

Validação de metodologia analítica para determinação de antimônio em água utilizando GFAAS

Lidiane Raquel Verola MATAVELI¹, Maria de Fátima Henriques CARVALHO¹, Luciana Juncioni de ARAUZ¹, Márcia Liane BUZZO¹

¹Núcleo de Contaminantes Inorgânicos – Centro de Contaminantes – Instituto Adolfo Lutz

Recebido: 25.07.2022 Aceito para publicação: 20.09.2022

O antimônio (Sb) é um semimetal de ocorrência natural, com aparência branca prateada, duro e quebradiço. Pode ser usado em ligas de chumbo e outros metais, em baterias, soldas, chapas, canos, fundições e como catalisador na produção de recipientes de politereftalato de etileno (PET). Os compostos de Sb estão entre os remédios mais antigos usados na prática da medicina e são atualmente empregados no tratamento de doenças causadas por parasitas, como a Leishmaniose¹. Por outro lado, estudos toxicológicos indicam que a ingestão oral de sais solúveis de antimônio causa forte efeito irritante sobre a mucosa gastrointestinal e provoca vômitos. Outros efeitos incluem cólicas abdominais, diarreia e toxicidade cardíaca².

Este elemento pode estar presente em diferentes tipos de águas sujeitas ao regime de Vigilância Sanitária e deve obedecer aos padrões de qualidade estabelecidos nas legislações específicas, atendendo aos limites máximos permitidos, sendo 0,006 mg/L para água destinada ao consumo humano³ e água tratada para diálise⁴, e 0,005 mg/L para água envasada e gelo⁵.

A técnica analítica de Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GFAAS) tem sido amplamente utilizada para a determinação de baixas concentrações de metais e semimetais em água, pois apresenta sensibilidade, exatidão e precisão adequadas para atender aos requisitos de qualidade dispostos em legislação. Assim, o objetivo deste estudo foi validar um método analítico para

determinação de antimônio nos diferentes tipos de águas (para consumo humano, tratada para diálise e envasada) por GFAAS, de forma a atender aos valores máximos permitidos preconizados nas legislações vigentes.

A metodologia analítica para a quantificação de Sb nos diferentes tipos de águas foi adaptada seguindo as recomendações do *Standard methods for the examination of water and wastewater*⁶. A validação do método foi conduzida considerando os parâmetros de linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão, precisão intermediária e exatidão; baseada em protocolo descrito pelo Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO)⁷.

As medições foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, com correção longitudinal de *background* por efeito *Zeeman* (modelo PinAAcle 900 T, marca Perkin Elmer) e com autoamostrador (modelo AS 900, marca Perkin Elmer). As amostras foram injetadas em tubo de grafite pirolítico com aquecimento transversal (THGA) e *end caps* para aumentar a sensibilidade. Como fonte de radiação utilizou-se lâmpada de cátodo oco (modelo Lumina, marca Perkin Elmer) empregando comprimento de onda de 217,58 nm. Os parâmetros analíticos utilizados foram: tempo de integração: 5s; volume de amostra: 20 µL; volume de modificador químico 5 µL contendo 0,005 mg Pd + 0,003 mg Mg(NO₃)₂; sinal: área do pico; gás: argônio.

O programa de aquecimento empregado

nas etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza no equipamento para a determinação de antimônio foi otimizado considerando as recomendações do fabricante⁸, destacadas na Tabela 1.

Tabela 1. Programa térmico utilizado para a determinação de Sb em água por GFAAS

Etapa	T (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Fluxo de gás (mL/min)	Leitura
Secagem 1	110	20	30	250	
Secagem 2	130	30	30	250	
Pirólise	1100	10	20	250	
Atomização	1900	0	5	0	X
Limpeza	2500	1	5	250	

As curvas analíticas foram construídas a partir de solução de material de referência certificado para antimônio, com concentração de 1000 mg/L (marca NSI Lab Solutions). As soluções de trabalho foram diluídas em ácido nítrico grau ultrapuro (HNO₃ 65%, Suprapur, Merck) 0,2%.

A linearidade da faixa de trabalho foi determinada após análise de três replicatas por nível de concentração, verificando-se a ausência de valores discrepantes (Teste de *Grubbs*) e a homocedasticidade dos dados (Teste de *Cochran*)⁷, com valores de $C_{\text{crítico}}$ 0,7885 (99% de confiança) e $C_{\text{calculado}}$ 0,4786. De acordo com os experimentos realizados, o modelo linear simples é adequado, apresentando variâncias homogêneas ao longo da faixa de trabalho e coeficiente de correlação de 0,9966.

O limite de quantificação da metodologia foi verificado experimentalmente por meio da análise de seis preparações independentes de solução de antimônio com concentração correspondente ao primeiro ponto da curva analítica (0,004 mg/L). O limite de quantificação, calculado como 10 vezes o desvio padrão dos resultados, apresentou valor de 0,002 mg/L. Considerando a faixa linear de trabalho e a precisão da medição, para fins práticos, foi estabelecido o valor de 0,004 mg/L como limite de quantificação⁷, conforme demonstrado na Tabela 2. O limite de detecção foi considerado como 1/3 do limite de quantificação.

Os parâmetros exatidão, precisão (em condições de repetibilidade) e precisão intermediária do método foram avaliados utilizando-se o material de referência certificado (MRC) 1643f *Trace Elements in Water*, adquirido do fornecedor *National Institute of*

Standards and Technology (NIST). Os cálculos incluíram os critérios de recuperação para a exatidão e coeficiente de variação (CV) para a precisão utilizando-se seis preparações independentes do MRC, e coeficiente de variação (CV) para a precisão intermediária considerando-se as análises executadas em três dias distintos.

Desta forma, a avaliação de desempenho da validação da metodologia analítica (Tabela 2) indicou que os resultados obtidos para exatidão, precisão e precisão intermediária foram compatíveis com os valores preconizados nas diretrizes da AOAC (Appendix F, Table A4, Table A5)⁹ na faixa de concentração proposta no estudo, que sugere índices de 80 a 110% para a recuperação e de 15% para a precisão.

Tabela 2. Parâmetros obtidos para a validação do método analítico para determinação de Sb em água

Parâmetro	Valor
Faixa de trabalho (mg/L)	0,004 – 0,020
Coefficiente de correlação (r)	0,9966
Limite de detecção (mg/L)	0,001
Limite de quantificação (mg/L)	0,004
Precisão (Repetibilidade) (CV)	7%
Precisão intermediária (CV)	10%
Exatidão (recuperação)	85%

Assim, os parâmetros avaliados demonstraram a viabilidade da aplicação da metodologia analítica, apresentando baixos limites de detecção e de quantificação, com valores de exatidão e precisão adequados, nas condições de operação propostas. Os resultados comprovaram que o método proposto tem as características necessárias para a obtenção de resultados confiáveis e com a qualidade exigida no atendimento às legislações vigentes quanto à avaliação dos níveis de antimônio em águas destinadas ao consumo humano, tratada para diálise e envasadas.

REFERÊNCIAS

1. Agency for Toxic Substances and Disease Registry – ATSDR. U.S. Department of Health and Human Services Toxicological profile for antimony and compounds. 2019. 282 p. Disponível em: <https://www.atsdr.cdc.gov/ToxProfiles/tp23.pdf>
2. World Health Organization – WHO.

Antimony in Drinking-water. Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality. 2003. 22 p. [acesso 2022 Jun 20]. Disponível em: https://cdn.who.int/media/docs/default-source/wash-documents/wash-chemicals/antimony.pdf?sfvrsn=e1e9a0a6_4

3. Ministério da Saúde (BR). Gabinete do Ministro. Portaria GM/MS N° 888, de 04 de maio de 2021. Altera o Anexo XX da Portaria de Consolidação GM/MS n° 5, de 28 de setembro de 2017, para dispor sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 07 mai 2021. Seção 1(85):126-36.

4. Ministério da Saúde (BR). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC N° 11, de 13 de março de 2014. Dispõe sobre os Requisitos de Boas Práticas de Funcionamento para os Serviços de Diálise e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 14 mar 2014. Seção 1(50):40-2.

5. Ministério da Saúde (BR). Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC N° 274, de 22 de setembro de 2005. Fixar identidade e as características mínimas de qualidade a que devem obedecer a Água Mineral

Natural, a Água Natural, a Água Adicionada de Sais envasadas e o Gelo para consumo humano. Diário Oficial da União. Brasília, DF, 23 set 2005. Seção 1(184):376-7.

6. Baird RB, Eaton AD, Rice EW. American Public Health Association (US) – (APHA)/American Water Works Association (AWWA)/Water Environment Federation (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. 23rd ed. 2017. Washington, DC.

7. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO. Orientação sobre validação de método analítico. DOQ-CGCRE-008 – revisão 08; 2020. Disponível em: http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/Cgcre/DOQ/DOQ-Cgcre-8_08.pdf

8. Perkin Elmer. Atomic Spectroscopy. The THGA Graphite Furnace: techniques and recommended conditions. 1991.

9. Official Methods of Analysis – AOAC International. Appendix F: Guidelines for standard method performance requirements. Volume II, 19th ed. George W. Latimer, Jr, editor. Maryland: EUA; 2012. Disponível em: http://www.eoma.aoac.org/app_f.pdf