

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5- CONCLUSÕES

A Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo (ICP-MS) apresenta-se como uma solução técnica inovadora, eficiente e credível capaz de satisfazer integralmente as necessidades do Decreto-Lei que rege a qualidade das águas destinadas ao consumo humano. É uma técnica expedita e fiável que conduz a uma elevada eficiência na medida em que possibilita uma análise multi-elementar dos componentes de uma amostra.

A exigência de prazos de entrega de resultados cada vez mais curtos, e a necessidade de obtenção de limites de detecção e quantificação cada vez mais baixos em determinados elementos, torna a técnica de ICP/MS uma solução preferível, com limites que podem ir aos ppt (ng/L), relativamente a outras técnicas habituais, como por exemplo, a Espectrometria de Absorção Atómica com Câmara de Grafite, com limites na ordem dos ppb ($\mu\text{g/L}$).

Actualmente, o sucesso da técnica e a sua vasta aplicabilidade em diversas áreas reside sobretudo no facto de a elevada densidade iónica e a elevada temperatura presentes num plasma potenciarem um atomizador ideal para uma variedade de matrizes de amostras. No plasma, todas as ligações são quebradas, independentemente do tipo de ligação química. Os resultados obtidos são, portanto, referentes à quantidade total do respectivo elemento presente na amostra. Os espectros de massa obtidos no intervalo de massas de 5 a 250 são relativamente simples como consequência das múltiplas fragmentações e da elevada perda de informação em termos de massa e estrutura molecular [40].

Propriedades marcantes tais como: elevada sensibilidade, relativa tolerância a sais, resposta independente por elemento e elevada exactidão na quantificação dos elementos, conduzem a uma incontestável eficiência da técnica de ICP-MS na capacidade de detecção, identificação e fiabilidade na análise de elementos vestigiários [40].

Em algumas amostras, dependendo da sua matriz e do modo como são preparadas, alguns elementos, tais como As, Se, V e Fe, podem apresentar interferências espectrais, causadas por iões mono ou poliatómicos que possuem a mesma razão massa/ carga que os analitos em interesse. Algumas dessas interferências são impossíveis de resolver com a resolução do quadropolo. A nível experimental, foram ultrapassadas por aplicação de equações de correcção elementares ou monitorizando um isótopo alternativo, livre de interferentes.

A possibilidade de se poder quantificar dois ou mais isótopos de um dado elemento permite não só obter uma segurança adicional na quantificação do elemento,

como o reconhecimento das contribuições dos interferentes provenientes das massas afectadas por interferências.

O ferro é um elemento sujeito a bastantes interferências uma vez que todos os seus isótopos estão afectados por sobreposições espectrais bastante severas em meio nítrico, tais como: o $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ que interfere no isótopo mais abundante do ferro, o ^{56}Fe , o $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ que interfere no ^{54}Fe e o $^{40}\text{Ar}^{17}\text{OH}$ que interfere no ^{57}Fe [5, 6]. Neste caso, optou-se por excluir este elemento da análise multielementar por ICP-MS, efectuando-se a sua determinação por Espectrometria de Absorção Atómica em Câmara de Grafite.

A metodologia adoptada para a determinação dos factores de correcção das equações matemáticas baseou-se na avaliação teórica de interferências espectrais com base em alguma bibliografia [5, 41, 42, 43] e em possíveis recombinações de espécies. Em seguida, confirmaram-se experimentalmente as interferências significativas para a matriz em estudo e determinaram-se experimentalmente os factores de correcção com base na leitura de soluções com concentrações crescentes de interferentes na ausência de analito. A validação experimental foi feita com base na análise de dois MRC simulando a composição de águas naturais.

Os factores de correcção tabelados devem ser avaliados experimentalmente dado que dependem da matriz das amostras em análise, o que implica definir o campo de aplicação do método de ensaio por tipo de matrizes, e do equipamento utilizado, nomeadamente das condições instrumentais (por ex. parâmetros de aquisição). Os factores de correcção são reproduzíveis ao longo do tempo, contudo, devem ser avaliados periodicamente.

Para determinação experimental dos interferentes, é necessário monitorizar as fontes interferentes nas concentrações em que habitualmente se encontram nas amostras. Torna-se portanto necessário o conhecimento prévio dos constituintes maioritários da matriz das amostras, como por exemplo, o cloreto, o cálcio, o magnésio, o sódio e o sulfato. Estes constituintes podem ser determinados através de uma análise semi-quantitativa, a uma amostra em particular, que a técnica permita efectuar. Em apenas alguns minutos obtém-se uma "impressão digital" dos diversos elementos presentes na amostra, ou seja, a informação relativa aos interferentes.

A diluição das amostras permite também a minimização dos interferentes existentes. No caso de amostras desconhecidas ou de matriz invulgar é recomendável que se efectue esta análise semi-quantitativa para os elementos que se pretendam analisar de modo a verificar se é necessário a utilização de um factor de diluição mais elevado da amostra, no sentido de prevenir quaisquer danos no detector.

Para o estudo de interferentes é fundamental a utilização de padrões de elevado grau de pureza, já que estas soluções são ensaiadas com concentrações ao nível do

ppm, o que se traduz em contaminações ao nível do ppb. É necessário implementar metodologias de identificação de contaminações (padrões independentes).

A utilização de factores de correcção é uma fonte de degradação da qualidade dos resultados analíticos. Assim, sempre que possível, deve-se recorrer a massas isentas de interferências espectrais, mesmo sacrificando a sensibilidade.

Devido à sua elevada sensibilidade, a técnica exige um cuidado especial em termos de manipulação de amostras e na preparação das soluções padrão. A norma utilizada como referência no presente trabalho, a ISO 17294 [5, 6], refere que as soluções stock dos elementos a analisar devem ter um grau de pureza elevado. De modo semelhante, devem ser usados ácidos ultra-puros e água desionizada de grau 1 (18 M Ω -cm) na preparação destas soluções. O material utilizado deve ser o PFA, dado que a utilização de material de vidro na preparação das soluções padrão aumenta bastante o número de cps na maioria dos elementos em análise, mas sobretudo do alumínio e do boro. Devem ser adoptadas metodologias de controlo do material de PFA utilizado no sentido de garantir uma descontaminação eficaz do material, minimizando assim o teor de contaminantes.

O ambiente do laboratório onde se coloca o ICP-MS deve ser limpo e com elevada estabilidade térmica, já que a calibração do detector e a calibração de massas do quadropolo são extremamente dependentes da temperatura. Uma variação da temperatura origina a deslocação dos picos de massas e uma alteração da sensibilidade do sinal ao longo do tempo.

A qualidade dos ácidos usados desempenha um papel crucial neste tipo de análise, constituindo uma das mais importantes fontes de interferentes da técnica. Os ácidos estão presentes nas soluções das amostras como resultado de alguns passos de preparação prévios tais como a preservação e a digestão das mesmas. Entre os efeitos dos ácidos destacam-se os efeitos físicos resultantes das propriedades que os mesmos conferem à solução, com influência na eficiência da nebulização e na formação do aerossol e os efeitos no próprio plasma. Nas soluções ácidas, algumas propriedades físicas são diferentes das da água na ausência de ácidos, entre elas, a densidade, a viscosidade, a tensão superficial e a volatilidade. Um efeito adicional devido aos ácidos pode ser observado em ICP-MS, nomeadamente, interferências espectrais devido à presença de iões poliatómicos [44]. Como consequência, uma boa escolha do tipo de nebulizador, da câmara de nebulização e de uma concentração adequada de ácido para o tipo de amostras a analisar é fundamental em ICP-MS.

O ácido nítrico diluído é uma das matrizes mais usadas em ICP-MS para introdução da amostra. Os efeitos de matriz causados pelo ácido nítrico dependem sobretudo do valor da 1ª energia de ionização do elemento e podem ser completamente compensados pela escolha adequada do padrão interno [45].

Relativamente à técnica de sub-ebulição, os resultados demonstram que o ácido nítrico destilado no sistema Duopur apresenta teores bastante baixos para a maioria dos elementos em relação ao mesmo ácido comercial, o que prova a eficiência da técnica de destilação usada.

A qualidade dos resultados analíticos em ICP-MS depende da optimização dos parâmetros operacionais, nomeadamente, do número de "sweeps" e de "channels" e do "dwell time" [32]. No sentido de se tirar partido das potencialidades da técnica é necessária uma correcta optimização destes parâmetros a par de uma boa calibração do detector e das massas do quadropolo.

O desenvolvimento metodológico incluiu a optimização de determinados parâmetros operacionais, a escolha dos isótopos a determinar, o tempo de integração dos diferentes isótopos, a escolha dos padrões internos, a definição das gamas de trabalho e avaliação da linearidade e a determinação dos limiares analíticos.

O uso de condições robustas do plasma, nomeadamente, baixos fluxos de gás do nebulizador e elevados "RF Power" foram usados para minimizar a formação de óxidos.

O "drift" instrumental e os desvios positivos e negativos da resposta instrumental causados pela matriz da amostra, que vão lentamente entupindo os orifícios dos cones, devem ser corrigidos pelo uso da técnica do padrão interno.

O método do padrão interno permite uma boa correcção das flutuações do sinal do analito. Este método envolve o cálculo da razão do sinal do analito e do sinal do elemento escolhido como padrão interno. A selecção dos padrões internos não é fácil, e é de extrema importância, pelo que devem ser seguidas algumas regras para a sua escolha, nomeadamente, o facto do padrão interno não poder estar presente nas amostras a analisar e não causar sobreposições espectrais nos analitos [46].

O escândio (^{45}Sc), um dos elementos sugeridos como padrão interno pela norma ISO 17294 [5], revelou não ser um padrão interno eficaz nas matrizes em estudo, dado que, as águas que contêm silício causam sobreposição espectral neste elemento devido à formação de $^{29}\text{Si}^{16}\text{O}_2$.

Sartoros *et al* [46] referem que é aconselhável o uso de mais do que um padrão interno. No presente trabalho escolheram-se quatro padrões internos, o ^{89}Y , o ^{115}In , o ^{159}Tb e o ^{209}Bi , e a técnica usada foi a interpolação linear entre os padrões internos.

Através dos resultados obtidos nos ensaios de comparação interlaboratorial foi calculado o factor de desempenho, *Z-score*, como forma de avaliação da exactidão do método de ensaio implementado. Foi também calculado o erro relativo que nos informa acerca da componente de erros sistemáticos.

A exactidão avaliada através de MRC e EAA evidenciou um desempenho satisfatório do método analítico.

Para ambos, MRC e EAA, foi efectuado um teste t para avaliar a existência de erros sistemáticos na metodologia implementada. Os resultados indicam a existência de erros sistemáticos na análise de alguns elementos, no entanto, não há evidência de tendências marcantes, isto é, nenhum elemento apresenta sistematicamente erros sistemáticos em todas as distribuições do EAA em que o laboratório participou.

A análise da representação gráfica (figura 4.34) dos valores obtidos para os MRC analisados revela que o método analítico necessita ser melhorado no caso do elemento boro. De modo semelhante, a análise da variação dos valores de Z-score (figura 4.54) revela que este elemento apresenta tendência para valores sobrestimados. As medidas a tomar poderão passar pela alteração da gama de trabalho, ou por um ajuste dos parâmetros operacionais, mais precisamente um aumento do tempo de lavagem entre a análise de duas amostras. Tal como referido em capítulos anteriores, o boro é um elemento que fica facilmente retido nos tubos de introdução da amostra potenciando efeitos de memória entre duas leituras consecutivas. Estes efeitos de memória resultam da tendência que o boro tem em se volatilizar na forma de ácido bórico a partir da camada de solução que fica retida nas paredes da câmara de nebulização [47]. Contudo, o método por ICP-MS é referido por *Sah et al* [48] como a técnica de eleição para a determinação de boro.

Como prolongamento do presente estudo, defende-se que uma análise com especial interesse será a determinação de mercúrio por ICP-MS. O mercúrio tem de ser analisado separadamente dos elementos citados no presente trabalho, dado que a análise requer um meio fortemente clorídrico e o uso do cloreto de ouro como agente de estabilização [49, 50], o que iria introduzir uma quantidade bastante elevada de cloreto no sistema, aumentando o nível de interferências espectrais em alguns dos elementos determinados na análise simultânea de metais por ICP-MS, nomeadamente, no crómio, no arsénio, no selénio e no vanádio.