

ANÁLISE DE CHUMBO EM ÁGUA POTÁVEL

► Resumo

A preocupação com o meio-ambiente e, em especial, com a água, tem crescido na última década. Cada vez mais os órgãos reguladores procuram tornar os limites de tolerância mais rigorosos. O chumbo é um dos principais contaminantes dos mananciais, fruto do processo de industrialização das grandes metrópoles. Usando como referência os limites exigidos pela *United States Environment Protection Agency* – USEPA, este artigo mostra a simplicidade com que a técnica de absorção atômica com forno de grafite atende aos novos limites de tolerância.

Palavras-chaves: Absorção atômica, forno de grafite, ambiental, chumbo.

Matthew McCrumm

GBC Scientific Equipment Pty Ltd.

Correspondência:
GBC Scientific Equipment Pty Ltd, 12
Monterey Road – Dandenong
Victoria 3175–Australia
Fone: 61 3 9213 3666
E-mail: mmccrum@gbcsci.com

■ Introdução

A determinação de chumbo em águas subterrâneas e potáveis é de grande importância para estimar quais fontes podem expor a comunidade à contaminação por seus elementos traço (1).

Na análise de água para determinação do teor de chumbo, a principal preocupação do analista é a determinação precisa deste, em um grande número de amostras. A concentração de chumbo pode variar de níveis de traços a concentrações relativamente altas. Programas analíticos podem variar de monitoração diária de um pequeno manancial até estudos em larga escala de águas subterrâneas. O grande número de amostras necessário e a susceptibilidade de contaminação e perda de elementos criam um problema especial para o analista de água.

A Espectrometria de Absorção Atômica é o método preferencial para análises de chumbo em água (2) pelas seguintes razões:

- É rápido, acurado e simples.
- Envolve mínimo preparo de amostra.

- É específico e livre de interferências.
- Pode ser usado tanto para baixas quanto para altas concentrações de chumbo.

A concentração de componentes em mananciais varia com o tempo, localização e profundidade. Em lagos, a concentração varia com a profundidade, localização e a temperatura. Portanto, podem ser esperadas mudanças sazonais. Se existe movimento da água ao longo do lago, a concentração na água que se move pode ser diferente da que permanece estacionada. Em rios, mudanças de pH podem ocorrer ao longo do curso. Isto tem um efeito significativo na concentração de muitas espécies químicas. A lixiviação de sedimentos varia com a velocidade e será diferente em regiões de um rio que se move em diferentes velocidades.

Os modos do chumbo em água são definidos como:

1. Dissolvido: amostra não acidificada passa através de membrana filtrante de 0,45 µm.
2. Em suspensão: amostra não acidificada retida por membrana filtrante de 0,45 µm.

- Total: amostra não filtrada após digestão ácida vigorosa. Ou a soma dos itens 1 e 2 acima.
- Extraído por ácido: tratamento de uma amostra não filtrada com diluição mineral ácida a quente.

Os itens 1 e 3 são os tipos de amostras mais comuns para análises de chumbo em água.

Devido ao grande risco de contaminação da amostra ou perda de analito, todos os estágios de manuseio de amostra devem ser executados com cuidado dobrado.

Para a maioria das amostras, a concentração de chumbo deve estar em nível de traços e, conseqüentemente, mesmo uma pequena contaminação pode alterar drasticamente esta concentração. Do mesmo modo, a perda de poucos microgramas de elementos por adsorção ou precipitação terá um efeito grave.

Em todo o processo de amostragem o cuidado com riscos de contaminação por dedos, poeira, vidraria suja e pipetas que foram deixadas sobre a bancada, deve ser redobrado. Todos os frascos são fontes potenciais de contaminação, mesmo que tenham sido cuidadosamente limpos. Estes tipos de contaminação podem ser checados analisando uma amostra de água deionizada, que tenha sido deixada em um dos frascos por vários dias.

É recomendável preparar amostras e padrões a um pH de aproximadamente 2. A adição de 2mL/L de HNO₃ concentrado é suficiente para uma amostra neutra não tamponada. 5mL/L podem ser necessários para amostras alcalinas ou fortemente tamponadas. As amostras devem ser guardadas em frascos de polietileno limpos.

Nestas condições, amostras com concentrações de chumbo de alguns mg/L são estáveis por, pelo menos, 2 meses. Se for necessário armazenar soluções muito diluídas, a quantidade de ácido deve ser aumentada para 1% (v/v). Se forem usados frascos de vidro, o chumbo pode ser adsorvido mesmo em soluções acidificadas. Devido a esta perda, a amostra não deve ser deixada em contato com a vidraria mais que o necessário. Soluções estoque devem ser preparadas em concentrações altas, por exemplo, 100 µg/mL. Padrões de trabalho, especialmente aqueles com concentrações abaixo de 1µg/mL, devem ser preparados diariamente.

Limpeza do Material

Todos os frascos e demais materiais que terão contato com soluções muito diluídas são cuidadosamente limpos antes do uso. Preferencialmente, estes frascos não terão contato com soluções concentradas de metais. Toda a vidraria é deixada submersa em solução de ácido nítrico 50% (v/v) por 16 horas e lavada com água deionizada por osmose reversa (ver preparo de reagentes).

Experimental

Instrumentação

Para esta análise foi usado um espectrômetro de absorção atômica GBC modelo Avanta PM, equipado com sistema de correção de background por arco de deutério com Ultra-Pulso e sistema de forno de grafite modelo System 3000. O System 3000 consiste do forno de grafite GF 3000 e do amostrador automático programável PAL 3000. O software GBC oferece controle completo de todo o conjunto: espectrômetro, forno e amostrador automático, além de gerar gráficos coloridos em tempo real que auxiliam o desenvolvimento de métodos em forno de grafite. Todos os métodos, resultados e arquivos gráficos são armazenados no disco rígido do computador, permitindo reprocessamento e depuração dos mesmos. As condições instrumentais para a determinação de chumbo são dadas nas tabelas 1a, 1b e 1c. Os tubos revestidos de grafite pirolítico da GBC foram usados para todas as análises. Uma superlâmpada (Photron Pty Ltd, Austrália) foi usada para determinar chumbo nas amostras de água.

Preparo dos Reagentes

Reagentes de grau analítico (BDH Chemicals ou equivalente) foram usados em todo o experimento. A água deionizada utilizada para as análises e o preparo dos reagentes veio de um sistema de osmose reversa, acoplada a um sistema que produz água ultrapura tipo 1 (Purelab ELGA, Inglaterra). Para o preparo das soluções foram utilizadas pipetas automáticas de volume ajustável Pipetman (Gilson, França).

As soluções-padrão de chumbo foram preparadas a partir de uma solução estoque de 1000 µg/mL com diluição em ácido nítrico 1% (v/v). O modificador nitrato de magnésio foi preparado a partir de um padrão espectroscópico de magnésio de 1000 µg/mL para dar uma concentração de 40µg/mL em magnésio.

Tabela 1a: Parâmetros do instrumento para análise de chumbo em água por forno de grafite.

Comprimento de onda (nm)	283.3
Corrente de lâmpada (mA)	8.0
Largura de fenda (nm)	1.0
Altura de fenda	Reduzida
Modo de medida	Altura de pico

Tabela 1b: Programa de temperatura do forno de grafite.

Passo do Programa	Temp. Final	Tempo de Rampa, s	Tempo Estacionado, s	Tipo de Gás	Pronto On/Off	Gráfico On/Off
1	40	2.0	1.0	Inert	Off	Off
2	90	5.0	5.0	Inert	Off	Off
3	120	5.0	5.0	Inert	Off	Off
4	400	5.0	5.0	Inert	Off	Off
5	400	1.0	1.0	None	Off	Off
6	2000	2.0	2.0	None	On	On
7	2200	1.0	1.0	Inert	Off	Off

Tabela 1c: Volumes de amostra no modo auto mix (µL).

Tipo de Amostra	Volume do Branco	Volume do Padrão	Volume da Amostra	Volume do Modificador
Sample	0	0	12	5
Blank 1	12	0	0	5
Std. 1	10	2	0	5
Std. 2	8	4	0	5
Std. 3	6	6	0	5

Preparo das amostras

Duas amostras concentradas de elementos traço: amostra controle WS378 “traços de metais – manancial de água” e 989, amostra 1 “traços de metais – AA”, foram usadas como referência. Ambas as amostras foram fornecidas por Spex Industries, Inc., N.J., e foram certificadas pela United States Environmental Protection Agency. Ambas as amostras foram preparadas de acordo com o seguinte procedimento: 10 mL de concentrado foram pipetadas para um balão volumétrico de 1L contendo 900 mL de água deionizada, 1 mL de ácido nítrico foi adicionado e o balão foi avolumado com água deionizada. 1 mL de ácido nítrico foi adicionado a um balão de 1 L e o mesmo foi avolumado com água deionizada. Este foi separado para ser utilizado apenas como branco da análise de chumbo. Estas duas amostras foram analisadas para o teor de chumbo dissolvido em água.

Todas as amostras foram imediatamente conservadas em ácido nítrico concentrado em pH 1-2 (adicionando 1 a 2

mL por litro de amostra). Amostras podem ser armazenadas por até 4 semanas sem deterioração.

Para a determinação do chumbo em água potável, foi necessário que o chumbo total fosse analisado. Portanto este procedimento requer uma digestão das amostras não filtradas. 50 mL da amostra homogeneizada e preservada foram colocados em um frasco Erlenmeyer de 100 mL, ao qual foram adicionados 5 mL de ácido nítrico e pérolas de vidro. A amostra foi digerida em uma autoclave a 110 °C por 30 minutos usando um ciclo de evaporação. Se a amostra tinha mais de 50 mL o procedimento era repetido até que o volume fosse reduzido. O conteúdo restante foi transferido para um balão volumétrico de 50 mL, sendo o balão avolumado com água deionizada. A amostra digerida foi então transferida para um frasco de polietileno. O branco, padrões e replicatas foram tratados do mesmo modo.

Para o teste de recuperação, as amostras seguintes

Tabela 2: Resultados analíticos para chumbo no concentrado WS 378 número 6 e na amostra TMA 989 número 1. Todos os resultados estão em µg/L.

	WS 378 N° 6		TMA 989 N° 1	
	Amostra certificada	Amostra real*	Amostra certificada	Amostra real*
Análise entre corridas (n=11)	21.9	21.8±0.9	50.4	51.9±2.9
Análise entre corridas (n=10)	21.9	22.7±0.9	50.4	50.6±1.4
95% de certeza Int.	17.5-26.3		40.3-60.5	

* Desvio padrão médio ± 1.
Concentração característica = 0,19 µg/L (volume de amostra de 20 µL).
Limite de detecção = 0,13 µg/L.

Tabela 3: Dados de recuperação de chumbo em várias amostras de água (ver Preparo de Amostras).

Concentração de chumbo µg/L

Amostra	Valor esperado	Valor real	Post-spike	% de recuperação
GBC	6.3	6.3	18.4	96.6
TMA 989 n°3	0	0	11.9	96.2
TMA 989 n°1	5.1	5.2	18.2	103.6

foram preparadas. A amostra "GBC" é uma amostra preparada no próprio laboratório com concentração de 6,3 µg/L, em água deionizada. Um segundo grupo de amostras com traços de elementos também foi usado. Amostra 1 e 3 "traços de metais – AA" TMA 989, foram preparadas de acordo com o procedimento acima, exceto que apenas 1 mL de concentrado foi usado em vez de 10 mL. Um segundo tipo de amostra para controle de qualidade foi preparada WS378 "traços de metais – manancial de água", porém usando também 1 mL. Esta alteração no procedimento de preparo dos padrões foi feita para produzir uma amostra, para controle da recuperação em um

nível próximo ao limite de detecção de 1 µg/L. A concentração em cada caso foi de 12,5 µg/L.

Resultados e Discussão

Um gráfico de calibração foi levantado para os padrões aquosos. Para quantificar os sinais atômicos foi usado o modo altura de pico. Os ajustes da temperatura do forno (tabela 1b) foram otimizados para estas amostras. As temperaturas foram, em geral, as recomendadas pelo Manual de Métodos para Forno de Grafite da GBC³.

A tabela 2 mostra os resultados analíticos para as duas

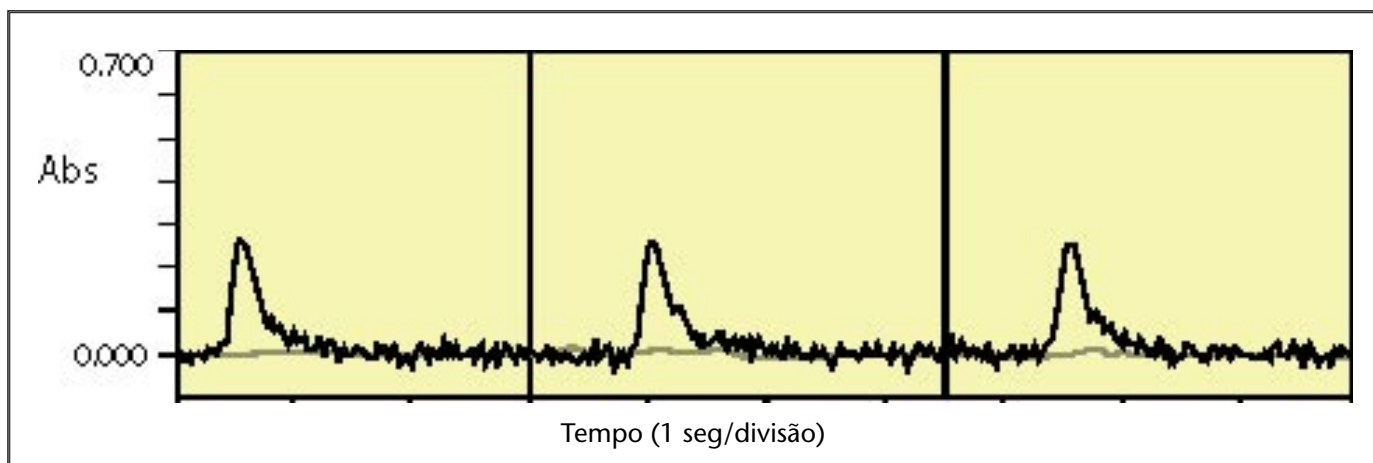


Figura 1. Analito típico de sinais de background para o concentrado WS 378 número 6.

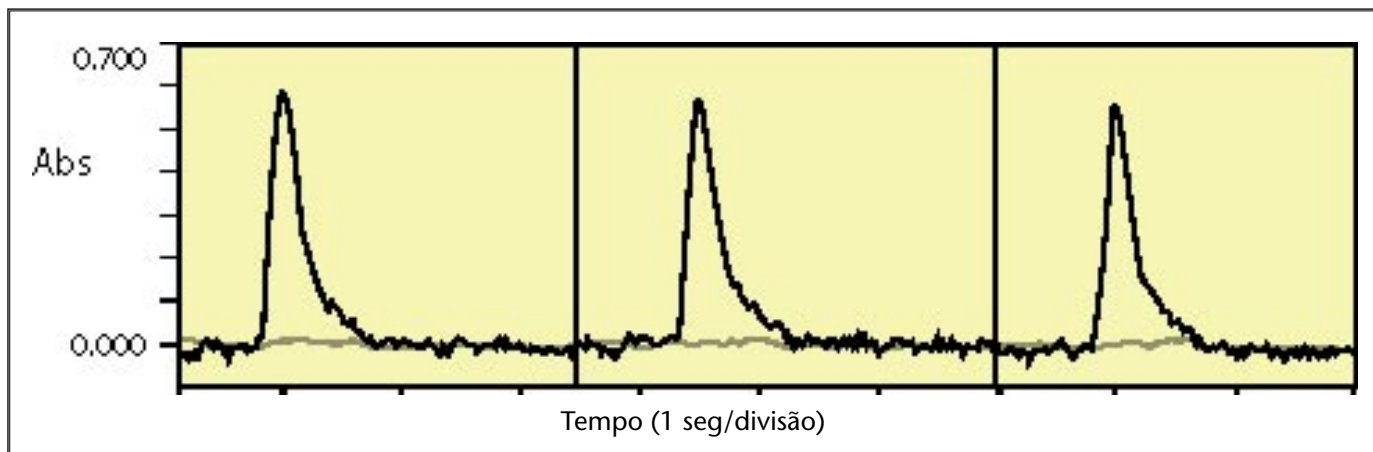


Figura 2. Analito típico e sinais de background para a amostra TMA 989 número 1.

amostras certificadas pela EPA. Os picos são mostrados nas figuras 1 e 2. Os sinais de background são mínimos e quase não distinguíveis do traço da linha de base.

Os dados analíticos mostram boa concordância entre os valores de concentração do certificado e as análises intra e entre corridas. O limite de detecção alcançado ($0,13\mu\text{g/L}$) é coerente com o limite de detecção de contrato de $1\mu\text{g/L}$ para água subterrânea de acordo com a USEPA. A concentração característica, $0,19\mu\text{g/L}$, ilustra a excelente sensibilidade da análise por forno de grafite.

Na tabela 3, os dados de recuperação ilustram a acurácia do método, não apenas com amostras preparadas no laboratório, como também com amostras de água de manancial usadas como controle.

Nós pudemos demonstrar que este método é capaz de analisar chumbo em níveis de concentração considerado menores que os exigidos pelas normas do governo Americano.

Conclusão

A análise de chumbo em água subterrânea e água potável pode ser executada com segurança empregando este simples método e alcançar os limites requeridos pela *United States Environmental Protection Agency*.

Referências

1. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. American Public Health Association. 17th Edition, 1989.
2. *USEPA Methods for Chemical Analysis of Water and Waste. Method 239.2 for Lead*. EPA-600/4-79-020, revised March 1983, NTIS, Springfield, VA., USA.
3. *Graphite Furnace Methods Manual*. GBC Scientific Equipment Pty Ltd., Dandenong, Victoria, Australia.