previamente adicionada aos brancos, aos padrões e às amostras. O programa de temperaturas que foi escolhido é apresentado na Quadro 1. Os melhores resultados foram obtidos usando o $(NH_4)H_2PO_4$ a 2%, com temperaturas de 800 e 1500 ºC para as fases de pirólise e de atomização, respectivamente.

Quadro 1 – Programa de temperaturas para a determinação de Pb por GFAAS.

Fase	Temperatura (ºC)	Tempo (s)	Rampa (ºC/s)
Secagem	120	30.0	10
Pirólise	800	20.0	50
Atomização	1500	3.0	0
Limpeza	2000	2.0	0

A linearidade do método foi avaliada pelo traçado de rectas de calibração, utilizando quatro padrões, e pelo cálculo do coeficiente de correlação. As amostras foram reanalisadas sempre que o seu desvio padrão era superior a 5%. As leituras referentes aos brancos, aos padrões e às amostras foram

efectuadas em triplicado. O valor do coeficiente de correlação obtido nas rectas de calibração foi muito próximo de 1 ($r \geq 0.9995$), pelo que o método é linear na gama de trabalho estudada.

Na determinação dos limites de detecção e de quantificação foram efectuados 32 ensaios com um branco representativo, sendo calculada a respectiva média (x_0). Calculou-se o respectivo desvio padrão (s_0) e multiplicou-se pelo factor 3.3 para o limite de detecção ($LD = x_0 + 3.3\ s_0$) e pelo factor 10 para o limite de quantificação ($LQ = x_0 + 10\ s_0$) (Quadro 2). A gama entre LD e LQ foi considerada como sendo uma zona de detecção qualitativa. O LQ foi usado como início da zona de detecção quantitativa (IPQ, 2000). Assim, o valor mínimo de concentração, usado para marcar a fronteira entre as medições quantitativas e a detecção qualitativa, é fornecido pelo limite de quantificação (Funk et al., 1995). O valor do LQ obtido permite a quantificação do chumbo no conjunto de amostras de sedimentos estudadas.

Quadro 2 – Limites de detecção e de quantificação para o chumbo (valores obtidos com uma população de 32 brancos).

Elemento	LD (µg/L) (na solução)	LQ (µg/L) (na solução)	LQ (mg/Kg) (na amostra)
Pb	0,8	2	0,7

A exactidão e a precisão foram avaliadas usando o material de referência certificado do sedimento CRM BCR 320 (MRC) e um material de referência interno (MRI). O material de referência interno utilizado foi preparado no laboratório, correspondendo a um padrão independente mas semelhante aos padrões de calibração. Estes materiais de referência foram analisados em paralelo com as amostras. O valor médio obtido na análise do material de referência certificado é aceitável, quando comparado com o valor certificado (Quadro 3).

Quadro 3 – Valor médio de chumbo obtido na análise do material de referência certificado BCR 320, valor de referência e % de recuperação.

Elemento	CRM BCR 320 Valor Encontrado (mg Kg^{-1})	CRM BCR 320 Valor Certificado (mg Kg^{-1})	Recuperação (%)
Pb	43.0 ± 1.6	42.3 ± 1.6	102

No trabalho desenvolvido foi efectuado o controlo da qualidade, de modo a garantir e controlar a exactidão dos resultados (controlo externo da qualidade) e garantir e controlar a precisão dos mesmos (controlo interno da qualidade) (IPQ, 2000; Castro, 2004). O controlo externo da qualidade foi efectuado pelo uso de um material de referência certificado (CRM BCR 320). O controlo interno da qualidade foi efectuado pelo uso de materiais de referência internos (MRI). Como técnicas complementares de controlo interno da qualidade foram usadas a análise de brancos em paralelo com as amostras, o uso de duplicados do padrão de controlo interno e testes de recuperação de quantidades adicionadas a amostras. As recuperações obtidas foram de 100 ± 5%.

O método foi aplicado na determinação de teores de chumbo nas amostras de sedimentos fluviais acima descritas. Os resultados obtidos são apresentados nas Quadros 4 e 5.

A obtenção de valores de precisão <10% e recuperações de 100 ± 5% evidenciam o controlo dos erros aleatórios e sistemáticos, bem como a adequabilidade dos resultados para estudos ambientais e paleoambientais com recurso à análise de sedimentos.

Conclusões

O uso do dihidrogenofosfato de amónio permite estabilizar o Pb para uma temperatura de pirólise de 800°C e obter uma temperatura de atomização óptima de 1500°C. Este modificador estabiliza o chumbo para altas temperaturas e torna possível a remoção dos interferentes antes da fase de atomização do mesmo.

O chumbo pode ser determinado em amostras de sedimentos por GFAAS com precisão e exactidão, usando o dihidrogenofosfato de amónio como modificador químico.

Quadro 4 – Concentração de chumbo em sedimentos: amostragem em profundidade /Bacia do Rio Lima (sondagem RPM.3).

Profundidade Intervalo (m)	Amostra	Pb (mg Kg^{-1})
0.10-0.20	RPM.3.1	84.3
0.30-0.40	RPM.3.3	73.6
0.50-0.60	RPM.3.5	46.9
0.70-0.80	RPM.3.7	76.2
0.90-1.00	RPM.3.9	47.9
4.50-4.60	RPM.3.43	47.6
8.20-8.30	RPM.3.75	43.3

Quadro 5 – Concentração de chumbo em sedimentos: amostragem em profundidade / Bacia do Rio Ave (sondagem RPM.4).

Profundidade Intervalo (m)	Amostra	Pb (mg Kg^{-1})
0.00-0.10	RPM.4.1	100.2
0.20-0.30	RPM.4.3	91.3
0.50-0.55	RPM.4.7	88.3
0.70-0.75	RPM.4.11	91.3
0.95-1.00	RPM.4.16	82.0
3.20-3.25	RPM.4.57	48.4

Agradecimentos

O trabalho foi desenvolvido no Centro de Ciências da Terra da Universidade do Minho, unidade de investigação inserida no Programa de Financiamento Plurianual da FCT. Beneficiou ainda de apoio no âmbito do Projecto POCTI/HAR/36527/99.

Bibliografia

Acar, O., 2001. Determination of Cd and Pb in biological samples By Zeeman ETAAS using various chemical modifiers. Talanta, 55, 613-622.

Acar, O., 2005. Determination of Cd, Cu and Pb in soils, sediments and sea water samples by ETAAS using Sc + Pd + NH_4NO_3 chemical modifier. Talanta, 65, 672-677.

Bermejo-Barrera, P., Barciela-Alonso, M.C., Moreda-Piñeiro, J., González-Sixto, C., Bermejo-Barrera, A., 1996. Determination of trace metals (As, Cd, Hg, Pb and Sn) in marine sediment slurry samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium as a chemical modifier. Spectrochimica Acta Part B, 51, 1235-1244.

Carbon, J.Y., Le Bihan, A., 1996. Determination of Pb in seawater by electrothermal atomic absorption spectrometry with transversely heated furnace by using oxalic acid or Pd/Mg as modifiers. Spectrochimica Acta Part B, 51, 1245-1251.

Carbon, J.Y., 2002. Determination of Cd and Pb in seawater by graphite furnace atomic absorption spectrometry with the use of hydrofluoric acid as a chemical modifier. Spectrochimica Acta Part B, 57, 513-524.

Castro, A., 2004. Controlo da qualidade em análise química. RELACRE - Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal, 13p.

Csuros, M., Csuros, C., 2000. Environmental sampling and analysis for metals. Lewis Publishers, 372p.

Funk, W., Dammann, V., Donnevert, G., 1995. Quality assurance in analytical chemistry. VCH New York, 238p.

IPQ, 2000. Guia para aceitação de calibrações em laboratórios químicos. Guia LAB/G01. 3ª Edição. Instituto Português da Qualidade, Lisboa, 11p.

Lajunen, L.H.J., 1992. Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission. Royal Society of Chemistry, 241p.

Slavin, W., Carnrick, G.R., Manning, D.C., 1984. Chloride interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Analytical Chemistry, 56, 163-168.

Xiao-Quan, S., Bei, W., 1995. Is palladium or palladium-ascorbic acid or palladium-magnesium nitrate a more universal chemical modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry? Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 10, 791-798.

XIV SEMANA DE GEOQUÍMICA
VIII CONGRESSO DE GEOQUÍMICA
DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA

2005

ANGOLA
BRASIL
CABO VERDE
GUINE BISSAU
MOÇAMBIQUE
PORTUGAL
SAO TOME E PRINCIPE
TIMOR LOROSAE

ACTAS

VOLUME 2

XIV SEMANA DE GEOQUÍMICA
VIII CONGRESSO DE GEOQUÍMICA DOS PAÍSES DE LÍNGUA PORTUGUESA

DEPARTAMENTO DE GEOCIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DE AVEIRO
AVEIRO - PORTUGAL

11 A 16 DE JULHO DE 2005

