

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE CABELO POR ANÁLISE POR

ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS (*)

SEPULVEDRA MUNITA C. J. A. ;

↓ Sepulveda P.
Casimiro S. Munita e Barbara Mazzilli

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

RESUMO

A determinação de elementos traços em cabelo humano pode ser considerada como um indicador de eventuais contaminações dos alimentos por águas (industriais), ^{residuais} pesticidas, inseticidas e fungicidas. Entre os elementos poluentes o mercúrio ocupa um lugar de destaque pela facilidade com que pode ocorrer a contaminação.

Apresentam-se os resultados da determinação de mercúrio obtidos através da análise por ativação com nêutrons por meio da atividade do ^{197}Hg ($T_{1/2} = 64,1\text{h}$) em amostras de cabelo de pessoas que se supunha terem sido contaminadas. Para verificar se realmente houve contaminação, compararam-se os resultados com aqueles obtidos nas determinações de mercúrio feitas em cabelos de indivíduos escolhidos aleatoriamente para se ter o teor normal de mercúrio em cabelo.

Discutem-se as condições mais favoráveis para a análise por ativação de mercúrio, e a sensibilidade do método.

(*) Trabalho apresentado no XVI Congresso Latino Americano de Química, de 14 a 20 de Outubro de 1984, Rio de Janeiro-RJ.



ANALYSIS

ABSTRACT

Trace elements determination in human head hair can be considered as an indicator of possible food contamination by industrial waste, pesticides, fungicides and insecticides. Contamination by mercury is rather common, thus justifying a special study of this element. *de mercúrio*

In this paper, the results concerning the mercury determination in head hair of a group of potentially contaminated individuals are presented. The method is based on the neutron activation analysis and uses the activity of the radionuclide ^{197}Hg whose half life is 64.1 h.

In order to judge whether the chosen group has really been subjected to abnormal mercury exposure, it became essential to establish the "normal" concentration levels for the population as a whole.

The best conditions for the analysis of mercury by activation are discussed as well as the sensitivity of the method.

DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM AMOSTRAS DE CABELO POR ANÁLISE POR
ATIVÇÃO COM NÊUTRONS (*)

Casimiro S.Munita e Barbara Mazzilli

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Divisão de Radioquímica

Caixa Postal 11049 - São Paulo - SP

Brasil

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a contaminação da biosfera por poluentes ambientais, decorrente da crescente atividade industrial e agrícola do homem, particularmente de países mais desenvolvidos, tem sido objeto de grande interesse público.

Essa poluição da biosfera se reflete, naturalmente, em uma contaminação mais direta do homem, uma vez que esses elementos tóxicos podem ser assimilados pelo organismo humano por meio da cadeia alimentar através da contaminação por águas industriais, insecticidas, fungicidas, pesticidas ou mesmo pela absorção direta do meio. Concentrações relativamente altas desses elementos, tais como mercúrio, no organismo podem causar danos irreparáveis para a saúde humana (1,2).

Tendo-se em vista este problema, torna-se conveniente ter um método simples para a determinação de mercúrio em amos-

(*) Trabalho apresentado no XVI Congresso Latino-Americano de Química, 14 a 20 de outubro de 1984, Rio de Janeiro - RJ.

tras alimentares e em materiais biológicos. A ativação com nêutrons associada à espectrometria gama de alta resolução oferece esta possibilidade, como pode ser visto pelo grande número de trabalhos publicados na literatura^(3,4,5,6).

O objetivo deste trabalho é apresentar um método para a determinação de mercúrio em amostras de cabelo de 22 pessoas que se suspeitava tivessem sido contaminadas. Para verificar se houve contaminação, os resultados foram comparados com aqueles obtidos nas determinações de mercúrio feitas em 20 indivíduos escolhidos aleatoriamente para se ter o teor normal de mercúrio em cabelo.

O método experimental usado foi a análise por ativação não-destrutiva utilizando a reação $^{196}\text{Hg}(n,\gamma)^{197}\text{Hg}$ que garante uma alta sensibilidade devido à secção de choque do isótopo alvo (880 barns). A meia vida do radioisótopo formado é de 64,1 h o que favorece o uso de irradiações relativamente curtas e, ao mesmo tempo, permite o decaimento de radioisótopos que interferem na determinação do mercúrio, tais como: ^{56}Mn (2,6 h), ^{42}K (12,5 h), ^{64}Cu (12,8 h), ^{24}Na (15 h).

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamento

Foi usado para as medidas da radioatividade um multi analisador de 4096 canais ORTEC, modelo 6240-B acoplado a um de tector de Ge(Li), modelo 8001-1521W.

A resolução do sistema foi de 2,4 keV para o fotopico em 1332 keV no espectro de raios gama do ^{60}Co .

A análise do espectro foi feita usando a rotina "Gamma 2" do programa "Geligam", modelo 6523 FP do sistema ORTEC 42.

Procedimento

Procedeu-se inicialmente ao tratamento das amostras de cabelo conforme indicado por Lima e col. (7), que consiste na lvagem com 20 ml de água destilada, 20 ml de uma mistura de acetona-metanol (1:1) e finalmente 20 ml de água destilada. Cada lvagem foi repetida 3 vezes. Depois de secadas à temperatura ambiente por 24 horas, as amostras foram cortadas em pequenos segmentos de aproximadamente 2 mm de comprimento. Embora o material já estivesse homogêneo, procurou-se completar a homogeneização levantando alternadamente as pontas de uma folha de papel sobre a qual repousa o material.

Os segmentos foram então estocados em recipientes de vidro, que foram agitados na hora da retirada de amostras para pesagem.

Transferiram-se aproximadamente 40 mg de amostra para ampolas de quartzo de ~ 7 mm de diâmetro interno e ~ 5 cm de comprimento. As ampolas foram vedadas sob nitrogênio líquido para evitar perda de mercúrio por volatilização. As amostras e os padrões de mercúrio, preparados por dissolução de nitrato de mercúrio em gotas de HNO_3 0,5N, foram colocados em recipientes de alumínio de 7 cm de comprimento e 2 cm de diâmetro e irradiados simultaneamente sob um fluxo de aproximadamente $5 \times 10^{12} \text{ n cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ durante 8 horas.

Após a irradiação, esperaram-se 4 dias antes de proce

der a contagem das amostras para permitir o decaimento das atividades de radioisótopos que podem interferir na análise.

As ampolas, depois de resfriadas com nitrogênio líquido, foram quebradas e as amostras foram transferidas para suportes de alumínio para posterior contagem.

Sensibilidade do Método

A sensibilidade do método foi calculada adotando-se o critério de Currie⁽⁸⁾ e utilizando a seguinte relação:

$$L_Q = 50 \{1 + |1 + \mu_B/12,5|^{1/2}\}$$

onde L_Q é o limite de sensibilidade para a determinação quantitativa e μ_B é a contagem de fundo ou branco. O valor μ_B foi determinado por meio da atividade do pico de 77 keV do ^{197}Hg , obtida para uma amostra e para o padrão de mercúrio, conforme descrito por Passaglia e Lima⁽⁹⁾.

Relacionando-se a atividade obtida para L_Q com a atividade do padrão de massa conhecida, pode-se calcular a massa mínima determinável quantitativamente admitindo um erro de 10%.

Resultados

O método foi aplicado na determinação de mercúrio em 42 amostras de cabelo sendo 20 de pessoas supostamente não contaminadas (série A) e 22 pessoas com suspeita de contaminação (série B). Fizeram-se 2 análises de cada amostra e com os resultados obtidos foi construído um gráfico (Figura I) relacionando, pa

Figura I

ra cada série, a porcentagem de amostras com o teor de mercúrio observado.

DISCUSSÃO

A análise por ativação com nêutrons associada à espectrometria gama de alta resolução para a determinação de mercúrio em cabelo é muito favorável quando é utilizada a reação $^{196}\text{Hg}(n,\gamma)^{197}\text{Hg}$ já que o radioisótopo formado não sofre interferências primárias ou secundárias. Esta reação permite níveis de determinação para mercúrio mais baixos do que a reação $^{202}\text{Hg}(n,\gamma)^{203}\text{Hg}$ que sofre interferência do ^{75}Se que tem um raio gama com energia muito próxima ao do ^{203}Hg .

Como foi mencionado anteriormente, a presença de ^{24}Na , ^{27}Mg , ^{42}K , ^{56}Mn e outros radioisótopos de meia-vida curta, não permitem uma análise imediata do mercúrio, quando é utilizada a atividade do ^{197}Hg . Por este motivo foi necessário um tempo de irradiação de 8 horas sob um fluxo de $5 \times 10^{12} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ e um resfriamento de 4 dias.

A sensibilidade do método é razoavelmente boa, pois é possível determinar quantitativamente 3×10^{-2} microgramas de mercúrio com um erro de 10%. É possível, porém, melhorar tal limite alterando um pouco as condições de trabalho tais sejam, maior tempo de irradiação, posição no reator onde o fluxo de nêutrons seja mais alto, maior tempo de contagem, etc.

A exatidão das análises não foi determinada rigorosamente porque o método não foi testado com padrões de composição

semelhante à das amostras. Pode-se, porém, presumir que os valores achados sejam corretos, já que a meia-vida do ^{197}Hg , determinada experimentalmente em várias amostras, coincide com a meia-vida teórica e não há perda de material durante o processo. Além disso, as amostras de cabelo não contêm nenhum elemento com seção de choque alta que pudesse causar interferência por sombreamento provocado pela própria matriz. Como cuidado adicional, para evitar uma eventual interferência deste tipo, as massas irradiadas foram sempre pequenas, da ordem de 40 miligramas. Esta é uma das vantagens da análise por ativação em relação a outros métodos analíticos, especialmente quando é necessário analisar amostras biológicas tais como unha, cabelo, etc., em que as mas sas das amostras são relativamente pequenas e é preciso fazer mais de uma determinação para que o resultado seja representati vo. Além disso, quando são muitas amostras a serem analisadas, a análise torna-se quase impraticável quando é utilizado um método clássico de análise.

Comparando os resultados relacionados na Figura I, po de-se concluir que não há diferença significativa entre as pessoas que se suspeitava estivessem contaminadas e as pessoas consideradas "normais". Os valores achados são concordantes com os teores de mercúrio encontrados em cabelos de habitantes de outros países ⁽¹⁰⁾: no Iraque é de 1,0 ppm e nas principais cidades euro péias, nos Estados Unidos e Japão varia de 4-8 ppm.

AGRADECIMENTO

Agradecemos à Dra.L.T.Atalla pela colaboração prestada durante a execução do trabalho e ao técnico L.O.Rosário pelas medidas realizadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BEHARD, J.V.; SCHUCK, E.A.; STANLEY, R.E.; MORGAN, G.B.
Environ. Sci. Technol., 13, 34, 1979.
2. GRIMANIS, A.P.; KANIAS, G.D. J. Radioanal. Chem., 72, 587,
1982.
3. CORTES, E.; CASSARLA, V.; MUÑOZ, L.; GRAS, N.; KRISHNAN, S.S.
Radiochem. Radioanal. Lett., 50, 177, 1981.
4. AKASHI, J.; FUKUSHIMA, I.; SMAHORI, A.; SHIABARA, S.;
TAKAHASHI, Y. J. Radioanal. Chem., 68, 59, 1982.
5. QURESHI, I.H.; CHAUDHARY, M.S.; AHMAD, S. J. Radioanal.
Chem., 68, 209, 1982.
6. NADKARNI, R.A.; MORRISON, G.H. Anal. Chem., 45, 1957, 1973.
7. LIMA, F.W.; SHIBATA, H.; ATALLA, L.T. Proc. Symp. Radio-
chemical Methods of Analysis, IAEA, Vienna, 1965, p.119.
8. CURRIE, L.A. Anal. Chem., 40, 586, 1968.
9. PASSAGLIA, A.M. Estudo da determinação de vanádio em petró-
leo e produtos relacionados, por análise por ativação: Re-
vista Brasileira de Tecnologia, 4, 32, 1973.
10. UKITA, T. Proc. 2nd Intern. Symp. on behavior of mercury as
an Component of Man's Environment, Tokyo, 1968.

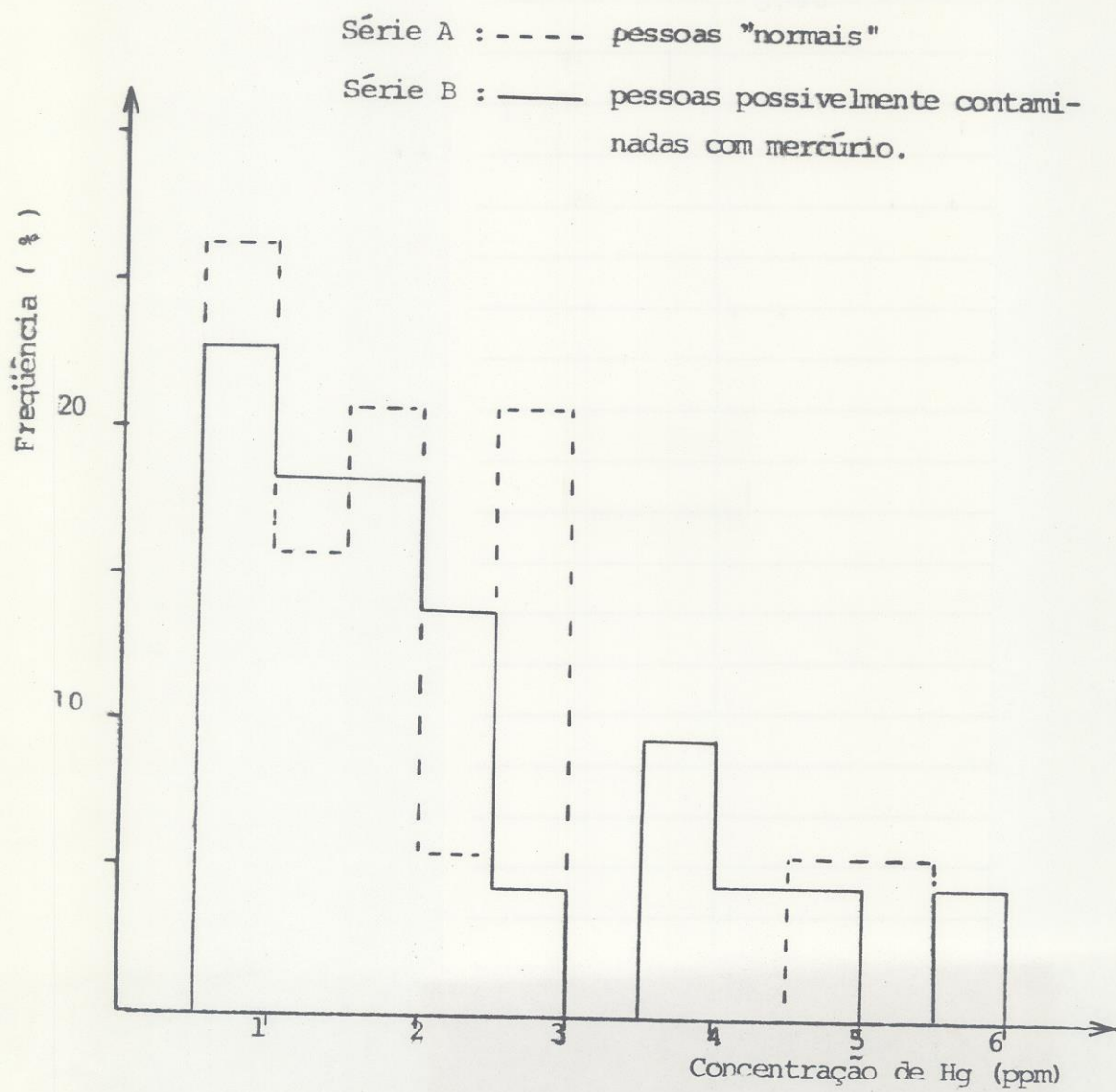


Figura I. Distribuição da concentração de mercúrio nas amostras de cabelo.