

# 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.

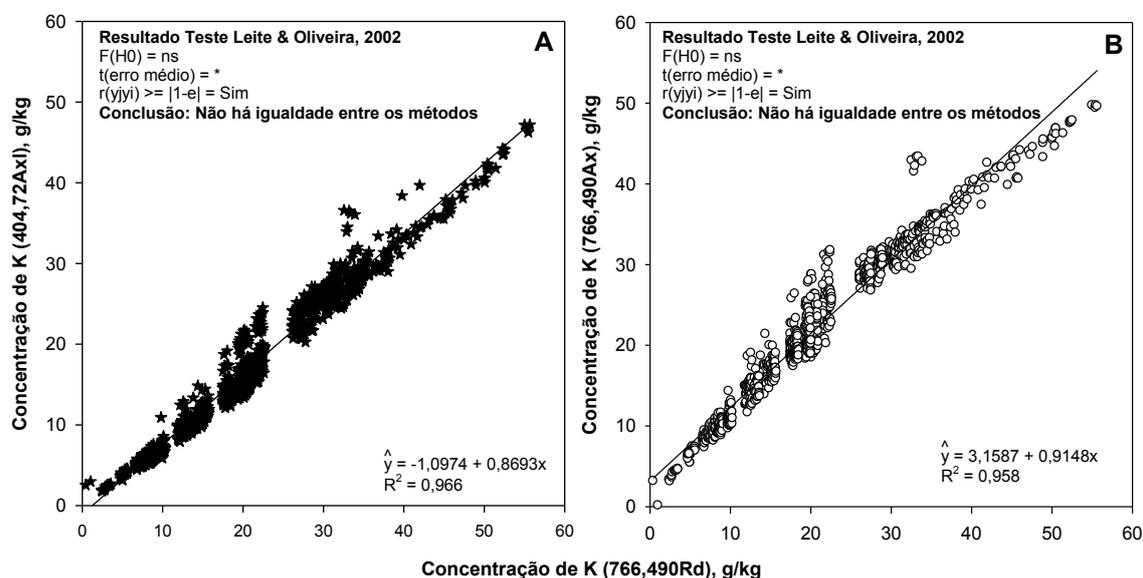


Figura 1. Modelos de regressão linear ajustados para a concentração de K testados na vista axial (404,72 e 766,49 nm) e a concentração nas condições padrão (radial a 766,49 nm).

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

	K 766,490Rd	K 404,72Ax <10 g kg <sup>-1</sup>	K 766,49Ax	K 766,49Rd	K 404,72Ax 10-20 g kg <sup>-1</sup>	K 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

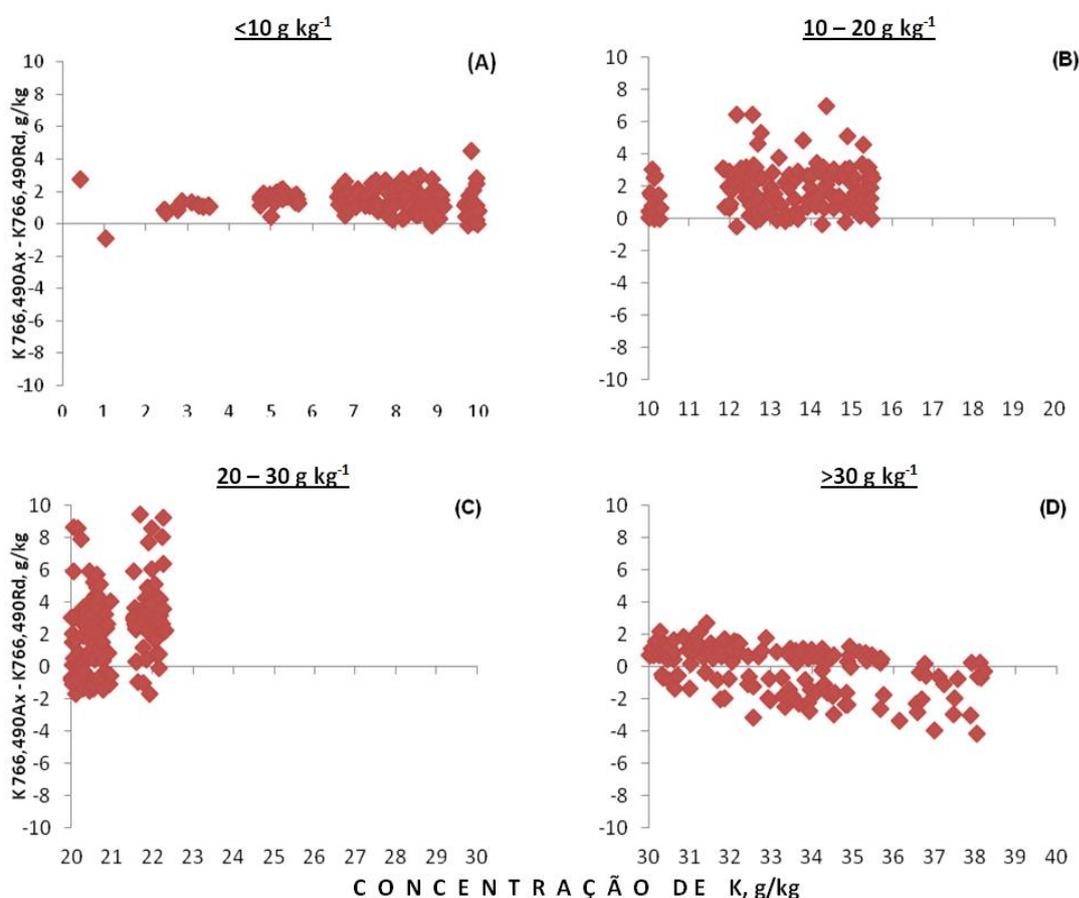
Para melhor avaliar o desempenho e diagnosticar a existência de possíveis erros sistemáticos, foi calculada a variação da concentração de K determinada na vista Axial (**766,49Ax** e **404,72Ax**) em comparação com a configuração padrão do ICP-OES (**766,49Rd**) (Figuras 2 e 3). Observou-se que, para 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).

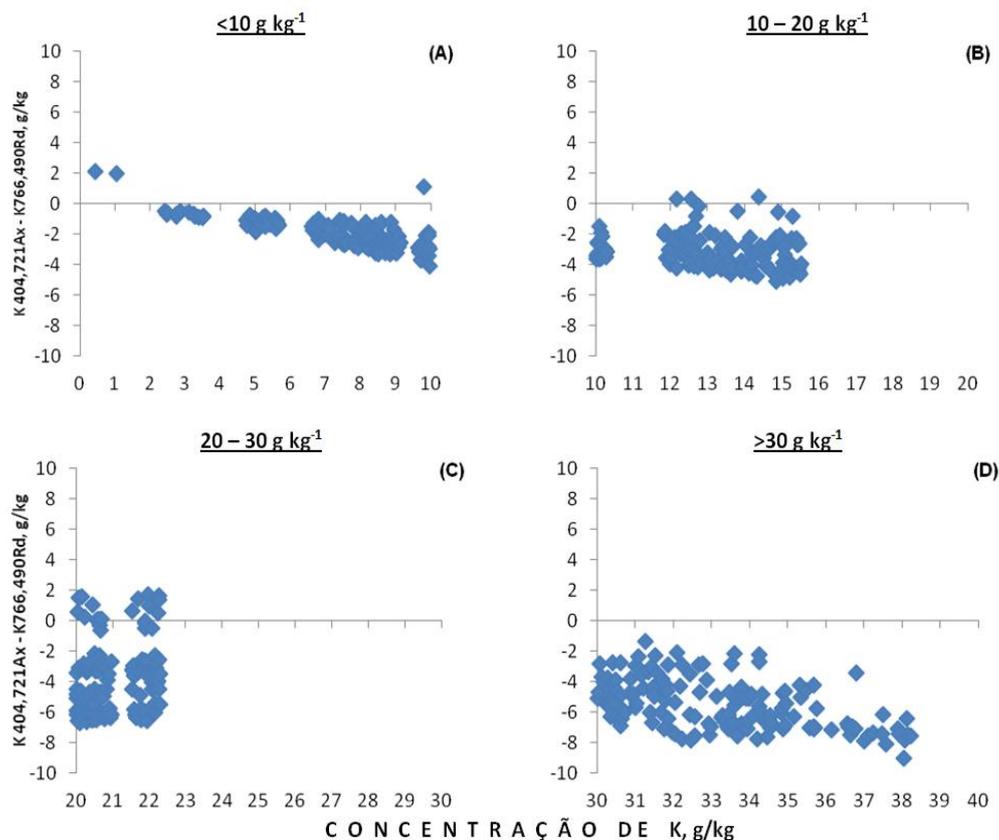
Em ambos os casos, independente do comprimento de onda, ocorreu variabilidade quando se comparou a leitura padrão com a axial. Nesse sentido, vários fatores podem estar envolvidos, entre eles a interferência de outros analitos e as interferências espectrais, além do *blooming*. O efeito *blomming* ocorre 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