

## CAPÍTULO 3

### PARTE EXPERIMENTAL

### 3.1- EQUIPAMENTO

- *Espectrómetro de Massa Acoplado a Plasma Indutivo:*

A determinação de metais foi realizada num Espectrómetro de Massa Acoplado a Plasma Indutivo ICP-MS- Série X da Thermounicam, composto pelos seguintes elementos:

- Espectrómetro de massa do tipo quadropolo;
- Detector do tipo multiplicador de iões: ETP Electron multipliers AF 223;
- Bomba peristáltica para introdução da amostra a 35 rpm;
- Câmara de Nebulização por bola de impacto;
- Nebulizador concêntrico: "glass nebulizer" da Thermo Electron;
- "Torch" de quartzo 1,5 mm inj. da Thermo Scientific;
- "Sampler cone" feito de Níquel da marca Thermo Scientific;
- "Skimmer cone" feito de Níquel da marca Thermo Scientific;

e equipado com:

- Amostrador "Autosampler ASX-510", marca CETAC com capacidade para 240 amostras;
- Diluidor automático de amostras "ID 100 Autodilutor";
- kit para introdução da solução de padrão interno "on-line";
- Software PlasmaLab;

- *Aparelho de purificação de água grau 1:*

A água desionizada utilizada neste trabalho é de grau 1. Esta água é utilizada em análises que requerem água com elevado grau de pureza, uma vez que se trata de uma água essencialmente isenta de iões dissolvidos e no estado coloidal, como também de matéria orgânica. Esta água é preparada através dos seguintes equipamentos: o sistema de purificação de água pura, Milli-Q Elix 10 encontra-se acoplado a um Milli-Q ELEMENT que garante uma resistividade de 18 M $\Omega$ -cm.

- *Destilador de Ácidos:*

O ácido nítrico ultrapuro usado na preservação das amostras, na lavagem do material de PFA e na preparação das soluções padrão de trabalho, foi destilado num sistema de destilação de ácidos da MILESTONE, modelo DUOPUR, munido de duas unidades de destilação de quartzo e dois potenciómetros de controlo, com a possibilidade de destilação das duas unidades com dois programas distintos de destilação. Após destilação obtém-se um ácido de qualidade ultrapuro para a análise de metais por ICP-MS.

- Microondas:

A digestão das amostras que se apresentavam turvas foi feita num sistema Microondas, marca MILESTONE, modelo ETHOS 900, com potência máxima de 900 W, equipado com seis vasos de digestão em teflon.

### 3.2- MATERIAL

O material usado em Espectrometria de Massa Acoplada a Plasma Indutivo é feito de um fluoropolímero inerte, o PFA (figura 3.1), específico para a análise de elementos traço, um polímero com boa estabilidade térmica e química [6].

- Balões volumétricos em PFA de 25, 50, 100, 250 e 500 mL;
- Frascos em PFA de 1000 mL;
- Copos em PFA de 100 mL;
- Pipetas automáticas de volume fixo da marca Eppendorf: 100, 200, 500 e 1000  $\mu$ L;
- Pipeta automática da marca Eppendorf, de volume variável entre 500 e 5000  $\mu$ L;



**Figura 3.1-** Material corrente de laboratório em PFA.

### 3.3- REAGENTES

Um dos maiores desafios dos químicos analíticos no desenvolvimento de técnicas de análise quantitativa com limites de detecção muito baixos, é evitar a contaminação das amostras, o que depende de alguns factores tais como: a qualidade dos reagentes analíticos e do ambiente onde os procedimentos químicos são realizados [30]. Deste modo, na determinação de metais em concentrações vestigiárias os reagentes têm de ter um grau de pureza elevado. A concentração do analito e de substâncias interferentes nos reagentes e na água usada deve ser negligível comparativamente com a concentração mínima a ser detectada [6].

As soluções Stock dos diversos elementos estão especificadas nas tabelas seguintes com referência ao fornecedor. Estas soluções são certificadas e de grau de pureza de 99,999%.

**Tabela 3.1-** Soluções stock usadas para optimização instrumental.

SOLUÇÃO STOCK	FORNECEDOR
"Tuning Solution for ICP-MS" a 10 ppm em 5% (v/v) HNO <sub>3</sub> Ba, Be, Bi, Ce, Co, In, Li, Ni, Pb, U (Tune 1)	Thermounicam
"Tuning Solution for ICP-MS" a 10 ppm em 5% (v/v) HNO <sub>3</sub> Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, In, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Se, Tl, V, U, Zn (Tune 3)	Thermounicam

**Tabela 3.2-** Soluções stock usadas para determinação dos interferentes.

SOLUÇÃO STOCK	FORNECEDOR
Cálcio a 1000 ppm em 2% (v/v) HNO <sub>3</sub>	CZEH- Metrology Institute
Sódio a 1000 ppm em 2% (v/v) HNO <sub>3</sub>	CZEH- Metrology Institute
Potássio a 1000 ppm em 2% (v/v) HNO <sub>3</sub>	CZEH- Metrology Institute
Enxofre a 1000 ppm em H <sub>2</sub> O	CZEH- Metrology Institute
Magnésio a 1000 ppm em 2% (v/v) HNO <sub>3</sub>	CZEH- Metrology Institute
HCl a 30% ultrapuro	Merck

**Tabela 3.3-** Lista de soluções stock usadas para preparação das soluções padrão de trabalho.

SOLUÇÃO STOCK	FORNECEDOR
Alumínio a 1000 ppm em 2% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Arsénio a 10 ppm em 1,4% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Antimónio a 10 ppm em 0,7% (abs) HNO <sub>3</sub> /traços ácido tartárico	Inorganic Ventures
Boro a 1000 ppm em H <sub>2</sub> O	Inorganic Ventures
Bário a 10 ppm em 0,07% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Berílio a 10 ppm em 2% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Cádmio a 10 ppm em 2% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Cobre a 10 ppm em 2% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Crómio a 10 ppm em 1,4% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Cobalto a 10 ppm em 2% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Chumbo a 10 ppm em 0,35% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Molibdénio a 10 ppm em H <sub>2</sub> O/traços NH <sub>4</sub> OH	Inorganic Ventures
Manganês a 10 ppm em 2% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Níquel a 10 ppm em 1,4% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Selénio a 10 ppm em 1,4% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Estanho a 10 ppm em 5% (v/v) HNO <sub>3</sub> /traços HF	Inorganic Ventures
Titânio a 10 ppm em 1,4% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Vanádio a 10 ppm em 1,4% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Zinco a 10 ppm em 1,4% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures
Urânio a 10 ppm em 1% (abs) HNO <sub>3</sub>	Inorganic Ventures

**Tabela 3.4-** Soluções stock usadas para preparação das soluções padrão de trabalho para padrão controlo.

SOLUÇÃO STOCK	FORNECEDOR
Solução Multielemento A a 10 ppm em 2% (abs) HNO <sub>3</sub> Ag, Al, B, Ba, Be, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ho, K, La, Lu, Mg, Mn, Na, Nd, Ni, P, Pb, Pr, Rb, S Se, Sm, Sr, Th, Tl, Tm, U, V, Yb, Zn	Inorganic Ventures
Solução Multielemento B a 10 ppm em 2% (abs) HNO <sub>3</sub> /tr HF Ge, Hf, Mo, Nb, Sb, Si, Sn, Ta, Te, Ti, W, Zr	Inorganic Ventures

**Tabela 3.5-** Soluções stock usadas para preparação das soluções de padrão interno.

SOLUÇÃO STOCK	FORNECEDOR
Índio a 1000 ppm em 2% (v/v) HNO <sub>3</sub>	CZEH- Metrology Institute
Ítrio a 1000 ppm em 2% (v/v) HNO <sub>3</sub>	CZEH- Metrology Institute
Térbio a 1000 ppm em 2% (v/v) HNO <sub>3</sub>	CZEH- Metrology Institute
Bismuto a 1000 ppm em 5% (v/v) HNO <sub>3</sub>	CZEH- Metrology Institute

**Tabela 3.6-** Materiais de Referência Certificados do National Institute of Standards and Technology.

MRC	FORNECEDOR
MRC 1640- "Trace Elements in Natural Water"	NIST
MRC 1643e- "Trace Elements in Water"	NIST

- *Água de Diluição de grau 1 (Element) a 2 %:*

Diluir 20 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado ultrapuro (destilado do DuoPur) em 1000 mL de água desionizada grau 1 no frasco de 1000 mL em PFA.

## **3.4- ANÁLISE QUANTITATIVA POR ICP-MS**

### **3.4.1- AMOSTRAGEM**

As amostras analisadas no presente trabalho foram recolhidas de acordo com as normas utilizadas no laboratório do CITEVE. Foram preservadas com 20 mL de HNO<sub>3</sub> cc ultrapuro por litro de amostra (2 % HNO<sub>3</sub>) de modo a assegurar que o pH fosse inferior a 2.

As amostras com valores de turvação superiores a 1,5 NTU [6] foram sujeitas a digestão com ácido nítrico no sistema de microondas.

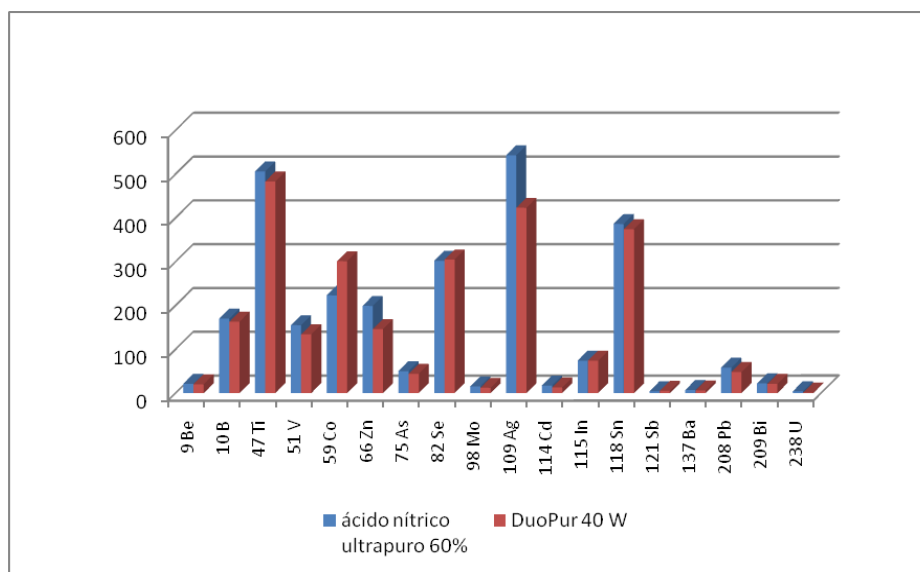
### **3.4.2- LAVAGEM DO MATERIAL**

Todo o material de PFA foi lavado com água desionizada de grau 1 (Element) e colocado em solução de ácido nítrico ultrapuro (DuoPur) a 10 % (v/v) durante 48 horas e passado várias vezes com a água desionizada de grau 1. O material foi armazenado com água desionizada de grau 1 até ao momento da análise.

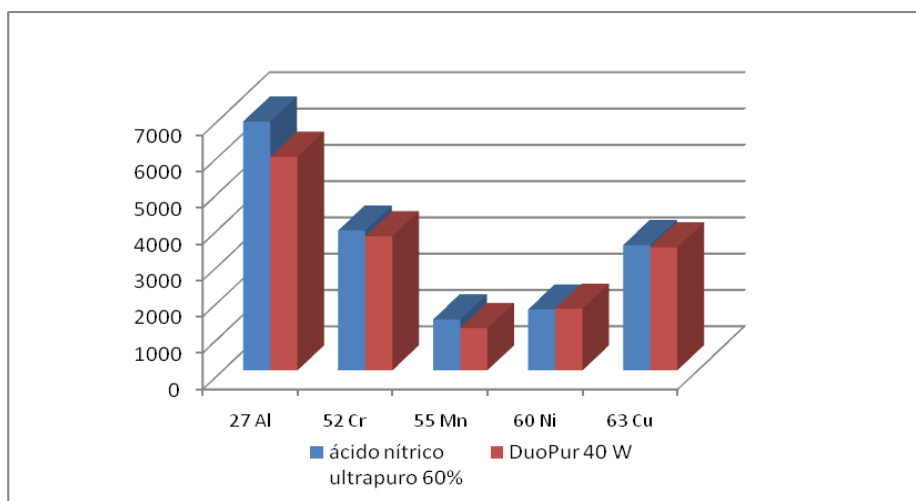
### **3.4.3- DESTILAÇÃO DE ÁCIDOS POR SUB- EBULIÇÃO**

O método de destilação por sub- ebulição é reconhecido como o melhor método para a obtenção de reagentes com elevado grau de pureza. As destilações de ácidos com vista ao melhoramento do seu grau de pureza são de extrema importância nas técnicas de preparação na análise de elementos vestigiários, já que a impossibilidade de controlo do branco é uma fonte de erro e um factor limitante deste tipo de análise [31]. Neste tipo de destilação os líquidos são evaporados e condensados por aquecimento da sua superfície resultando assim na obtenção de líquidos com elevados graus de pureza. Este processo não envolve a ebulição do líquido na totalidade, mas a evaporação directamente a partir da sua superfície através do seu aquecimento por radiação infravermelho. A evaporação sem ebulição é a chave deste processo de purificação. A formação de bolhas, que durante a sua ruptura arrastariam partículas na corrente de vapor, implicaria a contaminação do destilado. Deste modo, não há separação dos iões metálicos tal como na destilação convencional conduzindo a um destilado final de elevada pureza [30].

Utilizou-se o ácido nítrico da marca Merck com grau de pureza para análise a 65 %. Este ácido foi destilado a 40 W de potência obtendo-se um ácido ultrapuro com grau de pureza superior ao comercializado pela Merck com grau de pureza idêntico, a 60 % e densidade 1,37 kg/L, tal como se pode observar nas figuras 3.1 e 3.2, onde se comparam os resultados experimentais obtidos relativos à qualidade do ácido nítrico obtido por destilação no laboratório com os obtidos através do ácido nítrico comercial.



**Figura 3.1:** Comparação em termos de cps dos elementos presentes no ácido HNO<sub>3</sub> por destilação com o sistema DuoPur e no HNO<sub>3</sub> comercial ultrapuro a 60% (Merck) para alguns elementos.



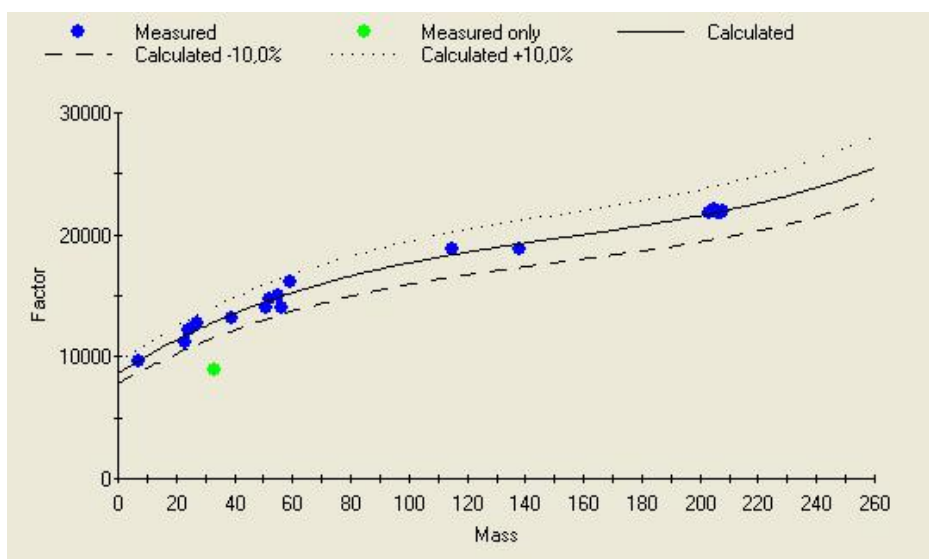
**Figura 3.2:** Comparação em termos de cps dos elementos presentes no ácido HNO<sub>3</sub> por destilação com o sistema DuoPur e no HNO<sub>3</sub> comercial ultrapuro a 60% (Merck) para o Al, Cr, Mn, Ni e Cu.

### 3.4.4 - CALIBRAÇÃO DO DETECTOR: "DETECTOR CROSS- CALIBRATION"

Na calibração do detector, as medidas efectuadas no modo "Pulse-count" para baixas concentrações e no modo "Analog" para concentrações elevadas são harmonizadas, isto é, as leituras no modo "Analog" são convertidas em contagens por segundo por meio dos factores de conversão encontrados, que variam ao longo das massas.

A representação gráfica dá-nos o factor do "cross- calibration",  $X_{cal}$ , encontrado para cada massa. Mensalmente, ou sempre que se justifique, é efectuada a calibração do detector. Esta calibração é feita por diluição da solução do Tune 3- "Tuning Solution for ICP-MS" a 10 ppm em 5 % (v/v)  $HNO_3$  com água acidificada de grau 1 a 2 % em  $HNO_3$ , numa concentração correspondente a cerca de 2000000 de cps para o  $^{115}In$  (entre 50  $\mu g/L$  a 100  $\mu g/L$ , dependendo da sensibilidade do equipamento). O factor do "cross calibration" deve estar compreendido entre 20000 e 40000 nas massas intermédias do espectro de massa.

Na figura 3.3 é apresentado um exemplo de uma calibração do detector.



**Figura 3.3-** "Cross- Calibration" do Detector efectuada a 12 de Janeiro de 2009.

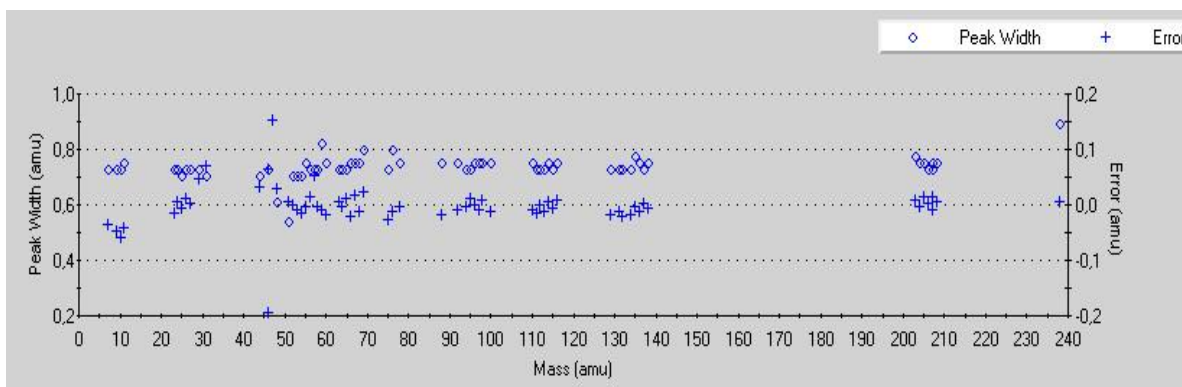
Sempre que houver uma alteração significativa às condições de operação, como por exemplo vácuo desfeito, deve ser feita a calibração do detector. A curva obtida por meio da representação gráfica desta calibração, que consiste no cálculo do factor  $X_{cal}$ , deve ter uma forma característica, onde apresente contagens mais baixas para as

massas mais leves do espectro de massa, e contagens mais altas para as massas mais pesadas, mas que tenha uma zona o mais horizontal possível nas massas intermédias.

Esta calibração permite que o instrumento passe de contagens digitais para analógicas, quando ocorre uma saturação do sinal digital ( $> 1000000$  cps). O equipamento continua a devolver uma recta de calibração com o mesmo declive, evitando assim o uso de duas calibrações para o mesmo elemento, uma em contagens digitais ("Pulse-count") e outra em contagens analógicas ("Analog").

### 3.4.5- CALIBRAÇÃO DE MASSAS DO QUADROPOLO: "DETECTOR MASS- CALIBRATION"

O software do equipamento usa uma equação para a calibração de massas. Quando uma dada massa é seleccionada para uma determinada medida, os controlos electrónicos são ajustados de modo a que o quadropolo transmita essa massa. A escala de massas do equipamento é calibrada mensalmente, ou sempre que se justifique (por exemplo quando chumba o *performance report*), por aspiração de uma solução a 10 µg/L feita por diluição da solução do Tune 3- "Tuning Solution for ICP-MS" a 10 ppm em 5 % (v/v) HNO<sub>3</sub>.



**Figura 3.4:** Calibração de Massas do detector efectuada a 12 de Janeiro de 2009: resolução dos picos de massa dos diversos isótopos e respectivo erro (diferença entre a massa medida experimentalmente e a massa teórica).

### 3.4.6- OTIMIZAÇÃO INSTRUMENTAL: "AUTOTUNE" E "PERFORMANCE REPORT"

A solução de optimização instrumental serve para calibração das massas e para optimização do equipamento, nomeadamente, para o ajuste da máxima sensibilidade instrumental correspondente à mínima formação de óxidos e de iões com dupla carga. Esta solução é composta por elementos que representam todo o espectro de massa, bem como elementos com elevada capacidade de formação de óxidos ou iões com dupla carga [5].

Diariamente, procede-se à análise de uma solução de "Autotune" de 10 µg/L feita por diluição da solução do Tune 1- "Tuning Solution for ICP-MS" a 10 ppm em 5 % (v/v) HNO<sub>3</sub> com água acidificada de grau 1 a 2 % em HNO<sub>3</sub>. As especificações do fabricante do equipamento relativas a esta solução são as seguintes: a solução de 10 µg/L do Tune 1 deve apresentar um número de contagens do <sup>115</sup>In igual ou superior a 400000, e a relação de óxidos, quantificada pela razão <sup>156</sup>CeO/<sup>140</sup>Ce, deve ser inferior a 0,02. O software do equipamento, PlasmaLab, permite efectuar uma calibração automática do equipamento ("Autotune"), em que o intervalo aceitável de valores a otimizar foi previamente definido.

Seguidamente, é efectuada uma verificação da resolução dos picos de massa, indicada pela resolução dos picos do <sup>7</sup>Li, <sup>115</sup>In e <sup>238</sup>U através da aspiração da solução do "Autotune" a 10 µg/L por meio do "Performance Report" do equipamento. Neste teste é verificada a calibração de massas, a intensidade do sinal, e a estabilidade das leituras e algumas interferências.

A resolução dos picos de massa, caracterizada pela medida da largura do pico a 10 % da altura e cujo valor fixado é de 0,77 u.m.a., deve estar contida no intervalo de 0,60 a 0,85 u.m.a. para cada um dos elementos verificados. O erro máximo deve ser inferior a 0,15 para o <sup>7</sup>Li, e inferior a 0,10 para o <sup>115</sup>In e <sup>238</sup>U. A estabilidade do equipamento é verificada com cinco leituras consecutivas dos elementos <sup>7</sup>Li, <sup>115</sup>In e <sup>238</sup>U cujos desvios padrão relativos (rsd) devem ser inferiores a 2 %. O ruído de fundo indicado pela massa <sup>220</sup>Bkg (background) deve ser inferior a 3 cps. A razão <sup>156</sup>CeO/<sup>140</sup>Ce deve ser inferior a 0,02.

Sempre que um destes parâmetros estiver fora dos critérios de aceitação estabelecidos aparece uma mensagem de erro no relatório.

### 3.4.7- CORRECÇÃO DE INTERFERÊNCIAS ESPECTRAIS

#### 3.4.7.1- Determinação experimental dos factores de correcção das massas $^{75}\text{As}$ e $^{51}\text{V}$ :

- *Solução Intermédia I de HCl a 0,1 M (3545 mg Cl<sup>-</sup>/L):*

Pipetar 10,6 mL da solução comercial de HCl ultrapuro da Merck a 30% e  $\rho = 1,15 \text{ kg/L}$ , e perfazer a 500 mL com água desionizada de grau 1.

- *Solução Intermédia II de cloretos a 100 mg Cl<sup>-</sup>/L:*

Pipetar 2,8 mL da solução anterior e perfazer a 100 mL com água desionizada de grau 1.

- *Solução Padrão de 1 mg Cl<sup>-</sup> /L:*

Pipetar 1 mL da solução intermédia II a 100 mg Cl<sup>-</sup>/L e perfazer a 100 mL com água desionizada de grau 1.

- *Solução Padrão de 2 mg Cl<sup>-</sup> /L:*

Pipetar 2 mL da solução intermédia II a 100 mg Cl<sup>-</sup>/L e perfazer a 100 mL com água desionizada de grau 1.

- *Solução Padrão de 10 mg Cl<sup>-</sup> /L:*

Pipetar 5 mL da solução intermédia II a 100 mg Cl<sup>-</sup>/L e perfazer a 50 mL com água desionizada de grau 1.

#### 3.4.7.2- Determinação experimental do factor de correcção da massa $^{115}\text{In}$ :

- *Solução Intermédia de Estanho a 200  $\mu\text{g Sn/L}$ :*

Pipetar 2 mL da solução comercial de Sn a 10 ppm em 5 % (v/v)  $\text{HNO}_3$ /traços HF e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 %  $\text{HNO}_3$ .

- *Solução Padrão de 10  $\mu\text{g Sn/L}$ :*

Pipetar 2,5 mL da solução intermédia a 200 mg Sn/L e perfazer a 50 mL com água acidificada a 2 %  $\text{HNO}_3$ .

- *Solução Padrão de 20 µg Sn /L:*

Pipetar 5 mL da solução intermédia a 200 mg Sn/L e perfazer a 50 mL com água acidificada a 2 % HNO<sub>3</sub>.

- *Solução Padrão de 50 µg Sn /L:*

Pipetar 25 mL da solução intermédia a 200 mg Sn/L e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 % HNO<sub>3</sub>.

### **3.4.8- ANÁLISE DE METAIS POR ICP-MS**

#### **3.4.8.1- Solução de Padrão Interno**

- *Solução Intermédia I para P.I. a 10 mg Y e In/L:*

Pipetar 1 mL de cada uma das soluções Stock de Y e In e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 %.

- *Solução Intermédia II para P.I. a 10 mg Tb e Bi/L:*

Pipetar 1 mL das soluções Stock de Tb e Bi e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 %.

- *Solução Padrão Interno - 20 µg Y e In / L e 10 µg Tb e Bi /L:*

Pipetar 1 mL da solução intermédia I para P.I. e 0,5 ml da solução intermédia II para P.I. e aferir a 500 mL com água acidificada a 2 %.

Nota: A solução de padrão interno é adicionada "on-line" a todas as soluções padrão, brancos e a todas as amostras analisadas por meio de um Kit de padrão interno.

#### **3.4.8.2- Soluções Padrão de Calibração**

- *Solução Intermédia multi-elemento de elementos Traços I a 100 µg/L:*

Pipetar 1 mL de cada uma das soluções stock dos elementos Be, Cd, Co, Cr, Sn, Ti, U e Sb para um balão de 100 mL e perfazer com água acidificada a 2 %.

- *Solução Intermédia multi-elemento de elementos Traços II a 500 µg/L:*

Pipetar 2,5 mL de cada uma das soluções stock dos elementos As, Ba, Pb, Cu, Mn, Mo, Ni, Se, V e Zn para um balão de 50 mL e perfazer com água acidificada a 2 %.

- *Solução Intermédia I dos elementos Macro a 10 mg/L:*

Pipetar 1 mL de cada uma das soluções stock de Al e B a 1000 ppm e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 %.

- *Solução Intermédia II dos elementos Macro a 1000 µg/L:*

Pipetar 5 mL da solução anterior e perfazer a 50 mL com água acidificada a 2%.

- ⇒ Preparar uma série de soluções padrão de trabalho (P<sub>1</sub> a P<sub>5</sub>) para a calibração dos elementos Traços I, Traços II e Macro medindo os volumes calculados das soluções intermédias multi-elemento e aferindo com água acidificada de grau 1 (Element) aos respectivos volumes nos balões de PFA de 50 e 100 mL de acordo com a tabela seguinte:

**Tabela 3.7-** Soluções Padrão das rectas de calibração dos traços (CST) e Macro (CSM)

	Traços I		Traços II		Macro		Volume final solução (mL)
	[Padrão] µg/L	V a pipetar (mL) Traços I a 100 µg/L	[Padrão] µg/L	V a pipetar (mL) Traços II a 500 µg/L	[Padrão] µg/L	V a pipetar (mL) Macro a 1000 µg/L	
<b>Padrão 1</b>	<b>0,5</b>	0,5	<b>0,5</b>	0,1	<b>20</b>	2	100
<b>Padrão 2</b>	<b>1</b>	1	<b>1</b>	0,2	<b>40</b>	4	100
<b>Padrão 3</b>	<b>2</b>	1	<b>5</b>	0,5	<b>60</b>	3	50
<b>Padrão 4</b>	<b>4</b>	2	<b>10</b>	1	<b>80</b>	4	50
<b>Padrão 5</b>	<b>5</b>	2,5	<b>20</b>	2	<b>100</b>	5	50

### 3.4.8.3- Soluções Padrão de Padrão Controlo

- *Solução Intermédia para padrão controlo a 100 µg/L:*

Pipetar 1 ml de cada uma das soluções stock A e B multi-elemento para padrão controlo e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 %.

- *Solução de Padrão Controlo (Traços), a 2 µg/L:*

Pipetar 2 mL da solução intermédia para P.C. a 100 µg/L e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 %.

- *Solução de Padrão Controlo (Traços), a 5 µg/L:*

Pipetar 5 mL da solução intermédia para P.C. a 100 µg/L e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 %.

- *Solução de Padrão Controlo (Macro), a 50 µg/L:*

Pipetar 50 mL da solução intermédia para P.C. a 100 µg/L e perfazer a 100 mL com água acidificada a 2 %.

### **3.4.9 - CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO DO ICP-MS**

O equipamento deve estar em vácuo há pelo menos 24 horas antes de ser efectuada qualquer análise de modo a garantir as condições mínimas de vácuo, e consequentemente, as condições de estabilidade e repetibilidade necessárias.

- ⇒ Antes de ligar o equipamento, verificar visualmente os seguintes componentes do equipamento:
  - a limpeza da "torch";
  - o estado dos cones (possíveis depósitos sobre os mesmos);
  - o estado dos tubos da bomba peristáltica (amostra, padrão interno e dreno).
- ⇒ Ligar o aparelho de acordo com as respectivas Instruções do fabricante: modo "ON" - "operate state".
- ⇒ Estabilizar o equipamento durante cerca de meia hora. Aspirar uma solução do branco (HNO<sub>3</sub> a 2 %).
- ⇒ Ajustar as condições instrumentais com a solução do "Autotune" e "Performance Report" a 10 µg/L: efectuar o "Autotune" no sentido de minimizar efeitos interferentes, formação de óxidos e de iões com dupla carga, para obtenção de sensibilidade instrumental suficiente, e o "Performance Report" para verificação da calibração de massas.
- ⇒ Determinar experimentalmente os factores de correcção (K<sub>1</sub> a K<sub>6</sub>) das equações de correcção de interferentes indicadas na tabela 3.8 por representação gráfica dos respectivos interferentes *versus* analitos. O valor do K<sub>5</sub> é o valor teórico.

⇒ Editar um "Experiment" (ficheiro de análise) para os elementos a analisar e programar as condições operatórias de acordo com as tabelas 3.9 e 3.10. Para cada análise o número de sweeps é 120, as leituras são efectuadas com 1 "channel" e três réplicas ("main runs").

**Tabela 3.8:** Interferências encontradas experimentalmente nas massas 51, 53, 75, 77, 82 e 115 e valores teóricos dos factores de correcção de acordo com a ISO 17294.

Analito	Massa	Espécie Interferente	Equação de Correcção	Factor de Correcção
V	51	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$	$^{51}\text{V} = ^{51}\text{M} - K_1 ^{53}\text{ClO}$	$K_1 = 3,127$
	53	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	$^{53}\text{ClO} = ^{53}\text{M} - K_2 ^{52}\text{Cr}$	$K_2 = 0,1134$
As	75	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - K_3 ^{77}\text{ArCl}$	$K_3 = 3,127$
	77	$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$	$^{77}\text{ArCl} = ^{77}\text{M} - K_4 ^{82}\text{Se}$	$K_4 = 0,815$
Se	82	$^{82}\text{Kr}$	$^{82}\text{Se} = ^{82}\text{M} - K_5 ^{83}\text{Kr}$	$K_5 = 1,009$
In	115	$^{115}\text{Sn}$	$^{115}\text{In} = ^{115}\text{M} - K_6 ^{118}\text{Sn}$	$K_6 = 0,01486$
Pb	208	abundância	$\text{Pb} = (^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{208}\text{Pb})$	

**Nota:** A equação do chumbo não é uma correcção de interferentes, mas corrige as potenciais variações de abundâncias isotópicas que podem ser encontradas no chumbo proveniente de fontes naturais.

**Tabela 3.9:** Parâmetros de Aquisição dos diversos isótopos e equações de correcção de interferentes.

Isótopo	Função Calibração	Dwell Time(ms)	Correcção Interferentes
<sup>9</sup> Be	Fully-Quantified	20	
<sup>10</sup> B	Fully-Quantified	10	
<sup>27</sup> Al	Fully-Quantified	10	
<sup>47</sup> Ti	Fully-Quantified	20	
<sup>51</sup> V	Fully-Quantified	10	$^{51}\text{V} = ^{51}\text{M} - K_1 ^{53}\text{ClO}$
<sup>52</sup> Cr	Fully-Quantified	10	
<sup>55</sup> Mn	Fully-Quantified	10	
<sup>59</sup> Co	Fully-Quantified	10	
<sup>60</sup> Ni	Fully-Quantified	10	
<sup>63</sup> Cu	Fully-Quantified	10	
<sup>66</sup> Zn	Fully-Quantified	10	
<sup>75</sup> As	Fully-Quantified	40	$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - K_3 ^{77}\text{ArCl}$
<sup>82</sup> Se	Fully-Quantified	40	$^{82}\text{Se} = ^{82}\text{M} - K_5 ^{83}\text{Kr}$
<sup>89</sup> Y	Padrão Interno	10	
<sup>98</sup> Mo	Fully-Quantified	10	
<sup>114</sup> Cd	Fully-Quantified	10	
<sup>115</sup> In	Padrão Interno	10	$^{115}\text{In} = ^{115}\text{M} - K_6 ^{118}\text{Sn}$
<sup>118</sup> Sn	Fully-Quantified	10	
<sup>121</sup> Sb	Fully-Quantified	10	
<sup>137</sup> Ba	Fully-Quantified	10	
<sup>159</sup> Tb	Padrão Interno	10	
<sup>206</sup> Pb	Fully-Quantified	10	
<sup>207</sup> Pb	Fully-Quantified	10	
<sup>208</sup> Pb	Fully-Quantified	10	$^{208}\text{Pb} = ^{206}\text{Pb} + ^{207}\text{Pb} + ^{208}\text{Pb}$
<sup>209</sup> Bi	Padrão Interno	10	
<sup>238</sup> U	Fully-Quantified	10	

**Tabela 3.10:** Condições operatórias do espectrômetro de massa acoplado a plasma indutivo.

PARÂMETRO	VALOR
RF Power (W)	1300
Cool Gas Flow (L/min)	13,0
Auxiliary Gas Flow (L/min)	0,90
Nebulizer Gas Flow (L/min)	0,79 a 0,84