

# Determinação multielementar em fertilizantes pelo Agilent 4210 MP-AES

Atendendo ao regulamento brasileiros com a determinação de 17 elementos em fertilizantes comerciais



## Autor

Rodolfo Lorençatto  
Agilent Technologies, Inc.

## Introdução

Os fertilizantes são amplamente utilizados para aumentar o rendimento das colheitas, fornecendo minerais essenciais às plantas. Diversos autores (1–5) descreveram a importância dos fertilizantes para o setor de agronegócios para alcançar uma alta produtividade agrícola. É importante entender e avaliar a composição das matérias-primas utilizadas na fabricação de um fertilizante, para garantir sua eficácia em um determinado solo e/ou planta. Os fertilizantes minerais são obtidos através do processamento de minerais naturais que contêm altos níveis de P, K, Ca, Mn e outros elementos essenciais para o crescimento das plantas. No entanto, o produto final também pode conter elementos potencialmente nocivos para plantas e seres humanos, como As, Cd, Cr, Hg e Pb. Esses elementos podem migrar das plantações para águas subterrâneas, contaminando o meio ambiente, ou permanecer em plantas comestíveis. Para regular a produção de fertilizantes, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) brasileiro publicou a Portaria nº 27, alterada pela Instrução Normativa nº 7 em maio de 2016 (6). As concentrações máximas permitidas para metais pesados especificadas nas normas dependem da composição do fertilizante e do uso pretendido.

A determinação de elementos em fertilizantes normalmente é feita usando Espectrometria de Absorção Atômica com Chamas (FAAS), Espectrometria de Absorção Atômica de Forno de Grafite (GFAAS), e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES). Estas técnicas são bem documentadas e confiáveis, mas a espectrometria de absorção atômica (AAS) usa gases perigosos e as técnicas de AAS normalmente medem um elemento por vez. As concentrações de elementos potencialmente prejudiciais que são comumente observados em fertilizantes estão abaixo dos limites de quantificação do ICP-OES, portanto, há necessidade de sensibilidade extra. Mais recentemente, a Espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por microondas (MP-AES) tem sido utilizada para a análise destes elementos (3, 5). O MP-AES combina as características multielementares do ICP-OES com a facilidade de uso do FAAS. Por se tratar de uma técnica de emissão atômica, não há necessidade de uso de lâmpadas de cátodo oco ou fontes contínuas. O MP-AES Agilent 4210 usa nitrogênio para gerar o plasma, que pode ser obtido do ar usando o gerador de nitrogênio Agilent 4107. Uma vez que o instrumento utiliza o ar para funcionar, o custo de propriedade é menor do que outras técnicas.

Medir o teor dos elementos de fertilizantes que contêm matéria orgânica usando espectroscopia atômica pode ser desafiador, mas o MP-AES tem sido usado com sucesso para a determinação multielementar em fertilizantes (1). O preparo de amostras é crucial, e o método de preparo utilizado depende dos elementos a serem medidos.

Neste estudo, cinco fertilizantes com composições diferentes foram digeridos em ácido e analisados em uma única corrida usando o MP-AES Agilent 4210. A lista de elementos incluiu: Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, V, e Zn. O método estava de acordo com a Portaria nº 27 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento para verificar a composição dos fertilizantes comerciais. A determinação de As e Hg em fertilizantes usando o MP-AES 4210 está descrita em outro local (3, 5).

## Parte experimental

### Instrumentação

Todas as medições foram realizadas usando um MP-AES Agilent 4210 equipado com uma câmara de nebulização ciclônica de duplo passo e um nebulizador OneNeb Série 2. O N<sub>2</sub> foi fornecido usando um gerador de nitrogênio Agilent 4107. Todos os comprimentos de onda foram selecionados da biblioteca do software MP Expert, de acordo com a sensibilidade requerida. As condições de operação do MP-AES são mostradas na Tabela 2.

Parâmetro	Configuração
Replicatas	3
Correção do sinal de fundo	Automática (exceto Mo e Cd: fora do pico direito)
Tempo de leitura (s)	3 (exceto Cd, 10 s e Pb, 5 s)
Posição de visualização	0
Fluxo do nebulizador (L/min)	0,5
Velocidade da bomba (rpm)	12
Tempo de captação (s)	15
Tempo de estabilização (s)	15
Ajuste de calibração	Linear
Tubulação de amostras	Laranja/verde
Tubulação de drenagem	Azul/azul
Câmara de nebulização	Duplo passo
Nebulizador	OneNeb série 2, com umidificador de nitrogênio
Tempo de corrida total de aquisição (min)	4

### Reagentes e padrões

Os padrões monoelementares de estoque Agilent 1.000 mg/L de Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, V, e Zn foram misturados a uma solução final contendo 10% (v/v) de HCl (Merck, São Paulo, Brasil) e água Tipo 1 (Sartorius, Göttingen, Alemanha). As faixas de concentração incluíram: 0,2 a 1,0 mg/L para Cd, Co, Mo, e Ni; 1 a 5 mg/L para Al, Cr, Mg, Mn, V, e Zn; 2 a 10 mg/L para B, Ca, Cu, Fe, e Pb; 5 a 25 mg/L para K, e 5 a 50 mg/L para P.

### Preparo de amostras

Cinco tipos diferentes de fertilizantes foram comprados em uma loja local em São Paulo, Brasil (Figura 1). Utilizou-se um sistema de digestão assistida por microondas de câmara fechada Multiwave GO (Anton Paar, Graz, Áustria) para preparar as amostras. Cada fertilizante foi preparado em triplicata adicionando 5,0 mL de HCl e 5,0 mL de água Tipo I a 0,25 g de amostra triturada. Deixou-se a mistura reagir durante cinco minutos antes de fechar o recipiente de politetrafluoroetileno (PTFE) e aplicar o procedimento de digestão da amostra descrito na Tabela 1. Após o resfriamento, a solução foi transferida para um frasco volumétrico de 50 mL e o volume preenchido com água Tipo I. O fator de diluição inicial foi de 200x, e essa solução foi usada para fazer outras diluições, conforme necessário.

**Tabela 2.** Condições de operação do MP-AES.



**Figura 1.** Amostras de fertilizantes antes e depois da trituração: a: ureia (já triturada), b: fertilizante de folhagem, c: fertilizante orgânico, d: fertilizante NPK e, por último, e: fertilizante mineral.

O Material de Referência Padrão (SRM) 695 - Elementos em nível de traço em fertilizante multinutriente (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, Departamento de Comércio, EUA) também foi preparado em triplicata. Foi utilizado para verificar a exatidão do método e para validar o procedimento de preparo de amostras. Foram preparados sete brancos de HCl a 10% (v/v) utilizando o mesmo procedimento de preparo usado para as amostras.

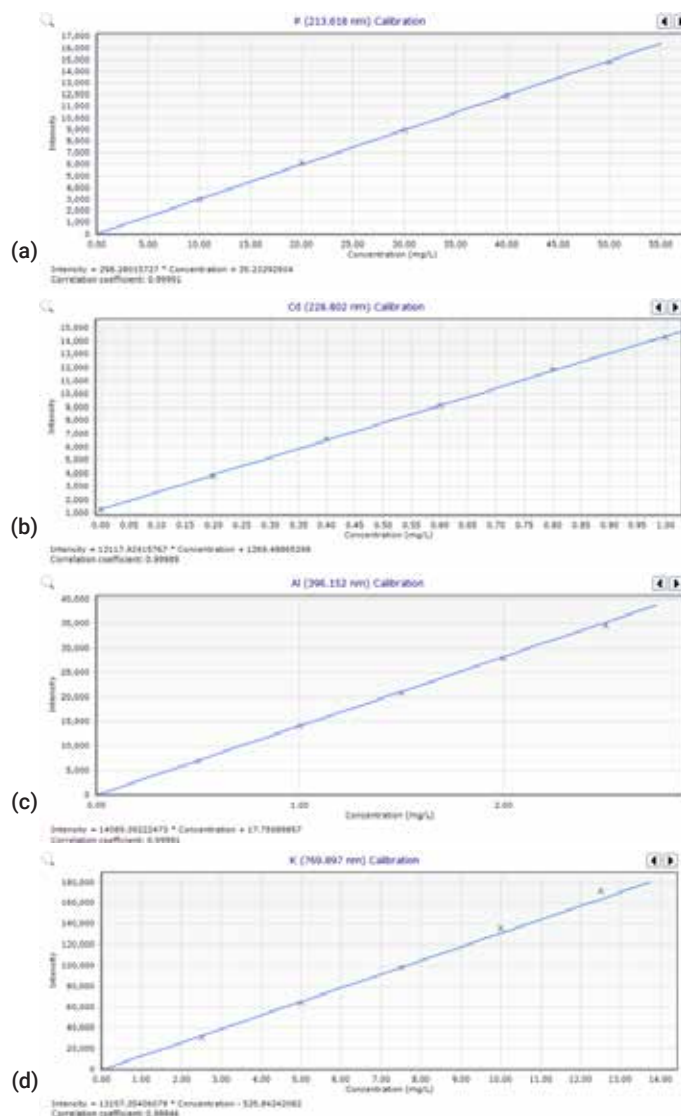
**Tabela 1.** Programa de digestão assistida por microondas.

Etapa	Tempo de rampa (min)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
1	10	100	2
2	10	150	10
3	10	170	5

## Resultados e discussão

### Linearidade de calibração

Cada elemento foi calibrado usando uma calibração de seis pontos. Todas as curvas de calibração apresentaram boa linearidade ao longo da faixa de concentração, conforme indicado pelos coeficientes de correlação ( $R > 0,999$ ) dados na Tabela 3. Curvas de calibração representativas para P 213,618 nm, Cd 228,802 nm, Al 396,152 nm e K 769,897 nm são mostrados na Figura 2.



**Figura 2.** Curvas de calibração para (a) P 213,618 nm, (b) Cd 228,802 nm, (c) Al 396,152 nm e (d) K 769,897 nm.

Excelentes figuras de mérito foram obtidas para todos os 17 elementos medidos pelo MP-AES, como mostrado na Tabela 3. Os Limites de Quantificação (LOQs) foram calculados usando 10 vezes o desvio padrão de leituras de sete brancos e multiplicando o resultado pelo fator de diluição inicial (200x). Todos os LOQs excederam os requisitos especificados na Portaria nº 27, mostrando que a sensibilidade do MP-AES é suficiente para a análise. Se for necessário obter dados para menos analitos, o tempo de análise pode ser reduzido. A frequência analítica pode ser melhorada usando acessórios de produtividade, como o amostrador automático Agilent SPS 4 e o sistema avançado de válvula (AVS 4). O AVS 4 também reduz a carga da matriz no sistema de introdução de amostra, o que é útil se um grande número de amostras estiver sendo

analisado. Comprimentos de onda menos sensíveis foram usados para elementos de alta concentração, como Ca, K e Mg, enquanto os comprimentos de onda de emissão mais sensíveis foram usados para elementos menos sensíveis ou de baixa concentração, como Cd, Pb e P. Essa abordagem permitiu que todos os elementos fossem determinados na mesma corrida. Ao eliminar a necessidade de fazer diluições sucessivas, a produtividade é melhorada e os possíveis erros de contaminação devido a múltiplas diluições são evitados. Não foram observadas interferências espectrais significativas no SRM ao comparar os espectros dos padrões e amostras.

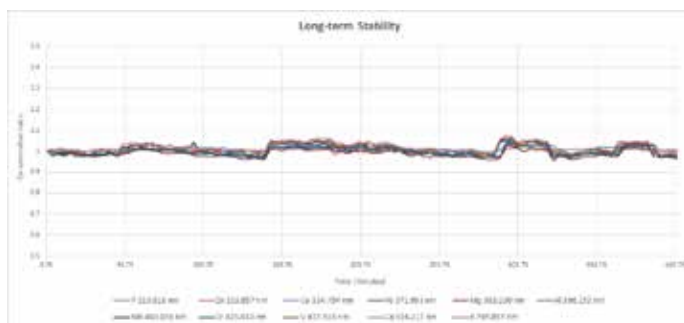
**Tabela 3.** Linearidade e limites de quantificação para 17 elementos analisados pelo MP-AES.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Coefficiente de Correlação	LOQ (mg/kg)	Instrução Normativa SDA n° 27 (mg/kg) <sup>a</sup>
Al	396,152	0,9999	0,8	-
B	249,772	0,9998	18	-
Ca	616,217	0,9996	4,1	-
Cd	228,802	0,9999	2,1	3,00
Co	350,228	0,9999	6,5	-
Cr	425,433	0,9997	0,3	200
Cu	324,754	0,9999	3,9	-
Fe	371,993	0,9997	4,6	-
K	769,897	0,9995	4,8	-
Mg	383,230	0,9998	81	-
Mn	403,076	0,9998	0,9	-
Mo	386,410	0,9998	2,3	-
Ni	341,476	0,9999	6,4	70
P	213,618	0,9999	684	-
Pb	405,781	0,9998	10	100
V	437,923	0,9998	1,1	-
Zn	213,857	0,9995	12	-

<sup>a</sup>Limite regulado mais baixo.

### Teste de estabilidade a longo prazo

Uma solução de fertilizante SRM foi analisada cerca de 100 vezes, o que equivale a aproximadamente 7 horas. A Figura 3 mostra excelente estabilidade para P, Zn, Cu, Fe, Mg, Al, Mn, Cr, V, Ca e K com % de RSDs abaixo de 2,4%. Esta excelente precisão significa que o MP-AES 4210 pode realizar corridas durante um dia de trabalho típico, sem a necessidade de recalibrar.



**Figura 3.** Resultados do teste de estabilidade a longo prazo para a medição contínua de vários elementos em uma amostra de fertilizante SRM diluída ao longo de sete horas.

### Recuperação SRM

A exatidão do método foi avaliada através da análise do fertilizante NIST (Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia) 695 SRM. Os resultados de recuperação para todos os analitos relatados na Tabela 4 variaram de 89 a 116% com precisão (RSD%, desvio padrão relativo) menor que 10% (n = 3), conforme mostrado na Tabela 5. Os resultados demonstram a capacidade do MP-AES 4210 de determinar com precisão todos os elementos nos níveis requeridos em amostras de fertilizantes.

**Tabela 4.** NIST 695 – Elementos em nível de traços em resultados de fertilizantes multinutrientes SRM e recuperações com base em valores certificados ou de referência n = 3.

Elemento	Valor de referência (mg/kg)	Concentração medida (mg/kg)	Recuperação (%)
Al	6.100	6.724 ± 704	110
B	1.110	1.107 ± 102	100
Ca	22.600	21.338 ± 541	94
Cd	16,9 (12,4 – 23,2)*	16,9 ± 0,3	100
Co	65,3 (27,4 – 65,7)*	75,9 ± 0,4	116
Cr	244 (136 – 192)*	239 ± 1,8	98
Cu	1.225	1.246 ± 112	102
Fe	39.900	38.842 ± 777	97
K	116.500	107.849 ± 2.734	93
Mg	17.900	18.086 ± 369	101
Mn	3.050	3.076 ± 63	101
Mo	20,0 (10,2 – 16,8)*	17,7 ± 0,1	89
Ni	135 (85 – 131)*	125 ± 0,8	93
P	72.000	70.830 ± 5.018	98
Pb	273 (231 – 281)*	266 ± 2,0	97
V	122	110 ± 0,9	90
Zn	3.250	3.332 ± 278	103

\*Faixa de concentração fornecida no adendo do certificado de análise do NIST 695, página 5 (7). Os dados foram obtidos utilizando um método mais rotineiro de digestão por microondas com ácido nítrico concentrado, seguido por detecção de ICP-OES.

## Análise quantitativa de fertilizantes

Cinco fertilizantes comerciais foram analisados usando o MP-AES 4210. As concentrações quantitativas para Cd, Cr, Ni e Pb estavam todas abaixo dos limites regulatórios especificados na Instrução Normativa SDA nº 27, como mostrado na Tabela 5.

Os resultados na Tabela 5 para K e P são dados como concentrações de compostos. As concentrações medidas foram multiplicadas por 1,20458 e 2,29136 respectivamente, e depois convertidas em %. Isso foi feito automaticamente usando o recurso de coluna personalizada do software MP Expert.

**Tabela 5.** Análise de cinco fertilizantes de diferentes composições usando o MP-AES Agilent 4210.

Elemento	Amostra A (mg/kg)	Amostra B (mg/kg)	Amostra C (mg/kg)	Amostra D (mg/kg)	Amostra E (mg/kg)
Al	<0,8	<0,8	3.575 ± 121	6.531 ± 649	682 ± 49
B	<18	3.984 ± 262	35.017 ± 3.330	<18	219 ± 12
Ca	43 ± 3,7	1.268 ± 3,4	41.993 ± 3.275	9.082 ± 719	123.707 ± 5.919
Cd	<2,1	<2,1	<2,1	<2,1	<2,1
Co	<6,5	<6,5	19 ± 1,4	<6,5	12 ± 0,4
Cr	<0,3	0,4 ± 0,01	<0,3	<0,3	<0,3
Cu	<3,9	4,1 ± 0,5	43 ± 1,9	26 ± 0,8	305 ± 30
Fe	<4,6	28 ± 2,2	2.716 ± 65	3.611 ± 343	7.102 ± 315
K <sub>2</sub> O	0,03%	12,3%	11,7%	1,1%	13,3%
Mg	253 ± 20	224 ± 11	3.756 ± 316	4.133 ± 711	8.256 ± 187
Mn	<0,9	4,1 ± 0,3	344 ± 17	126 ± 9,2	858 ± 48
Mo	<2,3	<2,3	22 ± 1,3	<2,3	4,4 ± 0,3
Ni	<6,4	<6,4	<6,4	50 ± 4,3	13 ± 1,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	<0,1%	19,3%	5%	0,8%	10%
Pb	<10	13 ± 0,4	29 ± 1,1	15 ± 0,1	<10
V	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,1	<1,1	<1,1	<1,1
Zn	14 ± 1,3	1.444 ± 102	212 ± 27	96 ± 2,9	621 ± 46

A concentração de nutrientes nos rótulos dos fertilizantes representa a garantia do fabricante para uma porcentagem mínima de nutrientes no produto. Os resultados na Tabela 6 comparam as concentrações de nutrientes garantidas pelo fabricante com as concentrações medidas usando MP-AES. Alguns dos resultados do MP-AES estão abaixo dos valores marcados, por ex., Zn e B na amostra B e K<sub>2</sub>O na amostra C. Os resultados mais baixos podem ser devido à falta de homogeneidade da amostra. No entanto, o MP-AES apresentou concentrações mais altas de K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nas amostras B e E. Dependendo das matérias-primas utilizadas

para a produção, normalmente minerais, surgem variações na composição final de K<sub>2</sub>O e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Os fabricantes devem controlar rigorosamente o teor dos elementos das matérias-primas e adotar uma abordagem de equilíbrio de massa para a composição final dos fertilizantes.

**Tabela 6.** Concentrações de nutrientes garantidas para três fertilizantes e resultados da análise do MP-AES. Não foram fornecidas informações de concentração garantida para as amostras A e D.

Amostra de fertilizante	B	C	E
Concentração indicada no rótulo do produto	15% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,2% Zn 0,7% B 10% K <sub>2</sub> O	5% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 15% K <sub>2</sub> O	10% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 10% K <sub>2</sub> O
Concentração medida pelo MP-AES 4210	19,3% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 0,14% Zn 0,4% B 12,3% K <sub>2</sub> O	5,0% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 11,7% K <sub>2</sub> O	11,7% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 13,3% K <sub>2</sub> O

## Conclusão

Um método simples e completo para a determinação de 17 elementos em fertilizantes usando o MP-AES Agilent 4210 foi desenvolvido e avaliado. O MP-AES 4210 oferece excelente desempenho analítico para a aplicação, conforme indicado pelos LOQs, estabilidade a longo prazo e teste de recuperação SRM.

Visto que o MP-AES usa um plasma à base de nitrogênio, a necessidade de gases caros e inflamáveis exigidos pelo FAAS é eliminada. O MP-AES representa, portanto, uma alternativa mais segura e de baixo custo ao FAAS para a determinação de nutrientes e contaminantes em fertilizantes.

O MP-AES 4210 alcançou excelente linearidade para todos os elementos em uma faixa dinâmica linear ampla, superando a faixa linear do FAAS. Ele também oferece maior sensibilidade que o FAAS, como mostrado pelos LOQs para todos os elementos, incluindo B, P e Al, que são difíceis de analisar usando um instrumento baseado em chama. Os resultados também cumpriram os limites mais baixos estabelecidos na norma brasileira nº 27 da SDA para Cd, Cr, Ni e Pb.

A exatidão do método foi avaliada através da análise do fertilizante NIST 695 SRM. As recuperações para a maioria dos elementos estavam dentro de ± 10% dos valores certificados.

Este estudo e estudos anteriores relatados na literatura mostram que o MP-AES pode ser considerado uma técnica analítica alternativa para AA e ICP-OES para a análise de amostras de fertilizantes.

## Referências

1. V. Pelizzaro, A. Pensato, A. Carcano, M. Costedoat, Determination of Macro and Micronutrients in Fertilizers using MP-AES, Agilent publication, [5994-0566EN](#)
2. W. Li, P. Simmons, D. Shrader, T. J. Herrman, S. Y. Dai, Microwave plasma-atomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer; *Talanta* 112, **2013**, 43–48.
3. A. F. Lima, M. C. Da Costa, D. C. Ferreira, E. M. Richter, R.A.A. Munoz, Fast ultrasound-assisted treatment of inorganic fertilizers for mercury determination by atomic absorption spectrometry and microwave-induced plasma spectrometry with the aid of the cold-vapor technique, *Microchem J.* 118, **2014**, 40–44.
4. A. F. Lima, F.F. Lima, E. M. Richter, R.A.A. Munoz, Combination of sonication and heating for metal extraction from inorganic fertilizers prior to microwave-induced plasma spectrometry determination, *Applied Acoustics*, artigo na imprensa.
5. R. C. Machado, C.D.B. Amaral, J. A. Nóbrega, A.R.A. Nogueira, Multielemental Determination of As, Bi, Ge, Sb and Sn in Agricultural Samples Using Hydride Generation Coupled to Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry, *J. Agric. Food Chem.* **2017**, 65, 4839-4842.
6. Portaria nº 27, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, maio 2016, <http://www.agricultura.gov.br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/legislacao/in-sda-27-de-05-06-2006-alterada-pela-in-sda-07-de-12-4-16-republicada-em-2-5-16.pdf> (acessado em março de 2019)
7. Certificate of Analysis, Standard Reference Material 695 Trace Elements in Multi-Nutrient Fertilizer, [https://www-s.nist.gov/srmors/view\\_detail.cfm?srm=695](https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=695) (acessado em março de 2019)

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

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.