

ANÁLISE DE ELEMENTOS METÁLICOS EM SEDIMENTOS POR MEIO DAS TÉCNICAS DE ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA E ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE DE PLASMA INDUZIDO

Marcelo da Silva Gomes*, Jorge Eduardo de Souza Sarkis**, Walter Pedreira Filho**

*Centro Regional de Ciências Nucleares - CRCN
Rua Cônego Barata, 999
52110-120, Recife, PE, Brasil

**Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP
Travessa R, 400
05508-900, São Paulo, SP, Brasil

RESUMO

Neste trabalho será descrito um procedimento para a determinação de elementos metálicos majoritários e minoritários presentes em materiais de referência de sedimentos (NIST 1646a – Sedimento Estuarino, NIST 2704 – Sedimento do Rio Buffalo e MURST-ISS-A1 Sedimento Marinho Antártico). Os elementos minoritários, Cd, Li, Sn, U e Pb, foram determinados utilizando um espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma indutivo (HR-ICPMS). Para os elementos majoritários, Al, Fe, Ni, Cu e Zn, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica sequencial (AAS). A dissolução das amostras foi feita em microondas com uma mistura dos ácidos nítrico, fluorídrico e clorídrico em frascos de Teflon® selados. Foram estudados o efeito da matriz de sedimento, a porcentagem de recuperação dos elementos metálicos e o limite de detecção de ambas as técnicas utilizadas. A análise dos materiais de referência (SRM) confirma a exatidão do método utilizado.

Palavras-chave: sedimentos, HR- ICPMS, AAS, padrões certificados, digestão.

I. INTRODUÇÃO

Os sedimentos são materiais arenosos e/ou argilosos presentes em sistemas aquáticos. No ambiente natural, tanto a matéria orgânica como os elementos metálicos tendem a concentrar-se preferencialmente na superfície do sedimento, devido a precipitação ou interações das cargas do metal com o sedimento [1,2,3], e são incorporados na parte cristalina do sedimento [4].

Os sedimentos apresentam características integradoras da situação ambiental e podem trazer informações acumuladas de períodos passados. O transporte dos elementos metálicos está associado a essas partículas que podem ser depositados e permanecer por períodos de diferente duração. O metal presente no sedimento pode participar de ciclos envolvendo biotransformações, volatilização, deposição, processos de cadeias tróficas, etc.

A oscilação entre diferentes processos biológicos pode determinar o destino do metal no meio ambiente.

Os sedimentos em estuários e ambientes costeiros servem como um repositório de metais pesados. Eles podem libertar esses metais para a água da região por três maneiras: por desorção das partículas suspensas em contato com a água do mar, por desorção dos sedimentos de fundo e por difusão da água intersticial subsequente para as alterações diagenéticas dos sedimentos.

A influência de parâmetros físicos e químicos (incluindo elementos majoritários) tem sido largamente investigados para discussão das fontes, transporte, e interação dos metais traços com os sedimentos [5].

Atualmente, as técnicas mais utilizadas para este propósito são a espectrometria de absorção atômica com diferentes tipos de sistemas de introdução de amostras, tais como, evaporação eletrotérmica, forno de grafite, etc. [6,7,8] bem como as análises por

espectrometria de massa (ICP-MS) e espectrometria de emissão atômica (ICP-AES) [9,10].

Ao Além destas técnicas mais comuns são também utilizadas a análise por ativação protônica, espectrometria no visível [6,11], e também a análise por ativação neutrônica (NAA) [12].

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de elementos metálicos em amostras de sedimentos. Para tal utilizou-se as técnicas de espectrometria de absorção atômica seqüencial (AAS) para a determinação dos elementos majoritários e a espectrometria de massas de alta resolução com fonte de plasma induzido (HR-ICP-MS) para os elementos minoritários.

O espectrômetro de absorção atômica apresenta uma característica incomum em relação aos equipamentos convencionais, o sistema seqüencial. Todos os ajustes da fenda do caminho ótico, lâmpada, calibração e quantificação dos elementos ocorre simultaneamente sem a necessidade de calibrar elemento por elemento, como ocorre nos espectrômetros de absorção atômica convencionais.

O espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma induzido (HR-ICPMS) é a combinação de uma fonte de plasma com a técnica de espectrometria de massas a qual representa, em termos analíticos, o mais poderoso método de análise de elementos traços, o qual pode operar em alta, média e baixa resolução para o incremento da sensibilidade.

O HR-ICPMS tem um setor compacto de dupla focalização baseado na geometria de Nier-Johnson. O campo magnético dispersivo e o setor elétrico garantem a otimização da sensibilidade [13].

II. METODOLOGIA

Para a análise dos elementos minoritários utilizou-se um espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma induzido (HR-ICP-MS), Element, Finnigan Mat. As condições operacionais do equipamento estão descritas na TABELA 1.

TABELA 1. Condições Operacionais Otimizadas para as Análises por HR-ICPMS.

Condições operacionais	
Fluxo do gás carregador (L/min)	0,5-1,2
Fluxo do gás intermediário (L/min)	0,90
Fluxo do gás do Plasma (L/min)	15
RF (kW)	1250
Cone amostrador	Pt
Skimmer	Pt
Nº de scans	20
nº de aquisições	200
Deteção do íon	analog/countin g

Para os elementos majoritários as determinações foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica seqüencial (AAS), FS-220, Varian, com um diluidor automático SIPS-20.

As condições operacionais do equipamento estão descritas na TABELA 2.

TABELA 2. Condições Operacionais Otimizadas para Análises Realizadas com AAS-FS 220 Varian.

Método	Chama
Modo do instrumento	Absorbância
Amostragem	Manual
Calibração	Concentração
Mediadas	Integração
Replicatas do padrão	5
Replicatas das amostras	5

Os parâmetros utilizados para as análises de Fe, Zn, Al, Ni e Cu são apresentadas na TABELA 3 :

TABELA 3. Condições operacionais otimizadas para a análise de elementos metálicos por AAS.

Parâmetros	Fe	Zn	Al	Ni	Cu
Tipo de chama	Ar C ₂ H ₂	Ar C ₂ H ₂	C ₂ H ₂ N ₂ O	Ar C ₂ H ₂	Ar C ₂ H ₂
λ (nm)	372,0	213,9	309,3	341,5	218,2
Slit (nm)	0,2	1,0	0,5	0,2	0,2
Ganho da Lâmpada (%)	54	41	30	35	30
Corrente da lâmpada (mA)	5,0	5,0	10,0	4,0	4,0

Materiais de Referência. Os materiais analisados neste trabalho foram três padrões de referência

(SRM):NIST 1646a - Sedimento Estuarino, NIST 2704, Sedimento do Rio Búfalo e MURST-ISS-A1- Sedimento Marinho Antártico .

Os materiais com matrizes relativamente semelhantes foram escolhidos por possuírem origens e concentrações muito diferentes, sendo um sedimento de estuário, um de mar aberto e o último um sedimento de rio.

Preparação dos Materiais de Referência e das Amostras. As dissoluções das amostras e dos padrões foram realizadas utilizando um forno de microondas da CEM Corporation, modelo MDS -2000 (650 W e 60 Hz) com sistema fechado para minimizar a perda por volatilização, o nível de contaminação e o tempo de dissolução.

0,1 g de sedimento, o qual foi seco em estufa a aproximadamente 60 C durante 24 horas, ou até que atingir peso constante.

Teflon®

adicionado 10 ml de água Milli-Q, 5 ml de HNO₃ HF e 1 ml de HCl. Todos os reagentes de grau P.A. (para análise).

® (foram fechados,

levados ao forno de microondas fechado da CEM Corporation, modelo MDS -2000 (650 W e 60 Hz).

do seguinte modo:

TABELA . Programação do sistema de microondas.

Estágio	
% potência	90
	100
Tempo (min)	
Tap	20:00
	-

Depois de terminado o tempo de digestão

adicionou-se cristais de ácido bórico (H₃ B₃).

de 50 ml completando-se o volume com água deionizada obtida com o sistema Millipore Milli-Q. Após esta

plásticos de 100 ml (previamente descontaminados) e armazenada a 4° C até o momento de análise.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para estudar a influência da matriz de sedimento na determinação de elementos metálicos, foi

concentração variável da matriz (fator de diluição na faixa de 10 até 10000 vezes), sendo estas dopadas com ⁻¹ de padrões de elementos.

observado a variação da intensidade em função da concentração de matriz para cada solução medida.

uma tendência linear é observada, presente nos resultados das soluções com um fator de diluição entre

esta sob a influência da matriz. Na região onde o fator de diluição é menor (entre 40 e 10 vezes) a queda da

sinal. Esta supressão está relacionada com diferentes fatores analíticos entre eles podemos citar a quantidade

influenciar na quantificação dos elementos metálicos de interessa. Os resultados deste estudo estão mostrados

Assim, para evitar esse tipo de interferência, as soluções foram diluídas com um fator de 50 vezes.

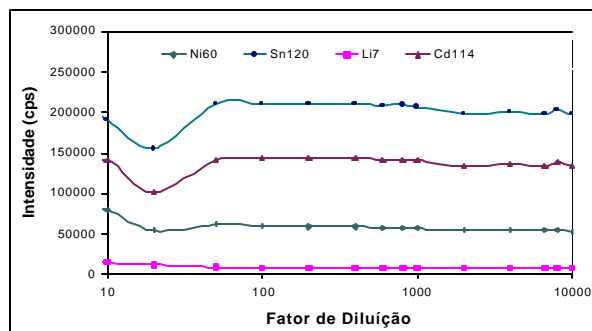


Figura 1. Efeito matriz para o Ni, Sn, Li e Cd. Intensidade em função do fator de diluição da matriz.

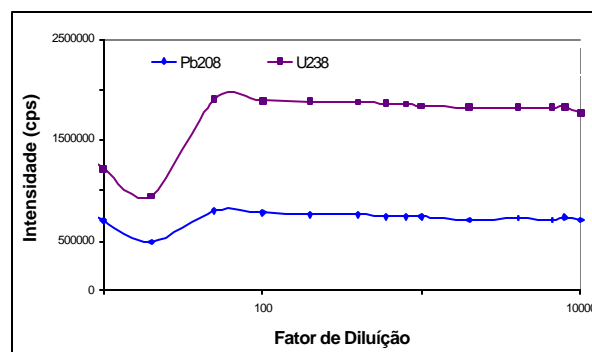


Figura 2. Efeito matriz para o Pb e U. Intensidade em função do fator de diluição da matriz.

Limite de Detecção. O limite de detecção (L.D.) foi calculado considerando a sensibilidade de cada elemento. Esta sensibilidade é o coeficiente angular das curvas de calibração. Então, o limite de detecção pode ser calculado usando a Eq. (1):

$$L.D. = \frac{3\sigma}{\text{sensibilidade}} \quad (1)$$

onde L.D. é o limite de detecção (σ é o desvio-padrão da intensidade medida para cada elemento na amostra do branco).

Neste experimento, as curvas de calibração foram realizadas com padrão externo de 1, 5, 10, 15 e 20 ngg^{-1} e a quantificação de 10 amostras de branco (HNO_3 1% supra-puro) e para AAS a faixa de concentração dos padrões foi de 1 a 100 μgg^{-1} .

Os resultados do limite de detecção, sensibilidade e desvio-padrão estão apresentados nas TABELAS 5 e 6.

TABELA 5. Limite de detecção, sensibilidade e σ para os elementos minoritários.

Elementos	Limite de detecção (pgg^{-1})	Sensibilidade (cps/ngg^{-1})	σ
Li	81,52	830,14	22,55
Cd	2,66	6212,60	5,50
Sn	15,88	5966,42	31,58
Pb	1,32	30923,34	13,57
U	1,20	189222,31	75,43

TABELA 6. Limite de detecção, sensibilidade e σ para os elementos majoritários.

Elementos	Limite de detecção ($\text{ng}^{\text{g}^{-1}}$)	Sensibilidade ($\text{abs}/\mu\text{gg}^{-1}$)	σ
Cu	31,30	0,019927	2,08
Zn	42,53	0,029787	4,23
Ni	1,87	0,95093	5,95
Al	532,4	0,001549	2,75
Fe	976,9	0,007837	4,75

Estudo do Recuperado. O estudo do recuperado tem como objetivo avaliar a eficiência total, e perdas, dos elementos de interesse durante todo o processo analítico.

Para tal objetivo, uma experiência foi realizada da seguinte forma: pesou-se 10 alíquotas idênticas de uma amostra de sedimentos. A cada amostra foi adicionado uma quantidade conhecida dos elementos metálicos de interesse na faixa de 1 a 20 ng/grama de solução padrão. Esta mistura foi submetida a todas as etapas do procedimento analítico adotado.

A quantidade de material adicionado em cada amostras foi quantificada por meio de uma curva de calibração dos mesmos elementos nas concentrações de 1 a 20 ngg^{-1} (no HR ICPMS), de 1 a 25 μgg^{-1} (no AAS) e de 1 a 100 μgg^{-1} para o Al e Fe para análises no AAS.

Foi calculado pela curva de calibração a concentração de cada elemento presente nas amostras e subtraído a concentração dos elementos presentes na matriz originalmente. Os resultados obtidos são apresentados nas TABELAS 7 e 8.

TABELA 7. Porcentagem recuperada na matriz de sedimentos para os elementos minoritários.

Solução ngg^{-1}	Li %	Cd %	Sn %	Pb %	U %
1	116,0	101,7	46,7	105,4	105,4
2	130,2	109,3	74,6	122,4	110,5
6	111,9	96,9	95,4	107,6	97,5
10	110,5	99,7	99,9	112,3	100,0
12	103,3	98,1	102,3	108,0	97,8
14	104,9	100,1	98,9	107,3	98,9
16	104,5	99,7	98,9	111,9	95,6
18	99,4	101,7	97,9	109,8	97,3
20	103,4	102,4	98,2	111,0	98,2

TABELA 8. Porcentagem recuperada na matriz de sedimentos para os elementos majoritários.

Solução μgg^{-1}	Cu %	Ni %	Zn %
5	83,4	89,3	99,6
10	81,1	86,8	88,8
15	86,2	88,9	89,9
20	84,9	87,8	86,5
25	85,0	89,5	88,1

Como pode ser verificado os valores de recuperação estão entre 93 a 112% para as concentrações acima de 2 ng/grama de padrão adicionado. Para os valores de concentração abaixo de 2 ngg^{-1} , pode ser observado que existe uma influência da matriz.

Análises do Material de Referência. Na seleção dos elementos a serem analisados procurou-se aqueles ou características toxicológicas (Cd, Sn, Pb), ou que pudessem estar correlacionados a fontes antropogênicas (Ni, Cu, Zn) ou, como no caso do elemento urânio, que permitissem a comparação com dados de outros autores. Além destes foram também analisados o Fe, Al e Li, por estarem diretamente relacionados a estrutura cristalina do sedimento e poderem ser utilizados como elementos normalizadores.

Na tabela 8, 9 e 10 estão apresentados os resultados obtidos nesta etapa do trabalho.

TABELA 9. NIST 1646a – Sedimento Estuarino

Elementos	Certificado		Obtido	
	mgKg ⁻¹	Desvio-padrão	mgKg ⁻¹	Desvio-padrão
Al	2297	18	2258	134
Cd	0,148	0,007	0,126	0,004
Cu	10,01	0,34	10,23	0,23
Fe	2008	39	2028	108
Li*	18	-	18,7	0,5
Ni*	23	-	22,9	0,36
Pb	11,7	1,2	11,9	0,2
Sn*	1	-	1,13	0,02
U*	2,0	-	2,68	0,05
Zn	48,9	1,6	47,1	0,72

TABELA 10. MURST-ISS-A1 - Sedimento Marinho Antártico.

Elementos	Certificado		Obtido	
	mgKg ⁻¹	Desvio-padrão	mgKg ⁻¹	Desvio-padrão
Al	6710	330	6702,67	53,49
Cd	0,538	0,027	0,574	0,023
Cu*	5,79	1,59	4,91	0,27
Fe	2440	70	2399,20	13,83
Li*	-	-	26,34	0,49
Ni	9,56	1,05	9,10	0,24
Pb	21	2,9	22,35	1,07
Sn*	2,59	0,6	2,48	0,12
U*	2,4	0,1	3,05	0,10
Zn	53,3	2,7	50,33	1,08

TABELA 11: NIST 2704 – Sedimento do Rio Buffalo

Elementos	Certificado	Desvio-padrão	Obtido	Desvio-padrão
	mgKg ⁻¹		mgKg ⁻¹	
Al	6110	160	6359	212
Cd	3,45	0,22	3,63	0,15
Cu	98,6	5	97,7	4,25
Fe	4110	100	4105	64
Li	47,5	4,1	47,8	1,5
Ni	44,1	3	42,7	1,6
Pb	161	17	163	5
Sn*	9,5	-	9,97	0,18
U	3,13	0,13	3,28	0,12
Zn	438	12	433	12

* não certificado, somente referência.

Através dos resultados obtidos, pode-se verificar que os mesmos estão de acordo com aqueles apresentados nos certificados dos materiais de referência.

Para o padrão NIST1646a o único elemento que apresentou um valor mais discrepante foi o cádmio. No valor certificado este elemento apresenta uma concentração de 0.148 mgKg⁻¹ enquanto que se obteve experimentalmente um valor de 0.126 mgKg⁻¹ o que corresponde a uma incerteza de 14,8 %. Esta diferença deve-se estar relacionada a baixa concentração deste elemento no padrão em questão.

Para os demais padrões analisados, não obteve-se nenhum valor com um desvio acima de 5 %.

IV. CONCLUSÕES

A análise dos elementos majoritários por AAS apresentou-se com uma exatidão adequada. Além disto, este novo sistema seqüencial, com a utilização do diluidor automático, demonstrou uma rapidez muito grande nas análises permitindo a determinação de 6 elementos em 120 amostras em um período de 8 horas de trabalho.

Com relação à análise dos elementos minoritários, o espectrômetro de massa de alta resolução com fonte de plasma indutivo (HR-ICPMS) demonstrou toda a sua potencialidade na quantificação dos elementos traços. Esta técnica também mostrou uma grande rapidez na quantificação simultânea de vários elementos, além da utilização de pouco volume da amostra.

Pelas análises dos resultados dos SRMs, pode ser verificado que a recuperação dos elementos analisados está dentro dos valores de referência do padrão certificado. Isto indica que o método de digestão de sedimento utilizado bem como a validade das técnicas empregadas.

AGRADECIMENTOS

FUNDACENTRO, CRCN, FINEP.

REFERÊNCIAS

- [1] Glibbs, R. J. - **Mechanisms of trace metal transport in Rivers** - Science, 180, p 71-72, 1973.
- [2] Groot, A. J. , de Allersma, E. - **Field observations on the transport of heavy metals in sediments**. In: Krenzel, P. A. (eds) heavy metal in aquatic environment, Pergamon Press, Oxford, , 87, 1975.
- [3] Rosental, R., Zagle, G. A. , Orren, M. J. - **Trace metal distribution in different chemical fractions of nearshore** - Marine Sediments, Estuarine, Coastal and Shelf Science, 22 , p 303-324, 1986.
- [4] Krungal, B. S., Fainshtein, G.- **Trace Metal Contents in Certified Reference Sediments Determined by Nitric Acid Digestion and Atomic Absorption Spectrometry** - Analytica Chimica Acta, 218, p 335-340, 1989.
- [5] Ruiz, E. , Echeandia, A. , Romero, F. - **Microanalytical determination of metallic constituents of river sediments** - Fresenius Journal Analytical Chemistry , 340, p 223-229, 1991.
- [6] Slavek, J., Waller, P., Pickering, W. F. - **Labile metal content of sediments-fractionation scheme based on ion-exchange resins** - Talanta, vol. 37, 4, p 397-406, 1990.
- [7] Sahuquillo, A., López-Sánchez, J. F., Rubio, R., Rauret, G. Hatje, V. - **Sequential extraction of trace metals from sediments** -Fresenius J. Anal. Chem. , 351, p 197-203, 1995.
- [8] Barreiro, R., Real, C. Carballeira, A. - **Heavy metal horizontal distribution in surface sediments from a small estuary (Pontedeume, Spain)** - The Science of the total Environment, 154, p 87-100, 1994.
- [9] Bachmann, H. J. - **Special aspects in automatic analysis of environmental samples (soil, extracts, fertilizers, plant material) with ICP-MS** - Analysis Magazine, vol 24, 9-10, p M32, 1996.
- [10] Schramel, P. - **Determination of some additional trace elements in certified standard reference materials (soils, sludges, sediment) by ICP-emission spectrometry** - Fresenius Z. Anal. Chem., 333, p 203-210, 1989.
- [11] Wauters, G., Dervaele, J., Vandecasteele, C., Dams, R. - **Radiochemical proton activation analysis for the determination of cadmium and lead in sediment reference materials** - Mikrochimica Acta , II, p 157-162, 1989.
- [12] Minai, Y. , Tsunogai, U. , Takahashi, H. , Ishibashi, J. , Matsumoto, R. , Tominaga, T. - **Neutron activation analysis of deep sea sediments from the regions near Japan** - Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol 216, n^o2 , p 265-277, 1997.
- [13] Gießmann, U. , Greb, U. - **High resolution ICP-MS - a new concept for elemental mass spectrometry** - Fresenius Journal Analytical Chemistry , 350, p 186-193, 1994.

ABSTRACT

In this paper it will be described a procedure for determination of minor and major elements in sediments standard reference materials (NIST1646a - Estuarine Sediment, NIST 2704 -Buffalo River Sediment and MURST-ISS-A1 - Antarctic Marine Sediment). The minor elements, Cd, Li, Sn, U and Pb, were measured by using a high resolution inductively coupled plasma mass spectrometer (HR ICP-MS). The major elements, Al, Fe, Ni, Cu and Zn, were measured by using a fast sequential atomic absorption spectrometer (AAS). Dissolution of the samples was achieved with a mixture of nitric, hydrofluoric and chloridric acids in a microwave system with sealed Teflon vessels. It was studied the matrix effect, the percentage of recovery and the detection limits. The analysis of the SRM confirmed the accuracy of the method.