

Especiação de mercúrio por LC-CVG-ICP-MS em sedimento de rio

Camila Pilz (PG)¹, Clarissa M. Moreira (PG)¹, Érico M.M. Flores (PQ)¹, Valderi L. Dressler (PQ)^{1*}

*valdres@quimica.ufsm.br

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Maria- UFSM- Santa Maria – RS.

Palavras Chave: *especiação, mercúrio, metilmercúrio, sedimento.*

Introdução

Entre as diversas áreas de interesse de especiação, destaca-se o monitoramento da poluição dos solos, água, ar e sedimentos por espécies organometálicas e inorgânicas tóxicas. O mercúrio encontra-se amplamente distribuído no ambiente como resultado de emissões naturais e da ação antropogênica. É importante considerar que diferentes espécies de Hg apresentam características distintas, como toxicidade, solubilidade, mobilidade biogeoquímica, tendência de acumulação, entre outras. A biogeoquímica do Hg, que compreende o estudo da sua concentração, transporte e transformação nos compartimentos ambientais, tem sido investigada por causa do poder de concentração em sedimentos. Apesar de existir menos estudos sobre o fluxo do Hg relacionados com ambientes da água doce, foram observadas características em comum entre estes e os sistemas marinhos, pois o Hg inorgânico [Hg(II)] sofre transformação bacteriana e concentra-se nos músculos de peixe na forma de metilmercúrio (MeHg), constituindo-se a principal fonte de contaminação humana. Nos peixes, acima de 90% do Hg está presente na forma de MeHg. Devido as diferentes toxicidades das espécies de Hg, o conhecimento da concentração total de Hg não fornece uma informação completa. Assim, há a necessidade do desenvolvimento de técnicas e métodos analíticos sensíveis e confiáveis para a determinação de cada espécie. Porém, várias dificuldades ainda são encontradas na análise de especiação, não só na identificação e quantificação das espécies, mas, também, no preparo das amostras. Assim sendo, neste trabalho foi feito um estudo para a especiação de Hg em sedimento de rio empregando a cromatografia a líquido (LC - coluna de sílica recoberta com grupos C₈, 250 mm x 4,6 mm d.i, 5 µm) acoplada à espectrometria de massa com plasma (ICP-MS). Geração de vapor químico (CVG) foi empregada para introduzir os analitos no plasma. Foi dada ênfase sobre o preparo da amostra de sedimento, onde foram avaliados diferentes extratores (HCl até 6 mol l⁻¹, HNO₃ até 50% e HNO₃ até 50% na presença de 0,15% de KCl) e condições (com e sem aplicação de ultra-som) para a extração das espécies de Hg [Hg(II) e CH₃Hg⁺]. As amostras foram secas a temperatura ambiente, moídas e peneiradas através de peneira de 200 µm.

Resultados e Discussão

Entre os parâmetros estudados e adotados para a geração de vapor de Hg a partir do Hg(II) e MeHg estão as concentrações das soluções de ácido clorídrico (1 mol l⁻¹) e do agente redutor (NaBH₄ 0,1% m/v) e as respectivas vazões (1,5 ml min⁻¹). Nestas condições, a vazão do gás de arraste foi fixado em 1,14 l min⁻¹. Soluções de Hg(II) e MeHg a 10 µg l⁻¹ foram utilizadas para ajustar as condições de geração de vapor e de separação do Hg(II) e CH₃HgCl. Boa separação das espécies foi obtida com solução de acetato de amônio a 0,2 mol l⁻¹ contendo 30% de metanol e 0,001% de mercaptoetanol como eluente. Nestas condições, são necessários 15 minutos para a separação das espécies, o limite de detecção é da ordem de 0,25 µg l⁻¹ (o que corresponde a 6,5 ng g⁻¹ de Hg, considerando o uso de 1000 mg de amostra e o volume aferido a 25 ml) para ambas as espécies e o desvio padrão relativo inferior a 5%. Para as diferentes condições e extratores avaliados, a extração das espécies de Hg foi da ordem de 25 a 90% do Hg total (determinado por geração de vapor e detecção por ICP-MS), confirmado através da análise de material de referência certificado (PACS-2 do National Research Council of Canada). Os resultados de testes de recuperação dos analitos ficaram na faixa de 94 a 103%. Nas condições empregadas, somente Hg(II) foi detectado. O método foi aplicado a diversas amostras de sedimento de rio, sendo que a concentração de Hg total foi inferior a 0,5 µg g⁻¹.

Conclusões

A metodologia proposta possibilita a separação das espécies de Hg investigadas (Hg(II) e MeHg) em sedimento de rio. Entretanto, o limite de detecção não foi suficientemente baixo para possibilitar a detecção de MeHg nas amostras estudadas. Cabe salientar que as maiores dificuldades encontradas foram no preparo da amostra, onde foi possível extrair somente cerca de 90% do Hg total contido na amostra certificada.

Agradecimentos

CAPES, CNPq