

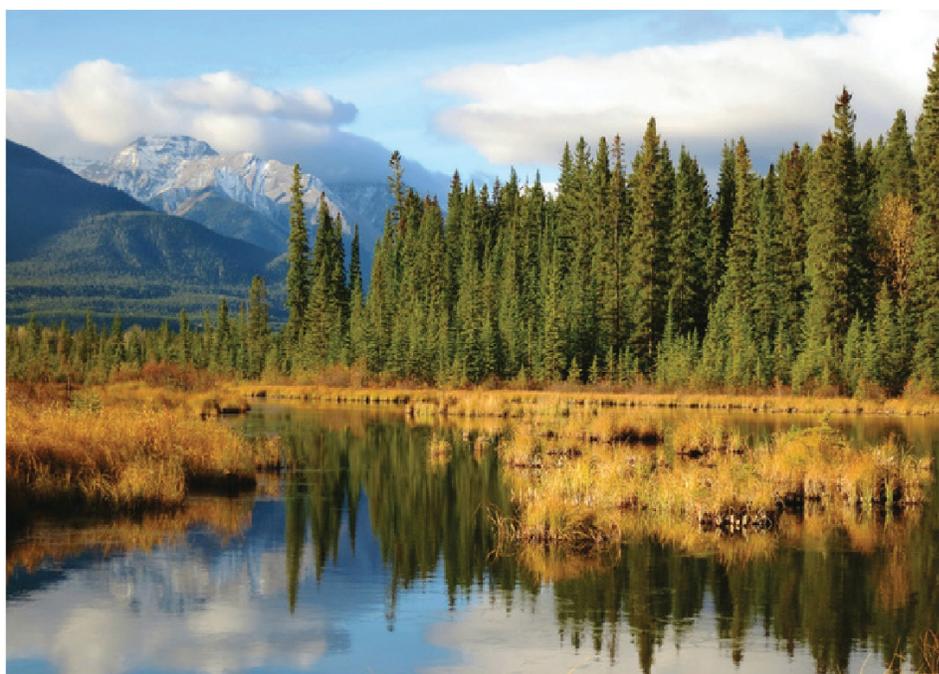


# Causa e prevenção de desvio de resultados em selênio dissolvido devido a suas espécies voláteis

Tradução: Fabiana Imagawa

Os resultados de selênio dissolvido que excedem o selênio total são relativamente comuns no ICPMS, apresentando desvios significativos apesar de claramente ser uma relação impossível.

O desvio de resultado analítico, muitas vezes ocorre devido à presença de espécies voláteis de selênio, que causam aumento da resposta instrumental ao selênio dissolvido. A ALS Canadá realiza a análise de ultra traços de espécies voláteis de selênio, que auxiliam na explicação desse fenômeno, bem como um método modificado de selênio dissolvido para eliminar esse desvio, caso seja observado.



Corpos hídricos lentos são sensíveis aos impactos do selênio

## Importância ambiental e biológica do selênio

O selênio (Se) é um elemento que ocorre naturalmente e apresenta abundância relativamente baixa na crosta terrestre. Nos animais, é um micronutriente essencial para formação de proteínas essenciais à vida. No entanto, existe um limiar estreito entre as necessidades nutricionais e a toxicidade.

A contaminação ambiental pelo selênio tem efeitos prejudiciais, especialmente nos ecossistemas aquáticos. Os impactos do selênio no ambiente envolvem

normalmente a introdução de selênio inorgânico proveniente da mineração ou de outras atividades industriais próximos de ambientes receptores de descarte de efluentes.

Corpos hídricos de movimento lento, como pântanos, lagos e lagoas tendem a ser mais afetadas pela contaminação por selênio do que corpos hídricos de movimento rápido, devido às formas de selênio que tende a existir nesses ambientes, juntamente

com a prevalência de espécies aquáticas sensíveis compatíveis. O selênio emergiu como um poluente de preocupação global, particularmente para estes tipos de ecossistemas aquáticos de água doce. Conscientização e controles regulatórios de selênio nas águas e na biota estão se expandindo à medida que se aprende mais sobre suas complexas relações no meio ambiente.

## Por que a especiação de selênio é importante

O selênio é quimicamente muito semelhante ao enxofre, com os mesmos estados de oxidação e propriedades semelhantes. Tal como o enxofre, o selênio pode ser metabolizado em muitas vias celulares dentro de plantas e animais. A bioacumulação de selênio demonstrou ser altamente prejudicial à vida aquática, especialmente aos vertebrados ovíparos, como peixes, aves aquáticas e anfíbios. A forma de selênio presente no ambiente é um dos maiores fatores da bioacumulação. Alguns compostos organoselênicos podem ser mais biodisponíveis que as formas inorgânicas (**Se IV**, **Se VI**) por um fator de aproximadamente 100x ou até maiores. Devido ao seu significativo potencial de bioacumulação, as substâncias organoselênicas comportam-se como o mercúrio e outros poluentes orgânicos persistentes nos ecossistemas aquáticos. Contudo, ao contrário do mercúrio, a bioacumulação de selênio é difícil determinação, devido ao seu papel como um micronutriente essencial. Isto coloca desafios no que diz respeito às diretrizes regulamentares e à avaliação do impacto das concentrações de selênio nestes ambientes. O conhecimento das espécies de selênio presentes nos ecossistemas aquáticos são fundamentais para a compreensão do potencial de bioacumulação e dos danos ecológicos.

## Explicação do desvio do selênio D > T

A ALS está ciente há muitos anos que em algumas águas, medições de selênio dissolvido (D) podem ser significativamente

maiores do que as medições de selênio total (T). Artigos periódicos revisados na literatura atribuem claramente uma causa desse fenômeno a aumento do sinal do instrumento de análise devido à presença de espécies voláteis de organoselênio. Temos essa ocorrência tanto no ICPMS, como em outros equipamentos de métodos que utilizam nebulização como injeção de amostra. Os instrumentos de ICPMS são calibrados nebulizando padrões de referência de selênio inorgânico (normalmente na forma de **Se IV**) através de uma câmara de pulverização antes de entrar no plasma do instrumento. Para espécies inorgânicas de selênio, a eficiência do transporte da amostra para o plasma é baixa, aproximadamente na faixa de 1-2%. Em contraste, as espécies voláteis de selênio podem formar um gás quando nebulizadas, fazendo com que a sua eficiência de transporte seja bastante melhorada em comparação com os padrões de calibração inorgânicos. Isto provoca a ampliação da resposta do sinal no ICPMS quando estão presentes espécies voláteis de selênio. Isso resulta em um falso positivo no resultado da medição. As duas espécies de selênio voláteis mais prevalentes são o **Seleneto de Dimetila (DMSe)** e **Disseleneto de Dimetila (DMDSe)**. Os fatores de melhoria em ICPMSs com essas espécies podem variar substancialmente em diferentes instrumentos e condições de análise, mas podem ser tão altos quanto 60x para **Dimetil Seleneto (DMSe)**. Isto significa que a presença de níveis ainda vestigiais de espécies voláteis de selênio pode causar distorções falso-positivas muito significativas. As medições de selênio dissolvido fazem com que os resultados pareçam mais altos do que as concentrações totais de selênio.

## Resolvendo a divergência de selênio D > T

A ALS Ambiental do Canadá conduziu estudos que confirmam que a **Digestão Manual de amostra para Metais Totais em Água elimina o desvio do selênio volátil**, oxidando as espécies voláteis comuns em selênio inorgânico – que é detectado e medido normalmente. Esta é a razão pela qual as espécies voláteis de selênio não causam falso-positivo nas medições de selênio total. Em amostras onde são observadas medições significativas de selênio **D>T**. Isso é um indicativo de que espécies voláteis de selênio provavelmente estão presentes. Nestes casos, a ALS recomenda um método alternativo para selênio dissolvido, onde a digestão de metais totais é aplicada à amostra de metais dissolvidos filtrada e preservada. Para tais amostras, recomenda-se fortemente a análise direta para espécies de selênio voláteis, para espécies de selênio inorgânico e outras espécies de selênio orgânico comum, fornecendo assim uma compreensão completa das concentrações de espécies de selênio na amostra. Para auxiliar na interpretação desafiadora da distribuição de espécies de selênio no meio ambiente, a ALS Ambiental do Canadá desenvolveu um novo método para a análise ultratraços de espécies voláteis de selênio, incluindo **DMSe**, **DMDSe** e espécies voláteis de se não identificadas. Este método usa instrumentação GC-ICPMS, de última geração, com introdução de amostra de headspace estático para quantificar essas espécies a um limite de 2 ng/L, sendo 25x menor que nossos limites para **T-Se** e **D-Se**.

## Análise direta de ultra traços de selênio volátil

Este método pode ser usado para confirmar e quantificar de forma confiável a presença de espécies voláteis de Se até os níveis de ultra traços que podem causar viés na análise de Se dissolvido. A ALS Canadá é um dos poucos laboratórios que oferecem esta análise.

## Detalhes de amostragem e teste para selênio volátil

Uma consideração importante com espécies voláteis de selênio é que os protocolos

padrão de coleta de amostras para metais vestigiais são insuficientes para a retenção quantitativa de substâncias voláteis. A amostragem sem bolhas (zero headspace) é necessária para obtenção de resultados analíticos precisos para espécies voláteis de selênio.

Para a grande maioria das águas ambientais, a proporção relativa de espécies voláteis de selênio é insignificante em comparação com as espécies de selênio mais prevalentes.

A recuperação total de todas as espécies voláteis de selênio raramente é considerada importante para a análise de metais

dissolvidos e totais. Os protocolos de amostragem padrão da indústria para metais são adequados para tal finalidade, exceto quando se busca medição direta e precisa de espécies voláteis de selênio.

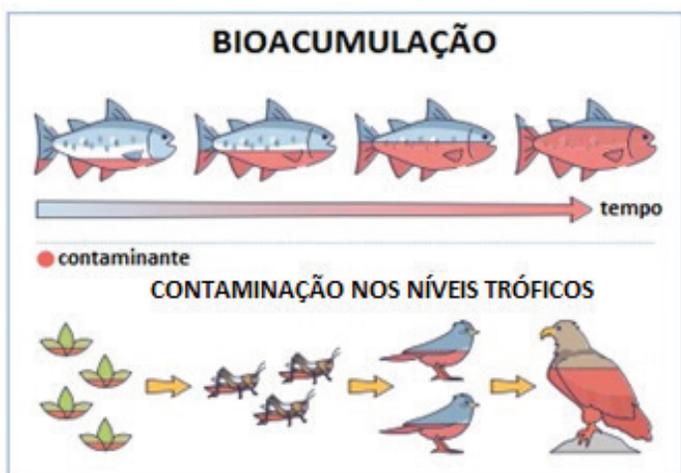
**A ALS Ambiental do Canadá está localizada em Vancouver e atualmente possui acreditação ISO 17025 para selênio total e dissolvido por ICPMS e para seleção de espécies inorgânicas e orgânicas de selênio por HPLC-ICPMS.**

Informações	Selênio Total	Selênio Dissolvido	Digestão do Selênio Dissolvido
Método Test	ICPMS	ICPMS	ICPMS
Código do Teste	E420	E421	E423A
Limite de Quantificação	0.050 µg/L	0.050 µg/L	0.050 µg/L
Amostragem e preservação	60 mL HDPE, HNO <sub>3</sub> , pH < 2	60 mL HDPE, Filtração/Campo, HNO <sub>3</sub> , pH < 2	60 mL HDPE, Filtração/Campo, HNO <sub>3</sub> , pH < 2
Holding Time	6 meses	6 meses	6 meses

Tabela 1. Teste e detalhes de amostragem para Selênio Total e dissolvido.

Espécies de Selênio Voláteis	Limite de Quantificação
Dimetil Seleneto (como Se)	0.0020 µg/L
Dimetil Diseleneto (como Se)	0.0020 µg/L
Espécies de Se Voláteis	0.0020 µg/L
Detalhes da amostra	
Método	GC-ICPMS
Código ALS	E546
Frascos e preservação	2 x 40 mL vidro âmbar, zero headspace, Temp. (≤ 6°) HNO <sub>3</sub> (pH <2)
Holding Time	7 days

Tabela 2. Detalhes de análise para compostos voláteis de selênio.



GC-ICPMS para ultra traço análise de compostos de selênio volátil.