

## Determinação de metais em solo por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas empregando extração com DTPA

### Nota de aplicação

Agricultura

#### Autores

Marília S. Teodoro<sup>1</sup>, Daniela Schiavo<sup>2</sup>, Mônica Ferreira Abreu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto Agronômico de Campinas, IAC, Campinas, SP, Brasil

<sup>2</sup>Agilent Technologies, São Paulo, SP, Brazil



#### Resumo

Extratos de amostras de solo empregando o extrator ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) foram analisadas usando o Agilent 4100 — Espectrômetro de Emissão Atômica com Plasma Induzido por Micro-ondas (MP-AES). Cádmio, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn foram determinados nos extratos. O sistema de introdução de amostra com nebulizador OneNeb e correção automática do sinal de fundo com o programa de controle e aquisição e dados MP Expert contribuíram para minimizar os efeitos provocados pelos concomitantes da matriz e emissão de sinal fundo. Limites de detecção obtidos estão entre 0,4 e 103,0 µg/L e a reprodutibilidade foi verificada comparando-se as determinações por diferentes reprodutibilidade técnicas, tais como, espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS) e espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).



Agilent Technologies

## Introdução

A determinação de metais em solo é de extrema importância devido aos efeitos prejudiciais associados a elementos potencialmente tóxicos que são acumulados no solo. Esse acúmulo se deve a presença de biossólidos, fertilizantes, corretivos, defensivos agrícolas e outros insumos que são empregados na agricultura. Além disso, a absorção dos mesmos pelas plantas, pode provocar a entrada na cadeia alimentar [1]. Outras fontes de contaminação para solos são o despejo de efluentes a partir de indústrias, descarte de esgoto doméstico rural, uso de pesticidas e eliminação de resíduos sólidos em locais não apropriados [2].

Um dos métodos mais eficiente e utilizado para avaliar a disponibilidade de micronutrientes em amostra de solo é o emprego do extrator DTPA, que atua na complexação de metais. O agente quelante reage com os íons livres em solução formando complexos solúveis resultando na redução da atividade dos metais livres em solução [1, 3]. Esse procedimento se tornou o método oficial para extração de micronutrientes (Cu, Fe, Mn e Zn) em solos no estado de São Paulo (Brasil). Cádmio e Pb, não são considerados micronutrientes, eles foram inclusos nessas análises devido a reação do agente quelante com esses elementos em solução.

As determinações dos elementos geralmente são realizadas por FAAS ou ICP OES. Nesta aplicação foi descrito um método analítico convencional para o preparo de amostra (extração com DTPA) para a determinação de micronutrientes em amostras de solo empregando Agilent 4100 MP-AES. O plasma de nitrogênio proporciona uma redução no custo operacional e de manutenção, pois o instrumento requer apenas um compressor de ar e um gerador de nitrogênio para operação. Além disso, a estabilidade do plasma induzido por micro-ondas combinado ao nebulizador OneNeb possibilita determinações com precisão em extratos de solos preparados com DTPA.

## Experimental

### Instrumentação

O equipamento Agilent 4100 MP-AES foi utilizado em todas as determinações. O sistema de introdução de amostra foi composto por uma câmara de nebulização do tipo ciclônica (simples) passo e nebulizador OneNeb. O programa de controle e aquisição e dados MP Expert foi utilizado para subtrair automaticamente o sinal de fundo do sinal analítico. Nesse caso, um espectro do sinal de fundo obtido do branco analítico é salvo e subtraído de cada solução referência e amostra analisada. Esse software também foi usado para otimizar a pressão de nebulização e a posição de visualização para cada elemento. Devido a essa otimização e considerando que todas as determinações são realizadas sequencialmente, cada elemento é determinado em sua melhor condição.

Nas Tabelas 1 e 2 estão apresentadas as condições de operação do instrumento empregada na determinação de metais em solo empregando solução extratora DTPA.

**Tabela 1.** Condições de operação para o Agilent 4100 MP-AES para análise de extratos solos

Parâmetros do instrumento	Condição de operação
Nebulizador	OneNeb - inerte
Câmara de nebulização	Ciclônica – simples passo
Tempo de leitura (s)	2
Número de replicatas	3
Tempo de estabilização (s)	10
Correção de sinal de fundo	Automática

**Tabela 2.** Comprimentos de onda, posição de visualização, pressão de nebulização e tipo de calibração utilizadas para determinação de Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn por MP-AES

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Posição de visualização (mm)	Pressão do nebulizador (kPa)	Calibração
Cu	324,754	0	120	Linear
Fe	259,940	10	100	Linear
Mn	257,610	10	100	Linear
Zn	213,857	10	80	Rational
Cd	228,802	10	100	Linear
Cr	425,433	-10	180	Linear
Pb	405,781	0	140	Linear

### Material

Foram utilizados cachimbos de PVC com capacidade de 10 cm<sup>3</sup>, frascos cônicos de polietileno, mesa agitadora com movimento circular e rotação mínima de 220 rpm, papel de filtro, medidor de pH, pipetas volumétricas ou automáticas, béqueres e provetas para o preparo das soluções. A vidraria foi lavada com detergente e em seguida deixada no banho com solução de HCl 10% v/v de um dia para o outro.

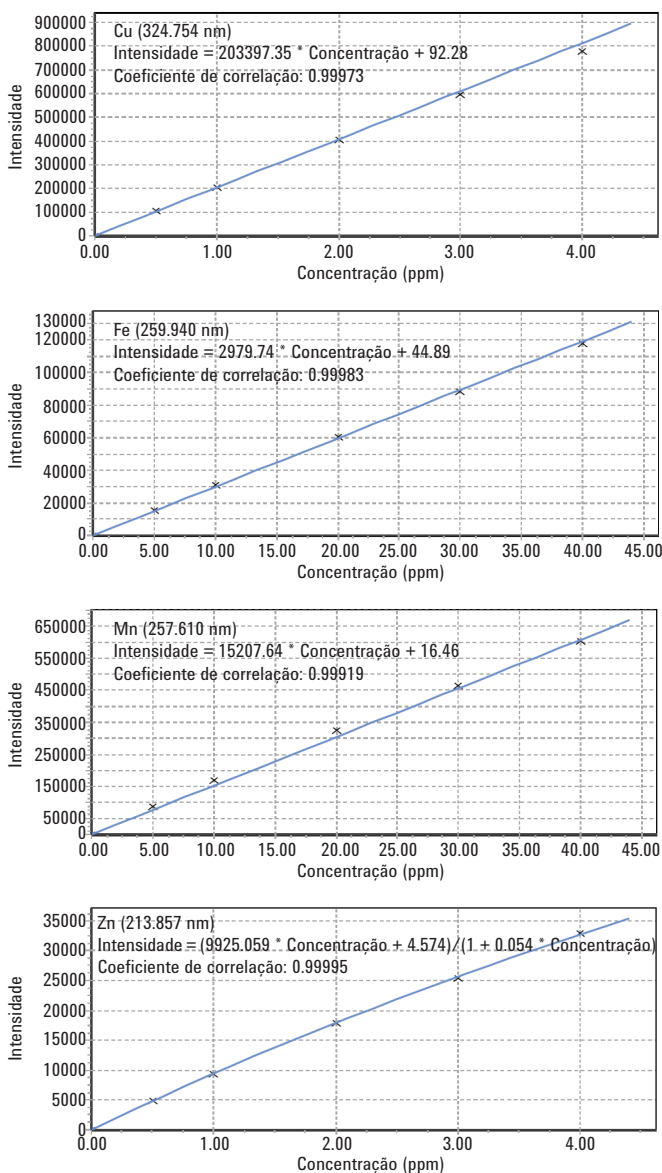
### Soluções

A solução extratora de DTPA foi preparada adicionando em um béquer 200 mL de água desionizada, 1,96 g de DTPA (Aldrich) e 14,9 mL de trietanolamina (Merck) e, em seguida, agitando-se para completa dissolução. Em seguida, adicionou-se 1,47 g de CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (Merck). A solução foi transferida para um balão volumétrico de 1L e o volume foi completado com água desionizada. O pH da solução foi ajustado para 7,3 com solução de ácido clorídrico 4 mol/L. Como o volume de HCl utilizado para o ajuste do pH é muito pouco, não ocorre a precipitação do PbCl<sub>2</sub>. Para preparar a solução de HCl 4 mol/L, 33 mL de HCl concentrado (Merck) foi adicionado cuidadosamente em 50 mL de água desionizada e o volume completado para 100 mL com água desionizada. Solução multielementar contendo 50 mg/L de Cd, Cu, Cr, Pb e Zn e 500 mg/L de Fe e Mn mg/L (Specsol ICP-G475), respectivamente, foram usadas para preparar as soluções de calibração em meio similar as amostras 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 e 4,0 mg/L de Cd, Cr, Pb e Zn e 5,0; 10; 20; 30 e 40 mg/L de Fe e Mn. Na Figura 1

estão apresentadas as curvas analíticas de calibração obtidas para Cu, Fe, Mn e Zn por MP-AES que são micronutrientes tipicamente determinado com solução de extração DTPA.

### Preparo dos extratos

Foram cachimbados 20 cm<sup>3</sup> de solo em frascos cônicos de polietileno e adicionado um volume de 40 mL da solução extratora de DTPA. Os frascos foram tampados e agitados por 2 h a 220 rpm. Os extratos, preparados em triplicata, foram imediatamente filtrados.



**Figura 1.** Curvas analíticas obtidas para Cu, Fe, Mn e Zn por MP-AES

## Resultados e Discussão

Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados multiplicando-se por 3 e 10 vezes o desvio padrão de 14 leituras consecutivas do branco dividido pelo coeficiente angular curva analítica de calibração, respectivamente. A Tabela 3 apresenta os valores obtidos para todos os analitos. A partir desses dados, podemos destacar a capacidade de detecção do 4100 MP-AES. Os limites de detecção obtidos para Cd, Cu e Fe foram 5, 14 e 29 vezes melhores quando comparado ao FAAS, respectivamente. Para outros elementos foram melhores ou comparáveis ao do ICP-OES com configuração radial [4]. O plasma induzido por microondas é especialmente vantajoso quando comparado a métodos como o espectrômetro de absorção atômica com chama (FAAS), pois dispensa o uso de gás acetileno e/ou óxido nitroso e possui maior frequência analítica. O tempo de análise manual para o 4100 MP-AES para essa aplicação pode variar de 40–60 s. Comparando-se com o ICP-OES, não requer o uso de nenhum gás com alto consumo e custo elevado como é o caso do argônio.

Para avaliar a repetibilidade do método de extração, os elementos foram determinados nas amostras do interlaboratorial do IAC por MP-AES, FAAS e ICP-OES. Os resultados estão apresentados nas Tabelas de 4 a 8. As concentrações de Cd e Cr nas amostras ficaram abaixo do limite de detecção. Em virtude do nível de concentração de Pb nas amostras, o estudo comparativo foi realizado somente com o ICP-OES. Para verificar se existe uma diferença significativa entre as médias e se os fatores exercem influência em alguma variável dependente foi realizada a análise de variância e os resultados mostraram que as determinações em diferentes instrumentos são comparáveis, pois não houve diferença significativa para um nível de confiança de 95%. Além disso, foi aplicado o teste Tukey que é um dos testes de comparação de médias e os resultados mostraram que não houve efeito significativo sobre a determinação dos micronutrientes Cu, Fe, Mn, Pb e Zn pelo método de solução de extração DTPA usando diferentes instrumentos (Tabela 9).

**Tabela 3.** Limites de detecção e quantificação para Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Pb e Zn em extratos de DTPA determinados por MP-AES e FAAS

Element	MP-AES		FAAS	
	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)	LOD (µg/L)	LOQ (µg/L)
Cd	3,3	10,9	17,0	56,6
Cr	0,4	1,4	*	*
Cu	2,8	9,3	40,0	133,2
Fe	8,6	28,6	250,0	832,5
Mn	3,1	10,4	5,0	16,6
Pb	103,0	343,1	*	*
Zn	30,2	100,4	15,0	49,9

\*LD para Cr e Pb para FAAS não foram calculados

## Conclusão

A determinação de metais em solo empregando extração com DTPA e determinações pelo Agilent 4100 MP-AES é um procedimento simples e efetivo que pode ser facilmente implementado em análises de rotina com precisão. Além disso, o Agilent 4100 MP-AES apresenta baixo custo operacional e de manutenção pois dispensa o uso de gases inflamáveis e caros. Os limites de detecção obtidos são comparáveis aqueles tipicamente observados para ICP-OES e melhores que FAAS. A aplicação de testes estatísticos possibilitou concluir que os resultados obtidos por esses três métodos são compatíveis.

## Referências

1. C. A. de Abreu; M. F. de Abreu; L. H. Soares; and J. C. de Andrade, The effects of the DTPA extraction conditions on the determination of micronutrients in Brazilian soils. *Commun. Soil Sci. Plant.*, 1-11, 28, 1997.
2. T. Hettipathirana, Determination of metals in soils using the 4100 MP-AES, Australia, 2011, PN 5990-8914EN.
3. W. L. Lindsay and W. A. Norvell, Development of a DTPA soil test for zinc, iron, manganese, and copper. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 421-428, 42, 1978
4. T. T. Nhan, Analysis of soil extracts using the Agilent 725-ES, United States of America, 2010, IO-034

**Tabela 4.** Determinação de Cu em solos utilizando solução de extração DTPA por MP-AES, FAAS e ICP-OES (n = 3)

Cu	mg/L					
	MP-AES		ICP-OES		FAAS	
	Amostras	Results	R.S.D. (%)	Results	R.S.D. (%)	Results
1	0,28 ± 0,01	3,57	0,250 ± 0,005	2,00	0,32 ± 0,01	3,12
2	1,17 ± 0,02	1,70	1,23 ± 0,02	1,62	1,21 ± 0,08	6,61
3	0,98 ± 0,02	2,04	1,09 ± 0,02	1,83	1,12 ± 0,05	4,46
4	1,65 ± 0,03	1,81	1,75 ± 0,02	1,14	1,70 ± 0,05	2,94
5	2,03 ± 0,04	1,97	2,23 ± 0,04	1,79	2,29 ± 0,16	6,98
6	0,27 ± 0,01	3,70	0,29 ± 0,01	3,44	0,38 ± 0,05	13,15
7	1,12 ± 0,02	1,78	1,24 ± 0,01	0,80	1,28 ± 0,01	0,78

**Tabela 5.** Determinação de Fe em solos utilizando solução de extração DTPA por MP-AES, FAAS e ICP-OES (n = 3)

Fe	mg/L					
	MP-AES		ICP-OES		FAAS	
	Amostras	Results	R.S.D. (%)	Results	R.S.D. (%)	Results
1	5,83 ± 0,28	4,80	6,45 ± 0,09	1,39	6,42 ± 0,92	14,33
2	3,42 ± 0,02	0,58	3,93 ± 0,08	2,03	3,67 ± 0,27	7,35
3	17,44 ± 0,59	3,38	19,22 ± 0,35	1,82	18,03 ± 1,29	7,15
4	4,49 ± 0,15	3,34	4,79 ± 0,07	1,46	4,29 ± 0,17	3,96
5	2,35 ± 0,15	6,38	2,19 ± 0,07	3,19	3,25 ± 1,94	59,69
6	6,23 ± 0,28	4,49	7,10 ± 0,15	2,11	6,31 ± 1,12	17,74
7	2,85 ± 0,05	1,75	2,93 ± 0,04	1,36	2,72 ± 0,20	7,35

**Tabela 6.** Determinação de Mn em solos utilizando solução de extração DTPA por MP-AES, FAAS e ICP-OES (n = 3)

Mn	mg/L					
	MP-AES		ICP-OES		FAAS	
	Amostras	Results	R.S.D. (%)	Results	R.S.D. (%)	Results
1	50,73 ± 0,41	0,80	50,91 ± 1,06	2,08	51,67 ± 0,28	0,54
2	14,04 ± 0,36	2,56	16,11 ± 0,08	0,49	17,12 ± 1,34	7,82
3	5,90 ± 0,05	0,84	5,89 ± 0,19	3,22	6,27 ± 0,28	4,46
4	4,40 ± 0,16	3,63	4,57 ± 0,06	1,31	4,81 ± 0,27	5,61
5	0,88 ± 0,07	7,95	0,91 ± 0,01	1,09	1,00 ± 0,25	25
6	22,48 ± 0,98	4,35	25,96 ± 0,69	2,65	24,82 ± 1,54	6,20
7	8,30 ± 0,16	1,92	8,94 ± 0,14	1,56	9,07 ± 0,35	3,85

**Tabela 7.** Determinação de Pb em solos utilizando solução de extração DTPA por MP-AES, FAAS e ICP-OES (n = 3)

Pb	mg/L				
	MP-AES		ICP-OES		
	Amostras	Results	R.S.D. (%)	Results	R.S.D. (%)
1	< LD	-	< LD	-	-
2	0,54 ± 0,02	3,70	0,49 ± 0,005	1,02	
3	0,62 ± 0,006	0,96	0,78 ± 0,04	5,12	
4	0,13 ± 0,01	7,69	0,13 ± 0,02	15,38	
5	0,17 ± 0,01	5,88	0,20 ± 0,006	3,0	
6	0,23 ± 0,03	13	0,28 ± 0,005	1,78	
7	0,37 ± 0,01	2,70	0,36 ± 0,004	1,11	

**Tabela 8.** Determinação de Zn em solos utilizando solução de extração DTPA por MP-AES, FAAS e ICP-OES (n = 3)

Zn	mg/L					
	MP AES		ICP OES		FAAS	
	Amostras	Results	R.S.D. (%)	Results	R.S.D. (%)	Results
1	0,22 ± 0,008	3,63	0,21 ± 0,01	4,76	0,28 ± 0,01	3,57
2	0,70 ± 0,02	2,85	0,79 ± 0,02	2,53	0,79 ± 0,08	10,12
3	0,26 ± 0,006	2,30	0,26 ± 0,02	7,69	0,30 ± 0,04	13,33
4	0,43 ± 0,01	2,32	0,48 ± 0,01	2,08	0,63 ± 0,05	7,93
5	0,39 ± 0,02	5,12	0,42 ± 0,05	11,90	0,56 ± 0,02	3,57
6	0,64 ± 0,05	7,81	0,77 ± 0,04	5,19	0,50 ± 0,02	4,00
7	0,34 ± 0,02	5,88	0,34 ± 0,005	1,47	0,49 ± 0,02	4,08

**Tabela 9.** Valores médios (erro padrão) para Cu, Fe, Mn e Zn, em mg/L, extratos de solo determinadas por MP-AES, ICP-OES e FAAS ( $\alpha = 0,05$ )

Equipamento	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn
	<sup>1</sup> Média (erro padrão)	<sup>1</sup> Média (erro padrão)	<sup>1</sup> Média (erro padrão)	<sup>1</sup> Média (erro padrão)	<sup>1</sup> Média (erro padrão)
MP-AES	2,60a (0,44)	23,81a (8,44)	18,98a (4,76)	0,67a (0,10)	0,78a (0,09)
ICP OES	2,94a (0,44)	28,30a (8,44)	19,53a (4,76)	0,86a (0,10)	0,86a (0,09)
FAAS	2,96a (0,44)	29,42a (8,44)	20,58a (4,76)	-	0,96a (0,09)

1 – Médias seguidas da mesma letra, na coluna, não diferem entre si pelo teste de Tukey, considerando o valor nominal de 5% de significância

**[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)**

Agilent shall not be liable for errors contained herein or for incidental or consequential damages in connection with the furnishing, performance or use of this material.

Information, descriptions, and specifications in this publication are subject to change without notice.

© Agilent Technologies, Inc. 2013

Published August 21, 2013

Publication number: 5991-2961PT



**Agilent Technologies**