



UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESPECTROMETRIA DE MASSA ACOPLADA A PLASMA
INDUTIVO- ICP-MS: IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DE
UM MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS
EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO**

ANA SÍLVIA ESPINHO ROCHA

Covilhã, 2009

UNIVERSIDADE DA BEIRA INTERIOR

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

ESPECTROMETRIA DE MASSA ACOPLADA A PLASMA INDUTIVO- ICP-MS: IMPLEMENTAÇÃO E VALIDAÇÃO DE UM MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

Elaborado por:
ANA SÍLVIA ESPINHO ROCHA

Dissertação submetida à Universidade da Beira Interior para obtenção do Grau de Mestre em Química Industrial realizada sob a orientação científica da Prof. Doutora Maria Isabel Almeida Ferra e co-orientação da Eng.^a Lúgia Maria Baptista Calado Borges do CITEVE.

Covilhã, 2009

Dedico este trabalho à minha avó

AGRADECIMENTOS

Em termos pessoais, tão importante como os resultados conseguidos com o presente estudo é o percurso global desde o início até ao seu terminus. Percurso de avanços, recuos, reformulações, pequenos passos que diariamente vão conduzindo ao todo final...

Nesta longa caminhada não estive só. É pois justo que, ao finalizar, lembre algumas pessoas que pela sua cumplicidade, paciência, apoio, e estímulo, me ajudaram a concretizar os meus objectivos.

À Professora Doutora Isabel Ferra, orientadora científica deste projecto, pela sua orientação, apoio, amizade e disponibilidade depositadas na orientação...

À Eng.ª Lígia Borges do Citeve, pela sua co-orientação, por me ter dado a oportunidade de desenvolver o presente trabalho, pela confiança, apoio e amizade demonstrada ao longo deste percurso...

Ao Eng.º Bartolomeu da Thermounicam pelas ajudas que me deu, sobretudo no início do trabalho...

Às minhas colegas de trabalho, Rita, Julieta e Solanda, pelo apoio demonstrado ao longo do trabalho...

A todos os meus amigos, em especial ao Bruno e à Cláudia, pela compreensão amiga e “voz da consciência” quando a coragem e determinação leimavam em esbater-se...

À minha família, pelo carinho, apoio e incentivo...

Finalmente, ao Citeve, pelos meios cedidos à realização deste trabalho.

Para todos um, muito sentido, bem-hajam à boa maneira beirã.

RESUMO

No presente trabalho desenvolveu-se uma metodologia para implementação e validação da técnica de Espectrometria de Massa com Plasma Indutivo Acoplado (ICP-MS) para determinação de metais em águas de consumo humano com a finalidade de ser usada em rotina no Laboratório de Águas e Efluentes do CITEVE. O método desenvolvido envolve a análise simultânea de Be, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb e U.

Em ICP-MS, os íons poliatômicos originados no plasma (Ar), no ar circundante (C, N e O), no solvente (O e H) e na matriz das amostras (por ex: S, Cl, Na, K, Ca e Mg) produzem interferências espectrais nos isótopos que possuem a mesma razão massa/carga, causando um desvio positivo nos resultados. Estas interferências não podem ser separadas dos analitos de interesse devido a uma resolução insuficiente do quadropolo.

O método usado para correção de interferências espectrais foi o uso de equações matemáticas de correção. Foram determinados experimentalmente os factores de correção das equações matemáticas, para serem aplicadas nas massas onde foram detectadas interferências por análise de soluções de interferentes na ausência de analito.

Os resultados de precisão e exactidão obtidos durante a validação demonstram que o desempenho do método analítico desenvolvido se encontra de acordo com os requisitos da Directiva Europeia 98/83/CE no que respeita a monitorização de metais em águas de consumo humano.

Os resultados das análises de arsénio em algumas amostras de águas destinadas ao consumo humano, provenientes da rede pública, demonstraram que é necessário um tratamento eficaz da água que chega à torneira do consumidor bem como da sua vigilância permanente através de análises quantitativas periódicas.

Palavras-Chave: Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo (ICP-MS); Análise Multi-elementar; Controlo da Qualidade; Água para Consumo Humano; Validação de Métodos Internos de Ensaio.

ABSTRACT

A methodology for the implementation and validation of a method for determination of metals in drinking waters by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) was developed in the present work, with the purpose to be used in routine analysis in CITEVE laboratory of water and wastewater. The method developed involves simultaneous analysis of Be, B, Al, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Mo, Cd, Sn, Sb, Ba, Pb and U.

In ICP-MS, polyatomic ions originated from the plasma (Ar), the air surrounding the plasma (C, N e O), the solvent (O and H) and in the sample matrix (e.g. S, Cl, Na, K, Ca and Mg) produce spectral interferences on isotopes of the same nominal mass and positive bias on the results. These interferences cannot be separate from the masses of interest due to an insufficient resolution of the quadrupole.

The methodology chosen to overcome polyatomic interferences was the use of elemental equations and mathematical correction. Estimation of the correction factors for the equations was experimentally determined measuring an interference check solution in the masses affected by interferences, in the absence of the analyte.

The precision and accuracy of the analytical method were determined. The results obtained demonstrated that the performances of the developed analytical method are in agreement with the requirements of the European Directive 98/83/CE concerning metals monitoring in drinking waters.

The results obtained for arsenic in public network water samples, collected from the taps of the consumers, demonstrate that it is necessary an efficient treatment of water for this substance, as well as a regular monitoring by quantitative analysis.

Keywords: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS); Multi element Analysis; Quality Control; Drinking Waters; Internal Methods Validation.

LISTA DE ABREVIATURAS

CITEVE- Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal

Cps- Contagens por segundo

EAA- Ensaio de Aptidão de Águas

ETA- Estação de Tratamento de Água

ICP-MS- Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo

ICPS- Contagens por segundo integradas

INE- Instituto Nacional de Estatística

IRAR- Instituto Regulador de Águas e Resíduos

ISO- *Internacional Organization for Standardization*

IUPAC- *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*

MRC- Material de Referência Certificado

NTU- Unidade nefelométrica de turvação

OMS- Organização Mundial Saúde

PFA- *Perfluoroalkoxy*

RELACRE- Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal

u.m.a.- Unidades de massa atómica

UNESCO- *United Nations Educational Scientific and Cultural Organization*

USEPA- Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos

VP- Valor paramétrico

ÍNDICE

	Pág.
CAPÍTULO 1: Introdução	1
CAPÍTULO 2: Revisão Bibliográfica	4
2.1- <i>Água para Consumo Humano</i>	5
2.1.1- Qualidade da Água para Consumo Humano	5
2.1.2- Legislação	6
2.2- <i>Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo</i>	12
2.2.1- Princípio de Funcionamento de um ICP-MS	14
2.2.1.1- Sistema de Introdução da Amostra	14
2.2.1.2- Fonte de Excitação: o Plasma	15
2.2.1.3- Interface	17
2.2.1.4- Sistema de Lentes	18
2.2.1.5- Espectrómetro de Massa (MS)- Quadropolo	20
2.2.1.6- Detector	21
2.2.1.7- Registo de Dados	23
2.2.2- Parâmetros de Aquisição	23
2.2.3- Interferências	24
2.2.3.1- Interferências Espectrais	24
2.2.3.1.1- Poliatómicas ou Moleculares	24
2.2.3.1.2- Óxidos, Hidróxidos, Hidretos e Espécies com Dupla Carga	26
2.2.3.1.3- Interferências Isobáricas	27
2.2.3.1.4- Estratégias de Redução de Interferências Espectrais	27
2.2.3.2- Interferências Não- Espectrais	30
2.3- <i>Validação de Métodos Internos de Ensaio</i>	32
2.3.1- Avaliação Indirecta	33
2.3.1.1- Especificidade/ Selectividade	33
2.3.1.2- Quantificação	33
2.3.1.2.1- Curvas de Calibração	34
2.3.1.2.2- Limite de Detecção (L.D.)	36
2.3.1.2.3- Limite de Quantificação (L.Q.)	36
2.3.1.2.4- Sensibilidade	37
2.3.1.3- Precisão	38
2.3.1.3.1- Repetibilidade	38
2.3.1.3.2- Reprodutibilidade	38
2.3.1.3.3- Precisão Intermédia	39
2.3.2- Avaliação Directa	40

2.3.2.1- Materiais de Referência Certificados	40
2.3.2.2- Ensaio Interlaboratoriais	41
2.3.2.3- Testes Comparativos	42
CAPÍTULO 3: Parte Experimental	44
3.1- <i>Equipamento</i>	45
3.2- <i>Material</i>	46
3.3- <i>Reagentes</i>	47
3.4- <i>Análise Quantitativa por ICP-MS</i>	50
3.4.1- Amostragem	50
3.4.2- Lavagem do Material	50
3.4.3- Destilação de Ácidos por Sub-ebulição	50
3.4.4- Calibração do Detector: "Detector Cross-Calibration"	52
3.4.5- Calibração de Massas do Detector: "Detector Mass-Calibration"	53
3.4.6- Optimização Instrumental: "Autotune" e "Performance Report"	54
3.4.7- Correção de Interferências Espectrais	55
3.4.7.1- Determinação experimental dos factor de correcção das massas ⁷⁵ As e ⁵¹ V ...	55
3.4.7.2- Determinação experimental do factor de correcção da massa ¹¹⁵ In	55
3.4.8- Análise de Metais por ICP-MS	56
3.4.8.1- Solução de Padrão Interno	56
3.4.8.2- Soluções Padrão de Calibração	56
3.4.8.3- Soluções Padrão de Padrão Controlo	57
3.4.9- Condições de Operação do ICP-MS	58
CAPÍTULO 4: Resultados Experimentais e Discussão	62
4.1- <i>Estudo de Interferentes</i>	63
4.1.1- Interferência dos Cloretos	64
4.1.2- Interferência do Cálcio	65
4.1.3- Interferência do Sódio	67
4.1.4- Interferência do Potássio	68
4.1.5- Interferência dos Sulfatos	68
4.1.6- Interferência do Magnésio	69
4.1.7- Interferência do Bário	69
4.1.8- Interferência do Molibdénio	70
4.1.9- Interferência do Estanho	72
4.2- <i>Escolha dos Isótopos</i>	73

4.3- <i>Determinação dos Factores de Correção</i>	77
4.3.1- Determinação de K_1 e K_2	77
4.3.2- Determinação de K_3 e K_4	79
4.3.3- Determinação de K_6	81
4.4- <i>Validação das Equações de Correção</i>	83
4.4.1- Correção do Vanádio	83
4.4.2- Correção do Arsénio	86
4.5- <i>Avaliação Indirecta</i>	93
4.5.1- Curvas de Calibração	93
4.5.2- Limiares Analíticos	96
4.5.3- Selectividade	97
4.5.4- Precisão Intermédia	98
4.6- <i>Avaliação Directa</i>	105
4.6.1- Materiais de Referência Certificados	105
4.6.2- Ensaio Interlaboratoriais	115
4.6.2.1- Distribuição EAA Setembro 2008	116
4.6.2.2- Distribuição EAA Novembro 2008	117
4.6.2.3- Distribuição EAA Março 2009	118
4.6.2.4- Distribuição EAA Maio 2009	120
4.6.3- Teste de Regressão Linear	127
4.7- <i>Arsénio em Águas para Consumo Humano</i>	130
CAPÍTULO 5: Conclusões	134
CAPÍTULO 6: Referências Bibliográficas	140
ANEXO I: Tabelas	146
ANEXO II: Avaliação Indirecta	150

**“A Água não é um produto comercial qualquer, mas um património
que deve ser protegido, defendido e tratado como tal”**

In Directiva 2000/60/CE