

Validação de Metodologia de Análise Mercúrio Total em Águas, Solos e Sedimentos, Conforme Método EPA 7473

Karine Dias Gomes, Luis Gustavo Custódio e Rodrigo Leandro Bonifácio
Laboratório de Poços de Caldas - LAPOC

INTRODUÇÃO

O mercúrio é um poluente global com impacto significativo sobre o ecossistema. Ele é altamente móvel, não-biodegradável e bio-acumulativo. Por estes motivos, seu monitoramento é importante para garantir que efeitos deletérios ao ambiente sejam minimizados. O equipamento Milestone DMA-80 foi utilizado nos estudos de determinação de mercúrio em amostras ambientais. Este é um analisador totalmente dedicado a determinação de mercúrio total em amostras líquidas e sólidas usando os princípios de decomposição térmica, amalgamação e absorção atômica descritas no método EPA 7473 do SW-846 “Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry” [1]. O princípio de operação do DMA-80 é baseado na introdução de uma pequena quantidade de material (5 – 500 mg ou 20 – 100 µL) em uma barquinha de quartzo ou níquel, conforme figura 1 [2]. A barquinha é então aquecida a temperaturas de até 750 °C em um forno enriquecido com oxigênio. Neste forno, a amostra é seca e todos os produtos de decomposição, incluindo o mercúrio, são liberados. Estes produtos são então transportados em um fluxo de oxigênio para uma seção catalítica de um outro forno. Quaisquer halogênios, óxidos de nitrogênio e enxofre liberados pela amostra são aprisionados no catalisador. O vapor remanescente é então carregado a uma célula de amalgamação, que aprisiona mercúrio de forma seletiva. Após uma purga com oxigênio para remoção de quaisquer gases ou produtos de decomposição

presentes, a célula de amalgamação é rapidamente aquecida, liberando mercúrio no estado vapor. O fluxo de oxigênio transporta este mercúrio até uma cela de absorção posicionada no caminho óptico de um feixe monocromático de radiação. O DMA-80 usa 3 células de diferentes caminhos óticos, com dois conjuntos lâmpada – detector distintos, o que amplia a faixa de trabalho (célula 2) e permite a detecção de até 0,01 ng de Hg (célula 0).

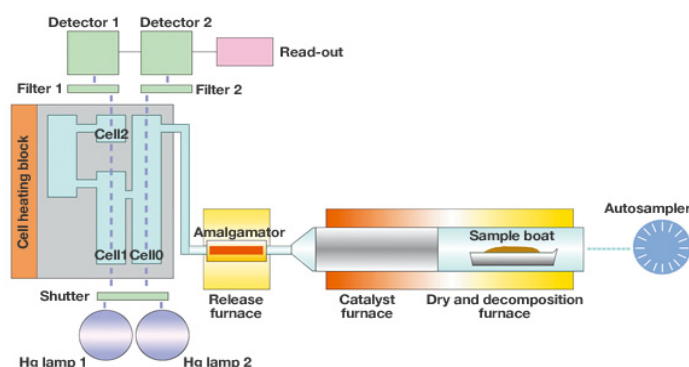


Figura 1: Diagrama esquemático ilustrando princípio de funcionamento do DMA-80 [2].

OBJETIVO

Validar a metodologia de análise de mercúrio através do método EPA 7473 e implementar a ISO 17025 no Laboratório de Poços de Caldas da Comissão Nacional de Energia Nuclear (LAPOC/CNEN).

METODOLOGIA

- Equipamento DMA-80 tricell (Milestone);
- Equipamento Milli-Q 18,2 MΩ.cm;
- Barquinhas de quartzo;
- Barquinhas de níquel;
- Padrão certificado de mercúrio 1000mg/L;
- Método utilizado EPA 7473.

Todos os padrões foram preparados utilizando-se água bidestilada e deionizada (Milli-Q 18,2 MΩ.cm), as barquinhas e vidraria descontaminadas. 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). Quando utilizadas as barquinhas, as amostras líquidas devem ser adicionadas momentos antes da análise e não devem permanecer no carrossel, pois há perda de Hg sob estas condições [2].

RESULTADOS

Calibração primária: O equipamento analisador possui 3 células de detecção com diferentes faixas de trabalho:

Célula 0: 0 – 5 ng de Hg,

Célula 1: 5 – 20 ng de Hg,

Célula 2: 20 – 400 ng de Hg.

Foram realizadas curvas de calibração para cada célula, os valores dos coeficientes de correlação foram, respectivamente, 0,9968, 0,9965 e 0,998. Em todas as curvas de calibração, foram obtidos coeficientes de correlação maior que 0,9950, atendendo aos critérios de qualidade definidas pela norma EPA 7473.

Limite de quantificação: Os valores do limite de quantificação foram estimados a partir do cálculo da média adicionada de 10 vezes o desvio padrão do conjunto das absorvâncias registradas. O resultado foi convertido em nanogramas de Hg a partir da equação de regressão obtida para a célula 0 (Absorvância = ng Hg x 0,09824352 + 0,03782966). Observa-se, que o menor teor de Hg detectável para uma alíquota de 100 µL é de 0,00014 ng/µL. De acordo com a Portaria Nº 2914 de 12/12/2011 do Ministério da Saúde do Governo Federal [3], o teor máximo permitido de Hg é de 0,001 mg/L. Constatase que o limite de quantificação estimado é pelo menos 7 vezes maior que o limite máximo permitido pela legislação.

Exatidão: O parâmetro exatidão foi avaliado a partir da análise dos materiais de referência certificados NIST 2709 (San Joaquin Soil) e NIST 1944 (New York/New Jersey Waterway Sediment). Observa-se que valores concordantes com os valores certificados foram obtidos para ambos os materiais. A exatidão também foi avaliada a partir da realização de ensaios de adição de recuperação a amostras sólidas e líquidas. Para ambas as amostras, nos dois níveis de adição, o valor de recuperação situou-se dentro da faixa de $\pm 20\%$ do valor esperado. Atendendo em todos os casos aos critérios definidos pelo método EPA 7473.

Controle de Qualidade: A verificação da validade da calibração primária é necessária antes da realização de uma sequência de análise de rotina. Para isto, devem ser analisados como amostra um padrão alto e baixo de cada curva de calibração, sendo necessária a obtenção de valores de recuperação de $\pm 10\%$ do valor verdadeiro.

CONCLUSÕES

Os resultados contidos neste resumo permitem concluir que o método foi convenientemente validado de acordo com os requisitos de proficiência descritas no método SW-846 EPA7473.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] US EPA Method 7473, "Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation and atomic absorption spectrophotometry", revision 0, 1997.
- [2] Manual de operação do analisador mercúrio Milestone DMA-80, Ver 2009.
- [3] Brasil, Portaria do Ministério da Saúde nº 914 de 12/12/2012.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

FAPEMIG