

# Análise multielementar de efluentes de alta produtividade usando o MP-AES

Método de baixo custo usando o MP-AES Agilent 4210 com válvula seletora AVS 4, de acordo com a norma brasileira



## Autores

Rodolfo Lorençatto  
Debora Nascimento Monção  
Rafael Araújo Silva  
Agilent Technologies, Inc.

## Introdução

Os efluentes são produzidos por uma ampla gama de processos industriais, comerciais e agrícolas. Para evitar que elementos potencialmente perigosos, como As, Cd, Pb e Hg, contaminem o meio ambiente, os efluentes devem ser analisados antes de serem descartados ou tratados. A presença de quantidades de Cd e Pb a nível de traço em águas superficiais ou subterrâneas pode afetar a fertilidade do solo e o crescimento das plantas, além de se acumular em peixes (1-4). As normas (CONAMA 430/2011) emitidas pelo Ministério do Meio Ambiente do Brasil especificam concentrações máximas permitidas de vários elementos que devem ser avaliados nos efluentes antes do descarte (5). A lista de elementos inclui Ag, As, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, Sn, e Zn.

Várias técnicas de espectrometria atômica foram usadas para analisar águas residuais, incluindo espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), AAS com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-AES) e ICP com espectrometria de massas (ICP-MS) (6-8).

No entanto, como os laboratórios contratados de controle de qualidade (CQ) procuram melhorar sua eficiência e continuar a fornecer dados de alta qualidade, muitos adicionaram a espectrometria de emissão atômica com plasma induzido por micro-ondas (MP-AES) à sua gama de técnicas de análise elementar. O MP-AES funciona sem supervisão e sem a necessidade de gases inflamáveis caros ou lâmpadas de cátodo oco, melhorando a segurança do laboratório e reduzindo os custos operacionais (9).

O MP-AES Agilent 4210 usa energia de micro-ondas para gerar um plasma robusto e estável usando gás nitrogênio ( $N_2$ ). O  $N_2$  pode ser extraído diretamente do ar usando o gerador de nitrogênio Agilent 4107 ou pode ser fornecido a partir de um tanque ou Dewar. Comparado ao AAS chama, há uma economia considerável nos custos operacionais que podem ser contabilizados com a calculadora online (9). Para a análise de efluentes empregando o método CONAMA 430, a economia nos custos operacionais significa que o MP-AES se paga em apenas 5 meses\*. O MP-AES é uma técnica multielementar que é mais adequada para aplicações de alta produtividade do que o FAAS. No entanto, sua produtividade pode ser aprimorada ainda mais usando acessórios, como o amostrador automático Agilent SPS 4 e o sistema avançado de válvula Agilent (AVS 4), mostrado na Figura 1.



**Figura 1.** MP-AES Agilent 4210 com amostrador automático SPS 4 e sistema de válvula seletora AVS 4.

### Benefícios dos acessórios para produtividade

O amostrador automático SPS 4 e a válvula seletora AVS 4 maximizam a produtividade, permitindo uma análise sem supervisão. Eles também garantem uma limpeza sistemática rápida e confiável de todo o sistema de introdução de amostra entre cada amostra. O AVS 4 somente entrega a amostra ao MP-AES durante a etapa de aquisição de dados e exposição a altos níveis de sólidos totais dissolvidos (TDS). Esses recursos garantem excelente estabilidade a longo prazo e maximizam a vida útil dos consumíveis.

\*Ao executar 200 amostras por semana, em comparação com o AAS de chama.

## Parte experimental

### Instrumentação

Todas as medições foram realizadas usando um MP-AES Agilent 4210 equipado com um amostrador automático SPS 4 e uma válvula seletora AVS 4. O instrumento foi equipado com um nebulizador OneNeb Série 2, câmara de nebulização ciclônica de vidro de duplo passo e tocha. Para a análise de As, Se e Hg, o 4210 foi equipado com o acessório opcional de sistema de introdução de amostras multimodal (MSIS) (10). Ao separar as espécies de hidretos voláteis da amostra ou usar a geração de vapor frio, o MSIS oferece melhor desempenho e limites de detecção mais baixos que a nebulização convencional.

Um ICP-OES Agilent 5110 foi usado para verificar a exatidão do método MP-AES para a determinação de Ag, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Zn.

### Preparação de padrões de calibração

*Procedimento 1 para a determinação de Ag, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Zn*

Os padrões de calibração multielementares foram preparados a partir de uma solução intermediária, que foi obtida por meio da mistura de soluções padrão monoelementares Agilent 1.000 mg/L de Ag, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Zn em 3% (v/v) de  $HNO_3$  (Merck, São Paulo, Brasil) e água ultrapura (UPW) (Sartorius, Göttingen, Alemanha). Uma solução tampão de ionização de cloreto de céscio (CsCl) (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil) foi preparada a 1,0% (p/v) e foi continuamente adicionada à linha de amostra usando o kit padrão interno da Agilent (p/n 9910124100).

Uma solução padrão intermediária foi preparada misturando e diluindo as soluções padrão monoelementares Agilent de 1.000 mg/L de As e Se. Os padrões de calibração foram então preparados de 0,2 a 1,0 mg/L.

*Procedimento 2 para a determinação de As e Se*

O MSIS foi utilizado no modo de geração de hidretos, utilizando 1,2% (p/v) de  $NaBH_4$  (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil) em 0,5% (p/v) de NaOH (Sigma-Aldrich, São Paulo, Brasil) como redutor (Figura 2). Os padrões de calibração foram preparados em HCl a 50% (v/v) (Merck, São Paulo, Brasil) e submetidos a uma etapa de pré-redução usando o sistema de digestão por micro-ondas Multiwave GO (Anton-Paar), conforme descrito na Tabela 1.

**Tabela 1.** Etapa de pré-redução para os padrões As e Se usando digestão por micro-ondas.

Etapa	Tempo de rampa (min)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
1	10	110	10

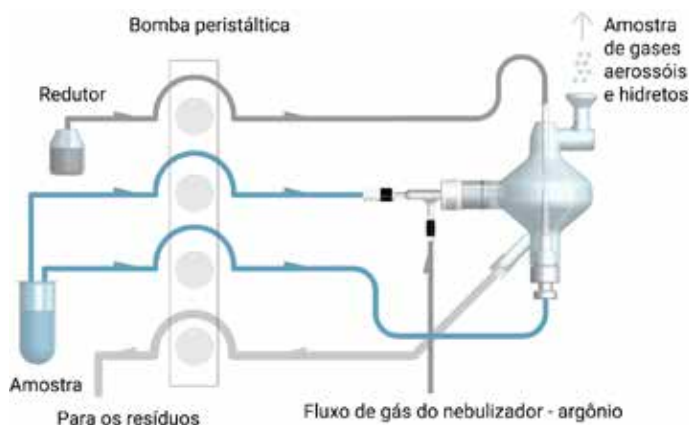


Figura 2. MSIS no modo hidreto usando a bomba peristáltica de três canais.

### Procedimento 3 para a determinação de Hg

Os padrões de calibração de mercúrio foram preparados de 0,005 a 0,025 mg/L em 0,1% (v/v) de HCl e 0,1% (v/v) de HNO<sub>3</sub> usando uma solução padrão monoelementar de Hg Agilent a 1.000 mg/L. O MSIS foi utilizado no modo de geração de vapor frio usando SnCl<sub>2</sub> a 25% (p/v) (Química Moderna, Barueri, SP) em HCl a 20% (v/v) como agente redutor.

As condições de operação do instrumento MP-AES Agilent 4210 são detalhadas na Tabela 2 e as faixas de concentração de calibração para todos os elementos são fornecidas na Tabela 4.

Tabela 2. Parâmetros operacionais do MP-AES 4210.

Parâmetro	Procedimento de calibração 1	Procedimento de calibração 2	Procedimento de calibração 3
Elemento e comprimento de onda (nm)	Ag (328,068), B (249,772), Ba (455,403), Cd (228,802), Cr (425,433), Cu (324,754), Fe (371,993), Mn (403,076), Ni (352,454), Pb (405,781), Sn (317,505), Zn (213,857)	As (193,695) e Se (196,026)	Hg (253,652)
Correção do sinal de fundo	Automática		
Tempo de leitura (s)	3 (10 para Pb)	10	20
Posição de visualização	0		
Câmara de nebulização	Duplo passo	MSIS	
Nebulizador	OneNeb Série 2 com umidificador de nitrogênio	MiraMist (PTFE)	
Fluxo do nebulizador (L/min)	0,50	0,40	0,75
Replicatas	3	5	
Velocidade da bomba (rpm)	15		

Tubulação da bomba	Laranja/verde (CsCl 1,0%), laranja/branco (amostra), azul/azul (descarte)	Preto/preto (amostra e redutor), azul/azul (descarte)	
Tempo de captação (s)	20 (com a bombeamento rápido ligado)	25 (com a bombeamento rápido ligado)	
Atraso na alternância (s)	20	NA	
Tempo de enxágue (s)	30 (com a bombeamento rápido ligado)		
Tempo de estabilização (s)	10	25	
Ajuste de calibração	Linear		
Ajuste ponderado	Ativado		
Tempo de corrida (min)	3,30	3	2,20

### Amostras e preparo de amostras

Dez efluentes industriais e domésticos foram preparados para análise. Uma vez que o CONAMA 430 define limites para Cu, Fe e Mn dissolvidos, cada amostra foi filtrada usando um filtro de seringa de 0,45 µm (Agilent p/n 5190-5266). Os níveis de As, Ba, B, Cd, Pb, Cr, Sn, Hg, Ni, Ag, Se e Zn foram medidos na amostra sem filtração (definido como total). As amostras filtradas e as brutas foram digeridas com ácido usando o programa do sistema de digestão por micro-ondas Multiwave GO descrito na Tabela 3. Este programa foi usado para todos os elementos. Foram adicionados 5 mL de amostra e 0,3 mL HNO<sub>3</sub> a cada recipiente. Após a digestão e resfriamento da amostra, a solução foi diluída para 10 mL, tornando a concentração final de ácido 3% (v/v). Para a determinação de As e Se, foi necessária uma concentração de ácido diferente para a digestão. Foram adicionados 5 mL de HCl concentrado e 0,1 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado a 5 mL de amostra, tornando a concentração final de ácido aproximadamente 50% de HCl (v/v) e 1% de HNO<sub>3</sub> (v/v).

Tabela 3. Programa de digestão assistida por micro-ondas usado para o preparo de amostras.

Etapa	Tempo de rampa (min)	Temperatura (°C)	Tempo de espera (min)
1	10	180	10

## Resultados e discussão

### Calibração

As curvas de calibração para todos os 15 elementos especificados no CONAMA 430 apresentaram boa linearidade em toda a faixa de concentração, conforme indicado pelos coeficientes de correlação >0,999 (Tabela 4). Na Figura 3 são mostradas curvas de calibração representativas para alguns dos elementos mais desafiadores da análise (Cd, Pb, As e Hg).

O limite de quantificação do método (MLOQ) foi calculado usando 10 vezes o desvio padrão de sete medições em branco, multiplicado pelo fator de diluição. Os MLOQs para todos os elementos foram inferiores à concentração máxima permitida especificada no CONAMA 430, conforme mostrado na Tabela 4.

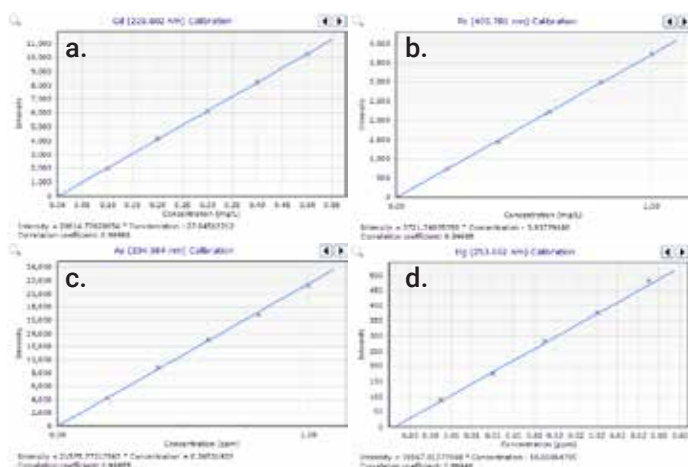
**Tabela 4.** Coeficientes de correlação, MLOQs e limites superiores de concentração regulamentados pelo CONAMA.

Elemento e comprimento de onda (nm)	Faixa de conc. padrão (mg/L)	Coefficiente de Correlação (R)	MLOQ (mg/L)	Concentração máxima permitida pelo CONAMA 430/2011 (mg/L)
Ag (328,068)	0,1 – 0,5	0,9999	0,07	0,1
<sup>a</sup> As (193,695)	0,2 – 1,0	0,9996	0,05	0,5
B (249,772)	2,0 – 10	0,9999	0,07	5,0
Ba (455,403)	2,0 – 10	0,9999	0,01	5,0
Cd (228,802)	0,1 – 0,5	0,9999	0,08	0,2
Cr (425,433)	0,05 – 0,25	0,9999	0,03	0,1*
Cu (324,754)	0,5 – 2,5	0,9999	0,02	1,0
Fe (371,993)	5 – 25	0,9999	0,06	15
<sup>b</sup> Hg (253,652)	0,005 – 0,025	0,9995	0,008	0,01
Mn (403,076)	0,5 – 2,5	0,9999	0,01	1,0
Ni (352,454)	0,5 – 2,5	0,9999	0,08	2,0
Pb (405,781)	0,2 – 1,0	0,9999	0,15	0,5
<sup>a</sup> Se (196,026)	0,2 – 1,0	0,9993	0,05	0,3
Sn (317,505)	2,0 – 10	1,0000	0,17	4,0
Zn (213,857)	2,0 – 10	0,9999	0,04	5,0

\*Cr(VI)

a Determinado usando o MSIS no modo de geração de hidreto.

b Determinado usando o MSIS no modo de vapor frio.



**Figura 3.** Curva de calibração para a. Cd, b. Pb, c. As, e d. Hg.

## Análise de amostras

A composição elementar dos efluentes depende de como eles são produzidos. O tratamento de efluentes depende da quantificação rápida e confiável dos constituintes da amostra. Os resultados da análise de 10 efluentes analisados usando MP-AES são mostrados na Tabela 5. Os dados são fornecidos para B, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, uma vez que as concentrações de Ag, As, Cd, Hg, Pb, Se e Sn estavam abaixo do MLOQ em todas as amostras. Somente o boro na amostra 7 excedeu a concentração máxima permitida pelo CONAMA 430/2011 de 5,0 mg/L, indicando que esse efluente precisou de tratamento adicional antes do descarte. Se o resultado total de crômio de qualquer amostra exceder 0,1 mg/L, o Cr (III) e o Cr (VI) precisariam ser determinados por UV-Vis (11) ou HPLC-ICP-MS (12).

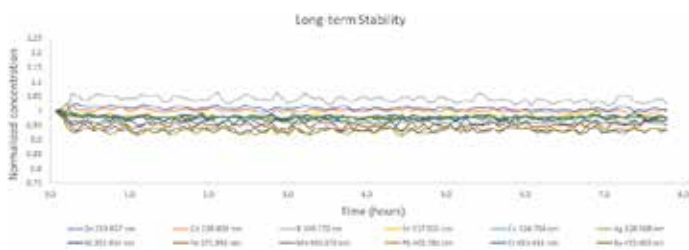
**Tabela 5.** Resultados da análise de 10 efluentes utilizando o 4210 MP-AES com o SPS 4 e AVS 4. Não são fornecidos resultados para Ag, As, Cd, Hg, Pb, Se e Sn, pois as concentrações estavam abaixo do MLOQ em todas as amostras.

Amostra	Concentração (mg/L)						
	B	Ba	Cu*	Fe*	Mn*	Ni	Zn
1	0,09	0,03	0,05	1,2	0,05	<MLOQ	0,39
2	<MLOQ	0,09	0,20	5,2	0,08	<MLOQ	0,25
3	0,21	<MLOQ	<MLOQ	3,2	0,07	<MLOQ	3,5
4	<MLOQ	0,02	<MLOQ	0,08	0,01	<MLOQ	<MLOQ
5	<MLOQ	0,10	0,06	0,33	0,20	<MLOQ	0,49
6	0,22	0,14	0,27	5,6	0,10	<MLOQ	1,5
7	8,4	0,10	0,05	5,8	0,82	<MLOQ	0,31
8	<MLOQ	0,04	0,03	0,38	0,03	<MLOQ	0,06
9	2,5	0,16	<MLOQ	0,27	0,02	0,12	<MLOQ
10	<MLOQ	0,03	0,02	0,16	0,02	<MLOQ	1,3

\*Conteúdo dissolvido

## Estabilidade a longo prazo (LTS)

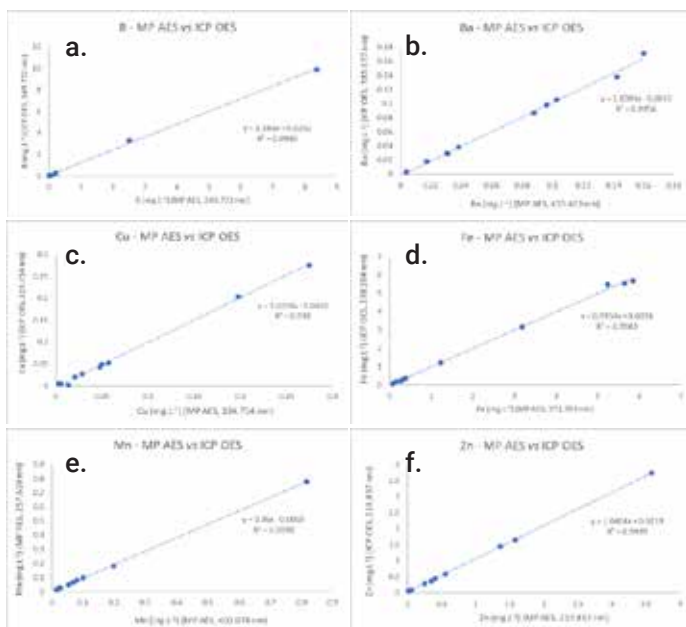
Para verificar a estabilidade do instrumento durante a medição a longo prazo de Ag, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Zn, uma amostra fortificada de efluente foi analisada repetidamente por quase 8 horas. Usando um umidificador para o fluxo de gás do nebulizador, a precisão da medição a longo prazo foi <1,5% RSD para todos os elementos. Os resultados do teste LTS demonstraram que o MP-AES 4210 com SPS 4 e AVS 4 pode operar por um dia útil inteiro com excelente precisão e estabilidade de trabalho.



**Figura 4.** Estabilidade a longo prazo para Ag, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, e Zn. O % de RSD máximo foi de 1,2% para Pb 405,781 nm durante quase oito horas de operação contínua.

### Verificação de exatidão: Análise de ICP-OES e recuperação máxima

Para verificar a exatidão dos resultados do MP-AES para os 12 elementos analisados pelo Procedimento 1 (Tabela 1), as mesmas 10 amostras de efluente foram medidas usando o ICP OES 5110. Os resultados do MP-AES e ICP OES para elementos com concentrações superiores ao MLOQ (Tabela 5) foram comparados nas Figuras 5a a 5f. O coeficiente de linearidade para B, Ba, Cu, Fe, Mn e Zn é >0,99 em todos os casos, mostrando boa concordância entre os resultados obtidos nos dois instrumentos.



**Figura 5.** Comparação entre os resultados do MP-AES e ICP-OES para a medição de a. B, b. Ba, c. Cu, d. Fe, e. Mn e f. Zn em 10 amostras de efluentes.

A amostra 4 foi selecionada para o teste de recuperação máxima. Os níveis inferiores e superiores de fortificação para cada analito (Tabela 6) foram adicionadas à amostra antes do preparo de amostras. As recuperações para todos os analitos estavam dentro de  $\pm 10\%$ , conforme mostrado na Tabela 6.

### Utilitários MP Expert: Modo de leitura rápida e painel

Os analistas podem executar uma varredura no modo leitura rápida para entender melhor uma amostra antes de desenvolver o método completo. Os efluentes geralmente contêm altos níveis de elementos do grupo 1A e 2A e analitos de alta concentração, como Na, K, Mg e Ca. Esses elementos facilmente ionizados (EIEs) podem causar problemas analíticos, como variação de ionização, dependendo do elemento. A realização de uma varredura das amostras no modo leitura rápida antes da configuração de um método pode reduzir o tempo gasto em etapas adicionais de diluição e fornecer informações sobre possíveis interferentes.

Usando o painel de varredura rápida mostrado na Figura 6, o analista seleciona qual elemento e comprimento de onda deseja incluir na varredura. Depois de selecionada, a varredura demora apenas alguns segundos. Os resultados da varredura no modo leitura rápida para Na (588,995 nm), K (766,491 nm), Mg (285,213 nm) e Ca (393,366 nm) na Amostra 4 são mostrados na Figura 7. A leitura rápida é uma ferramenta de diagnóstico que permite a análise de elementos específicos para verificar formas e intensidades de pico, sem a necessidade de configurar e desenvolver um método completo.

Neste estudo, um tampão de ionização foi usado para minimizar os efeitos dos EIE. Essa abordagem foi eficaz, conforme mostrado pelos dados de recuperação na Tabela 6.

**Tabela 6.** Recuperação dos níveis de concentração inferiores e superiores de fortificação (mg/L) da amostra 4 usando o MP-AES.

Analito	Conc medidas da amostra 4	Nível inf. de fortificação	Conc. de amostra no nível inf. de fortificação	Recuperação (%)	Nível sup. de fortificação	Conc. de amostra no nível sup. de fortificação	Recuperação (%)
Ag	<0,07	0,200	0,180	90	0,400	0,411	103
As <sup>a</sup>	<0,05	0,200	0,202	101	0,800	0,759	95
B	<0,07	4,00	4,07	102	8,00	8,21	103
Ba	0,02	4,00	4,06	101	8,00	8,43	105
Cd	<0,08	0,200	0,203	102	0,400	0,415	104
Cr	<0,03	0,100*	0,097	97	0,200	0,213	107
Cu	<0,02	1,00	0,999	100	2,00	2,10	105
Fe	0,08	10,0	9,89	98	20,0	21,4	107
Hg <sup>b</sup>	<0,008	0,010	0,009	90	0,020	0,020	100
Mn	0,01	1,00	0,986	99	2,00	2,17	109
Ni	<0,08	2,00	2,01	100	4,00	4,21	105
Pb	<0,15	0,400	0,393	98	0,800	0,855	107
Se <sup>a</sup>	<0,05	0,200	0,218	109	0,800	0,804	101
Sn	<0,17	4,00	4,00	100	8,00	8,53	107
Zn	<0,04	4,00	4,02	100	8,00	8,24	103

\*Cr(VI)

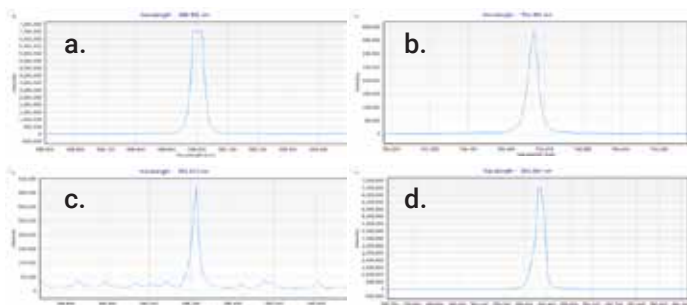
<sup>a</sup> Determinado usando o MSIS no modo de geração de hidreto.

<sup>b</sup> Determinado usando o MSIS no modo de vapor frio.

The image shows the MP Expert software interface. On the left is a periodic table with the element Sodium (Na) selected. Below the table is a 'Read' button and a wavelength input field showing '588.995'. On the right, a panel titled 'Selected element Na' shows a table of spectral data with columns for Wavelength (nm), Ion, Intensity, and Order. The data table is as follows:

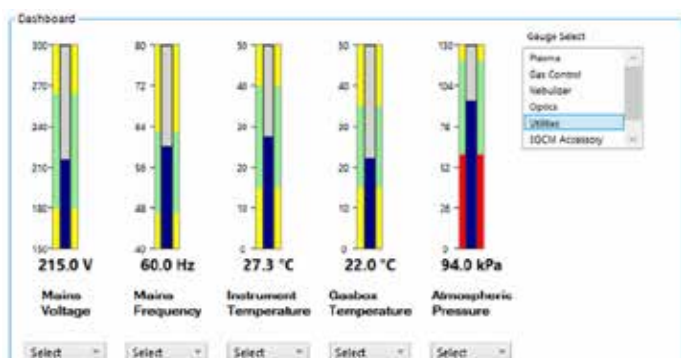
Wavelength (nm)	Ion	Intensity	Order
588.995	I	108731.2	1
589.592	I	81616.0	2
330.237	I	597.4	3
568.820	I	516.8	4
568.263	I	254.0	5
330.298	I	239.4	6
616.075	I	95.1	7
498.281	I	68.7	8
315.953	II	50.4	9
615.423	I	48.3	10

**Figura 6.** Painel de leitura rápida no software MP Expert versão 1.6 (ou posterior). Usando o sódio como exemplo, os comprimentos de onda podem ser selecionados no painel mostrado à direita. Cada comprimento de onda selecionado será digitalizado usando uma leitura rápida para verificar o formato e a intensidade do pico, conforme mostrado na Figura 7.



**Figura 7.** Linhas de emissão primária para a. Na (588,995 nm), b. K (766,491 nm), c. Mg (285,213 nm) e d. Ca (393,366 nm) obtido a partir de uma varredura da amostra 4 no modo leitura rápida.

Ser capaz de verificar as condições de operação do instrumento de maneira rápida e fácil é uma forma simples de manter o MP-AES funcionando com segurança, eficiência e produtividade. O painel do MP-AES mostra leituras de vários parâmetros do instrumento, como tensão e frequência da rede, medições de temperatura, pressão e fluxo de gás (Figura 8). O monitoramento desses parâmetros permite controlar a manutenção preventiva, garantindo desempenho consistente e confiável do instrumento.



**Figura 8.** Visão geral dos parâmetros do instrumento usando o recurso de painel do software de controle de instrumentos. Cada leitura de parâmetro (barra azul) deve estar dentro da faixa recomendada (verde).

## Conclusão

O MP-AES Agilent 4210 com SPS 4 e AVS 4 é adequado para a determinação elementar de efluentes de acordo com as normas especificadas no CONAMA 430/2011.

Os resultados do MP-AES para Ag, B, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn e Zn em 10 amostras de efluentes corresponderam adequadamente com os resultados obtidos pelo ICP-OES.

Um teste de recuperação máxima usando os mesmos elementos em uma amostra de efluente confirmou a exatidão do método. Os níveis inferiores e superiores de fortificação foram medidos dentro de 10% das concentrações esperadas. Verificou-se que, em apenas uma amostra, o boro excedeu os limites superiores de concentração especificados nas normas brasileiras.

Para a análise de As, Se e Hg, o MP-AES 4210 foi equipado com um sistema de introdução de amostras multimodal (MSIS). Os níveis de As, Se e Hg foram medidos no modo de geração de hidreto ou vapor frio.

O recurso de varredura no modo leitura rápida do software MP Expert foi usado para obtenção de informações importantes sobre as amostras antes do desenvolvimento do método completo. Como os EIEs podem causar interferências, a leitura rápida foi usada na varredura das amostras para identificar Na, K, Mg e Ca, com cada varredura demorando apenas alguns segundos. Os dados de varredura foram utilizados para verificar os formatos e intensidades de pico de cada elemento sem a necessidade de desenvolver um método completo.

O MP-AES Agilent 4210 com SPS 4 e AVS 4 pode analisar lotes de amostras de forma autônoma, sem supervisão, por longos períodos com boa exatidão, estabilidade e com um % RSD de <1,5%. O método atende às necessidades dos laboratórios contratados de CQ, sendo uma alternativa rápida, confiável e de baixo custo ao FAAS para a análise elementar de efluentes e águas residuais.

## Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer a Camila Costa Petróleo, Cátia Cristina Guzela e Valéria Rafashi, do Serviço nacional de aprendizagem industrial (SENAI Mario Amato, São Bernardo do Campo, São Paulo, Brasil) pelo fornecimento das amostras de efluentes.

## Referências

1. L. Sebastiani, F. Scebba, R. Tognetti, Heavy metal accumulation and growth responses in poplar clones Eridano (*Populus deltoides* × *maximowiczii*) and I-214 (*P. × euramericana*) exposed to industrial waste; *Enviro and Exp Bot.*, 52, **2004**, 79-88
2. A. Michalak, Phenolic Compounds and Their Antioxidant Activity in Plants Growing under Heavy Metal Stress; *Pol. J. Environ. Stud.*, 15, **2006**, 523-530
3. R. Reza, G. Singh, Heavy metal contamination and its indexing approach for river water; *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, 7, **2010**, 785-792
4. S. A. Mansour, M. M. Sidky, Ecotoxicological Studies. 3. Heavy metals contaminating water and fish from Fayoum Governorate, Egypt; *Food Chem.*, 78, **2002**, 15-22

5. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA); Resolução No. 430, de 13 de maio de 2011, dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA; DOU, Brasília, Brasil, 2011, No. 092, seção 1, p. 89, acessado em janeiro de 2020, <http://www.braziliannr.com/brazilian-environmental-legislation/conama-resolution-43011/>
6. R. M. Sterritt and J. N. Lester, Atomic absorption spectrophotometric analysis of the metal content of wastewater samples, *Enviro Tech*, 1:9, 402–417, **1980**
7. J. Cauduro, A. Ryan, Ultrafast ICP-OES Determination of Trace Elements in Water, per US EPA 200.7, publicação Agilent, [5991-4821EN](#)
8. W. Proper, N. Sugiyama, S. Wilbur, Using Qualifier Ions to Improve ICP-MS Data Quality for Wastewater Analysis, publicação Agilent, [5990-5890EN](#)
9. MP-AES Cost Savings Estimator, acessado em janeiro de 2020, <https://www.agilent.com/en-us/products/mp-aes/mpaes-estimator>
10. Flexible Sample Introduction with the Multimode Sample Introduction System, publicação Agilent, [5991-6453EN](#)
11. Environmental Protection Agency (EPA) Method 7196A: Chromium, Hexavalent (Colorimetric), Revision 1, 1992, <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/7196a.pdf>
12. LC-ICP-MS Method for the Determination of Trivalent and Hexavalent Chromium in Toy Materials to meet European regulation EN71-3:2012 Migration of Certain Elements, publicação Agilent, [5991-2878EN](#)

Nota: o AVS 4, a varredura no modo leitura rápida e o painel requerem o software da MP Expert versão 1.6.X (ou posterior). É necessária uma licença do MP Expert PRO para habilitar a análise automática e periódica dos padrões de CQ.

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

Estas informações estão sujeitas a alterações sem aviso prévio.