

## **Análise de impurezas em matéria prima para preparo de solução de calibração certificada de sódio**

**Ana CatalinaPalacios Osorio<sup>1</sup>, Thiago de Oliveira Araujo<sup>1</sup>, Rodrigo Caciano de Sena<sup>1</sup>, Marcelo Dominguez de Almeida<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro).

E-mail: toaraujo@inmetro.gov.br

**Resumo:** Como parte do processo de preparação de um lote de material de referência certificado, foram analisados simultaneamente por ICP OES 21 mensurandos em uma amostra de NaCl de alta pureza nominal. A fração mássica das impurezas no sal e as incertezas de medição associadas a essas frações foram estimadas utilizando o modelo matemático de calibração por adição de padrão com padrão interno. Dos 21 mensurandos, 20 foram quantificados apresentando incertezas de medição adequadas. Utilizando a abordagem indireta e considerando os 20 mensurandos avaliados, a fração mássica do NaCl foi estimada em  $99,99829 \pm 0,00017$  (%) ( $k = 2$ ).

**Palavras-chave:** análise de impurezas, ICP OES, incerteza de medição, solução de calibração certificada, calibração por adição padrão com padrão interno.

**Abstract:** In order to prepare a certified reference material batch, 21 measurands considered as impurities in NaCl were simultaneously analyzed using ICP OES. The mass fraction and measurement uncertainty of all impurities was estimated using standard addition with internal standard calibration. Results showed that 20 measurands could be adequately quantified showing satisfactory measurement uncertainties results. Using an indirect approach and the 20 measurands results, the NaCl purity was estimated in  $99,99829 \pm 0,00017$  (%) ( $k = 2$ ).

**Keywords:** impurities, ICP OES, measurement uncertainty, certified calibration solution, standard addition with internal standard calibration.

### **1. INTRODUÇÃO**

Entre as diversas atribuições de um Instituto Nacional de Metrologia (INM) realizar, manter e disseminar as unidades de medida de um país, assegurando a sua rastreabilidade às unidades do Sistema Internacional de Unidades (SI) é uma importante atividade[1]. Na metrologia química, isso pode ser realizado mediante o uso de soluções de calibração e materiais de referência

certificado (MRC). A rastreabilidade de uma solução de calibração certificada ao SI é garantida se a pureza da matéria prima usada para o seu preparo é conhecida. Caso a pureza não possa ser determinada por técnicas de análise primárias (ex.: coulometria, diluição isotópica), uma abordagem indireta precisa ser utilizada. Neste caso, as frações de massa de todas as impurezas são medidas e a sua totalidade é subtraída do valor teórico de pureza, que por

definição é a unidade. Todos os elementos que não sejam o elemento matriz devem ser considerados como impurezas ao utilizar esta abordagem [2].

Uma técnica analítica adequada para a utilização da abordagem indireta para determinar a pureza de um material é a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES). Ao utilizar esta técnica, podem se determinar simultaneamente mais de 20 elementos considerados como impurezas (mensurandos), inclusive na presença de matrizes complexas. Para esses tipos de matrizes, diversos modelos matemáticos têm sido divulgados na literatura especializada para estimar a fração mássica de um mensurando e a sua incerteza de medição. Estes modelos incluem a calibração direta com adição de padrão e padrão interno[3]; a calibração inversa utilizando padrão interno e adição de padrão[4] e a calibração utilizando adição de padrão com interpolação[5].

Como parte dos procedimentos para a produção de um lote de solução de calibração certificada de sódio no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), foram realizados estudos para certificar a pureza da matéria prima, NaCl comercial de alta pureza nominal (>99,99 %), utilizando a abordagem indireta. Para poder determinar as impurezas presentes no sal, considerou-se como técnica de análise a ICP OES. Ao utilizar esta técnica, o sódio (elemento matriz) um elemento facilmente ionizável, provoca a alteração no sinal analítico de diversos mensurandos ao serem analisados [6]. Métodos de calibração com padrão interno ou adição de padrão são usualmente utilizados para reduzir o efeito de matriz [7]. Tendo em vista o elevado efeito de matriz do NaCl, neste trabalho foi utilizada uma abordagem combinando duas técnicas de calibração: adição de padrão e padrão interno, para determinação da fração mássica de mais de 20 elementos considerados impurezas em

NaCl e a posterior determinação da pureza desta matéria prima para produção de MR.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Equipamentos e materiais

ICP-OES modelo Optima 8300 (Perkin Elmer) equipado com uma câmara de nebulização tipo Scott, um nebulizador tipo “cross-flow”; um injetor de alumina de 2 mm de diâmetro interno e um autosampler modelo S10. O equipamento foi operado no modo axial utilizando as condições mostradas na tabela 1. Sistema de destilação modelo Duopur (Milestone). Purificador de água modelo Gradient A-10 (Millipore). Balança analítica (Sartorius) com capacidade de medição de 0,00001 g. Tubos de centrífuga de 13 e 50 mL de capacidade e micropipetas de 20 – 1000 µL de capacidade.

**Tabela 1.** Parâmetros de operação do ICP OES

Parâmetro	Valor
Vazão do plasma	10 L/min
Vazão de nebulização	0,8 L/min
Vazão do gás auxiliar	0,25 L/min
Vazão da bomba peristáltica	1,0 mL/min
Potência	1200 W
Delay	95 s
Aquisição do sinal	Altura de pico, 5 pontos de integração

### 2.2. Reagentes

NaCl Suprapur® (Merck). Soluções de calibração monoelementares de: Zn; Mo; V; Mn; Be; Mg; Ca; Al; Cu; B; Cd; Ti; P; Ba; Co; Pb; Ni; Cr; Sr; K; e Fe de 10,000 mg/g de concentração nominal (NIST). Solução de multielementar de calibração contendo 10 mg/L de Sc entre outros íons (Perkin Elmer).

## 2.2. Procedimentos

A amostra foi preparada a partir da dissolução de 0,5 g de NaCl (previamente seco a 110 °C/ 2h) em 20 g de uma solução de HNO<sub>3</sub> 2 %. A solução multielementar contendo 100 mg/kg foi preparada a partir das soluções de calibração certificadas (Seção 2.2).

A curva de adição de padrão com padrão interno foi preparada adicionando padrão interno (Sc) e solução multielementar à amostra para obter aproximadamente concentrações de 0,05 % de NaCl; 77 ng/g de Sc e concentrações na faixa de 0 à 100 ng/g de cada mensurando. Todas as soluções foram preparadas gravimetricamente em balança analítica.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Otimização das condições de análise

Para determinar a concentração ótima da matriz nas análises por calibração com adição de padrão com padrão interno, soluções contendo aproximadamente 50 ng/g de cada um dos mensurandos foram analisadas na presença de 0,025 ou 0,05% de NaCl. Para todos os mensurandos, exceto o P, foi obtido um sinal analítico quantificável. Foi observado que o comportamento do sinal dos mensurandos nas duas matrizes foi semelhante e por tanto foi utilizada a maior concentração da matriz (0,05% de NaCl) para as análises.

### 3.2. Determinação de impurezas

As concentrações dos mensurandos na curva de calibração foram escolhidas a partir dos limites de quantificação teóricos para cada elemento, fornecidos pelo fabricante do espectrômetro. Porém, na maioria dos mensurandos, somente foram detectados sinais em soluções com concentrações > 7,5 ng/g.

Após realizar as análises nas condições descritas na Seção 2, foram estimadas as concentrações de cada uma das impurezas

utilizando o modelo matemático descrito nas Equações 1 à 5[4].

$$x = b_0 + b_1 y \quad (1)$$

$$w = - b_0 \quad (2)$$

$$s(b_0) = u(b_0) \quad (3)$$

$$y = m_{\text{padrão externo}} * w_{\text{padrão externo}} / m_{\text{amostra}} \quad (4)$$

$$x = \text{sinal mensurando} / \text{sinal padrão interno} \quad (5)$$

Onde m é a massa do padrão externo, w é a fração mássica do padrão externo, m é a massa da amostra.

Todas as análises de regressão foram estimadas utilizando o software Microsoft Excel<sup>®</sup> e a função PROJ. LIN. Os resultados obtidos para a fração mássica (w) das impurezas metálicas, em ng de mensurando/ g de NaCl e a sua incerteza de medição (u) se encontram na Tabela 2.

**Tabela 2.** Análises de impurezas em NaCl

Mensurando (nm)	w (ng/g)	u (ng/g)	u (%)
Al 396.153	258,76	35,86	14%
B 249.772	207,36	16,06	8%
Ba 455.403	<LQ	--	--
Be 313.107	<LQ	--	--
Ca 317.933	148,87	59,74	40%
Cd 228.802	<LQ	--	--
Co 238.892	107,15	15,62	15%
Cr 267.716	18,8	13,55	72%
Cu 324.752	156,26	15,21	10%
Fe 238.204	455,72	13,52	3%
K 766.490	28,23	23,78	84%
Mg 285.213	9,97	18,13	182%
Mn 259.372	10,28	9,44	92%
Mo 202.031	<LQ	--	--
Ni 341.476	3791,63	87,72	2%
Pb 261.418	<LQ	--	--
Sr 407.771	<LQ	--	--
Ti 336.121	2261,08	72,24	3%
V 292.402	14,91	8,22	55%
Zn 206.200	<LQ	--	--

LQ: concentração menor que o Limite de Quantificação.

Como pode ser observado na tabela 2, a maioria dos mensurandos foram quantificados satisfatoriamente, com uma incerteza de medição aceitável para o nível de fração mássica estimada e a complexidade da matriz. Alguns elementos como Ba, Be, Cd, Mo, Pb, Sr e Zn, não foram detectados no sal com a técnica analítica utilizada.

### 3.3. Estimativa da pureza do NaCl

Considerando a somatória dos resultados de cada impureza descrita na tabela 2, e resultados de análises realizadas para determinar as impurezas aniônicas por cromatografia iônica, estimou-se a totalidade de impurezas presentes no NaCl a ser utilizado para a preparação de lote de MR (tabela 3).

**Tabela 3.** Estimativa das impurezas totais em NaCl

Impureza	w (ng/g)	u (ng/g)
Metálica	7496	141
Aniônica	9662	832
<b>Total</b>	<b>17158</b>	<b>844</b>

A pureza do NaCl a ser usado como matéria prima para o preparo de lote de MR foi estimada utilizando a equação 6 [2] e os resultados da Tabela 3.

$$w_{pur} = \frac{m_{sub} - \sum_i m_i}{m_{sub}} = 1 - \frac{\sum_i m_i}{m_{sub}} \quad (6)$$

Onde  $w_{pur}$  é a pureza da substância,  $m_{sub}$  é a massa da substância pura e  $\sum_i m_i$  é a somatória de todas as impurezas.

O valor obtido de NaCl, em fração mássica (%) foi de  $99,99829 \pm 0,00017$ , para um fator de abrangência (k) de 2.

### 4. CONCLUSÕES

Para a determinação simultânea de 20 impurezas em NaCl, foi aplicado efetivamente um modelo matemático em que se considera tanto a calibração inversa, quanto a adição de padrão com padrão interno. Dado que estava-se

trabalhando na faixa do limite de quantificação da técnica e na presença de uma matriz complexa, para alguns mensurandos a incerteza associada ao valor estimado da fração mássica do mensurando foi elevada (até 40%). Porém, por tratar-se de traços de impurezas, os valores relativamente altos de incerteza não tiveram impacto significativo no valor estimado da pureza do NaCl.

A pureza do sal foi estimada efetivamente utilizando a abordagem indireta, obtendo-se uma fração mássica maior a 99,99 % de NaCl. Com este resultado, este sal foi considerado adequado para seu uso no preparo de um lote de solução de calibração certificada de sódio pelo Inmetro.

### 5. REFERÊNCIAS

- [1] Osorio A, Metrologia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009, p. 120.
- [2] Kipphardt H, Matschat, *HMicrochim Acta*, **162** (2008) 269.
- [3] Hauswaldt A, Rienitz O, Jahrling R, Fischer N, Schiel D, Labarraque G, Magnusson B *AccreditQual Assur*, **17** (2012) 129.
- [4] Meija J, Pagliano E, Mester Z, *Anal Chem*, **86** (2014) 8563.
- [5] Andrade J, Teran-Baamonde J, Soto-Ferreiro R, Carlosena A, *AnalChimi Acta*, **780** (2013) 13.
- [6] Ohanlon K, Ebdon L, Foulkes M, *J Anal Atom Spectrom*, **11** (1996) 427.
- [7] Stepan M, Musil P, Poussel E, Mermet J, *Spectrochim Acta B*, **56** (2001) 443.