



## CERTIFICAÇÃO DE MATERIAL DE REFERÊNCIA DE BTEX EM SOLUÇÃO

Laura Alves Neves Valente<sup>1,2</sup>, Eliane Cristina Pires do Rego<sup>1</sup>, Janaína M. Rodrigues<sup>1</sup>, Ana Letícia de Mattos Goulart<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Laboratório de Análise Orgânica, Divisão de Metrologia Química, Diretoria de Metrologia Científica e Industrial, Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – INMETRO, Xerém, Brasil, [ecrego@inmetro.gov.br](mailto:ecrego@inmetro.gov.br)

<sup>2</sup>Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, [lavalente@inmetro.gov.br](mailto:lavalente@inmetro.gov.br)

**Sumário:** Este trabalho tem como objetivo apresentar o valor das propriedades do material de referência certificado de BTEX em metanol desenvolvido pela Divisão de Metrologia Química do Inmetro e as incertezas associadas ao mesmo. Os seguintes analitos foram certificados: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (*orto*-, *meta*- e *para*-).

**Palavras-chave:** BTEX, COV (Compostos Orgânicos Voláteis), Material de Referência Certificado (MRC), incerteza de medição.

### 1. INTRODUÇÃO

Os compostos orgânicos voláteis (COV) são um dos principais contaminantes do ar, solo e águas subterrâneas. Dentre esses compostos destacam-se hidrocarbonetos aromáticos tais como benzeno, tolueno, etilbenzeno, *orto*-, *meta*- e *para*-xilenos (BTEX) por possuírem alto grau de toxicidade e efeitos adversos à saúde pública [1,2]. Em função disto, análises com alto grau de exatidão destes contaminantes tornam-se fundamentais, pois possibilitam o conhecimento do nível de contaminação com grande confiabilidade dos resultados.

Segundo o Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais da Metrologia – VIM [3], “a metrologia é a ciência da medição e suas aplicações, e engloba todos os aspectos teóricos e práticos da medição, qualquer que seja a incerteza de medição e o campo de aplicação”. O objetivo principal da Metrologia é prover qualidade e confiança para as medições onde a rastreabilidade é um fator essencial e estas ações passam diretamente pelo Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO) que possui o papel de garantir a rastreabilidade metrológica e a confiabilidade das medições.

Sendo assim, a Divisão de Metrologia Química (Dquim) tem a responsabilidade de desenvolver procedimentos de referência, implementar métodos primários, desenvolver e certificar materiais de referência na área de química. O Material de Referência Certificado (MRC) é um material de referência, acompanhado de uma documentação emitida por um organismo com autoridade, a qual fornece um ou mais valores de propriedades especificadas com as incertezas e as rastreabilidade associada, utilizando procedimentos válidos [3].

A função do material de referência certificado (MRC) é garantir a confiabilidade da medição constituindo uma das principais ferramentas para a garantia da rastreabilidade metrológica nas medições químicas.

### 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo determinar os valores certificados de fração mássica, com a respectiva incerteza expandida, para os 6 analitos (BTEX) no MRC 8298.0001 desenvolvido pelo Inmetro/Dimci/Dquim.

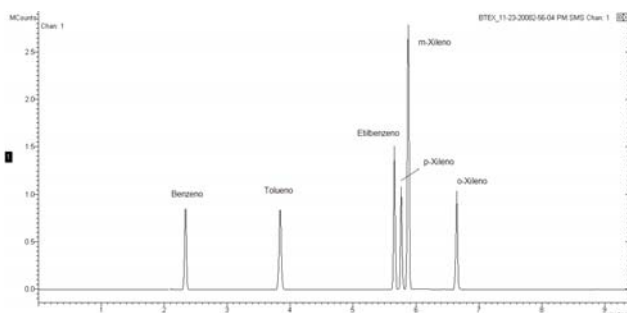
### 3. DESENVOLVIMENTO

A metodologia de análise utilizada nestes estudos foi desenvolvida por cromatografia gasosa com espectrometria de massas, utilizando a técnica de diluição isotópica (CG/EMDI), um método primário de medição, para os analitos benzeno, tolueno, etilbenzeno e os xilenos (*orto*-, *meta*- e *para*-) em cromatógrafo gasoso com detecção por espectrometria de massas íon trap (CG/IT/EM) Varian modelo CP-3800 (CG) Saturn 2000 (IT/EM). As condições cromatográficas foram as seguintes: razão de *split* 1:50; volume de injeção de 1 µL; temperatura do injetor, do trap, da linha de transferência e da *manifold* de 220 °C, 220 °C, 230 °C e 50 °C respectivamente; detecção em modo *scan*; coluna cromatográfica ZB-WAX (30 m x 0.32 mm x 0,5 µm); programação do forno: 40 °C (1 min) → 48 °C (rampa de 2 °C/min) → 70 °C (rampa de 30 °C/min) → 80 °C (rampa de 4 °C/min) → 150 °C (rampa de 40 °C/min). Utilizou-se como gás carreador hélio 6.0 com um fluxo constante de 1 mL/min. Outros parâmetros: *axial modulation voltage*: 4.0 V; *multiplier offset*: 0 V; *emission current*: 10 µA; *electron multiplier voltage*: 1500 V.

Os íons selecionados para a quantificação dos analitos foram: benzeno (*m/z* 78); tolueno, etilbenzeno e os xilenos (*m/z* = 91) e os íons de confirmação: benzeno (*m/z* 77, 52, 51), tolueno (*m/z* 92, 65), etilbenzeno e os xilenos (*m/z* 106, 77, 65).

O método analítico desenvolvido proporcionou uma rápida análise dos compostos orgânicos voláteis benzeno, tolueno, etilbenzeno e dos xilenos (*orto*-, *meta*- e *para*-). Além disso, o mesmo possibilitou a separação dos xilenos com boa resolução. A Figura 1 apresenta o cromatograma

obtido através do método desenvolvido e devidamente validado.



**Fig. 1: Cromatograma obtido através do método desenvolvido e validado - CG/IT/EM.**

Todos os parâmetros de desempenho do método avaliados durante a validação foram apropriados ao escopo do estudo. O método desenvolvido mostrou boa exatidão e precisão, indicando a eficiência do método de quantificação usado.

Todas os padrões e amostras foram preparados gravimetricamente e as concentrações foram corrigidas pela pureza de cada analito, determinada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e por cromatografia à gás com detecção por ionização em chama (CG-DIC) com duas colunas capilares com polaridades diferentes. A técnica de GC-DIC é fundamentada na determinação direta da fração de massa, tendo em conta fatores como a capacidade de resposta dos analitos e suas impurezas [4,5].

No processo de certificação do MR de BTEX foram realizados estudos de homogeneidade, de caracterização, de estabilidade de curta duração e estabilidade de longa duração e suas respectivas incertezas estimadas.

A incerteza padrão combinada ( $u_{MRC}$ ) foi calculada conforme a ISO Guide 35 [6] pela combinação das incertezas inerente aos estudos de homogeneidade, de caracterização e de estabilidade de longa duração de acordo com a Equação 1.

$$u_{MRC} = \sqrt{(u_{caracterização})^2 + (u_{homogeneidade})^2 + (u_{estabilidade})^2} \quad (1)$$

Onde:

$u_{caracterização}$ : incerteza inerente à caracterização;

$u_{homogeneidade}$ : incerteza inerente à homogeneidade;

$u_{estabilidade}$ : incerteza inerente à estabilidade.

A incerteza inerente à caracterização foi estimada a partir das fontes de incertezas, de acordo com a Equação 2:

$$u_{c(caracterização)} = \sqrt{(u_{razãoA})^2 + (u_{cc})^2 + (u_{mAmostra})^2 + (u_{mPI})^2 + (u_p)^2 + (u_{eva})^2} \quad (2)$$

Onde:

$u_{razãoA}$ : incerteza da razão de área;

$u_{cc}$ : incerteza da curva de calibração;

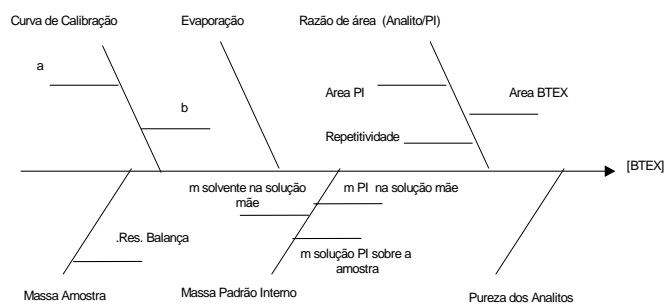
$u_{mAmostra}$ : incerteza da massa da amostra;

$u_{mPI}$ : incerteza da massa de padrão interno;

$u_p$ : incerteza da pureza do analito;

$u_{eva}$ : incerteza da perda por evaporação.

Para a melhor identificação das fontes, a Figura 2 apresenta o diagrama de causa e efeito (diagrama de Ishikawa ou espinha de peixe) da estimativa da incerteza inerente à caracterização do MRC de BTEX em metanol.



**Fig. 2: Diagrama de causa e efeito para a estimativa da incerteza inerente à caracterização do MRC de BTEX.**

Em virtude da volatilidade dos analitos constituintes do MRC, a incerteza referente ao estudo de evaporação foi estimada e associada à incerteza da caracterização do mesmo.

O estudo de homogeneidade é requerido na certificação de um material de referência para mostrar se as unidades de um lote são homogêneas entre elas e garantir a manutenção das propriedades físico-químicas do material.

No estudo de homogeneidade foram analisadas amostras representativas de todo o lote, escolhidas aleatoriamente para este estudo. A incerteza inerente à homogeneidade foi calculada segundo a ISO GUIDE 35 [6].

O estudo de estabilidade de longa duração teve como objetivo avaliar as propriedades do MRC em situações que simulam as condições de armazenagem e estimar a incerteza relativa a esse processo.

O estudo de estabilidade de curta duração teve como objetivo avaliar as propriedades do MRC em situações que

simulam as condições de transporte e determinar a incerteza relativa a esse processo.

A incerteza expandida (U) é expressa como o produto da incerteza combinada ( $u_{MRC}$ ) e do fator de abrangência  $k = 2$  (aproximadamente 95 % de nível de confiança), de acordo com a Equação 3 [7,8].

$$U = u_{MRC} * k \quad (3)$$

Onde:

U: incerteza expandida;

$u_{MRC}$ : incerteza padrão combinada;

k: fator de abrangência (aproximadamente 95% de confiança).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método de CG/EMDI foi devidamente desenvolvido e validado de acordo com o DOQ-CGCRE-008 [9]. Os parâmetros de desempenho avaliados foram os seguintes: seletividade, linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão, repetitividade e reprodutibilidade.

No estudo de homogeneidade foram analisadas 11 ampolas escolhidas aleatoriamente. O material apresentou-se homogêneo para o lote produzido segundo a ferramenta estatística utilizada, análise de variância (ANOVA) fator único, de acordo com a ISO GUIDE 35 [6].

A incerteza combinada do estudo de homogeneidade foi estimada com base na Equação 4:

$$u_{bb} = \sqrt{\frac{MQ_{dentro}}{n}} \cdot \sqrt[4]{\frac{2}{df_{dentro}}} \quad (4)$$

Onde:

$u_{bb}$ : incerteza referente à homogeneidade do material;

$MQ_{dentro}$ : variância entre as ampolas;

$df_{dentro}$ : grau de liberdade;

n : número de replicatas.

De acordo com o estudo de curta duração, o MRC pode ser transportado por um período máximo de 50 dias a temperatura de 40 °C sem alteração dos seus valores de referência certificados, porém a incerteza inerente a este estudo não foi contemplada na incerteza combinada, pois seu valor de incerteza foi desprezível em relação ao valor da incerteza da estabilidade de longa duração.

De acordo com os dados do estudo de longa duração todos os analitos, benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos (*orto-*, *meta-* e *para-*) foram considerados estáveis na temperatura de 4 °C. O estudo de longa teve a duração de 9 (nove) meses e após esse período está sendo realizado o monitoramento da estabilidade.

Este MRC é válido até dezembro/2011, podendo ser revalidado conforme o monitoramento da estabilidade que está sendo realizado de acordo com o item 8.4.2. da ISO Guide 35, através do seguinte critério (Equação 5):

$$X_{MRC} - X_{med} \leq k * \sqrt{u_{MRC}^2 + u_{med}^2} \quad (5)$$

Onde:

$X_{MRC}$ : valor da propriedade do MRC;

$X_{med}$ : valor obtido na medição;

$u_{MRC}$ : incerteza padrão combinada declarada no certificado do MRC;

$u_{med}$ : incerteza padrão da medição.

k : Fator de abrangência.

Na Tabela 1 são apresentados os valores das incertezas referentes aos estudos de homogeneidade, de caracterização e de estabilidade de longa duração e incerteza padrão combinada ( $u_{MRC}$ ) para cada analito e suas respectivas contribuições.

**Tabela 1: Valores das incertezas referentes os estudos de homogeneidade, de caracterização e de estabilidade de longa duração e incerteza padrão combinada para cada analito.**

Analitos	$u_{caract}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$u_{homo}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$u_{estab}$ ( $\mu\text{g/g}$ )	$u_{MRC}$ ( $\mu\text{g/g}$ )
<b>Benzeno</b>	<b>0,85</b>	<b>0,34</b>	<b>1,26</b>	<b>1,55</b>
<b>Tolueno</b>	<b>1,25</b>	<b>0,78</b>	<b>1,73</b>	<b>2,27</b>
<b>Etilbenzeno</b>	<b>1,10</b>	<b>0,32</b>	<b>1,11</b>	<b>1,59</b>
<b>orto-xileno</b>	<b>0,87</b>	<b>0,39</b>	<b>1,04</b>	<b>1,41</b>
<b>meta-xileno</b>	<b>0,83</b>	<b>0,26</b>	<b>0,80</b>	<b>1,18</b>
<b>para-xileno</b>	<b>1,21</b>	<b>0,75</b>	<b>1,45</b>	<b>2,03</b>

O valor certificado (em  $\mu\text{g/g}$ ) e suas respectivas incertezas expandidas para cada analito presente no MRC 8298.0001 são apresentados na Tabela 2. Na Tabela 3 são apresentados os valores certificados (em  $\mu\text{g/mL}$ ), a incerteza padrão combinada ( $u_{MRC}$ ) e incerteza expandida ( $U_{MRC}$ ) para cada analito constituinte do MRC de BTEX (em  $\mu\text{g/mL}$ ).

O Laboratório de Análise Orgânica (Labor) disponibiliza este MRC (Figura 2) em ampolas âmbar de 1,5 mL.

Informações estão disponibilizadas no site do Inmetro ([www.inmetro.gov.br/metcientifica/MRC/mrc\\_8298.asp](http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/MRC/mrc_8298.asp)).



Figura 2: Ampolas do MRC de BTEX.

Tabela 2: Valor certificado (em  $\mu\text{g/g}$ ) e as respectivas incertezas expandidas (U) para cada analito constituinte do MRC 8298.0001

Analitos	Valor certificado ( $\mu\text{g/g}$ )	U <sup>a</sup> ( $\mu\text{g/g}$ )
Benzeno	34,1	3,1
Tolueno	172,6	4,5
Etilbenzeno	87,2	3,2
orto-xileno	87,3	2,8
meta-xileno	86,4	2,4
para-xileno	86,9	4,1

<sup>a</sup> k = 2, nível de confiança = 95 %

Tabela 3: Valor certificado (em  $\mu\text{g/mL}$ )\* e as respectivas incertezas expandidas (U) para cada analito constituinte do MRC 8298.0001

Analitos	Valor certificado ( $\mu\text{g/mL}$ )	U <sup>a</sup> ( $\mu\text{g/mL}$ )
Benzeno	27,0	2,5
Tolueno	136,7	3,6
Etilbenzeno	69,0	2,5
orto-xileno	68,8	2,2
meta-xileno	68,4	1,9
para-xileno	69,1	3,2

<sup>a</sup> k = 2, nível de confiança = 95 %

\* Valor Certificado em  $\mu\text{g/mL}$  foi convertido através da densidade do MRC de BTEX a 20 °C ( $d = 0,791773 \pm 0,000032 \text{ g/cm}^3$ ).

## 5. CONCLUSÃO

O material de referência (MR) de BTEX em metanol foi certificado para os analitos benzeno, tolueno, etilbenzeno, orto-, meta- e para-xilenos.

O Inmetro/Dimci/Dquim, através do Laboratório de Análise Orgânica (Labor), está disponibilizando este MRC para os laboratórios nacionais de análises químicas que necessitam garantir a rastreabilidade metrológica e confiabilidade das suas medições na área ambiental.

Vale destacar que, os laboratórios acreditados ou em processo de acreditação carecem de MRC, preferencialmente produzidos no país, devido a questões referentes à validade e elevados custos de importação. Diante de tal cenário, é imperiosa a atuação do Inmetro como órgão provedor de MRC em áreas estratégicas.

## REFERÊNCIAS

- [1] J. Kazumi, M.E. Caldwell, J. M. Suffita, D.R. Lovley, L.Y. Young, Environ. Sci. Technol. 31 (1997) 813.
- [2] C.A. Nicholson, B.Z. Fatherpure. App. Environ. Microbiol. 70 (2004) 1222.
- [3] INMETRO- Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Vocabulário Internacional de Metrologia. Conceitos Fundamentais e Gerais e Termos Associados. VIM, 2009.
- [4] B. King; S. Westwood. GC-FID as a primary method for establishing the purity of organic CRMs used for drugs in sport analysis, Fresenius. J Anal Chem., 370, 194–199, 2001.
- [5] David L. Duewer, Reenie M. Parris, Edward White V, Willie E. May; An Approach to the Metrologically Sound Traceable Assessment of the Chemical Purity of Organic Reference Materials, NIST Special Publication 1012, 2004.
- [6] ISO Guide 35. Reference materials – General and statistical principles for certification. International Organization for Standardization. ISO, 3 ed. 2006.
- [7] ISO GUM. Guia para a Expressão da Estimativa de Incerteza de Medição. 3ª edição brasileira, ABNT/Inmetro, SERIFA comunicação, Rio de Janeiro, 2003.
- [8] GUIA EURACHEM/CITAC. Determinando a incerteza na Medição Analítica. 2ª edição, SBM, 2002.
- [9] DOQ-CGCRE-008 – “Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos”. Revisão 03, fevereiro, 2010.