



Avaliação e otimização das condições instrumentais para análise de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS)

Eduardo de O. Lima (PG)^{1*}; Júlio C. J. da Silva (PQ)¹.

¹ Grupo Baccan de Química Analítica, Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF, Campus Universitário, s/n, Juiz de Fora - MG, Brasil, 3603690

*eduardo.lima@estudante.ufjf.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar a otimização das condições instrumentais para análise de arsênio por espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS), avaliando as vantagens e limitações proporcionadas pelos parâmetros ótimos definidos. Os dados experimentais demonstram que taxas mais altas de aspiração dos reagentes ocasionados pelo aumento da velocidade da bomba peristáltica, baixas vazões de gás de arraste e uso de 5,0 mol/L e 1,25% (m/v) de NaBH₄ geraram aumento de 146,40% no sinal analítico em soluções padrão de arsênio 10 µg/L, cujo comparativo também foi feito utilizando teste-t pareado com variância agrupada para cada etapa da otimização univariada. Além disso, comparando-se curvas analíticas de arsênio antes e posterior ao processo de otimização, foi observado uma redução dos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) em cerca de 40%.

Palavras-chave: HG-AAS, arsênio, otimização, análise de traços, toxicologia, meio ambiente.

Introdução

A geração química de vapor acoplada à espectrometria de absorção atômica (HG-AAS) é uma técnica amplamente utilizada para análise de arsênio em diversas matrizes, tendo vantagens em relação à sensibilidade, tempo de análise e custo-benefício, sendo um processo no qual elementos formadores de hidretos voláteis presente nas amostras são comumente reduzido na presença do borohidreto de sódio (NaBH₄) à arsina (AsH₃) gasosa e separado da matriz por um gás carreador que arrasta o hidreto até a cela de atomização (1-2). Ainda que esse processo proporcione menor interferência de matriz pela separação dos hidretos voláteis da matriz líquida, a otimização dos parâmetros instrumentais dessa técnica é necessária a fim de potencializar a sensibilidade e a confiabilidade dos resultados (2-3).

Seguindo esses princípios, o presente trabalho teve como objetivo realizar a otimização instrumental do espectrômetro de absorção atômica (AAS) acoplado ao gerador de hidretos (HG) para determinação de arsênio total em amostras ambientais.

Experimental

Instrumentação

Neste trabalho foi utilizado um gerador de hidretos de fluxo contínuo, Thermo Scientific, modelo VP100 acoplado ao espectrômetro de absorção atômica com dupla atomização (chama e forno de grafite) modelo Thermo Scientific, Solaar Série M5. O hidreto volátil foi carreado pelo gás Ar comercial (White Martins, 99,99% de pureza), com vazão a ser otimizada, para cela de atomização de quartzo do tipo "T" aquecida pela chama de ar-acetileno (White Martins, 99,7% de pureza) com vazão de 1,2

L/min e o sinal contínuo lido por uma lâmpada de cátodo oco (Varian) no comprimento de onda de 197,3 nm com corretor de sinal de fundo (background) de deutério e largura de 0,5 nm de fenda, com 13,9 mm de altura do queimador.

Reagentes e soluções

A otimização foi realizada utilizando solução padrão de As(III) de 10 µg/L a partir de uma solução estoque de 1 mg/L; solução de HCl 5,0 mol/L preparada a partir do reagente 37% (m/v); além de solução de NaBH₄ de 0,5% (m/v) estabilizada por uma solução de NaOH 0,5% (m/v) e filtrada em membrana de acetato de celulose de 45 µm (Unifil) até a etapa de otimização da concentração do redutor; sendo ambas as soluções preparadas a partir dos reagentes sólidos. As soluções foram preparadas em água deionizada à 18,2 MΩ em um sistema Elga Purelab Option-Q (Veolia, Reino Unido) e os frascos e vidrarias utilizadas para os preparos foram previamente imersas em banho ácido de HNO₃ 10% (v/v) durante 24 horas e rinsados com a água deionizada.

Experimental

Os parâmetros analisados durante a otimização foram definidos de acordo com a literatura (2-4) e com o manual do fabricante (5). Todas as otimizações foram feitas de forma univariada. A velocidade da bomba peristáltica foi variada entre 30 e 40 rpm com variação de 2 rpm. Já a vazão do gás de arraste (Ar) foi variada entre 100 e 200 mL/min, variando a vazão em 20 mL/min. O tempo de atraso da leitura (*delay time*) foi investigado entre 40 e 60 s com variação do tempo em 5 s. A concentração de HCl foi investigada entre 1,0 e 9,0 mol/L com incrementos de 2 mol/L.



Por fim, a concentração de redutor (NaBH_4) foi variada entre 0,25 e 2,00% (m/v), com variações de 0,25%. Para avaliar a existência de diferença significativa entre os sinais lidos nas variáveis analisadas, empregou-se teste-*t* pareado com variância agrupada em um nível de confiança de 95% para $n = 3$ ($t_{\text{crítico}} = 2,78$) (6). Para avaliar os efeitos da otimização, foram construídas curvas analíticas de 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 $\mu\text{g/L}$ de As (III) preparadas a partir de solução estoque de As (III) 1 mg/L. Figuras de mérito (LD, LQ e sensibilidade) foram determinadas antes e após o processo de otimização como forma de avaliar o método desenvolvido.

Resultados e Discussão

Velocidade da bomba peristáltica e vazão do gás de arraste

Na análise da velocidade da bomba peristáltica, a maior absorbância obtida ocorreu na velocidade de 40 rpm, no qual a aplicação do teste-*t* acima do valor crítico demonstrou diferença significativa entre a velocidade ótima e as demais velocidades, com desvio padrão relativo (RSD) entre 7,25 e 22,58%.

Analisando a intensidade do sinal analítico em função da vazão do gás de arraste, a vazão com maior sinal foi de 100 mL/min, com os testes-*t* resultando em valores acima do crítico e RSD oscilando de 6,59% a 19,98%.

Tempo de atraso da leitura

O tempo de atraso da leitura (*delay time*) representa o tempo necessário para que haja a chegada estável de hidreto até o atomizador, de forma que o sinal analítico aumente até que a concentração máxima de hidreto da amostra atinja o atomizador (7). Dessa forma, foi observado que, a partir de 50 segundos de tempo de atraso ocorre a estabilização do sinal analítico, sendo esse o tempo de atraso ótimo definido.

Concentração de ácido e redutor

Com relação à concentração de HCl, observou-se maior intensidade do sinal analítico em 7,0 mol/L. Entretanto, aplicando-se o teste-*t* comparando o sinal analítico com 7,0 mol/L com os demais, observou-se que não houve diferença significativa no sinal obtido entre 7,0, 5,0 e 9,0 mol/L, optando-se por definir 5,0 mol/L como concentração ótima pela ausência de diferença significativa ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$) e menor gasto de reagente, corroborando com dados da literatura (3-4). Nessa etapa, os RSD's variaram de 1,61% a 20,00%.

Para a otimização do NaBH_4 , a concentração de 1,25% (m/v) mostrou ser o valor ótimo, sendo este o parâmetro com maior oscilação do sinal, que foi entre 0,55 e 65,08%. Aplicando o teste-*t*, notou-se valores abaixo do valor crítico apenas entre 1,25% (m/v) e concentrações maiores, não havendo ganhos significativos de sensibilidade quando foram utilizadas concentrações de reagente acima desse valor.

Discussão

Sob as condições ótimas, observou-se uma significativa diferença entre a intensidade do sinal analítico antes e após o processo de

otimização, ainda que tenha tido como limitação maior consumo de reagentes. Ainda assim, as condições ótimas podem permitir análises de baixas concentrações de arsênio e a obtenção de menores limites de detecção (LD) e quantificação (LQ), que antes da otimização foram 0,7 e 2,2 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, e após a otimização foram 0,4 e 1,3 $\mu\text{g/L}$, respectivamente, com sensibilidade aumentando de 0,0079 para 0,0143 permitindo análises confiáveis de arsênio mesmo em nível traço. Vale ressaltar que as condições de preparo de amostras também demonstram significativa influência na análise de arsênio via HG-AAS (7), demandando estudos em relação às condições de pré-redução do analito. Entretanto, trata-se de um processo relacionado diretamente com o preparo de amostras de amostras ambientais que serão realizados em uma próxima etapa desse trabalho e, portanto, a pré-redução de As(V) a As(III) constarão em trabalhos futuros.

Conclusões

Os resultados obtidos pela otimização univariada possibilitaram observar o aumento significativo da sensibilidade e redução dos valores de LD e LQ, a partir dos experimentos realizados, ainda que haja maior consumo de reagente. Com os resultados, foi evidenciado a relevância de avaliar as condições operacionais para análise de arsênio e tornando este trabalho um importante aporte teórico para estudos posteriores deste elemento via HG-AAS.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa de Pós-Graduação em Química da UFJF, a Fapemig (processo RED-00061-23), CAPES e CNPq pelo apoio financeiro proveniente. E.O.L agradece a CAPES pela bolsa de estudo.

Referências

1. C. Cerveira, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2020.
2. M. H. P. Wondracek, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Grande Dourados, 2011.
3. E. Mohammed; T. Mohammed; A. Mohammed, *MethodsX*. **2018**, 5, 824-833.
4. L. Tang; *et al. Microchemical Journal*. **2025**, 209, 1-6.
5. THERMO ELECTRON CORPORATION, *S Series Atomic Absorption Spectrometers Operators Manual*, Thermo Electron Corporation Ltd., Cambridge, **2006**.
6. B. B. Neto; I. S. Scarminio; R. E. Bruns, *Como Fazer Experimentos*, Editora da Unicamp, Campinas, **2001**.
7. E. V. V. Varejão *et al. R. Bras. Ci. Solo*, **2009**, 33, 875-883