

Validação de Metodologia de Análise de Selênio em Águas conforme Método EPA 7742

Jéssica Braga Ambrogi, Karine Dias Gomes e Rodrigo Leandro Bonifácio
Laboratório de Poços de Caldas - LAPOC

INTRODUÇÃO

O aparelho Varian Spectra AA 220FS é um espectrômetro de absorção atômica que realiza análises de vários elementos, através do forno de grafite, gerador de hidretos e chama acetileno-ar comprimido. Para o Selênio é utilizado o gerador de hidretos, que fornece maior sensibilidade na análise deste elemento, normalmente presente em baixas concentrações em amostras ambientais. O princípio de análise de selênio esta descrito no método EPA 7742 [1]. Esse método é aprovado para matrizes com até 1000 mg/l de concentração de cobalto, cobre, ferro, mercúrio e níquel. É possível determinar concentrações entre 3 µg/l ate 750 µg/l em efluentes, solos e águas. Todas as amostras, incluindo as aquosas, devem passar por uma etapa de digestão antes da análise. Como reagentes devem ser acrescentados um canal ácido (com ácido clorídrico 10 mol/L) e também uma solução redutora preparada a partir de 4% de sódio borohidreto (NaBH_4) e 0,4% de hidróxido de sódio (NaOH). Para a análise por absorção atômica por geração de hidretos, é necessário que o selênio seja reduzido do estado +6 para o estado +4. A solução resultante é introduzida no equipamento analisador e, através de um sistema em fluxo contínuo ocorre a reação do Selênio +4 com o borohidreto em meio de acido clorídrico para formar o hidreto de Selênio, SeH_4 Este é introduzido na chama através da célula de quartzo e é analisado por espectrometria de absorção atômica.

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é adequar a metodologia de analise de Selênio em águas ao método 7742 da EPA. Esses estudos são passos para implantação da ISO17025 no Laboratório de Poços de Caldas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (LAPOC/CNEN).

METODOLOGIA

- Equipamento SPECTRA A(VARIAN).
- Equipamento Milli-Q 18,2 MΩ.cm
- Padrão certificado de Selênio 1000mg/L
- Método utilizado EPA 7742

Todos os padrões foram preparados utilizando-se água bidestilada e deionizada (Milli-Q 18,2 MΩ.cm), vidraria descontaminada por imersão overnight em ácido nítrico 20% e ácido nítrico p.a. purificado em destilador por sub-ebulição. Todas as soluções foram preparadas a partir de padrões certificados rastreáveis a padrões de alta confiabilidade metrológica e material volumétrico calibrado na RBC (Rede Brasileira de Calibração). As amostras são preparadas a partir do método de digestão 3030F do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [2], que consiste na adição de 2 ml de ácido nítrico 1+1 e 10ml de ácido clorídrico 1+1 em 50 ml de amostras. Essa solução é aquecida em chapa, coberta com um vidro de relógio, a 90°C até reduzir volume entre 25 e 20 ml. A redução de selênio é realizada através do aquecimento da amostra digerida, a 70°C por 30 minutos em banho-maria. Esse aquecimento é feito em meio acido clorídrico na presença de ureia. A solução resultante é introduzida no equipamento analisador e, através de um

sistema em fluxo contínuo ocorre a reação do Selênio +4 com o borohidreto em meio de ácido clorídrico para formar o hidreto de Selênio, SeH_4 . Este é introduzido na chama através da célula de quartzo e é analisado por espectrometria de absorção atômica. Foram realizados estudos de avaliação da faixa linear de trabalho e recuperação de padrão, a partir da adição de quantidade conhecida de selênio a amostras de água em dois níveis de concentração. Esta amostra foi submetida a todo tratamento analítico previsto na metodologia.

RESULTADOS

Estudos do método de digestão:

Anteriormente, o método utilizado no LAPOC/CNEN era baseado no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (SMWW) 3030E, que consiste na adição de 5 ml de ácido nítrico em 50 ml de amostra, seguido de aquecimento em chapa até secagem total. Após análises foram observados dois problemas, relacionados à secagem e ao uso do ácido nítrico. Inicialmente, o método de digestão deixa bem claro que não se deve ferver a amostra e/ou secá-las, pois há perda de selênio neste processo, o que foi confirmado na prática. Após a digestão, quando as amostras eram levadas para a análise, o excesso de ácido nítrico reagia com o borohidreto do canal redutor do gerador de hidretos, formando a água régia o que provocava na leitura um efeito deriva, causando aumento sistemático na concentração medida. A partir desses resultados, foi escolhido o método de digestão 3030F que contém ácido clorídrico e menor quantidade de ácido nítrico, o que minimiza este efeito.

Estudo de faixa de trabalho linear:

A curva de selênio era feita a partir de padrões de 5 $\mu\text{g/L}$, 10 $\mu\text{g/L}$ e 20 $\mu\text{g/L}$. Após as análises observou-se que a curva após o terceiro ponto perdia sua linearidade. Com isto, foram feitos testes com padrões de faixa mais restrita de concentração. A curva mais

adequada para a leitura foi a de 2 $\mu\text{g/L}$ a 10 $\mu\text{g/L}$, cujos coeficiente de correlação que obtidos ficaram por volta de 0,9998 e 0,9997.

Estudos de recuperação:

Estudos de recuperação foram feitos a partir de adição de padrões já conhecidos em amostras de águas. Considera-se como limites aceitáveis de recuperação valores entre 80% e 120%. Os resultados foram encontrados conforme Tabela 1.

TABELA 1: Resultados de recuperação.

	Esperado	Concentração Encontrada	Recuperação
Amostra + 0,2ml padrão	1,894 $\mu\text{g/L}$	2,08 $\mu\text{g/L}$	109%
Amostra + 0,2ml padrão	1,898 $\mu\text{g/L}$	2,26 $\mu\text{g/L}$	119%
Amostra + 0,5ml padrão	4,67 $\mu\text{g/L}$	4,73 $\mu\text{g/L}$	101%
Amostra + 0,5ml padrão	4,575 $\mu\text{g/L}$	4,68 $\mu\text{g/L}$	102%
Amostra 063-1 + 0,2ml padrão	1,824 $\mu\text{g/L}$	2,16 $\mu\text{g/L}$	118%
Amostra 063-1 + 0,2ml padrão	4,738 $\mu\text{g/L}$	4,78 $\mu\text{g/L}$	101%

CONCLUSÕES

É possível concluir que o método é válido pois os estudos realizados mostraram resultados satisfatórios em termos de recuperação (80-120%) para a faixa de trabalho definida (de 2 $\mu\text{g/L}$ a 10 $\mu\text{g/L}$) com o método de digestão adotado (3030 F Nitrico-Clorídrico).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] US EPA Method 7742, "Selenium (Atomic Absorption, Borohydride Reduction)", revision 0, September, 1994.
- [2] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22nd edition, 2012

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG).