

# Comparação de Configurações para Leitura de Potássio em ICP-OES

FERREIRA, M.I.L.<sup>1\*</sup>; GERMANO, M.G.<sup>2</sup>; OLIVEIRA JUNIOR, A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Universidade Estadual de Londrina-UEL, meilynideriha@hotmail.com; <sup>2</sup> Analista A, Embrapa Soja; <sup>3</sup> Pesquisador, Embrapa Soja, Londrina – PR.

## Introdução

Uma das ferramentas mais utilizadas na avaliação do estado nutricional das plantas é a análise química do tecido vegetal. A soma dos teores de C, O e H na matéria seca do tecido vegetal é geralmente superior a 90%, sendo que os outros 10% são constituídos por macro (N, Ca, Mg, K, P, S, em g kg<sup>-1</sup>) e micro nutrientes (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, e Zn, em mg kg<sup>-1</sup>) (SILVA, 2009). O potássio (K) é absorvido em grande quantidade pelas raízes, desempenhando importante função no estado energético da água na planta, na translocação e armazenamento de assimilados e na manutenção da água nos tecidos vegetais. A quantidade de K<sup>+</sup> na solução do solo necessária para o crescimento das plantas depende da espécie e do seu estado de crescimento. Os teores podem variar de 1 a 50 mg L<sup>-1</sup> ou mais, em solos fertilizados, e dependem das características químicas e mineralógicas do solo (FERNANDES, 2006).

A determinação da concentração de K em amostras de tecido vegetal por meio da técnica de espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) tem como princípio a análise dos metais dissolvidos na solução (extrato ácido) (GINÉ-ROSIAS, 1998). Durante a transição dos átomos do estado excitado para o estado fundamental, cada elemento químico emite um sinal de comprimento de onda definido. A quantidade de luz emitida é proporcional à concentração desse elemento na solução. A presença de elevadas concentrações de um determinado analito em material vegetal, como é o caso do K, causa elevado sinal de fundo comumente denominado como ruído, o que potencializa a ocorrência de interferências espectrais e pode reduzir drasticamente a vida útil da tocha de quartzo (OLIVEIRA et al., 2012).

Para minimizar esse efeito, alguns equipamentos permitem a leitura do analito em duas vistas (axial e radial). A vista axial é a mais sensível e por isso é indicada para os analitos presentes em menor concentração. A vista radial, por sua vez, serve como opção para os analitos presentes em concentrações mais elevadas, a exemplo do K. O inconveniente da utilização da vista radial é o aumento no tempo de leitura das amostras, tendo em vista que o equipamento não permite adquirir o sinal das duas vistas simultaneamente. A utilização da vista radial leva ao incremento médio de 5 segundos por amostra, e se considerarmos que o tempo total para leitura de cada amostra é de 60 segundos, a utilização da leitura de K na vista axial poderá levar a economia de uma amostra a cada 20 analisadas. Extrapolando para 10000 amostras por ano, a redução de custos com a quantificação dos elementos no ICP-OES seria de 500 amostras.

Portanto, o objetivo do trabalho foi comparar diferentes configurações do ICP-OES na determinação da concentração de K, em amostras de tecido vegetal, buscando reduzir o tempo de leitura das amostras e, conseqüentemente, o custo operacional do equipamento.

## Material e Métodos

Foram comparadas 996 leituras de K em amostras que incluem a parte aérea, grãos e folhas de soja, além de folhas de trigo e de girassol. As amostras foram analisadas no Laboratório de Análise de Solo e de Tecido Vegetal da Embrapa Soja.

As comparações foram feitas considerando como configuração padrão no ICP-OES, a quantificação da concentração de K no comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 766,49nm, utilizando a vista radial (766,49Rd), ao passo que as configurações opcionais avaliadas foram: i) vista axial e  $\lambda=766,49\text{nm}$  (766,49Ax) e ii) vista axial e  $\lambda=404,72\text{nm}$  (404,72Ax). As demais configurações do equipamento foram mantidas inalteradas.

### Digestão de amostras

As amostras foram digeridas em Forno de Micro-ondas Marca CEM, Modelo *Mars Xpress*, utilizando-se 6 mL de solução aquosa de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 1:1, e 1 mL de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) a 130 Volumes. Foram utilizados 0,25 g de tecido vegetal, e o volume foi aferido para 30 mL (diluição de 120x). As condições de digestão em micro-ondas foram: 10 minutos de rampa (aquecimento); manutenção da temperatura em 170°C (15 minutos), com potência de 1600 w, e resfriamento por 20 minutos, até temperatura ambiente.

### Determinações analíticas

O equipamento analítico utilizado foi o espectrômetro de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), marca Perkin Elmer, modelo *Optima 8300DV* (Dual View). Este equipamento realiza as leituras das amostras simultaneamente para todos os analitos, e permite ambas as configurações para detecção do sinal (axial e radial).

### Análise estatística

O teste estatístico utilizado foi proposto por Leite e Oliveira (2002). Este procedimento é empregado para comparar duas variáveis dependentes quantitativas, combinando três testes: i) o teste  $F(H_0)$  para verificar simultaneamente se os estimadores do modelo de regressão linear  $b_0$  e  $b_1$  são iguais a 0 e 1, respectivamente; ii) o teste t para o erro médio ( $t_{\text{erro médio}}$ ), que avalia se existe algum viés (bias) entre as variáveis e está relacionado a acurácia e/ou precisão do método proposto em relação ao método padrão; e iii) análise do coeficiente de correlação linear ( $r_{yij}$ ) em comparação ao erro médio [ $(r_{yij}) \geq |1-\text{erro médio}|$ ]. Com base nessas estatísticas, é proposta uma regra de decisão para o teste de hipótese de identidade entre dois grupos de dados quantitativos. Os métodos são considerados idênticos quando os resultados para os três testes forem:

$$\text{a) } F(H_0) = \text{ns}; \quad t_{\text{erro médio}} = \text{ns}; \quad [(r_{yij}) \geq |1-\text{erro médio}|] = \text{Sim}$$

$$\text{b) } F(H_0) = *; \quad t_{\text{erro médio}} = \text{ns}; \quad [(r_{yij}) \geq |1-\text{erro médio}|] = \text{Sim}$$

## Resultados e Discussão

Observou-se elevada correlação entre as concentrações de K nas configurações avaliadas (Figura 1). Entretanto, pelo teste proposto por Leite e Oliveira (2002), verificou-se que não há igualdade nas concentrações de K determinadas com as configurações **766,49Ax** e **404,72Ax** em relação à configuração padrão do ICP-OES (**766,49Rd**). Em ambas os casos, a identidade não foi verificada pelo não atendimento das pressuposições do teste t para o erro médio, que foi significativo, e que demonstra a existência de um possível erro sistemático, bem como, uma alta variabilidade na detecção do sinal com a vista axial.

A Tabela 1 apresenta a estatística descritiva para quatro faixas de concentração de K (<10; 10-20; 20-30 e >30 g kg<sup>-1</sup>), definidas em função das leituras realizadas nas condições padrão. De forma geral, observou-se maior variabilidade nas determinações com a vista axial, caracterizadas em alguns casos pelo maior coeficiente de variação, ou ainda, pela maior amplitude na concentração de K.

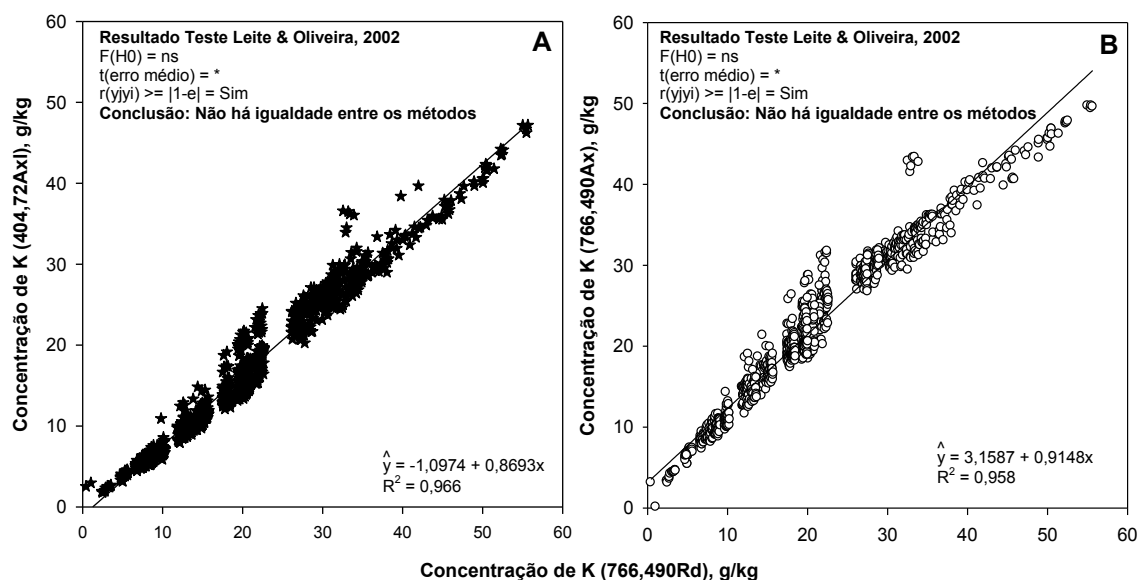


Figura 1. Modelos de regressão linear ajustados para a concentração de K testados na vista axial (404,72 e 766,49 nm) e a concentração nas condições padrão (radial a 766,49 nm).

Tabela 1. Estatística descritiva agrupando a concentração de K em quatro faixas de concentração

|               | K<br>766,490Rd           | K<br>404,72Ax<br><10 g kg <sup>-1</sup> | K<br>766,49Ax | K<br>766,49Rd          | K<br>404,72Ax<br>10-20 g kg <sup>-1</sup> | K<br>766,49Ax |
|---------------|--------------------------|---|---------------|------------------------|---|---------------|
| N. obs        | 154                      | 154                                     | 154           | 327                    | 327                                       | 327           |
| Média         | 7,3                      | 5,3                                     | 8,6           | 16,0                   | 12,4                                      | 17,8          |
| Mínimo        | 0,4                      | 1,8                                     | 0,1           | 10,0                   | 6,4                                       | 10,0          |
| Máximo        | 10,0                     | 10,9                                    | 14,3          | 20,0                   | 21,3                                      | 28,0          |
| Amplitude     | 9,6                      | 9,1                                     | 14,2          | 10,0                   | 14,9                                      | 18,0          |
| Desvio Padrão | 2,106                    | 1,483                                   | 2,241         | 2,951                  | 2,944                                     | 3,417         |
| CV%           | 28,84                    | 27,98                                   | 26,05         | 18,44                  | 23,74                                     | 19,19         |
|               | 20-30 g kg <sup>-1</sup> |   |               | >30 g kg <sup>-1</sup> |   |               |
| N. obs        | 285                      | 285                                     | 285           | 203                    | 203                                       | 203           |
| Média         | 23,6                     | 19,8                                    | 25,8          | 36,7                   | 30,5                                      | 35,8          |
| Mínimo        | 20,0                     | 13,4                                    | 18,4          | 30,0                   | 23,7                                      | 29,3          |
| Máximo        | 30,0                     | 27,1                                    | 32,7          | 55,7                   | 47,2                                      | 49,7          |
| Amplitude     | 10,0                     | 13,7                                    | 14,3          | 25,6                   | 23,5                                      | 20,4          |
| Desvio Padrão | 3,272                    | 3,759                                   | 3,680         | 6,503                  | 5,365                                     | 5,038         |
| CV%           | 13,86                    | 18,98                                   | 14,26         | 17,71                  | 17,59                                     | 14,07         |

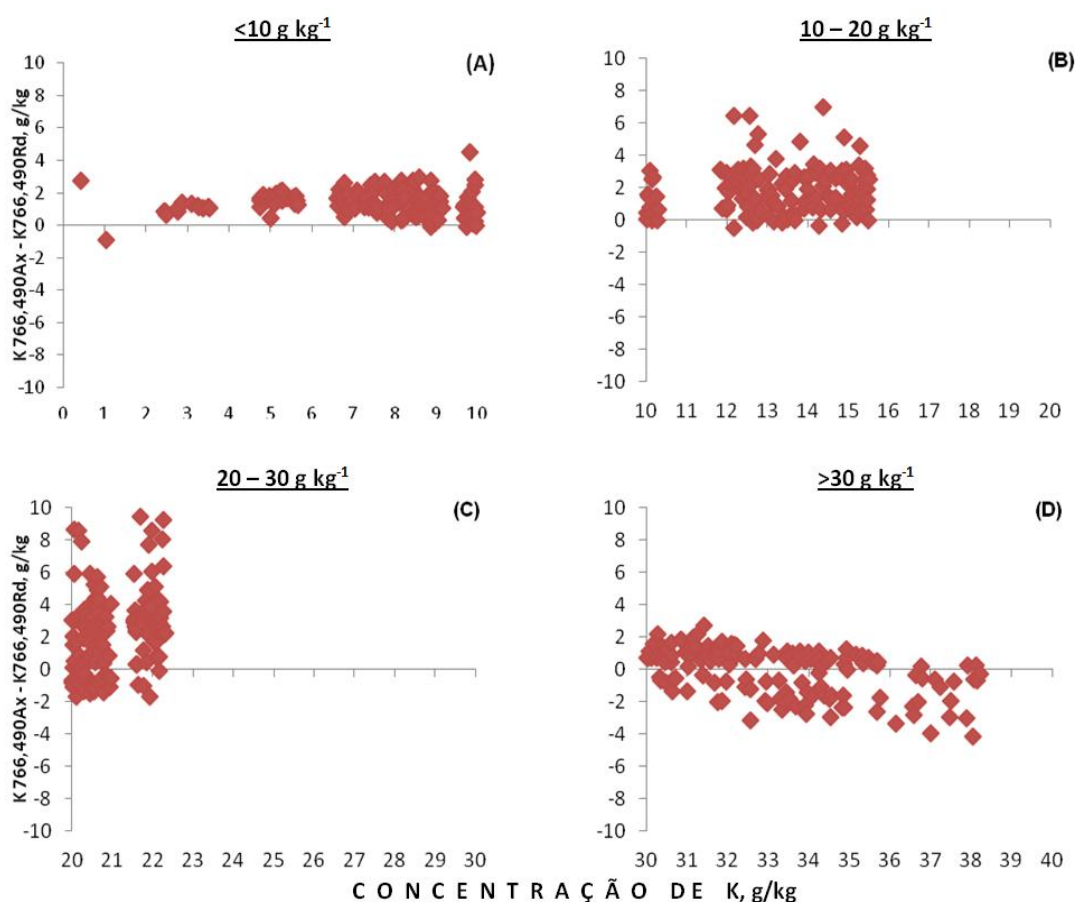
Para melhor avaliar o desempenho e diagnosticar a existência de possíveis erros sistemáticos, foi calculada a variação da concentração de K determinada na vista Axial (**766,49Ax** e **404,72Ax**) em comparação com a configuração padrão do ICP-OES (**766,49Rd**) (Figuras 2 e 3). Observou-se que, para a leitura na configuração **766,49Ax**, a concentração de K foi consistentemente superior à determinada nas condições padrão, especialmente para concentração de K inferior a 30 g kg<sup>-1</sup>

(Figura 2 A,B,C). Em amostras com elevada concentração de K, as leituras foram subestimadas (Figura 2D). Para as leituras na condição **404,72Ax**, as concentrações foram sistematicamente inferiores à observada na leitura padrão, independente da faixa de concentração de K, subestimando os resultados (Figura 3).

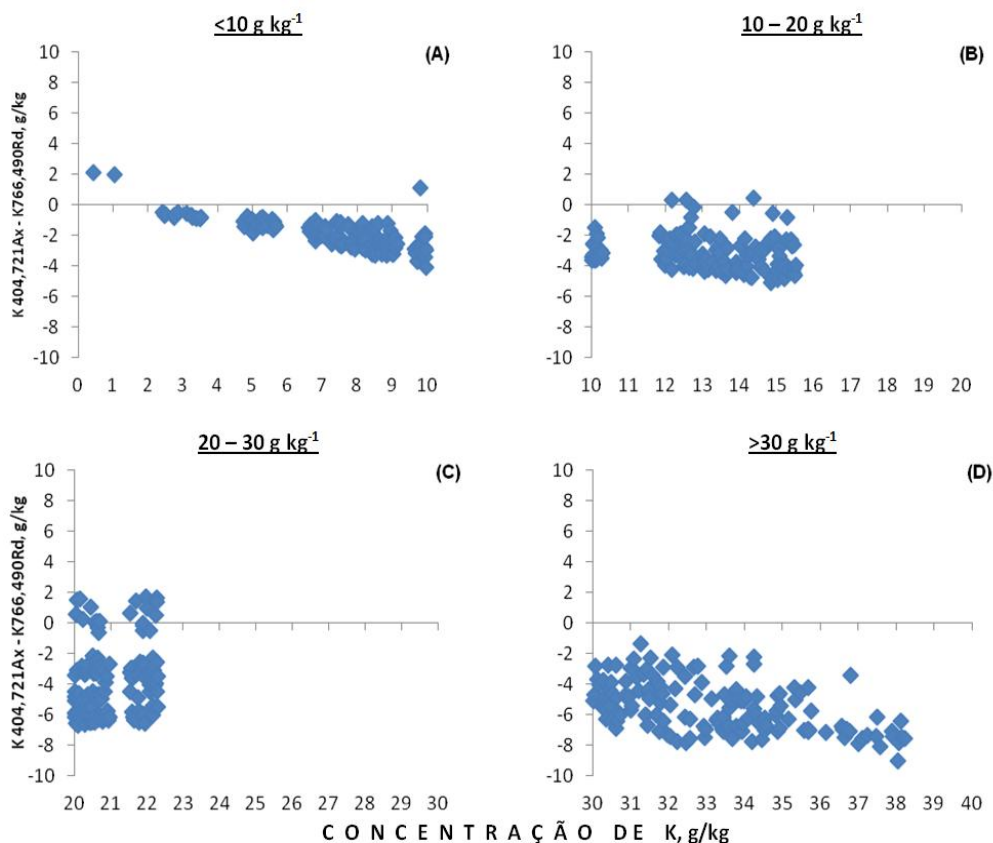
Em ambos os casos, independente do comprimento de onda, ocorreu variabilidade quando se comparou a leitura padrão com a axial. Nesse sentido, vários fatores podem estar envolvidos, entre eles a interferência de outros analitos e as interferências espectrais, além do *blooming*. O efeito *blomming* ocorre quando um pixel supera em muito sua capacidade, ou seja, torna-se saturado, e a carga “transborda” em pixels adjacentes. É um fenômeno encontrado frequentemente em detectores do tipo CCD (*Charge Coupled Device*). Se o *blooming* ocorre em análise de amostras por ICP-OES, o resultado será um impacto negativo sobre os dados, superestimando linhas de emissão fracas e causando interferência de sinal. Isto pode ocorrer na leitura de amostras com elevadas concentrações de analito, como é o caso do K em extratos de tecido vegetal.

## Conclusão

Não houve identidade estatística entre os métodos. Os métodos alternativos parecem promissores para estudos futuros que visem à diminuição do tempo de leitura e consumo de argônio, mas necessitam de otimização, aliada ao ajuste de métodos e modificações na configuração do equipamento.



**Figura 2.** Diferença entre a concentração de K determinada na vista Axial, no comprimento de onda 766,49 nm e a concentração de K na configuração padrão do ICP (Vista Radial e 766,49 nm). Dados agrupados em quatro faixas de concentração (<math><10</math>; <math>10-20</math>; <math>20-30</math> e <math>>30</math> g/kg de K)



**Figura 3.** Diferença entre a concentração de K determinada na vista Axial, no comprimento de onda 404,72 nm e a concentração de K na configuração padrão do ICP (Vista Radial e 766,49 nm). Dados agrupados em quatro faixas de concentração (<math><10</math>; <math>10-20</math>; <math>20-30</math> e <math>>30</math> g/kg de K)

## Referências

- SILVA, F. C. da. **Análise química do tecido vegetal**. In: Manual de Análises Químicas de Solo, Plantas e Fertilizantes. 2 ed. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. P. 193-304.
- FERNANDES, M. S. **Nutrição Mineral de Plantas**. Viçosa, MG: Sociedade Brasileira de Ciências do Solo, 2006. P. 281-289
- GINÉ-ROSIAS, Maria Fernanda. **Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES)**. Piracicaba: CENA, 1998, 148P:il. (Série Didática, v.3)
- OLIVEIRA, Adriana A.; NÓBREGA, Joaquim A.; PEREIRA-FILHO, Edénir R.; TREVIZAN, Lilian C. **Avaliação de ICP-OES com configuração axial ou radial para determinação de iodo em sal de cozinha**. Quím. Nova. Vol. 35, n° 7. São Paulo: 2012.
- LEITE, H. G.; OLIVEIRA, F.H.T. **Statistical Procedure to Test the Identity of Analytical Methods**. Communications in Soil Science and Plant Analysis. V. 33, n° 7-8. New York: 2002