

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

#### 4.1- ESTUDO DE INTERFERENTES

O facto de se efectuar uma análise semi-quantitativa a uma amostra em particular, onde apenas em alguns minutos se obtém uma "impressão digital" dos diversos elementos presentes na amostra, bem como a informação proveniente de outras técnicas analíticas em uso no laboratório de águas do CITEVE, permitiu obter informação respeitante ao tipo de possíveis interferentes. Os próprios componentes da matriz podem originar sobreposições espectrais nos analitos de interesse. Foram feitos estudos dos constituintes macro e de outros interferentes presentes nas amostras, analisadas em rotina no laboratório de águas, no sentido de se estabelecerem concentrações máximas desses constituintes (tabela 4.1). Neste estudo foi tido em linha de conta o factor de diluição aplicado às amostras, 1:10.

**Tabela 4.1:** Concentrações máximas de possíveis interferentes presentes nas amostras para consumo humano analisadas em rotina.

ELEMENTO DE MATRIZ	CONCENTRAÇÃO MÁXIMA (mg/L)
SÓDIO	40
CÁLCIO	50
MAGNÉSIO	4
POTÁSSIO	5
SULFATOS	20
CLORETOS	20

Para testar a presença de interferências foram analisadas soluções contendo os interferentes com cerca de 2 a 3 vezes as concentrações máximas esperadas nas amostras (salvaguardando assim algumas amostras pontuais que se analisam no laboratório) e comparados os resultados com o valor obtido para o branco.

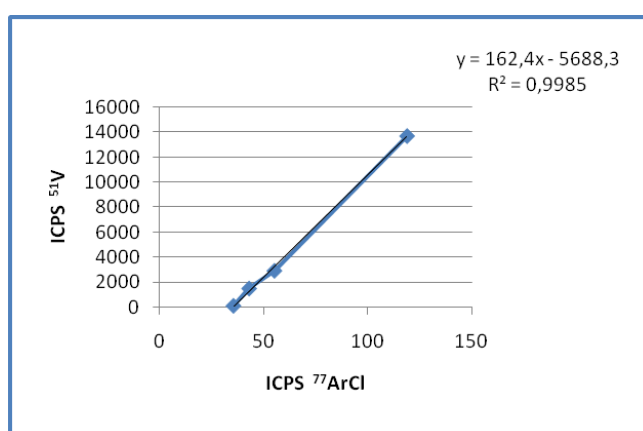
Efectuou-se o varrimento das massas dos analitos de interesse com soluções de concentrações crescentes dos potenciais interferentes. Nos casos em que se verificaram alterações no sinal do analito, foi calculado o factor de correcção experimental através do declive da recta interferente *versus* analito.

#### 4.1.1- INTERFERÊNCIA DOS CLORETOS

Nalguns casos pontuais a concentração de cloretos é de cerca de 100 ppm, o que significa que, com a diluição de 1:10 aplicada às amostras, obtêm-se concentrações de 10 ppm de cloretos em solução. Efectuou-se o varrimento das soluções de 0, 1, 2 e 10 ppm de  $\text{Cl}^-$  em todo o espectro de massa. Verificou-se interferência do cloreto no crómio, selénio e arsénio.

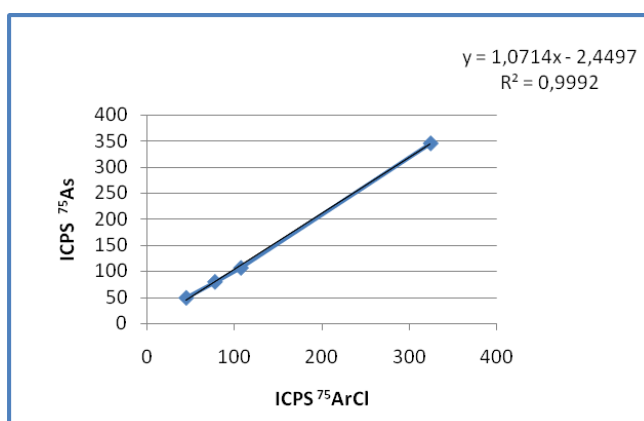
O isótopo  $^{77}\text{Se}$  não pode ser usado para quantificação deste elemento por causa da interferência do cloreto de árgon ( $^{77}\text{ArCl}$ ) nesta massa, que, devido à insuficiente resolução do quadropolo não pode ser separada do analito.

Teoricamente existe uma interferência significativa resultante da combinação dos cloretos presentes na amostra com o oxigénio ( $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ ) no isótopo 51 do vanádio. Nas concentrações de cloretos presentes nas amostras a analisar esta poliatómica é significativa, tal como indicado na figura 4.1. Dado que o isótopo 50 do vanádio tem uma baixa abundância relativa (0,25) comparativamente com a do  $^{51}\text{V}$  (99,75), o isótopo a determinar para quantificação do vanádio é o 51 e terá de efectuar-se uma correcção matemática desta poliatómica.



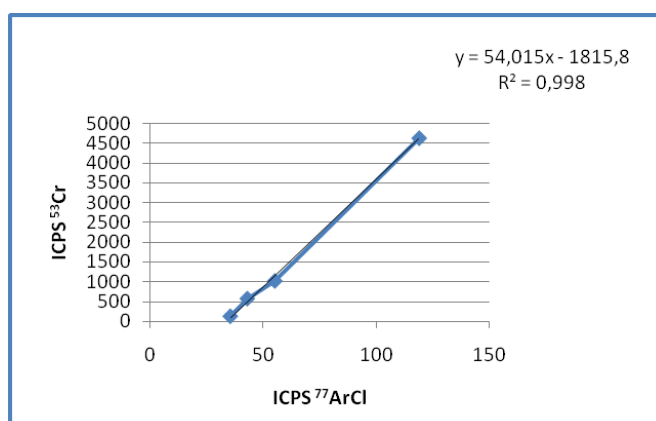
**Figura 4.1:** Influência dos cloretos no isótopo 51 do vanádio.

Experimentalmente verificou-se também a interferência da poliatómica  $^{75}\text{ArCl}$  no  $^{75}\text{As}$  resultante da combinação do  $^{35}\text{Cl}$  proveniente das amostras com o isótopo mais abundante do árgon do plasma, o  $^{40}\text{Ar}$  (figura 4.2). Dado que o arsénio é um elemento monoisotópico, não existe nenhum isótopo alternativo para a sua quantificação. Esta interferência espectral terá de ser ultrapassada por aplicação de uma equação de correcção elementar.



**Figura 4.2:** Influência dos cloretos no arsênio.

Relativamente à determinação de crómio, o isótopo <sup>53</sup>Cr não pode ser usado para a sua quantificação, dado que apresenta a interferência da poliatômica <sup>37</sup>Cl<sup>16</sup>O tal como indicado na figura 4.3.



**Figura 4.3:** Influência dos cloretos no isótopo 53 do crómio.

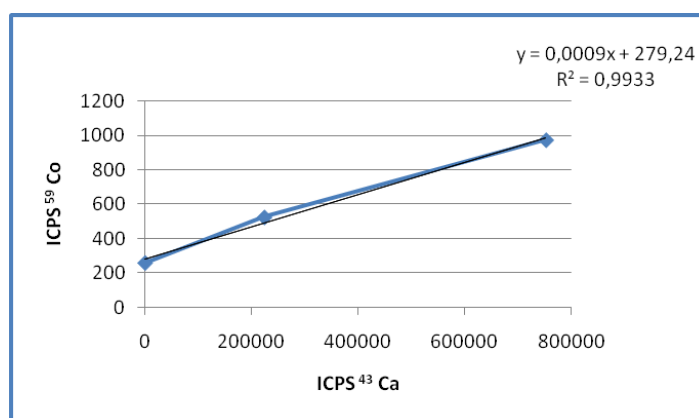
#### 4.1.2- INTERFERÊNCIA DO CÁLCIO

A solução padrão de cálcio da *inorganic ventures*, inicialmente utilizada para determinação de interferentes, apresentava alterações no número de cps nos isótopos <sup>55</sup>Mn, <sup>65</sup>Cu e <sup>64</sup>Zn, o que levou a concluir que seriam contaminantes do padrão comercial. Adquiriu-se uma solução comercial da marca *CZEH- Metrology Institute* e estas alterações desapareceram verificando-se apenas alterações no Titânio, Cobalto e Níquel.

A isobárica do <sup>48</sup>Ca no <sup>48</sup>Ti não pode ser separada devido a uma resolução insuficiente do espectrómetro de massa do tipo quadropolo para ICP-MS que garante

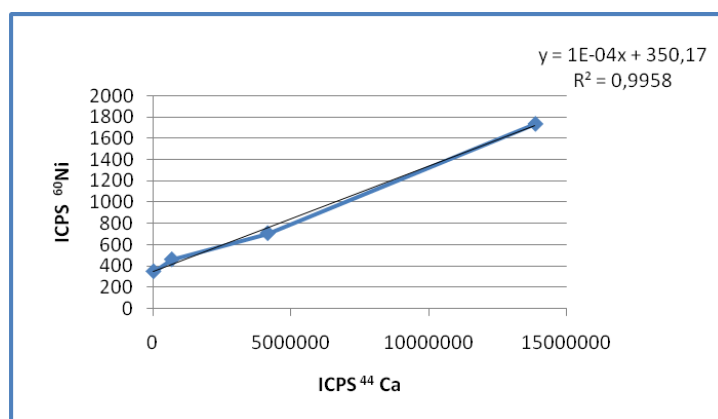
apenas uma resolução de 1 u.m.a., o que impede a quantificação do titânio no seu isótopo mais abundante, logo, terá de usar-se o isótopo 47 com uma abundância relativa de 7,44.

A influência da poliatômica  $^{43}\text{Ca}^{16}\text{O}$  no isótopo do cobalto é demonstrada na figura 4.4 com soluções de branco a 20 %  $\text{HNO}_3$ , e soluções de 5 e 15 ppm em cálcio. Considera-se que esta interferência não é significativa dado que teoricamente tem uma probabilidade de ocorrência de apenas 0,6 % tal como indicado no software do equipamento.

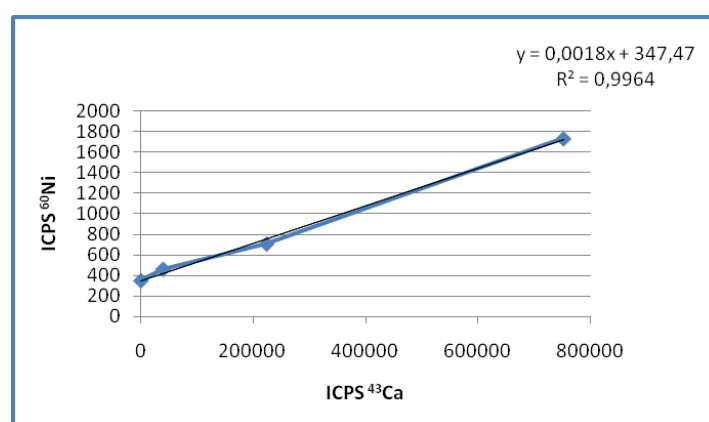


**Figura 4.4:** Influência do cálcio no cobalto.

As soluções com concentrações crescentes de cálcio de 0, 1, 5 e 15 ppm provocam alterações no sinal do  $^{60}\text{Ni}$  indicativo da formação das poliatômicas  $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$  e  $^{43}\text{Ca}^{17}\text{OH}$ . Estas sobreposições espectrais têm uma baixa probabilidade de ocorrência, 2,1 % e 0,10 % respectivamente, e, até 5 ppm de cálcio, correspondente à concentração máxima de cálcio para a maioria das amostras com diluição analisadas no laboratório, a alteração no sinal do analito  $^{60}\text{Ni}$  não é significativa (figuras 4.5 e 4.6) pelo que não se irá efectuar a correcção destas interferências.



**Figura 4.5:** Influência do isótopo 44 do cálcio no isótopo 60 do níquel.



**Figura 4.6:** Influência do isótopo 43 do cálcio no isótopo 60 do níquel.

#### 4.1.3- INTERFERÊNCIA DO SÓDIO

Primeiramente testaram-se soluções padrão de sódio preparadas a partir de uma solução comercial da *inorganic ventures*, verificando-se uma alteração no número de cps do isótopo  $^{64}\text{Zn}$ , interferência que teoricamente não existe, tratando-se portanto de uma contaminação do padrão. Adquiriu-se um padrão da marca *CZEH- Metrology Institute* e após comparação do número de contagens por segundo, obtidas para a solução do Branco a 20 %  $\text{HNO}_3$ , com as obtidas para as soluções de 2 e 4 ppm de Na em  $\text{HNO}_3$  a 20 %, não se verificou qualquer tipo de interferência nos elementos do  $^6\text{Li}$  ao  $^{238}\text{U}$ .

#### 4.1.4- INTERFERÊNCIA DO POTÁSSIO

Após o varrimento das soluções de 0; 0,05; 0,5 e 0,8 ppm de potássio em 20 % HNO<sub>3</sub> em todo o espectro de massa verificou-se alteração do sinal do isótopo 53 do crómio tal como indicado na figura 4.7, o que corresponde à formação da poliatômica resultante da combinação do <sup>39</sup>K com o <sup>14</sup>N. A massa 53 sofre portanto interferências do cloreto e do potássio.

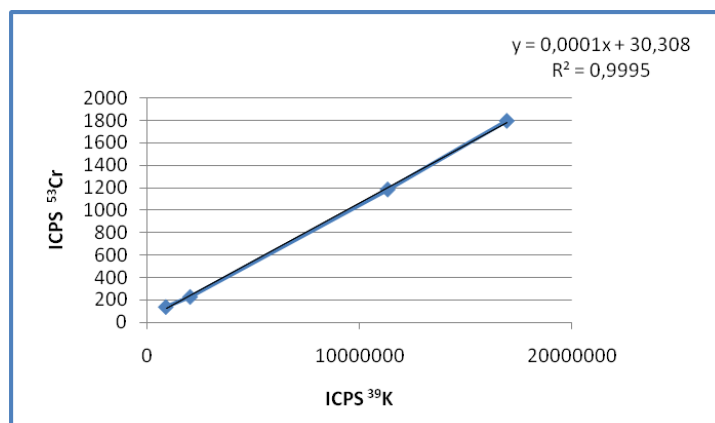


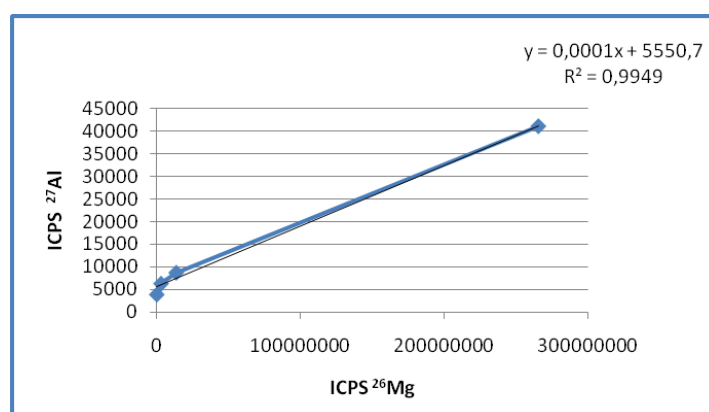
Figura 4.7: Influência do potássio no isótopo 53 do crómio.

#### 4.1.5- INTERFERÊNCIA DOS SULFATOS

Experimentalmente verificou-se uma alteração do sinal no isótopo 48 do titânio proveniente da poliatômica resultante da combinação do <sup>16</sup>O e <sup>32</sup>S com uma probabilidade de ocorrência teórica de 94,8 % quando se efectuou o varrimento do espectro de massa com soluções de concentração crescente de 0, 1, 5 e 50 ppm de S. Também se verificou uma alteração do sinal do <sup>50</sup>V devido à sobreposição espectral da espécie <sup>16</sup>O<sup>34</sup>S (4,2 %). Estas alterações de sinal não foram representadas graficamente dado que o sinal para o S nas concentrações indicadas fica saturado no modo *pulse count* passa para o modo *analogue*.

#### 4.1.6- INTERFERÊNCIA DO MAGNÉSIO

No estudo da interferência do magnésio foram utilizadas soluções com concentrações de 0; 0,1; 0,4 e 7,5 ppm. Verificou-se uma alteração do sinal do alumínio indicativo da combinação do  $^1\text{H}$ , proveniente da água ou do ar, com o  $^{26}\text{Mg}$  da matriz da amostra. Na concentração máxima normalmente encontrada nas amostras em rotina (4 mg Mg/L diluídos de 1:10, ou seja, 0,4 mg Mg/L) esta interferência não é considerada significativa tal como indicado na figura 4.8.

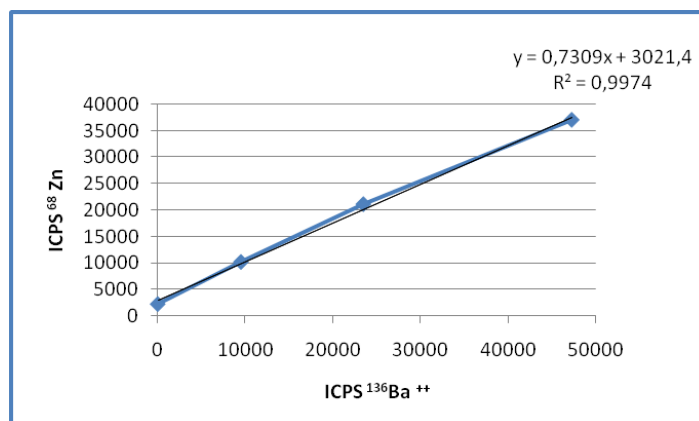


**Figura 4.8:** Influência do magnésio no alumínio.

#### 4.1.7- INTERFERÊNCIA DO BÁRIO

Um outro tipo de interferência espectral é a originada por espécies duplamente carregadas, elementos com uma 2ª energia de ionização mais baixa que a do argon, podendo ser facilmente ionizados no plasma, como por exemplo o  $^{136}\text{Ba}^{2+}$  que produz um pico a metade da sua massa, isto é, no  $^{68}\text{Zn}$ .

O varrimento de soluções padrão com concentrações crescentes de Bário de 0, 20, 50 e 100  $\mu\text{g Ba/L}$  em todo o espectro de massa revela a interferência do ião bário com dupla carga no isótopo 68 do zinco (figura 4.9).

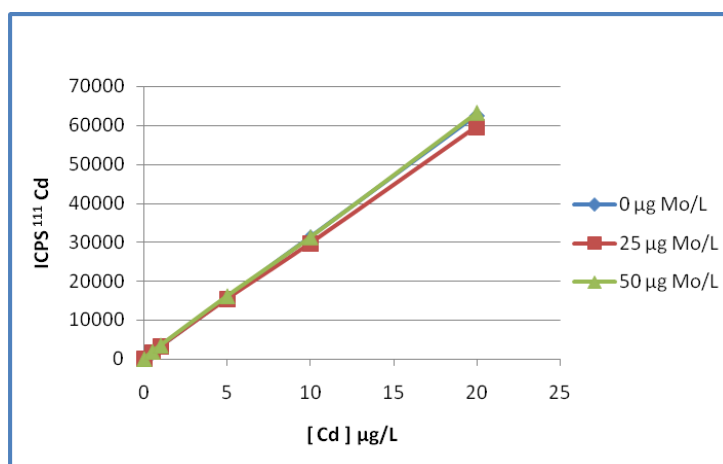


**Figura 4.9:** Influência do íon bário com dupla carga no isótopo 68 do zinco.

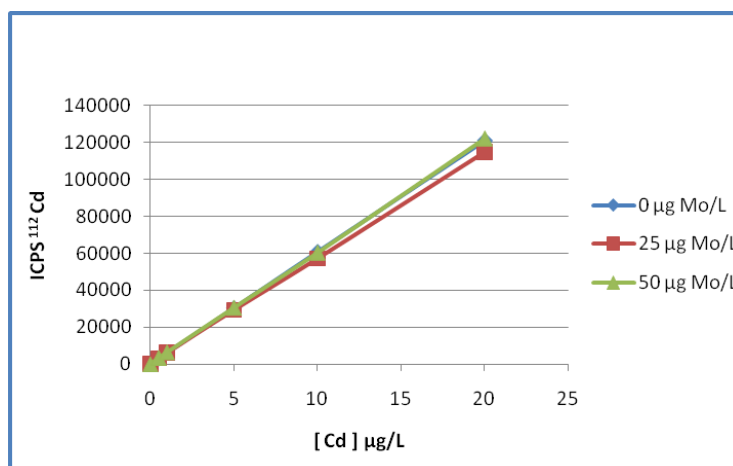
#### 4.1.8- INTERFERÊNCIA DO MOLIBDÉNIO

A formação dos óxidos e hidróxidos de molibdénio que interferem nos isótopos do cádmio foi verificada experimentalmente: as espécies  $^{98}\text{Mo}^{16}\text{O}$  e  $^{97}\text{Mo}^{17}\text{OH}$  interferentes no  $^{114}\text{Cd}$ , as espécies  $^{96}\text{Mo}^{16}\text{O}$  e  $^{95}\text{Mo}^{17}\text{OH}$  interferentes no  $^{112}\text{Cd}$  e os óxidos e hidróxidos  $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$  e  $^{94}\text{Mo}^{17}\text{OH}$  interferem no  $^{111}\text{Cd}$ .

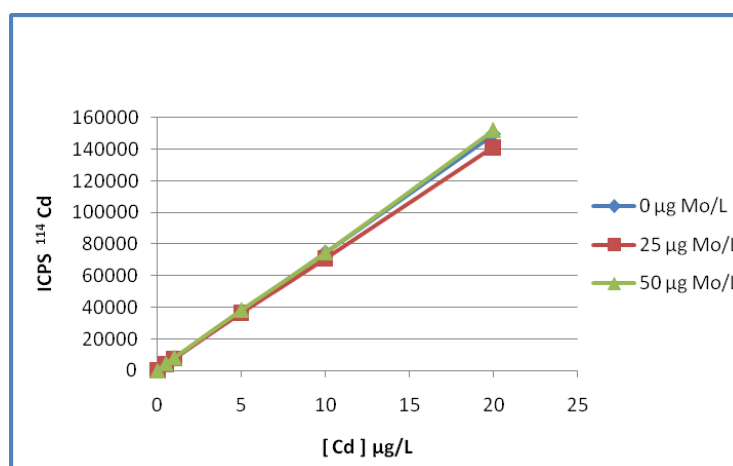
Preparou-se uma série de padrões com concentrações de cádmio de 0; 0,5; 1; 5; 10 e 20  $\mu\text{g Cd/L}$  e doparam-se com concentrações de 0, 25 e 50  $\mu\text{g/L}$  de molibdénio. Por comparação do declive da recta obtida para o caso dos padrões sem adição de molibdénio com os declives obtidos das rectas com adição de molibdénio, verifica-se que não há alteração significativa dos declives das rectas de calibração, concluindo-se portanto que nestas concentrações de molibdénio não existem alterações significativas nos diversos isótopos do cádmio, tal como indicado nas figuras 4.10, 4.11 e 4.12.



**Figura 4.10:** Influência dos óxidos e hidróxidos de molibdênio no isótopo 111 do cádmio.



**Figura 4.11:** Influência dos óxidos e hidróxidos de molibdênio no isótopo 112 do cádmio.

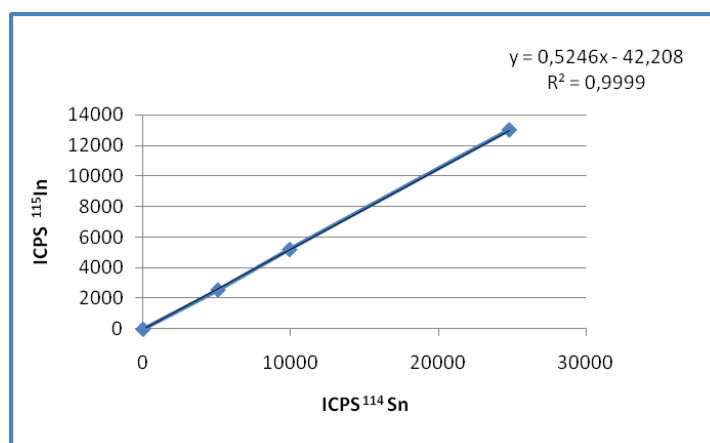


**Figura 4.12:** Influência dos óxidos e hidróxidos de molibdênio no isótopo 114 do cádmio.

#### 4.1.9- INTERFERÊNCIA DO ESTANHO

A existência da interferência isobárica do  $^{112}\text{Sn}$  no  $^{112}\text{Cd}$  determina que, em presença de estanho nas amostras, não possa ser utilizado o isótopo 112 para a quantificação do cádmio sem que seja efectuada uma correcção para a massa 112. De modo semelhante, na presença de estanho nas amostras, a isobárica do  $^{114}\text{Sn}$  no  $^{114}\text{Cd}$  impossibilita a determinação de cádmio sem correcção desta massa. As amostras de água para consumo humano analisadas no laboratório de águas e efluentes do CITEVE não possuem estanho pelo que não se vai efectuar nenhuma correcção em nenhuma destas massas. Existe ainda a isobárica do  $^{115}\text{Sn}$  no  $^{115}\text{In}$ .

Efectuou-se o varrimento do espectro de massa com concentrações crescentes de 0, 10, 20 e 50  $\mu\text{g Sn/L}$  e verificaram-se as isobáricas referidas anteriormente bem como a alteração do sinal do índio na presença do estanho. Na figura 4.13 pode ver-se a alteração do sinal do isótopo 115 do índio com o aumento da concentração de estanho, proveniente da espécie  $^{114}\text{Sn}^1\text{H}$ .



**Figura 4.13:** Influência do estanho no isótopo 115 do índio.

## 4.2- ESCOLHA DOS ISÓTOPOS

Na tabela 4.2 apresenta-se o resumo das interferências isobáricas e poliatômicas com relevância prática previstas teoricamente [5] bem como as encontradas experimentalmente.

**Tabela 4.2:** Interferências espectrais em ICP-MS.

ELEMENTO	ISÓTOPO	Interferências teóricas		Interferências observadas	
		ISOBÁRICAS	POLIATÔMICAS com relevância prática	ISOBÁRICAS	POLIATÔMICAS
ALUMÍNIO	<sup>27</sup> Al	---	---	---	---
ARSÊNIO	<sup>75</sup> As	---	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl	---	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl
CÁDMIO	<sup>111</sup> Cd	---	<sup>94</sup> Zr <sup>16</sup> O <sup>1</sup> H <sup>95</sup> Mo <sup>16</sup> O	---	---
	<sup>112</sup> Cd	<sup>112</sup> Sn	<sup>96</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>95</sup> Mo <sup>17</sup> OH	<sup>112</sup> Sn	---
	<sup>114</sup> Cd	<sup>114</sup> Sn	<sup>98</sup> Mo <sup>16</sup> O <sup>95</sup> Mo <sup>17</sup> OH	<sup>114</sup> Sn	---
COBALTO	<sup>59</sup> Co	---	<sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O	---	<sup>43</sup> Ca <sup>16</sup> O
COBRE	<sup>63</sup> Cu	---	<sup>47</sup> Ti <sup>16</sup> O <sup>40</sup> Ar <sup>23</sup> Na	---	---
	<sup>65</sup> Cu	---	<sup>49</sup> Ti <sup>16</sup> O; <sup>40</sup> Ar <sup>25</sup> Mg <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>1</sup> H	---	---
CRÓMIO	<sup>52</sup> Cr	---	<sup>40</sup> Ar <sup>12</sup> C	---	---
	<sup>53</sup> Cr	---	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O	---	<sup>37</sup> Cl <sup>16</sup> O <sup>39</sup> K <sup>14</sup> N
MANGANÊS	<sup>55</sup> Mn	---	<sup>40</sup> Ar <sup>15</sup> NH	---	---
NÍQUEL	<sup>60</sup> Ni	---	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O	---	<sup>44</sup> Ca <sup>16</sup> O <sup>43</sup> Ca <sup>17</sup> OH
	<sup>62</sup> Ni	---		---	
SELÊNIO	<sup>77</sup> Se		<sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl		<sup>40</sup> Ar <sup>37</sup> Cl
	<sup>78</sup> Se				
	<sup>82</sup> Se	<sup>82</sup> Kr	<sup>81</sup> Br <sup>1</sup> H	<sup>82</sup> Kr	
INDIO	<sup>115</sup> In	<sup>115</sup> Sn	---	<sup>115</sup> Sn	<sup>114</sup> Sn <sup>1</sup> H
TITÂNIO	<sup>47</sup> Ti	---	<sup>31</sup> P <sup>16</sup> O	---	---
	<sup>48</sup> Ti	<sup>48</sup> Ca	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O	<sup>48</sup> Ca	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O
VANÁDIO	<sup>50</sup> V	---		---	<sup>34</sup> S <sup>16</sup> O
	<sup>51</sup> V	---	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O	---	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O
ZINCO	<sup>64</sup> Zn	<sup>64</sup> Ni	<sup>48</sup> Ti <sup>16</sup> O; <sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub> <sup>40</sup> Ar <sup>24</sup> Mg	<sup>64</sup> Ni	<sup>32</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub>
	<sup>66</sup> Zn		<sup>50</sup> Ti <sup>16</sup> O; <sup>34</sup> S <sup>16</sup> O <sub>2</sub>		
	<sup>68</sup> Zn	<sup>136</sup> Ba <sup>2+</sup>	<sup>40</sup> Ar <sup>28</sup> Si	<sup>136</sup> Ba <sup>2+</sup>	<sup>136</sup> Ba <sup>2+</sup>

De acordo com a ISO 17294 [5], na selecção dos isótopos a quantificar deve escolher-se em primeiro lugar o isótopo mais abundante sempre que o mesmo esteja livre de interferências. Caso contrário, deve escolher-se o isótopo imediatamente a seguir em termos de abundância relativa na natureza. A selecção do isótopo deve ser feita também com base no limite de detecção necessário para o elemento em causa e de acordo com as interferências espectrais esperadas.

No sentido de se determinarem interferências espectrais, procurou-se determinar em simultâneo os diversos isótopos de um dado elemento, no caso dos elementos com mais de um isótopo. Na selecção do isótopo a quantificar, tiveram-se em atenção os resultados obtidos para cada um deles, se eram ou não semelhantes (possibilidade de existência de interferências, algumas das quais testadas experimentalmente), os coeficientes de correlação das rectas obtidas para cada isótopo, a abundância relativa do isótopo, o limite de detecção e as interferências espectrais esperadas.

No caso do boro foi escolhido o isótopo  $^{10}\text{B}$  dado que se obtêm limites de detecção mais baixos com este isótopo do que com o  $^{11}\text{B}$ .

O titânio tem o isótopo mais abundante, o  $^{48}\text{Ti}$ , com sobreposições espectrais e com a isobárica do cálcio, logo o isótopo escolhido foi o  $^{47}\text{Ti}$ .

Para quantificar o crómio vai usar-se o isótopo 52 dado que no 53 temos a interferência da poliatómica causada pela combinação dos cloretos presentes na amostra com o oxigénio proveniente do ar circundante em torno do plasma.

O isótopo mais abundante do níquel, o  $^{58}\text{Ni}$  (68,08) tem uma isobárica do ferro, o  $^{58}\text{Fe}$ , e uma poliatómica bastante relevante num plasma de árgon, o  $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}$ , o que impossibilita a utilização deste isótopo. O  $^{60}\text{Ni}$  com uma abundância relativa de 26,22, apresenta melhores resultados e rectas de calibração com melhores coeficientes de correlação e valores de branco mais baixos que o  $^{62}\text{Ni}$ , e, dado que as interferências causadas pela presença de cálcio nas concentrações a que este interferente está presente nas amostras analisadas não é significativa, vai usar-se o isótopo 60 do níquel para quantificação.

No caso do cobre optou-se pelo isótopo  $^{63}\text{Cu}$  dado que tem um ruído de fundo mais baixo que o  $^{65}\text{Cu}$  e porque se obtêm melhores resultados com este isótopo.

O isótopo mais abundante do zinco, o  $^{64}\text{Zn}$ , tem uma isobárica do  $^{64}\text{Ni}$ . O isótopo 66 do zinco é o segundo mais abundante e livre de interferentes, pelo que vai ser usado para a quantificação do elemento zinco.

No caso do selénio, é impossível usar o seu isótopo mais abundante ( $^{80}\text{Se}$ ) dado que tem uma sobreposição espectral muito relevante, o  $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$ . No  $^{77}\text{Se}$  temos a interferência da poliatómica  $^{77}\text{ArCl}$ . O isótopo a quantificar é o  $^{82}\text{Se}$  com correcção da isobárica do  $^{82}\text{Kr}$ , que na impossibilidade de ser determinada experimentalmente, terá de aplicar-se a correcção teórica dada pela ISO 17294 [5].

Para quantificação do molibdénio usa-se o  $^{98}\text{Mo}$  e não o isótopo mais abundante, o  $^{95}\text{Mo}$ , devido à interferência do  $^{40}\text{Ar}^{55}\text{Mn}$  em presença de manganês nas amostras.

No cádmio optou-se pelo isótopo mais abundante, o  $^{114}\text{Cd}$ , dado que nas amostras analisadas em rotina o estanho não apresenta problema, não sendo portanto necessário efectuar a correcção do estanho na massa do cádmio.

Para a determinação do estanho usa-se o isótopo 118 dado que apresenta menos interferências que a massa 120, que possui uma isobárica do telúrio (Te) tal como sugerido pela ISO 17294 [5].

No antimónio o isótopo mais abundante, o  $^{121}\text{Sb}$ , coincide com o isótopo livre de interferentes.

O  $^{138}\text{Ba}$  é o isótopo mais abundante do bário e tem isobáricas do La e do Ce, pelo que o  $^{137}\text{Ba}$  é o mais indicado para a quantificação deste elemento dado que é um isótopo livre de interferentes.

No caso do chumbo têm de ser determinados os três isótopos do chumbo,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  e  $^{208}\text{Pb}$ , sendo o resultado a soma dos três isótopos.

Na determinação do urânio usa-se o isótopo mais abundante, o  $^{238}\text{U}$ , com uma abundância relativa de 99,27.

Na tabela 4.3 apresenta-se um resumo dos isótopos escolhidos para a determinação multi-elementar por ICP-MS.

**Tabela 4.3:** Isótopos usados em ICP-MS.

ELEMENTO	ISÓTOPO	INTERFERENTE	MOTIVO
BERÍLIO	<sup>9</sup> Be	---	---
BORO	<sup>10</sup> B	---	Livre de interferências Baixo background
ALUMÍNIO	<sup>27</sup> Al	---	---
TITÂNIO	<sup>47</sup> Ti	---	Menos interferências
VANÁDIO	<sup>51</sup> V	<sup>35</sup> Cl <sup>16</sup> O	
CRÓMIO	<sup>52</sup> Cr	---	Menos interferências
MANGANÊS	<sup>55</sup> Mn	---	
COBALTO	<sup>59</sup> Co		
NÍQUEL	<sup>60</sup> Ni		
COBRE	<sup>63</sup> Cu	---	Baixas concentrações de Na e Ti
	<sup>65</sup> Cu	---	Médias concentrações de Mg, S e Ti Altas concentrações de Na (ISO 17294)
ZINCO	<sup>66</sup> Zn	---	Para baixas concentrações de Ti e S (ISO 17294)
ARSÊNIO	<sup>75</sup> As	<sup>40</sup> Ar <sup>35</sup> Cl	
SELÊNIO	<sup>82</sup> Se	<sup>82</sup> Kr	Para baixas concentrações de Br
MOLIBDÊNIO	<sup>98</sup> Mo	---	Limite de detecção mais baixo (ISO 17294)
	<sup>114</sup> Cd	<sup>114</sup> Sn	Para baixas concentrações de Sn
INDIO	<sup>115</sup> In	<sup>115</sup> Sn	
ESTANHO	<sup>118</sup> Sn	---	Menos interferências (ISO 17294)
ANTIMÓNIO	<sup>121</sup> Sb	---	Menos interferências (ISO 17294)
BÁRIO	<sup>137</sup> Ba	---	Menos interferências (ISO 17294)
CHUMBO	<sup>208</sup> Pb	---	Soma dos isótopos: <sup>206</sup> Pb + <sup>207</sup> Pb + <sup>208</sup> Pb
URÂNIO	<sup>238</sup> U	---	

### 4.3- DETERMINAÇÃO DOS FACTORES DE CORRECÇÃO

As razões entre espécies óxidas e o analito  $MO^+/M^+$ , verificadas diariamente pela razão  $^{156}CeO/^{140}Ce$ , não são constantes. Estas razões variam com uma série de condições, nomeadamente, a pureza do gás de arraste (árgon), a temperatura da câmara de nebulização, o fluxo do gás do nebulizador, a eficiência da nebulização, etc... [5, 32] necessitando portanto de ser avaliadas no momento da análise.

Em espectrómetros de massa do tipo quadropolo, o método mais simples de correcção de interferentes é através do uso de equações elementares. Neste método, a contribuição do ião poliatómico tem de ser subtraída ao sinal da massa de interesse para ser obtida apenas a contribuição relativa ao analito. O sinal do ião poliatómico está relacionado com o sinal do ião precursor através do factor de correcção  $f$ , que é determinado por medição de uma solução contendo apenas o interferente na ausência do analito [33].

Diariamente avaliam-se os factores de correcção das equações elementares usadas para a correcção das interferências espectrais com relevância prática avaliadas experimentalmente, dado que as mudanças diárias no fluxo do nebulizador ou as condições dos cones influenciam o teor de iões poliatómicos.

#### 4.3.1- DETERMINAÇÃO DE $K_1$ E $K_2$

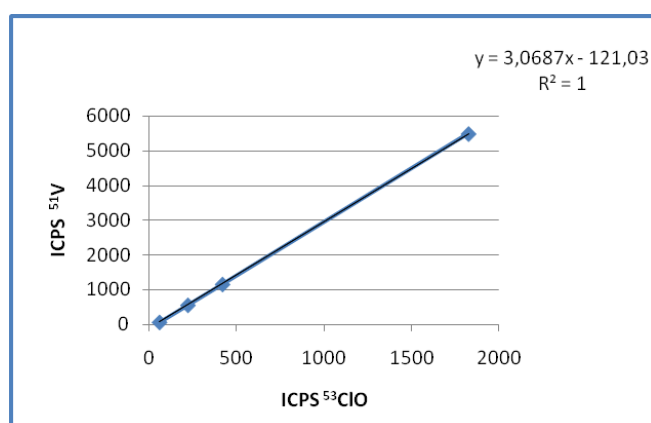
O teor de cloretos presente nas amostras interfere significativamente na determinação do vanádio. O factor de correcção da equação de correcção da massa 51, o  $K_1$ , é determinado pela análise das soluções de cloretos a 0, 1, 2 e 10 ppm  $Cl^-$ . A massa 53 por sua vez tem de ser corrigida tendo em conta a poliatómica  $^1H^{52}Cr$ , isto é, ao sinal da massa 53 tem de ser subtraída a contribuição desta espécie.

**Tabela 4.4:** Valores de cps obtidos para a determinação de  $K_1$ .

Espécie Interferente	$[Cl^-]$ ppm	ICPS $^{53}CrO$	ICPS $^{51}V$
$^{35}Cl^{16}O$	0	59,2	66,9
	1	221,7	559,2
	2	419,7	1158,9
	10	1827,7	5489,2

Representando graficamente os sinais encontrados de interferente vs analito apresentados na tabela 4.4 (figura 4.14), obtém-se o factor experimental  $K_1$  através da equação seguinte:

$$^{51}\text{V} = ^{51}\text{M} - K_1 ^{53}\text{ClO}$$



**Figura 4.14:** Exemplo de uma determinação experimental do factor de correcção  $K_1$ .

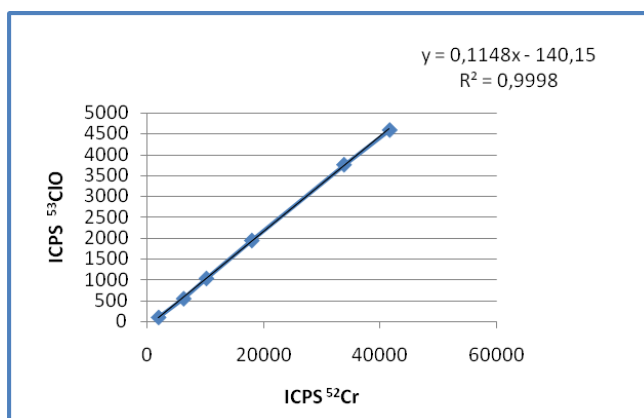
A determinação do factor  $K_2$  é feita com base na relação existente entre as duas massas na ausência de cloretos, através das respectivas rectas de calibração diárias do crómio, determinando-se a relação do sinal obtido na massa 52 com o obtido na massa 53. Os resultados são apresentados na tabela 4.5.

$$^{53}\text{ClO} = ^{53}\text{M} - K_2 ^{52}\text{Cr}$$

**Tabela 4.5:** Valores de cps obtidos para determinação do  $K_2$ .

Espécie Interferente	[Cr] ppb	ICPS $^{52}\text{Cr}$	ICPS $^{53}\text{ClO}$
$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$	0	1952,2	91,4
	0,5	6246,3	541,7
	1	10134,3	1027,8
	2	17916,8	1940,2
	4	33706,5	3761,9
	5	41525,7	4594,5

Na figura 4.15 representaram-se graficamente os sinais obtidos nas massas 52 e 53 para determinação experimental do factor de correcção  $K_2$  que teoricamente tem um valor de 0,1134 de acordo com a ISO 17294 [5].



**Figura 4.15:** Exemplo de uma determinação experimental do factor de correcção  $K_2$ .

#### 4.3.2- DETERMINAÇÃO DE $K_3$ E $K_4$

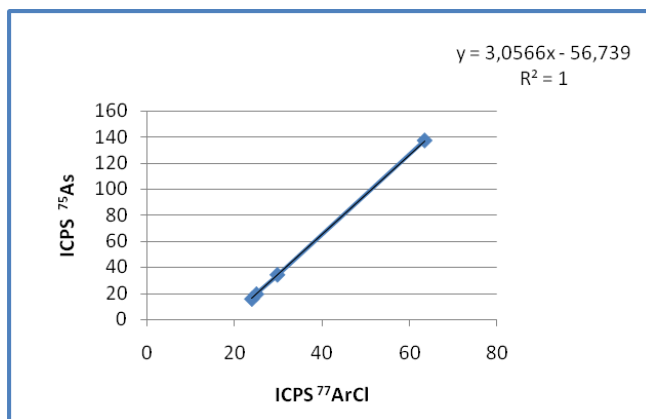
Para quantificar o arsénio é necessário efectuar a correcção da massa 75 determinando o factor de correcção  $K_3$  através das soluções de concentrações crescentes de cloretos. Os resultados obtidos em contagens por segundo integradas são apresentados na tabela 4.6.

$$^{75}\text{As} = ^{75}\text{M} - K_3 ^{77}\text{ArCl}$$

**Tabela 4.6:** Valores de cps obtidos para a determinação de  $K_3$ .

Espécie Interferente	[Cl <sup>-</sup> ] ppm	ICPS $^{77}\text{ArCl}$	ICPS $^{75}\text{As}$
$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$	0	23,9	15,9
	1	24,9	19,6
	2	29,7	34,4
	10	63,4	137,1

A interferência da poliatômica  $^{75}\text{ArCl}$  é determinada na massa 77 através do sinal obtido para a espécie  $^{77}\text{ArCl}$ . Representando graficamente os sinais encontrados de interferente vs analito obtém-se o factor experimental  $K_3$  (figura 4.16).



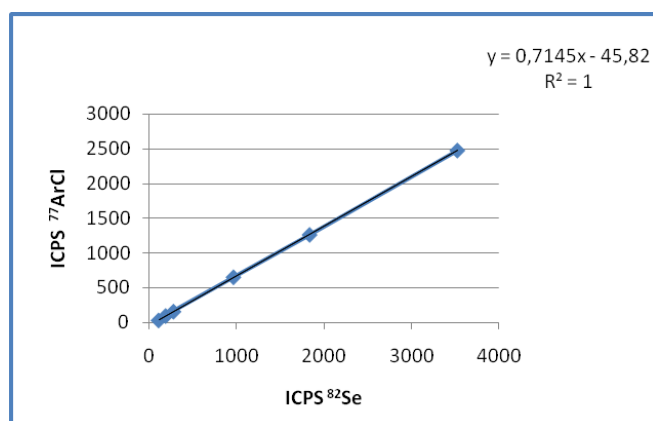
**Figura 4.16:** Exemplo de uma determinação experimental do factor de correcção  $K_3$ .

Para além da correcção da massa 75, a massa 77, que corresponde a um isótopo de selénio, também tem de ser corrigida relativamente à interferência da espécie  $^{77}\text{ArCl}$ . De modo semelhante à determinação do  $K_2$ , a determinação do  $K_4$  é feita com base na relação existente entre as massas 77 e 82 na ausência de cloretos, através das respectivas rectas de calibração diárias do selénio. Os resultados são apresentados na tabela 4.7.

$$^{77}\text{ArCl} = ^{77}\text{M} - K_4 \text{ } ^{82}\text{Se}$$

**Tabela 4.7:** Valores de cps obtidos para a determinação de  $K_4$ .

Espécie Interferente	[Se] ppb	ICPS $^{82}\text{Se}$	ICPS $^{77}\text{ArCl}$
$^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$	0	107,2	26,4
	0,5	187,6	90,1
	1	277,2	153,3
	5	964,2	648,6
	10	1834,5	1259,6
	20	3524,9	2473,9



**Gráfico 4.17:** Exemplo de uma determinação experimental do factor de correcção  $K_4$ .

A representação gráfica da relação entre as massas 77 e 82 dá-nos o valor experimental deste factor (figura 4.17), que no exemplo dado foi de 0,7145. O valor teórico deste factor de correcção segundo a ISO 17294 é de 0,815.

Por último, a massa 82 também tem de ser corrigida relativamente à isobárica do krípton, <sup>82</sup>Kr. Na impossibilidade de se determinar experimentalmente o factor  $K_5$  tem de usar-se o valor teórico sugerido pela ISO 17294 que é de 1,009 [5].

$${}^{82}\text{Se} = {}^{82}\text{M} - K_5 {}^{83}\text{Kr}$$

#### 4.3.3- DETERMINAÇÃO DE $K_6$

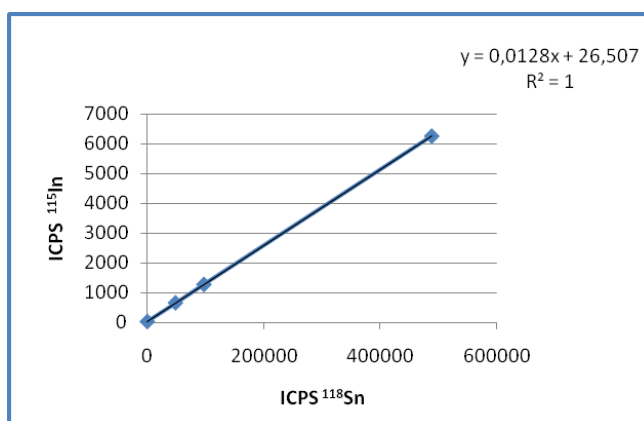
O isótopo 115 do índio é um dos padrões internos utilizados na análise multi-elementar por icp-ms. Este isótopo tem uma isobárica do estanho, o <sup>115</sup>Sn, com uma baixa percentagem de abundância na mesma massa. A massa 115 tem de ser corrigida relativamente a esta interferência. Para determinar a contribuição do <sup>115</sup>Sn, é medida a interferência no isótopo livre do <sup>118</sup>Sn. Para a determinação do valor do  $K_6$  analisam-se as soluções de 0, 10, 20 e 50 µg Sn/L e mede-se o sinal nas massas 115 e 118 (tabela 4.8).

**Tabela 4.8:** Valores de cps obtidos para a determinação de  $K_6$ .

Espécie Interferente	[Sn] ppb	ICPS $^{118}\text{Sn}$	ICPS $^{115}\text{In}$
$^{115}\text{Sn}$	0	156,9	21,7
	10	48512,2	651,9
	20	97391,4	1271,5
	50	488844,2	6266,3

Por representação gráfica dos valores obtidos, determina-se o valor experimental do factor de correcção  $K_6$  (figura 4.18). O valor teórico deste factor indicado na norma ISO 17294 é de 0,01486.

$$^{115}\text{In} = ^{115}\text{M} - K_6 ^{118}\text{Sn}$$



**Figura 4.18:** Exemplo de uma determinação experimental do factor de correcção  $K_6$ .

## 4.4- VALIDAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE CORRECÇÃO

### 4.4.1- CORRECÇÃO DO VANÁDIO

Determinaram-se os factores de correcção do vanádio,  $K_1$  e  $K_2$ , ao longo de vários dias de trabalho. Os resultados são apresentados na tabela 4.9. A análise da tabela revela que os resultados são reprodutíveis ao longo do tempo, o que é indicado pelos valores dos desvios padrão dos factores de correcção experimentais.

**Tabela 4.9:** Valores de  $K_1$  e  $K_2$  obtidos experimentalmente ao longo de trinta dias de trabalho.

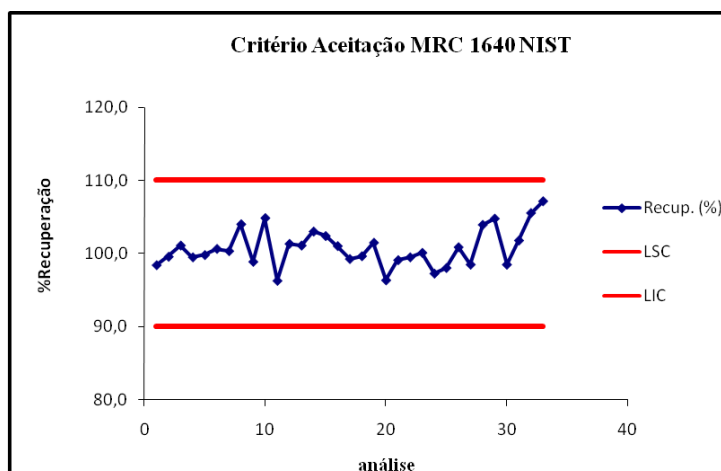
Análise	$K_1$ experimental	$K_2$ experimental
1	3,0040	0,1186
2	3,0773	0,1190
3	3,0175	0,1191
4	3,1715	0,1190
5	3,0350	0,1193
6	3,0913	0,1177
7	3,1096	0,1185
8	3,1077	0,1192
9	3,0708	0,1188
10	3,0543	0,1174
11	3,0507	0,1193
12	3,0643	0,1177
13	3,1378	0,1185
14	2,9054	0,1180
15	2,9531	0,1190
16	3,0715	0,1173
17	2,9725	0,1190
18	3,0292	0,1193
19	3,0418	0,1178
20	3,0457	0,1173
21	3,0572	0,1148
22	3,0429	0,1192
23	3,0322	0,1178
24	3,0507	0,1186
25	3,0201	0,1181
26	2,9995	0,1192
27	3,1175	0,1190
28	3,0028	0,1177
29	3,0907	0,1185
30	3,0174	0,1155
<b>Média</b>	<b>3,0481</b>	<b>0,1186</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0546</b>	<b>0,0011</b>

Para efectuar a validação dos resultados obtidos experimentalmente analisaram-se os materiais de referência certificados, MRC 1640 e MRC 1643e que simulam a composição de águas naturais. Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas 4.10 e 4.11.

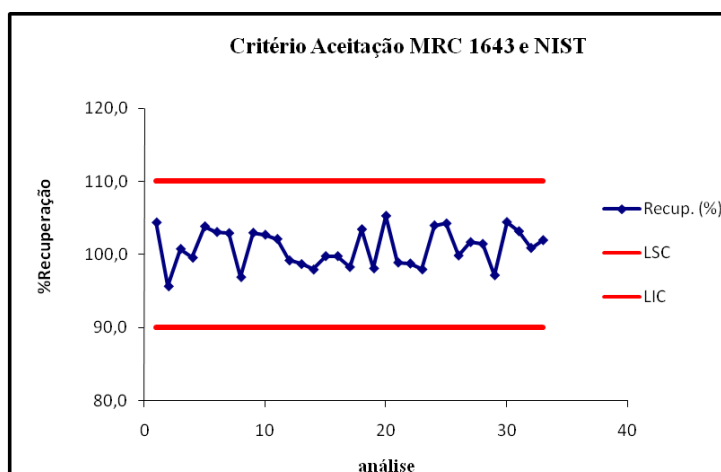
**Tabela 4.10:** Valores experimentais de MRC 1640 do NIST para o Vanádio.

Análise	MRC 1640 teórico	MRC experimental	% Recuperação
1	12,99	12,78	98,4
2		12,93	99,5
3		13,13	101,1
4		12,92	99,5
5		12,96	99,8
6		13,07	100,6
7		13,03	100,3
8		13,51	104,0
9		12,84	98,8
10		13,62	104,8
11		12,50	96,2
12		13,16	101,3
13		13,13	101,1
14		13,38	103,0
15		13,30	102,4
16		13,12	101,0
17		12,89	99,2
18		12,94	99,6
19		13,18	101,5
20		12,51	96,3
21		12,87	99,1
22		12,92	99,5
23		13,00	100,1
24		12,63	97,2
25		12,73	98,0
26		13,10	100,8
27		12,79	98,5
28		13,50	103,9
29		13,61	104,8
30		12,79	98,5
31		13,22	101,8
32		13,71	105,5
33		13,92	107,2

Representando graficamente os dados das tabelas 4.10 e 4.11 e estabelecendo um intervalo de aceitação de +/- 10 % para a percentagem de recuperação, isto é, entre 90 e 110 % para o valor do material de referência certificado obtém-se as figuras 4.19 e 4.20. Pela análise das figuras conclui-se que a dispersão dos resultados não revela tendências em torno do valor médio (100 %), o que evidencia a não existência de erros sistemáticos na análise do vanádio.



**Figura 4.19:** Percentagem de recuperação do MRC 1640 experimental do V.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle.*



**Figura 4.20:** Percentagem de recuperação do MRC 1643e experimental do V.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle.*

**Tabela 4.11:** Valores experimentais de MRC 1643e do NIST para o Vanádio.

Análise	MRC 1643e teórico	MRC experimental	% Recuperação
1	37,86	39,51	104,4
2		36,23	95,7
3		38,15	100,8
4		37,7	99,6
5		39,31	103,8
6		39,02	103,1
7		38,96	102,9
8		36,7	96,9
9		38,98	103,0
10		38,88	102,7
11		38,66	102,1
12		37,56	99,2
13		37,37	98,7
14		37,09	98,0
15		37,78	99,8
16		37,78	99,8
17		37,22	98,3
18		39,16	103,4
19		37,15	98,1
20		39,85	105,3
21		37,45	98,9
22		37,4	98,8
23		37,1	98,0
24		39,36	104,0
25		39,46	104,2
26		37,81	99,9
27		38,5	101,7
28		38,41	101,5
29		36,8	97,2
30		39,53	104,4
31		39,06	103,2
32		38,2	100,9
33		38,6	102,0

#### 4.4.2- CORRECÇÃO DO ARSÉNIO

Os valores experimentais obtidos ao longo de vários dias de trabalho dos factores de correcção do arsénio,  $K_3$  e  $K_4$ , são apresentados na tabela 4.12. Os valores destes factores são reprodutíveis ao longo do tempo tal como no caso do vanádio.

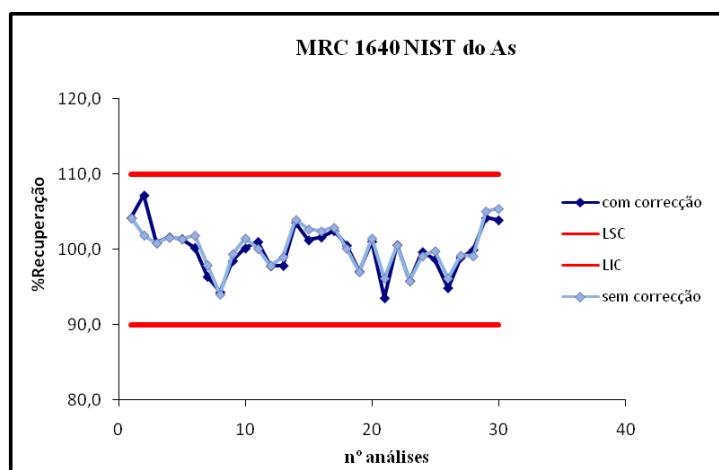
**Tabela 4.12:** Valores de  $K_3$  e  $K_4$  obtidos experimentalmente ao longo de trinta dias de trabalho.

Análise	$K_3$ experimental	$K_4$ experimental
1	3,1045	0,7309
2	3,0441	0,7375
3	2,8292	0,7943
4	3,0636	0,7189
5	2,8112	0,7306
6	3,2900	0,7219
7	3,2497	0,7094
8	3,2230	0,7102
9	2,9615	0,7133
10	2,7894	0,7248
11	3,0757	0,7211
12	3,1928	0,7183
13	3,1117	0,7138
14	3,1323	0,7247
15	3,1100	0,7254
16	3,3230	0,7352
17	3,2295	0,7218
18	2,8989	0,7206
19	3,1141	0,7294
20	3,2187	0,7199
21	3,1387	0,7284
22	3,1356	0,7183
23	3,2439	0,7139
24	3,0720	0,7242
25	3,1096	0,7139
26	3,0351	0,7184
27	2,9142	0,7396
28	2,9724	0,7208
29	3,0506	0,7134
30	3,0580	0,7247
<b>Média</b>	<b>3,0834</b>	<b>0,7246</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,1387</b>	<b>0,0152</b>

Os valores experimentais de arsénio obtidos para os materiais de referência certificados são apresentados nas tabelas 4.13 e 4.14. Nas tabelas apresentam-se também os mesmos resultados sem a correcção da poliatómica  $^{75}\text{ArCl}$ , isto é, desactivando a equação de correcção no software do equipamento. Representaram-se graficamente os valores obtidos utilizando a correcção da interferência do cloreto de árgon e sem a correcção nas figuras 4.21 e 4.22. Por análise das figuras conclui-se que de um modo geral os resultados dos MRC são muito idênticos em ambos os casos. No entanto há que ter em conta que estes materiais não contêm cloretos na sua composição, pelo que esta comparação deve ser feita com amostras reais.

**Tabela 4.13:** Valores de MRC 1640 do NIST para o Arsénio com e sem correcção da poliatómica.

Análise	MRC 1640 teórico	MRC 1640 experimental	% Recup.	MRC 1640 Exp. sem correcção	% Recup.
1	26,67	27,78	104,2	27,78	104,2
2		28,58	107,2	27,17	101,9
3		26,89	100,8	26,89	100,8
4		27,09	101,6	27,09	101,6
5		27,03	101,3	27,03	101,3
6		26,72	100,2	27,16	101,8
7		25,69	96,3	26,11	97,9
8		25,14	94,3	25,07	94,0
9		26,25	98,4	26,50	99,4
10		26,70	100,1	27,06	101,5
11		26,93	101,0	26,69	100,1
12		26,07	97,8	26,09	97,8
13		26,08	97,8	26,40	99,0
14		27,61	103,5	27,72	103,9
15		26,99	101,2	27,38	102,7
16		27,09	101,6	27,31	102,4
17		27,32	102,4	27,44	102,9
18		26,80	100,5	26,70	100,1
19		25,87	97,0	25,87	97,0
20		26,94	101,0	27,06	101,5
21		24,93	93,5	25,64	96,1
22		26,82	100,6	26,82	100,6
23		25,54	95,8	25,54	95,8
24		26,57	99,6	26,43	99,1
25		26,31	98,7	26,61	99,8
26		25,29	94,8	25,64	96,1
27		26,37	98,9	26,45	99,2
28		26,64	99,9	26,43	99,1
29		27,78	104,2	28,02	105,1
30		27,70	103,9	28,11	105,4
<b>Média</b>		<b>26,65</b>	<b>99,9</b>	<b>26,74</b>	<b>100,3</b>

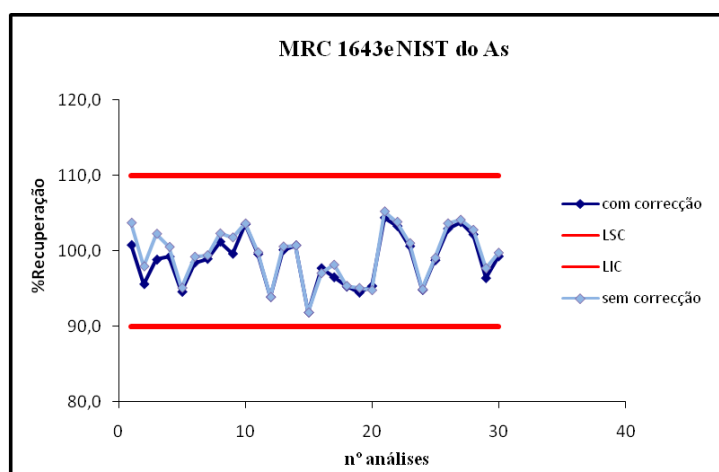


**Figura 4.21:** Percentagem de recuperação do MRC 1640 experimental do As com e sem correcção da poliatómica.

*LSC: Limite superior de controlo; LIC: Limite inferior de controlo.*

**Tabela 4.14:** Valores de MRC 1643e do NIST para o Arsénio com e sem correcção da poliatómica.

Análise	MRC 1643e teórico	MRC 1643e experimental	% Recup.	MRC 1643e Exp. sem correcção	% Recup.
1	60,45	60,93	100,8	62,71	103,7
2		57,80	95,6	59,22	98,0
3		59,76	98,9	61,83	102,3
4		60,00	99,3	60,78	100,5
5		57,19	94,6	57,50	95,1
6		59,53	98,5	59,99	99,2
7		59,82	99,0	60,11	99,4
8		61,20	101,2	61,86	102,3
9		60,23	99,6	61,54	101,8
10		62,60	103,6	62,65	103,6
11		60,21	99,6	60,34	99,8
12		56,77	93,9	56,77	93,9
13		60,54	100,1	60,81	100,6
14		60,90	100,7	60,90	100,7
15		55,53	91,9	55,53	91,9
16		59,08	97,7	58,68	97,1
17		58,35	96,5	59,35	98,2
18		57,60	95,3	57,66	95,4
19		57,12	94,5	57,49	95,1
20		57,65	95,4	57,32	94,8
21		63,12	104,4	63,62	105,2
22		62,45	103,3	62,78	103,9
23		60,84	100,6	61,08	101,0
24		57,34	94,9	57,38	94,9
25		59,71	98,8	59,90	99,1
26		62,24	103,0	62,66	103,7
27		62,77	103,8	62,95	104,1
28		61,78	102,2	62,14	102,8
29		58,28	96,4	59,08	97,7
30		60,02	99,3	60,31	99,8
<b>Média</b>		<b>59,71</b>	<b>98,8</b>	<b>60,16</b>	<b>99,5</b>



**Figura 4.22:** Percentagem de recuperação do MRC 1643e experimental do As com e sem correcção da poliatómica.

LSC: Limite superior de controlo; LIC: Limite inferior de controlo.

Num conjunto de amostras de água destinada a consumo humano analisadas em rotina no laboratório, foi determinado o parâmetro arsénio por ICP-MS. Foi utilizada a equação de correcção matemática da poliatómica que afecta a massa 75. Seguidamente, foi desactivada a mesma equação no software do equipamento e foram recalculados os valores de arsénio nas amostras. Os resultados são apresentados na tabela 4.15.

Por análise dos resultados obtidos conclui-se que aparentemente, de um modo geral, não há diferença significativa entre os valores de arsénio em ambos os casos, o que significa que a correcção da poliatómica poderia ser omitida nesta massa para as concentrações de cloretos habitualmente presentes nas amostras analisadas em rotina no laboratório. Por outro lado, conclui-se também que a correcção é eficaz e não é excessiva. Contudo, num sentido preventivo, vai ser efectuada a correcção desta interferência na massa 75 para o caso de surgir alguma amostra para analisar com uma concentração de cloretos que influencie a determinação de arsénio.

Para testarmos se os resultados obtidos são estatisticamente diferentes entre si vai aplicar-se um teste de significância.

**Tabela 4.15:** Comparação dos valores de arsénio das amostras para consumo humano com a correcção da poliatômica e sem a correcção da massa 75.

Amostra	[As] µg/L com correcção	[As] µg/L sem correcção
1	12,4	12,9
2	20,8	21,3
3	25,1	25,1
4	2,7	3,1
5	2,8	3,0
6	11,4	12,0
7	8,7	9,2
8	14,5	14,9
9	4,6	4,7
10	11,5	11,7
11	14,0	14,7
12	12,8	13,4
13	26,3	26,5
14	4,0	3,8
15	16,0	16,6
16	13,0	13,4
17	8,4	8,6
18	2,4	2,5
19	19,3	19,6
20	2,7	2,5
21	14,4	14,8
22	13,2	13,8
23	5,8	5,9
24	7,9	8,6
25	3,3	3,5
26	14,8	15,4
27	13,7	13,7
28	12,8	12,9
29	8,6	8,6
30	3,9	3,6
<b>Média</b>	<b>11,06</b>	<b>11,34</b>
<b>Desvio Padrão</b>	<b>6,51</b>	<b>6,60</b>

Os testes de significância podem ser aplicados para determinar se dois resultados analíticos são significativamente diferentes entre si, ou se podem ser devidos apenas a erros aleatórios. O que se pretende neste tipo de testes é a avaliação de uma *hipótese nula*, ou seja, uma condição que verifica se os resultados são idênticos, ou se pelo contrário, existem erros sistemáticos associados [34].

Uma forma de verificar se os resultados apresentados na tabela 4.15 são significativamente diferentes entre si é através da aplicação de um teste de comparação das médias das duas amostras,  $x_1$  e  $x_2$ . Neste caso, vamos verificar se o método 1 com aplicação da equação de correcção matemática é significativamente diferente do método analítico 2 em que não é efectuada a correcção da interferência. Uma vez que as duas amostras têm desvios padrão,  $s_1$  e  $s_2$ , respectivamente, que não diferem significativamente, é possível calcular um desvio padrão  $S$ , a partir de  $s_1$  e  $s_2$  (equação 4.1), calculando depois um valor para o factor  $t$  (equação 4.2) que é comparado com

um valor de  $t$  crítico tabelado para um nível de significância de 95%, isto é, com uma probabilidade  $P= 0,05$ . Tendo em conta a hipótese nula, verificamos se a condição  $x_1 - x_2$  é significativamente diferente de zero.

$$S^2 = \frac{[(n_1 - 1) * s_1^2 + (n_2 - 1) * s_2^2]}{(n_1 + n_2 - 2)} \quad (4.1)$$

$$t = \frac{(x_1 - x_2)}{S * \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (4.2)$$

com um número de graus de liberdade =  $n_1 + n_2 - 2$  [34].

Nestas equações,  $n$  representa o número de amostras, isto é, 30. A média aritmética do conjunto de amostras do método 1 é  $x_1 = 11,06 \mu\text{g As/L}$  com um desvio padrão  $s_1$  de  $6,51 \mu\text{g As/L}$ . No método 2,  $x_2$  é igual a  $11,34 \mu\text{g As/L}$  e o desvio padrão  $s_2$  é de  $6,60 \mu\text{g As/L}$ . Substituindo os valores na primeira equação obtemos um valor de  $S^2$  de 42,99. O  $S$  tem o valor de 6,56. Substituindo o valor de  $S$  na segunda equação obtém-se um valor de  $t$  de -0,17.

De acordo com a tabela  $A_1$  da distribuição de  $t$  apresentada no anexo I, para um número de graus de liberdade de 58 ( $\infty$ ), corresponde um valor de  $|t|$  crítico ( $P= 0,05$ ) de 1,96. Dado que o valor de  $|t|$  calculado experimentalmente é inferior ao valor tabelado ( $0,17 < 1,96$ ) conclui-se que a hipótese nula é verificada, isto é, para um nível de significância de 95 %, os resultados dos dois métodos não diferem significativamente entre si.

## 4.5- AVALIAÇÃO INDIRECTA

### 4.5.1- CURVAS DE CALIBRAÇÃO

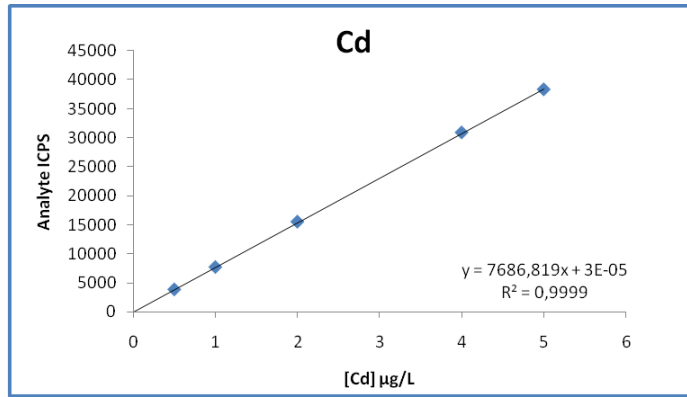
Definiram-se as gamas de trabalho para cada elemento, tendo em conta as concentrações em que habitualmente se encontram nas amostras analisadas em rotina no laboratório, as interferências avaliadas experimentalmente e ainda os valores paramétricos constantes do Decreto-Lei 306/2007.

Foi avaliada a linearidade para cada curva de calibração obtida através do teste de linearidade que consiste na comparação estatística do valor teste PG com o valor tabelado da distribuição F de *Fisher*, e também através da análise gráfica da curva de calibração obtida e do respectivo coeficiente de correlação. A regressão linear pelo método dos mínimos quadrados foi usada nos casos em que a função de calibração é linear. O branco de calibração foi incluído na recta dado que é normalmente diferente de zero para todos os elementos.

Seguidamente, apresenta-se um exemplo para o cádmio. Foram efectuadas três réplicas do sinal do analito em termos de contagens por segundo integradas (ICPS), sendo o valor apresentado na tabela 4.16 correspondente a uma média das três leituras. Na figura 4.23 representam-se os valores de concentração versus sinal do analito ajustando uma curva de calibração de grau 1. Na tabela 4.17 apresentam-se os cálculos efectuados para obtenção do gráfico dos resíduos (figura 4.24) e do cálculo do desvio padrão residual da função de calibração linear. Os exemplos para os restantes elementos são apresentados no anexo II.

**Tabela 4.16-** Concentrações dos padrões e respectivos sinais em contagens por segundo integradas.

Concentração ( $\mu\text{g Cd/L}$ )	Analyte ICPS
0	-98,6
0,5	3837,7
1	7691,1
2	15500,1
4	30868,8
5	38285,9



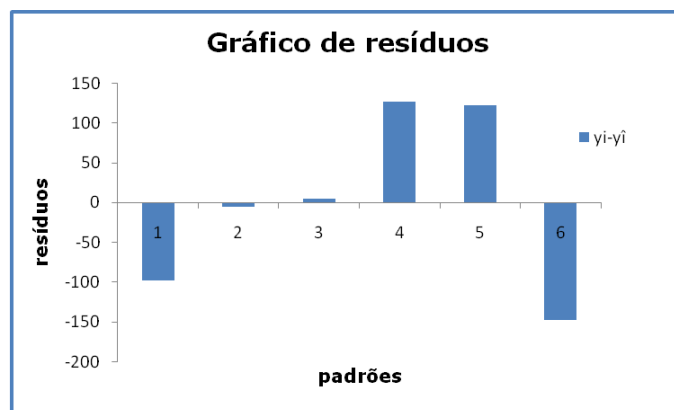
**Figura 4.23-** Representação gráfica de uma curva de calibração de 1º grau para o elemento cádmio.

**Tabela 4.17-** Cálculos efectuados para a recta de calibração de grau 1.

$X_i$ (µg Cd/L)	$Y_i$ (ICPS)	$\hat{y}_i$ (ICPS)	$y_i - \hat{y}_i$ (ICPS)	$(y_i - \hat{y}_i)^2$ (ICPS)
0	-98,6	$3,09 \times 10^{-5}$	-98,6	9727,9
0,5	3837,8	3843,4	-5,7	32,0
1	7691,2	7686,8	4,4	19,1
2	15500,2	15373,6	126,5	16006,7
4	30868,8	30747,3	121,6	14777,9
5	38285,9	38434,1	-148,2	21953,6

O desvio padrão residual da função de calibração linear é:

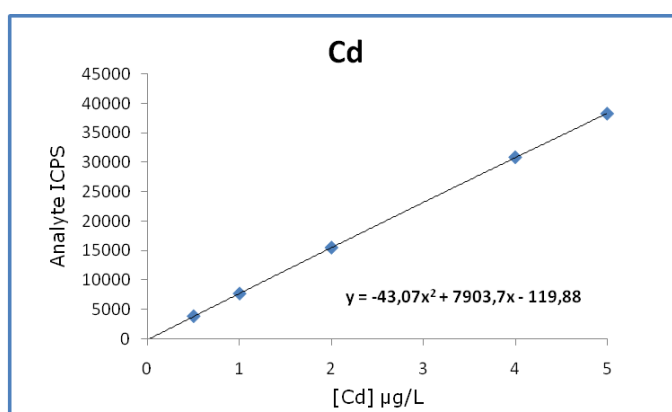
$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N - 2}} = 125,02 \text{ µg Cd/L} \quad (4.3)$$



**Figura 4.24-** Representação gráfica dos resíduos da recta de calibração do cádmio.

Na figura 4.24 representa-se a diferença entre os valores de  $y$  obtidos e os estimados a partir da recta de calibração. A análise dos resíduos não revela tendências de variação desses desvios.

Ajustando um polinómio de segundo grau aos resultados da tabela 4.16, obtém-se a equação apresentada na figura 4.25. Os cálculos efectuados para a construção deste gráfico são apresentados na tabela 4.18.



**Figura 4.25-** Representação gráfica de uma curva de calibração para o elemento cádmio por ajuste de um polinómio de segundo grau.

**Tabela 4.18-** Cálculos efectuados para a curva de calibração de grau 2.

$X_i$ ( $\mu\text{g Cd/L}$ )	$Y_i$ (ICPS)	$\hat{y}_i$ (ICPS)	$y_i - \hat{y}_i$ (ICPS)	$(y_i - \hat{y}_i)^2$ (ICPS)
0	-98,6	-119,9	21,3	451,7
0,5	3837,8	3821,2	16,5	273,7
1	7691,2	7740,8	-49,6	2457,7
2	15500,2	15515,3	-15,123	228,7
4	30868,8	30805,9	62,9	3963,3
5	38285,9	38321,9	-36,1	1299,9

O desvio padrão residual da função de calibração não linear é:

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2}{N-3}} = 53,77 \mu\text{g Cd/L} \quad (\text{onde } \hat{y}_i = a + b \cdot x_i + c \cdot x_i^2) \quad (4.4)$$

A diferença de variâncias é dada pela equação seguinte:

$$DS^2 = (N-2) \cdot S^2_{y/x} - (N-3) \cdot S^2_{y2} \quad (4.5)$$

$$DS^2 = 53842,4 \mu\text{g Cd/L}$$

ou seja,

$$PG = DS^2 / S^2_{y2} = 18,62 \quad (4.6)$$

O valor tabelado de F da distribuição de *Fisher* para um grau de liberdade de  $N-3=3$  é de 34,12 para uma probabilidade de 99 % (tabela A.2 do anexo I), logo, o valor de PG calculado é inferior ao valor tabelado, pelo que a função de calibração é linear.

De um modo geral, para todos os elementos analisados a linearidade em ICP-MS não constitui um problema. Conseguem-se obter rectas de calibração lineares e com bons coeficientes de correlação, próximos de 1, indicativos de uma boa correlação entre os valores de x e de y.

#### **4.5.2- LIMIARES ANALÍTICOS**

Para o exemplo do cádmio, os limites de detecção L.D., e quantificação L.Q., obtidos a partir da recta de calibração apresentada na figura 4.23 são dados pelas equações 4.7 e 4.8, respectivamente.

$$\text{L.D.} = X_0 + 3,3 \sigma_0 = 0,05 \mu\text{g Cd/L} \quad (4.7)$$

$$\text{L.Q.} = X_0 + 10 \sigma_0 = 0,16 \mu\text{g Cd/L} \quad (4.8)$$

Os limites de detecção e quantificação para cada elemento foram determinados com base nas leituras dos valores dos brancos lidos ao longo de vários dias de trabalho e preparados de forma independente. Na tabela 4.19 apresentam-se os valores obtidos para cada elemento calculados a partir das equações anteriores, onde  $X_0$  é a média dos valores do branco e  $\sigma_0$  o valor do respectivo desvio padrão desse conjunto de leituras. Os limites de detecção obtidos experimentalmente satisfazem as exigências do Decreto-Lei [2] que rege a qualidade da água para consumo humano dado que os valores obtidos são mais baixos que os limites de detecção mínimos exigidos por lei no desempenho do método analítico.

**Tabela 4.19-** Limites de detecção e quantificação obtidos na análise multi-elementar por ICP-MS.

Parâmetro	Valores Experimentais		D.L. 306/2007	
	L.D. (µg/L)	L.Q. (µg/L)	VP (µg/L)	L.D. (µg/L)
Berílio	0,03	0,10	---	---
Boro	0,58	1,81	1000	100
Alumínio	0,67	2,05	200	20
Titânio	0,10	0,30	---	---
Vanádio	0,06	0,21	---	---
Crómio	0,03	0,11	50	5
Manganês	0,04	0,13	50	5
Cobalto	0,03	0,09	---	---
Níquel	0,07	0,23	20	2
Cobre	0,07	0,22	2000	200
Zinco	0,17	0,56	---	---
Arsénio	0,05	0,17	10	1
Selénio	0,09	0,28	10	1
Molibdénio	0,04	0,14	---	---
Cádmio	0,02	0,08	5	0,5
Estanho	0,03	0,09	---	---
Antimónio	0,03	0,10	5	1,25
Bário	0,07	0,23	---	---
Chumbo	0,05	0,15	25	2,5
Urânio	0,02	0,07	---	---

#### 4.5.3- SELECTIVIDADE

A avaliação da capacidade do método de distinguir os analitos das interferências presentes nas amostras foi feita através de ensaios de recuperação. Este teste consiste na adição de uma quantidade conhecida de analito à amostra a analisar e no cálculo da percentagem de recuperação relativamente à quantidade adicionada. A recuperação é calculada de acordo com a expressão seguinte:

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{massa (amostra + padrão)} - \text{massa (amostra)}}{\text{massa padrão}} \times 100 \quad (4.9)$$

Na tabela 4.20 são apresentados alguns exemplos para o alumínio, manganês e arsénio. As percentagens de recuperação obtidas situam-se normalmente no intervalo de 90 a 110 % para o conjunto de elementos analisados em simultâneo por ICP-MS, evidenciando a boa especificidade e selectividade da técnica analítica desenvolvida.

**Tabela 4.20-** Percentagens de recuperação obtidas para alumínio, arsénio e manganês em amostras de água para consumo humano analisadas por ICP-MS.

Parâmetro	Massa Amostra (µg)	Massa Padrão adicionado (µg)	Massa (Amostra + Padrão) (µg)	Recuperação (%)
Alumínio	185,3	400	590	101
	74,3	400	469,9	99
	276,4	400	694,4	105
	143,8	400	553,5	102
	102,0	400	485,3	96
	304,6	400	676,4	93
Manganês	13,4	80	93,9	101
	198,9	80	277,4	98
	12,5	80	91,4	99
	48,2	80	123,5	94
	341,2	80	423,9	103
	58,5	80	138,6	100
Arsénio	8,3	80	88,2	100
	52,7	80	132,2	99
	4,7	80	86,8	103
	115,6	80	192,2	96
	6,8	80	85,1	98
	18,0	80	99,5	102

#### 4.5.4- PRECISÃO INTERMÉDIA

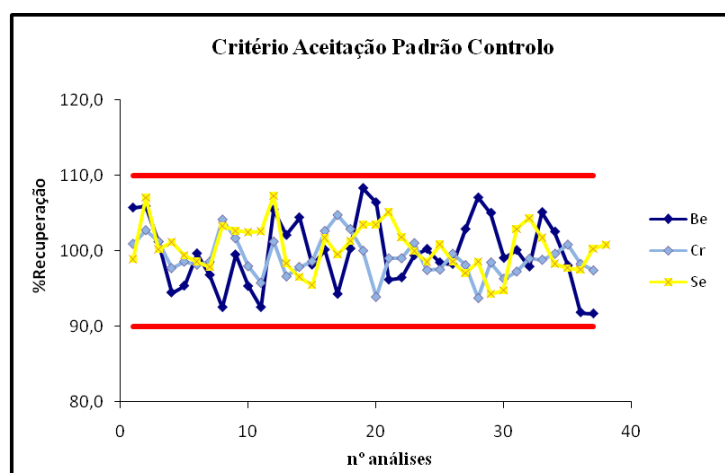
A precisão intermédia é avaliada no laboratório através de cartas de controlo de amplitudes de duplicados efectuados sobre amostras e também em padrões de controlo. A solução do padrão controlo é uma solução de determinada concentração, normalmente situada na zona intermédia de concentrações da recta de calibração, que é proveniente de uma solução comercial de marca diferente, ou de um lote diferente, da solução com que é preparado o padrão da calibração.

Nas figuras 4.26 a 4.32 apresentam-se os valores de percentagem de recuperação dos valores experimentalmente obtidos, por elemento, dos padrões controlo usados na validação do presente método, relativamente ao valor teórico.

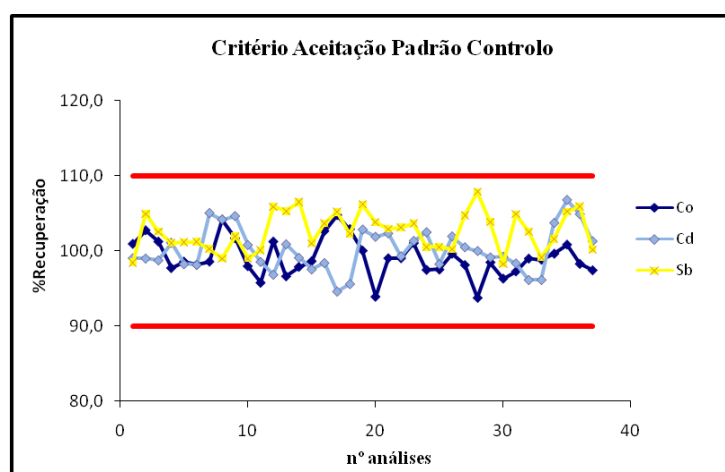
Através da representação gráfica conclui-se que, de um modo geral, para todos os elementos analisados os valores da percentagem de recuperação são satisfatórios, situados dentro dos critérios de aceitação estabelecidos: intervalo de aceitação da percentagem de recuperação de mais ou menos 10 % relativamente ao valor teórico do padrão controlo ao qual corresponde uma percentagem de 100 % (equação 4.10).

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{P. C. experimental}}{\text{P. C. teórico}} \times 100 \quad (4.10)$$

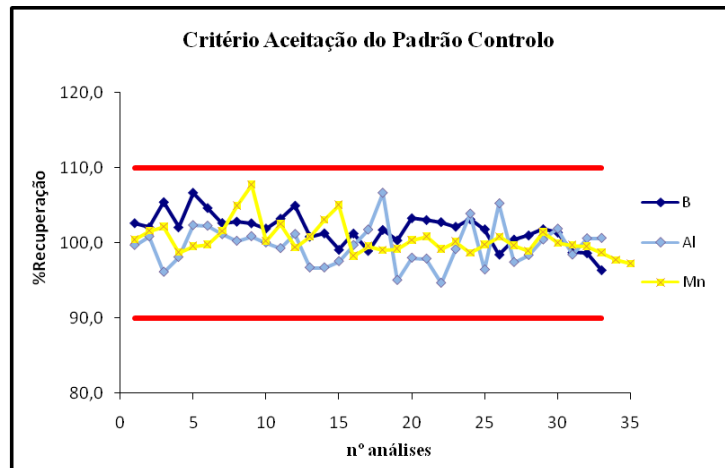
No caso do arsénio (figura 4.31), os valores da percentagem de recuperação obtidos encontram-se maioritariamente abaixo de 100 %, o que pode ser atribuído à correcção efectuada na massa 75 do arsénio para correcção da poliatómica  $^{75}\text{ArCl}$ , dado que se está a efectuar uma correcção a um padrão que não tem cloreto na sua constituição. No entanto, em termos de valores de arsénio nas amostras, confirma-se uma correcção eficaz desta interferência quando comparados os resultados com os obtidos por absorção atómica em câmara de grafite.



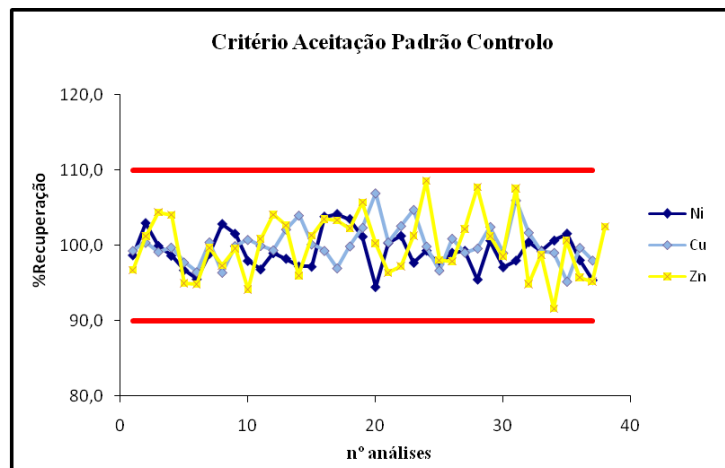
**Figura 4.26:** Percentagem de recuperação do Padrão Controllo obtida experimentalmente. Padrões Controllo de 2  $\mu\text{g/L}$  no caso do Be e do Cr e de 5  $\mu\text{g/L}$  no caso do Se.



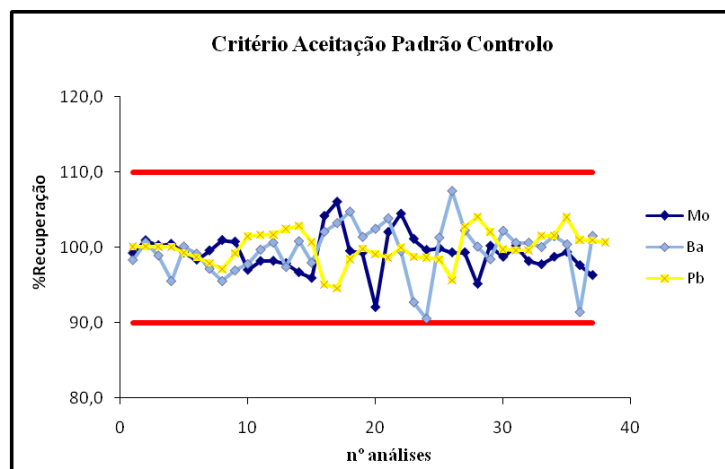
**Figura 4.27:** Percentagem de recuperação do Padrão Controllo obtida experimentalmente. Padrões Controllo de 2  $\mu\text{g/L}$ .



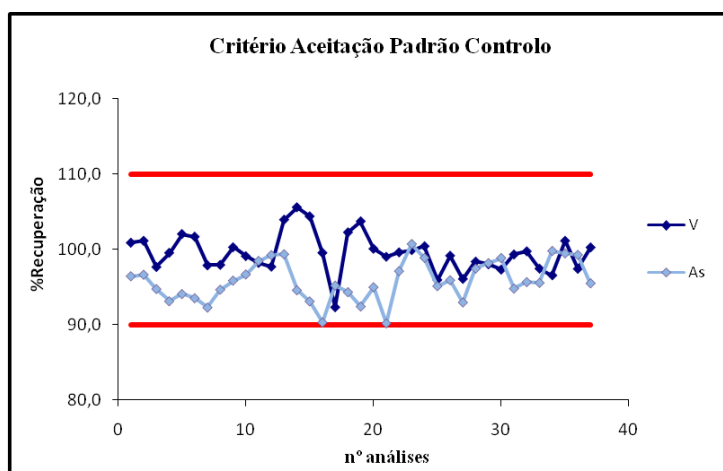
**Figura 4.28:** Percentagem de recuperação do Padrão Controle obtida experimentalmente. Padrões Controle de 50 µg/L no caso do B e do Al e de 5 µg/L no caso do Mn.



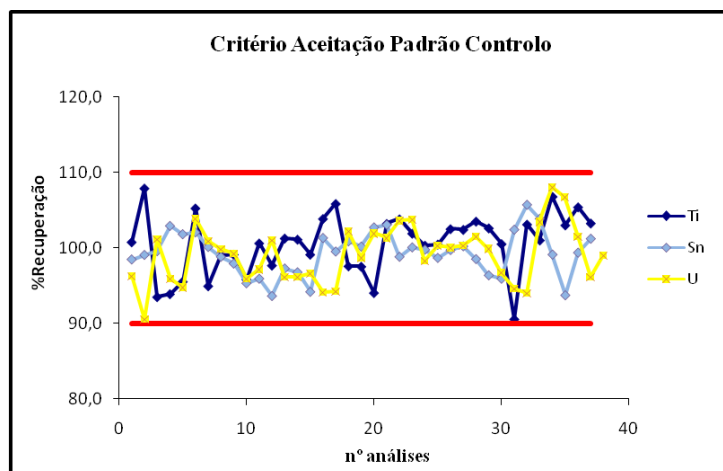
**Figura 4.29:** Percentagem de recuperação do Padrão Controle obtida experimentalmente. Padrões Controle de 5 µg/L.



**Figura 4.30:** Percentagem de recuperação do Padrão Controle obtida experimentalmente. Padrões Controle de 5 µg/L.



**Figura 4.31:** Percentagem de recuperação do Padrão Controle obtida experimentalmente. Padrões Controle de 5 µg/L.



**Figura 4.32:** Percentagem de recuperação do Padrão Controle obtida experimentalmente. Padrões Controle de 2 µg/L.

A precisão intermédia pode ainda ser determinada numa mesma amostra, efectuando n leituras, em condições pré-definidas. A estimativa da precisão intermédia  $S_i$  é dada por:

$$S_i = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2} \quad (4.11)$$

onde  $S_i$  é o desvio padrão de precisão intermédia, n é o nº de ensaios efectuados na amostra,  $y_k$  é o resultado da amostra k e  $\bar{y}$  é a média aritmética dos resultados da amostra [4].

Efectuaram-se 20 determinações de níquel numa amostra para consumo humano em dias diferentes, isto é, variando o factor tempo, para se determinar o desvio padrão da precisão intermédia. Os resultados são apresentados na tabela 4.21.

**Tabela 4.21-** Cálculo do desvio padrão da precisão intermédia.

$Y_i$ ( $\mu\text{g Ni/L}$ )	$y_k - \bar{y}$ ( $\mu\text{g Ni/L}$ )	$(y_k - \bar{y})^2$ ( $\mu\text{g Ni/L}$ )
20,5	0,465	0,216
20,7	0,665	0,442
20,5	0,465	0,216
20,4	0,365	0,133
20,0	-0,035	0,001
19,9	-0,135	0,018
19,6	-0,435	0,189
19,5	-0,535	0,286
19,6	-0,435	0,189
19,7	-0,335	0,112
20,1	0,065	0,004
20,3	0,265	0,070
19,6	-0,435	0,189
20,3	0,265	0,070
20,0	-0,035	0,001
20,5	0,465	0,216
20,4	0,365	0,133
19,4	-0,635	0,403
20,0	-0,035	0,001
19,7	-0,335	0,112

A média do conjunto de leituras é igual a 20,0 µg Ni/L. Substituindo os valores da tabela anterior na equação 4.11 obtém-se  $S_i = 0,39$  µg Ni/L. O valor encontrado dá-nos uma ideia da dispersão dos resultados. No entanto, a precisão foi também calculada de acordo com o estabelecido na legislação. Para se calcular a exactidão e a precisão do método de acordo com o Decreto-Lei 306/2007 usaram-se os resultados obtidos das leituras do padrão controlo ao longo de vários dias de trabalho. Na tabela 4.22 apresentam-se os resultados obtidos para a precisão e exactidão do método analítico implementado.

**Tabela 4.22:** Valores de exactidão e precisão do método de determinação de metais por ICP-MS.

Parâmetro	Padrão Controlo (µg/L)		Exactidão		Precisão	
	Média	Desvio Padrão	$ PC - PC_{exp} $	ER (%)	Desv. Pad/Média	CV (%)
Arsénio	4,79	0,13	0,210	4,20	0,028	2,80
Antimónio	2,05	0,05	0,051	2,54	0,025	2,50
Boro	50,87	1,08	0,866	1,73	0,021	2,10
Cádmio	2,00	0,06	0,003	0,15	0,029	2,90
Crómio	1,98	0,05	0,018	0,90	0,025	2,50
Cobre	5,00	0,13	0,002	0,03	0,025	2,50
Chumbo	4,99	0,10	0,003	0,06	0,021	2,10
Níquel	4,96	0,12	0,036	0,72	0,025	2,50
Selénio	5,02	0,15	0,019	0,37	0,031	3,10
Alumínio	49,83	1,37	0,172	0,34	0,028	2,80
Manganês	5,02	0,11	0,018	0,36	0,021	2,10
Berílio	1,99	0,09	0,006	0,30	0,046	4,60
Vanádio	4,97	0,13	0,026	0,52	0,026	2,60
Zinco	5,00	0,20	0,002	0,04	0,041	4,10
Cobalto	1,98	0,05	0,018	0,90	0,025	2,50
Bário	5,00	0,19	0,004	0,09	0,038	3,80
Molibdénio	4,96	0,12	0,039	0,78	0,025	2,50
Titânio	2,01	0,08	0,013	0,49	0,040	4,00
Estanho	1,99	0,06	0,009	0,44	0,029	2,90
Urânio	1,98	0,08	0,013	0,67	0,039	3,90

PC: Padrão Controlo; ER: Erro Relativo; CV: Coeficiente de Variação

A exactidão corresponde ao erro sistemático e, de acordo com o Decreto-Lei, é a diferença entre o valor médio de um conjunto de leituras e o valor real. Neste caso, é a diferença entre a média experimental das leituras das soluções do padrão controlo e o valor teórico destas soluções. O erro relativo é calculado do seguinte modo:

$$ER (\%) = |PC - PC_{exp}| * 100 / PC \quad (4.12)$$

A precisão corresponde ao erro aleatório e é obtida a partir do desvio padrão da dispersão dos resultados em torno da média, isto é, o desvio padrão sobre a média.

**Tabela 4.23:** Valores de exactidão e precisão do método usado e os indicados no Decreto-Lei.

Parâmetro		Decreto -Lei 306/2007			Laboratório	
		Valor Paramétrico (µg/L)	Exactidão	Precisão	Exactidão	Precisão
Parâmetros Químicos	Arsénio	10	1	1	0,210	0,028
	Antimónio	5,0	1,25	1,25	0,051	0,025
	Boro	1000	100	100	0,866	0,021
	Cádmio	5,0	0,5	0,5	0,003	0,029
	Crómio	50	5	5	0,018	0,025
	Cobre	2000	200	200	0,002	0,025
	Chumbo	25	2,5	2,5	0,003	0,021
	Níquel	20	2	2	0,036	0,025
	Selénio	10	1	1	0,019	0,031
Parâmetros Indicadores	Alumínio	200	20	20	0,172	0,028
	Manganês	50	5	5	0,018	0,021
Outros Parâmetros	Berílio	---	---	---	0,006	0,046
	Vanádio	---	---	---	0,026	0,026
	Zinco	---	---	---	0,002	0,041
	Cobalto	---	---	---	0,018	0,025
	Bário	---	---	---	0,004	0,038
	Molibdénio	---	---	---	0,039	0,025
	Titânio	---	---	---	0,013	0,040
	Estanho	---	---	---	0,009	0,029
Urânio	---	---	---	0,013	0,039	

As características de desempenho do presente método analítico cumprem na totalidade as exigências do Decreto-Lei que rege a qualidade da água para consumo humano no que diz respeito à exactidão e precisão mínimas exigidas. Para o antimónio os valores de precisão e exactidão devem ser no mínimo de 25 % do seu valor paramétrico [2]. Para os restantes elementos apresentados na tabela anterior, os valores da percentagem são 10 % do seu valor paramétrico, de acordo com o Decreto-Lei 306/2007.

## 4.6- AVALIAÇÃO DIRECTA

### 4.6.1- MATERIAIS DE REFERÊNCIA CERTIFICADOS

Os Materiais de Referência Certificados são usados para avaliar a exactidão do método de ensaio. Nas figuras 4.33 a 4.49 apresentam-se os valores de percentagem de recuperação dos valores obtidos experimentalmente, por elemento, dos MRC usados na validação do presente método, relativamente ao valor certificado.

Foram testados dois materiais de referência certificados provenientes do NIST, o *Nacional Institute of Standards and Technology*: o MRC 1640 "Trace Elements in Natural Water" e o MRC 1643e, "Trace Elements in Water", que simulam a composição elementar de águas naturais.

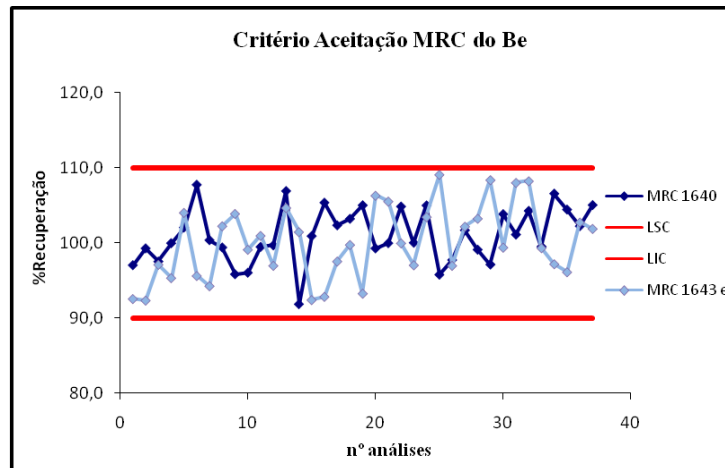
Através da representação gráfica, conclui-se que de um modo geral, para todos os elementos analisados, os valores de percentagem de recuperação são satisfatórios, situados dentro dos critérios de aceitação estabelecidos: intervalo de aceitação de mais ou menos 10 % relativamente ao valor certificado ao qual que corresponde uma percentagem de 100 %.

$$\% \text{ Recuperação} = \frac{\text{MRC experimental}}{\text{MRC teórico}} \times 100 \quad (4.13)$$

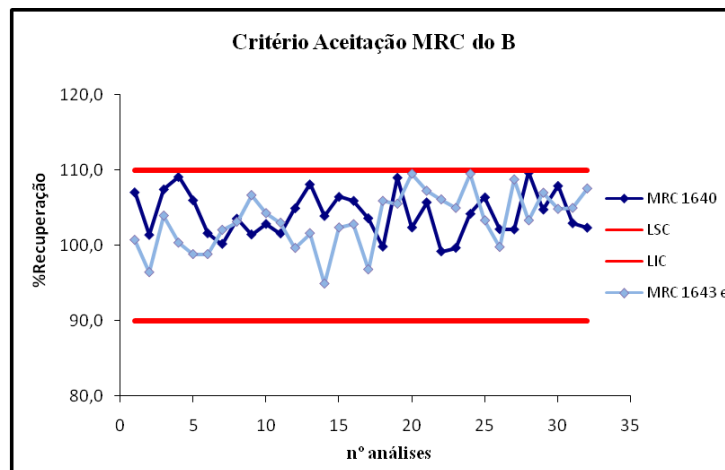
No caso do elemento Boro (figura 4.34), verifica-se que para ambos os MRC, a maioria dos valores se situam acima do valor médio (100 %), o que poderá estar relacionado com o facto de o boro ser um elemento que apresenta efeitos de memória. Um modo de se ultrapassar este problema poderá passar pelo aumento do tempo de lavagem, "wash time", entre a análise de amostras, dado que este elemento tem tendência para ficar retido no tubo de introdução da amostra.

Os valores de alumínio (figura 4.35) obtidos no MRC 1640 são maioritariamente por defeito, enquanto que no caso do MRC 1643e, os resultados são precisamente opostos, o que poderá estar relacionado com a escolha da gama de trabalho. Este elemento é também propício a contaminação ambiental.

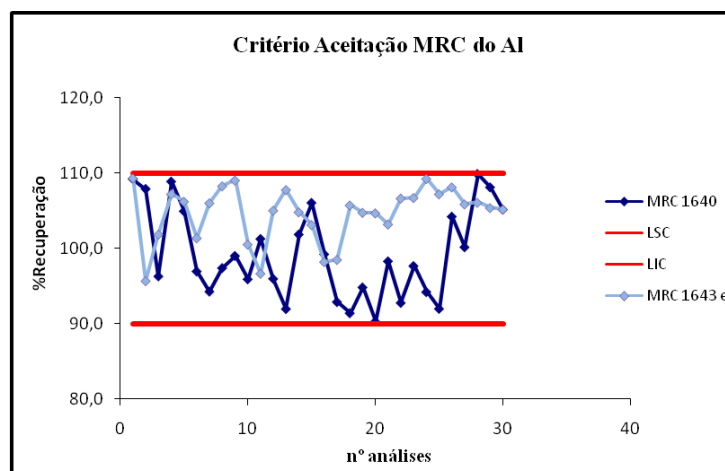
Os valores dos MRC dos elementos vanádio, arsénio e selénio, elementos sujeitos a correcção de interferências espectrais evidenciam a correcta utilização das equações de correcção elementares usadas.



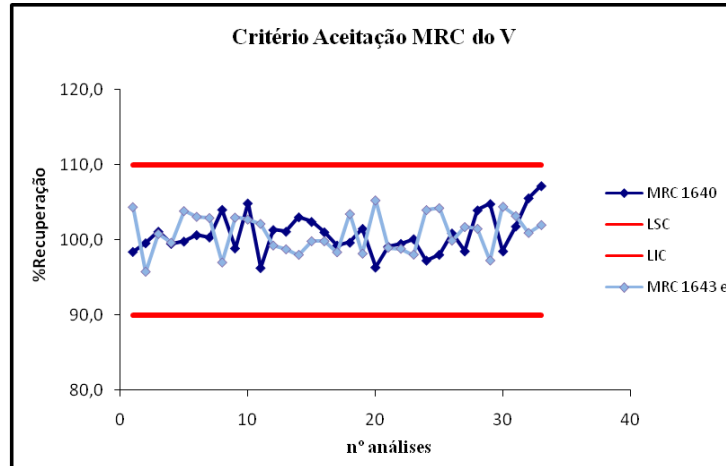
**Figura 4.33:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 34,94 e 13,64  $\mu\text{g Be/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



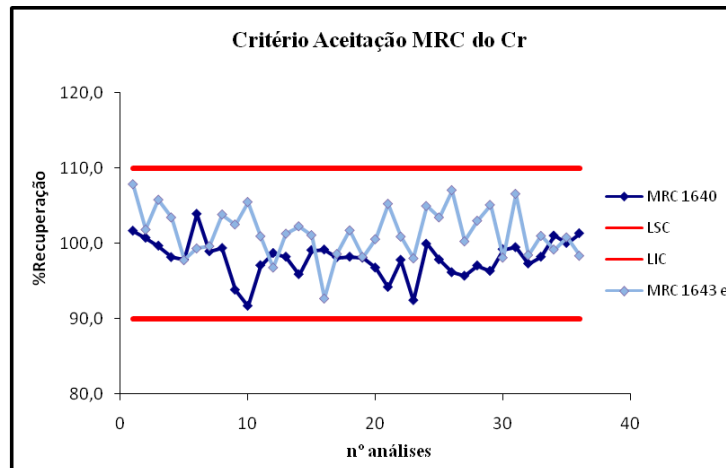
**Figura 4.34:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 301,1 e 157,9  $\mu\text{g B/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



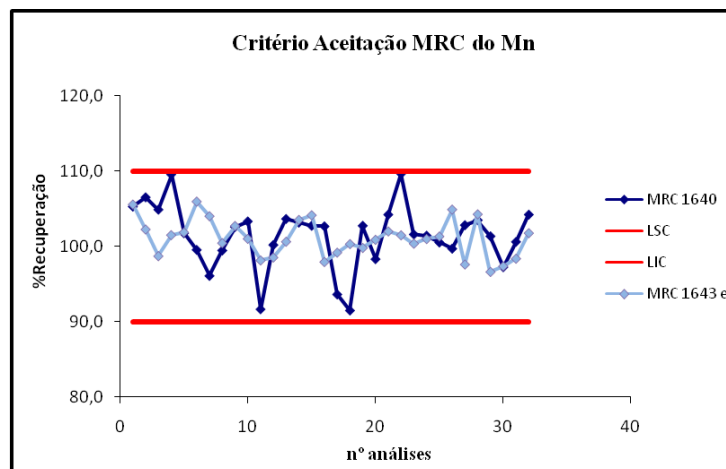
**Figura 4.35:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 52,0 e 141,8  $\mu\text{g Al/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



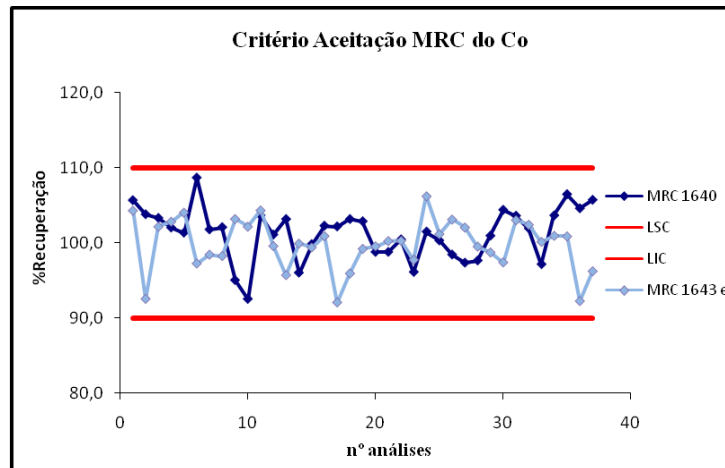
**Figura 4.36:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 12,99 e 37,86  $\mu\text{g V/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



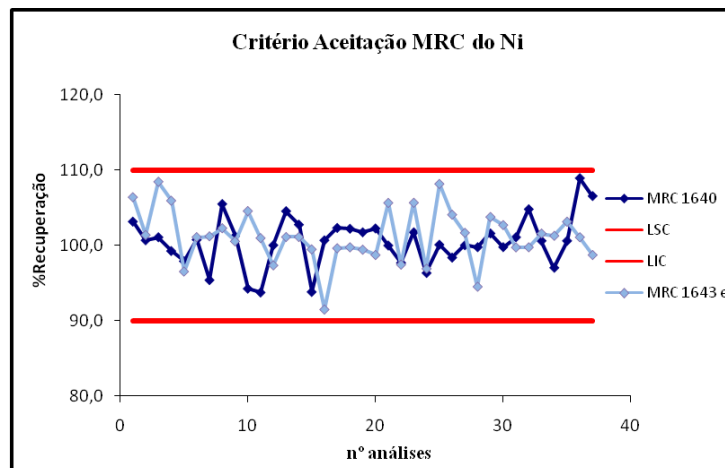
**Figura 4.37:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 38,6 e 20,40  $\mu\text{g Cr/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



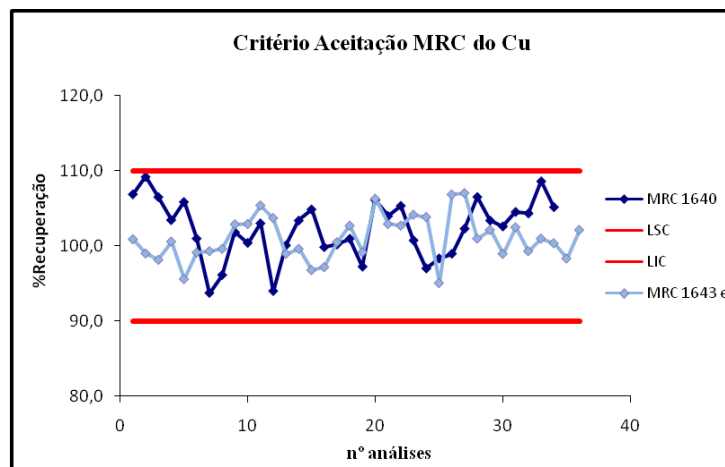
**Figura 4.38:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 121,5 e 38,97  $\mu\text{g Mn/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



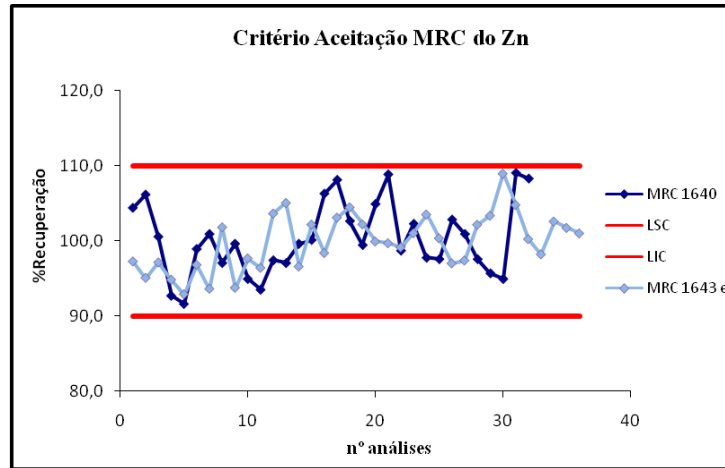
**Figura 4.39:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 20,28 e 27,06  $\mu\text{g Co/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



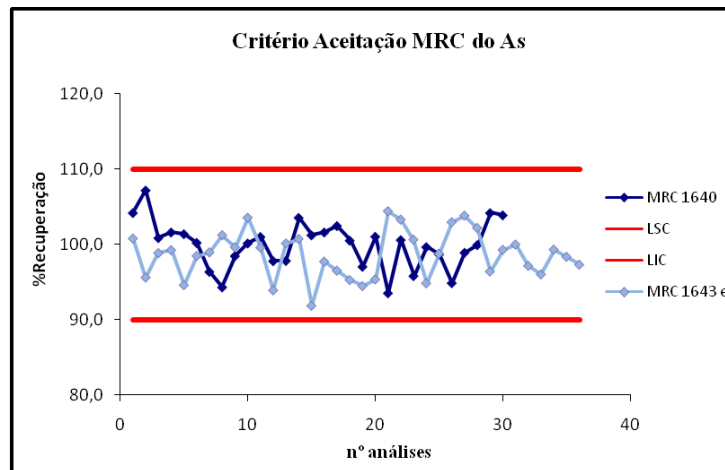
**Figura 4.40:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 27,4 e 62,41  $\mu\text{g Ni/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



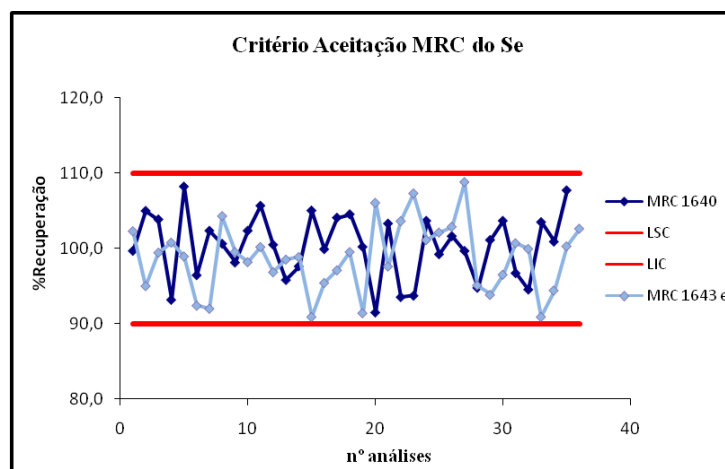
**Figura 4.41:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 85,2 e 22,76  $\mu\text{g Cu/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



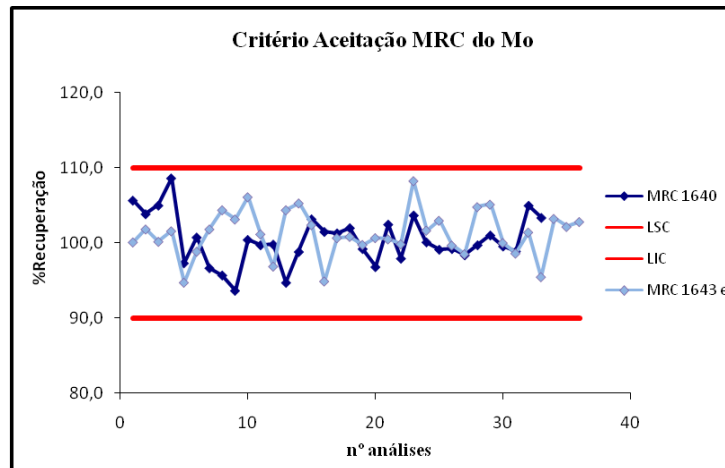
**Figura 4.42:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 53,2 e 78,5  $\mu\text{g Zn/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



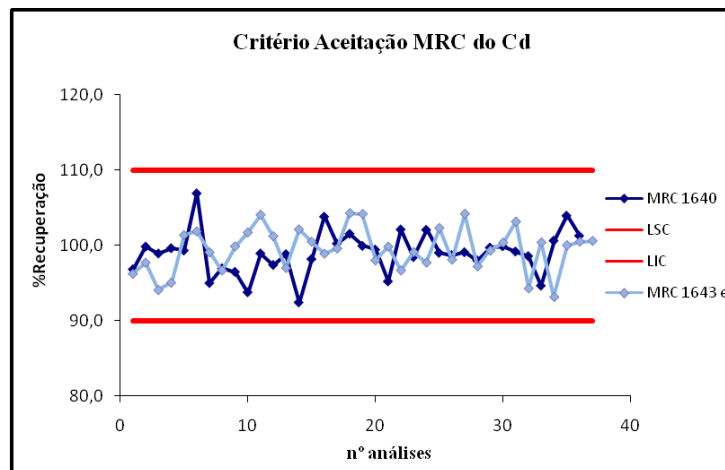
**Figura 4.43:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 26,67 e 60,45  $\mu\text{g As/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



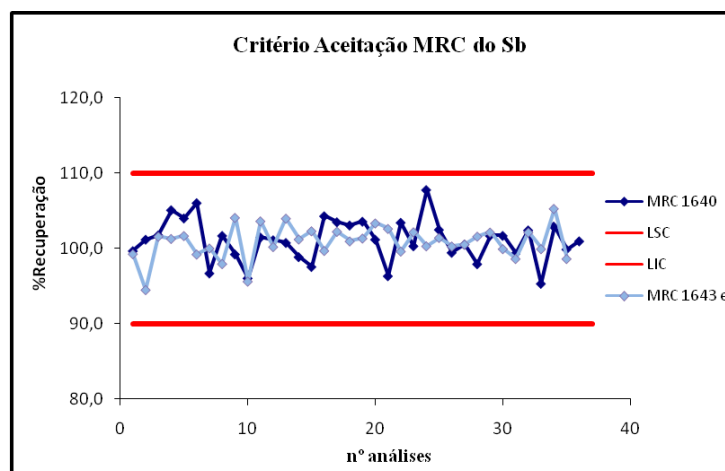
**Figura 4.44:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 21,96 e 11,97  $\mu\text{g Se/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



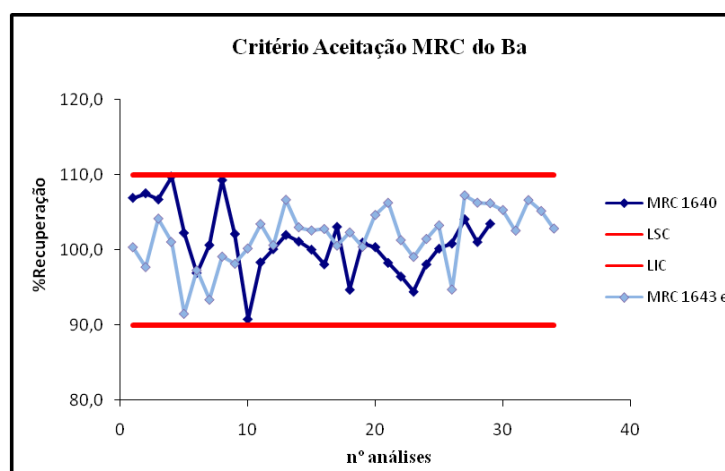
**Figura 4.45:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 46,75 e 121,4  $\mu\text{g Mo/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



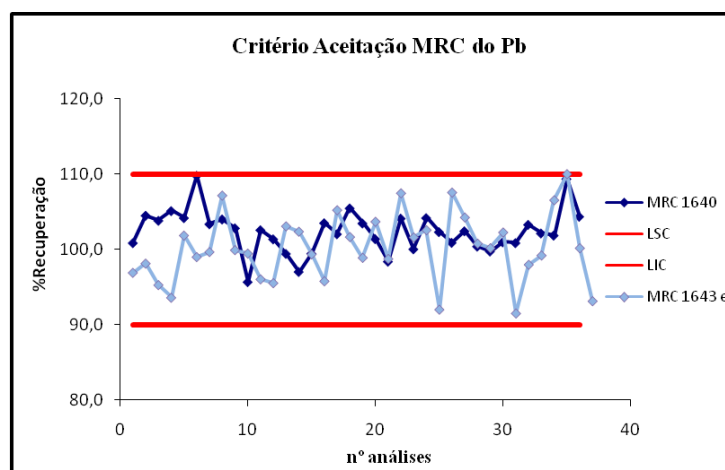
**Figura 4.46:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 22,79 e 6,568  $\mu\text{g Cd/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



**Figura 4.47:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 13,79 e 58,30  $\mu\text{g Sb/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



**Figura 4.48:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 148,0 e 544,2  $\mu\text{g Ba/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*



**Figura 4.49:** Percentagem de recuperação dos MRC 1640 e MRC 1643e com valores certificados de 27,89 e 19,63  $\mu\text{g Pb/L}$ , respectivamente.  
*LSC: Limite superior de controle; LIC: Limite inferior de controle;*

Os testes de significância permitem avaliar se a diferença entre os valores experimentais e um valor conhecido é apenas devida a erros aleatórios, ou se há evidência de erros sistemáticos [34]. Neste caso, vai ser aplicado um teste de comparação da média experimental obtida para os MRC dos diversos elementos com o respectivo valor certificado, tendo em conta uma amostra de 31 resultados que se encontram representados graficamente nas páginas anteriores. Vai-se testar se a diferença entre a média da amostra  $\bar{x}$  e o valor verdadeiro  $\mu$  é significativa a um nível de significância de 95 %, calculando um valor para o factor  $t$  (equação 4.14) que é comparado com um valor de  $t$  crítica tabelado. O desvio padrão do conjunto de valores experimentais é  $s$  e  $n$  é o tamanho da amostra.

A teoria estatística pode ser usada para calcular a probabilidade com que a diferença entre a média da amostra e o valor verdadeiro é devida apenas a erros aleatórios. Quanto menor for esta probabilidade, menos provável é que a hipótese nula seja verdadeira. Geralmente, a hipótese nula é rejeitada se a probabilidade com que ocorre a diferença observada for menor que 1 em 20, ou seja 0,05, e diz-se então que esta diferença entre  $\mu$  e  $\bar{x}$  é significativa [34].

$$\mu = \bar{x} \pm t * \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (4.13)$$

A equação escrita em função de  $t$ , fica:

$$t = |\bar{x} - \mu| * \frac{\sqrt{n}}{s} \quad (4.14)$$

O número de graus de liberdade é  $n-1$ , que é igual a 30 e o valor de  $t$  crítico tabelado para  $P= 0,05$  é de 2,04 de acordo com a tabela  $A_1$  da distribuição de  $t$ , apresentada no anexo I. Se o valor de  $t$  calculado experimentalmente for inferior ao valor tabelado conclui-se que a hipótese nula é verificada, isto é, para um nível de significância de 95 %, os resultados experimentais não diferem significativamente do valor certificado para o MRC.

Nas tabelas 4.24 e 4.25 são apresentados os resultados obtidos com a aplicação deste teste a ambos os materiais de referência certificados analisados.

Tabela 4.24: Resultados do teste t para o MRC 1640 do NIST.

Parâmetro	MRC 1640 ( $\mu\text{g/L}$ )			Teste t			
	Valor referência $\mu$	Média $\bar{x}$	Desvio Padrão $s$	t calculado	t crítico	Resultado	Conclusão
Arsénio	26,65	26,67	0,84	0,13	2,04	t cal. < t crít.	✓
Antimónio	13,79	13,92	0,40	1,79	2,04	t cal. < t crít.	✓
Boro	301,1	313,3	8,97	<b>7,57</b>	2,04	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Cádmio	22,79	22,55	0,69	1,94	2,04	t cal. < t crít.	✓
Crómio	38,60	37,74	0,98	<b>4,89</b>	2,04	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Cobre	85,20	86,47	2,98	<b>2,37</b>	2,04	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Chumbo	27,89	28,36	0,63	<b>4,15</b>	2,04	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Níquel	27,4	27,39	0,80	0,07	2,04	t cal. < t crít.	✓
Selénio	21,96	21,99	0,93	0,18	2,04	t cal. < t crít.	✓
Alumínio	52,00	51,66	3,13	0,61	2,04	t cal. < t crít.	✓
Manganês	121,5	123,2	5,13	1,86	2,04	t cal. < t crít.	✓
Berílio	34,94	35,11	1,26	0,75	2,04	t cal. < t crít.	✓
Vanádio	12,99	13,03	0,29	0,76	2,04	t cal. < t crít.	✓
Zinco	53,20	53,23	2,47	0,07	2,04	t cal. < t crít.	✓
Cobalto	20,28	20,47	0,68	1,56	2,04	t cal. < t crít.	✓
Bário	148,0	149,4	6,49	1,20	2,04	t cal. < t crít.	✓
Molibdénio	46,75	46,80	1,51	0,18	2,04	t cal. < t crít.	✓

✓: Não são significativamente diferentes;

Por análise da tabela anterior, de acordo com os resultados deste teste, verifica-se que existe evidência de erros sistemáticos nos elementos boro, cobre, crómio e chumbo no MRC 1640.

No caso do crómio, por análise da figura 4.37, vemos que os valores de percentagem obtidos para o MRC 1640 se situam maioritariamente abaixo da linha média que corresponde a 100 % de recuperação, conduzindo a valores subestimados de crómio. Para o cobre o valor de t calculado, apesar de superior ao t tabelado, não é significativo. O cobre e o chumbo são elementos que estão relacionados com os seus valores de brancos, pelo que um adequado controlo do branco, bem como do material de PFA usado na preparação das soluções padrão é fundamental. No caso do boro, tal como referido anteriormente, os resultados obtidos podem estar relacionados com os efeitos de memória deste elemento nos tubos de introdução da amostra.

**Tabela 4.25:** Resultados do teste t para o MRC 1643e do NIST.

Parâmetro	MRC 1643e (µg/L)			Teste t			
	Valor referência $\mu$	Média $\bar{x}$	Desvio Padrão s	t calculado	t crítico	Resultado	Conclusão
Arsênio	60,45	59,74	1,98	1,99	2,04	t cal. < t crít.	√
Antimônio	58,30	58,72	1,26	1,86	2,04	t cal. < t crít.	√
Boro	157,9	162,8	5,93	<b>4,60</b>	2,04	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Cádmio	6,568	6,55	0,18	0,56	2,04	t cal. < t crít.	√
Crômio	20,40	20,63	0,65	1,98	2,04	t cal. < t crít.	√
Cobre	22,76	23,00	0,71	1,87	2,04	t cal. < t crít.	√
Chumbo	19,63	19,64	0,82	0,07	2,04	t cal. < t crít.	√
Níquel	62,41	63,17	2,41	1,76	2,04	t cal. < t crít.	√
Selênio	11,97	11,83	0,54	1,45	2,04	t cal. < t crít.	√
Alumínio	141,8	148,3	5,23	<b>6,93</b>	2,04	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Manganês	38,97	39,23	0,73	1,97	2,04	t cal. < t crít.	√
Berílio	13,98	13,96	0,71	0,16	2,04	t cal. < t crít.	√
Vanádio	37,86	38,19	1,01	1,83	2,04	t cal. < t crít.	√
Zinco	78,50	78,23	3,11	0,48	2,04	t cal. < t crít.	√
Cobalto	27,06	27,06	0,90	0	2,04	t cal. < t crít.	√
Bário	544,2	551,7	20,96	1,99	2,04	t cal. < t crít.	√
Molibdênio	121,4	122,7	3,90	1,86	2,04	t cal. < t crít.	√

√: Não são significativamente diferentes;

No MRC 1643e (tabela 4.25) apenas são evidenciados erros sistemáticos nos elementos alumínio e boro. Nos restantes elementos, a diferença entre os valores experimentais obtidos para os MRC e os valores certificados não é significativa a um nível de significância de 95 %.

No caso do boro há uma tendência para valores sobrestimados em ambos os materiais de referência. O boro e o alumínio são também elementos cuja concentração no branco deve ser controlada, dado que através do factor de diluição aplicado às amostras, o teor obtido em boro e alumínio na amostra pode ser demasiado elevado.

#### 4.6.2- ENSAIOS INTERLABORATORIAIS

A participação em ensaios de comparação interlaboratorial, bem como a utilização de materiais de referência certificados, são ferramentas essenciais de avaliação do desempenho laboratorial, permitindo tirar várias conclusões relativamente à existência de possíveis erros sistemáticos e aleatórios a nível da preparação laboratorial ou relativamente à análise propriamente dita. Após a identificação dos possíveis erros, importa tomar medidas eficazes para que o método analítico produza resultados de qualidade adequada ao fim a que se destina [4].

Em seguida, são apresentados os resultados obtidos nos ensaios interlaboratoriais de quatro distribuições da entidade organizadora do ensaio, a RELACRE (Associação de Laboratórios Acreditados de Portugal): distribuições de Setembro e Novembro de 2008, e Março e Maio de 2009. O programa engloba a preparação de amostras de águas naturais que depois são distribuídas aos participantes com soluções de reforço apropriadas, de modo a proporcionar uma ferramenta de Controlo de Qualidade Externa, que permite avaliar o desempenho de cada participante.

O laboratório enviou os resultados dos parâmetros analisados por ICP-MS, entre os quais se incluem os parâmetros que constam do Decreto-Lei 306/2007, relativo à qualidade da água para consumo humano.

O resultado das participações é traduzido em termos do cálculo do factor de desempenho, o *Z-score* (equação 4.15). É atribuída uma classificação de satisfatório para valores de *Z-score* entre -3 a +3, e insatisfatório para valores inferiores a -3 e superiores a +3.

$$Z = \frac{(X_{lab} - X_{ref})}{S_{ref}} \quad (4.15)$$

em que:

$X_{lab}$ - valor obtido pelo laboratório;

$X_{ref}$ - valor aceite como verdadeiro, isto é, o estabelecido no ensaio interlaboratorial;

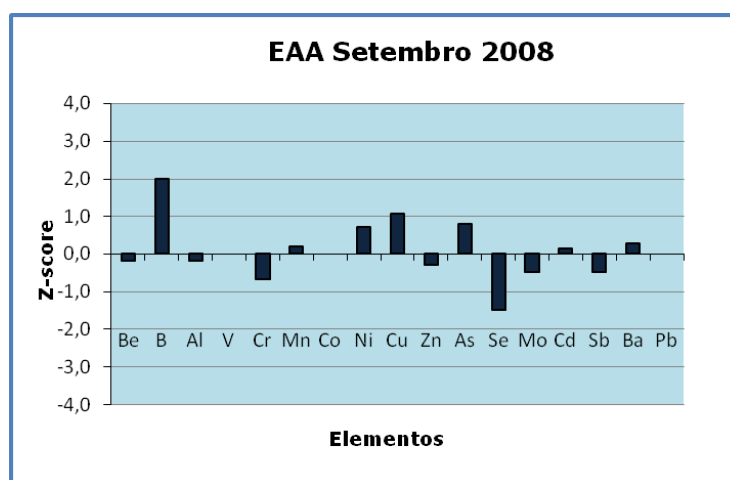
$S_{ref}$ - unidade de desvio, que pode ser o desvio padrão da média dos laboratórios no ensaio interlaboratorial, a incerteza de  $X_v$ , ou outro desvio que assente em critérios de exigência da entidade organizadora [4].

#### 4.6.2.1- Distribuição EAA Setembro 2008

Por análise dos resultados obtidos nesta distribuição (tabela 4.26 e figura 4.50) conclui-se que os valores de *Z-score* obtidos para os diversos elementos são todos satisfatórios, já que os valores se encontram dentro do intervalo de aceitação para este factor. O valor atribuído ao boro foi de 2,0 dado que o valor de referência é inferior ao limite de quantificação do laboratório para este elemento. O erro relativo exprime a componente de erros sistemáticos. Os erros relativos dos resultados do laboratório calculados relativamente ao valor de referência são inferiores a 10 % para todos os elementos com excepção do selénio que é ligeiramente superior. No caso do selénio, o valor obtido é mais baixo que o valor de referência o que poderá estar relacionado com a correcção da isobárica do kriptón que nesta análise terá sido excessiva. O kriptón é um contaminante do árgon que, dependendo dos lotes pode diferir ligeiramente entre as garrafas.

**Tabela 4.26:** Valores de referência do EAA de Setembro de 2008 e valores obtidos pelo laboratório por ICP-MS.

Parâmetro	X Ref. (µg/L)	S ref. (µg/L)	X Lab. (µg/L)	Z-score	ER (%)  (X <sub>lab</sub> -X <sub>ref</sub> )*100/X <sub>ref</sub>
Be	1,52	0,11	1,5	-0,2	1,3
B	15	2	< 18,1 (l.q.)	2,0	--
Al	21	2	< 20,5 (l.q.)	-0,2	--
V	8,7	0,6	8,7	0,0	0
Cr	8,7	0,6	8,3	-0,7	4,6
Mn	26	2	26,4	0,2	1,5
Co	17	2	17	0,0	0
Ni	21	2	22,4	0,7	6,7
Cu	24	2	26,1	1,1	8,8
Zn	21	2	20,4	-0,3	2,9
As	12	1	12,8	0,8	6,7
Se	7,8	0,6	6,9	-1,5	<b>11,5</b>
Mo	8,2	0,6	7,9	-0,5	3,6
Cd	2,08	0,14	2,1	0,1	1,0
Sb	8,6	0,6	8,3	-0,5	3,5
Ba	87	6	88,7	0,3	2,0
Pb	9,9	0,7	9,9	0,0	0



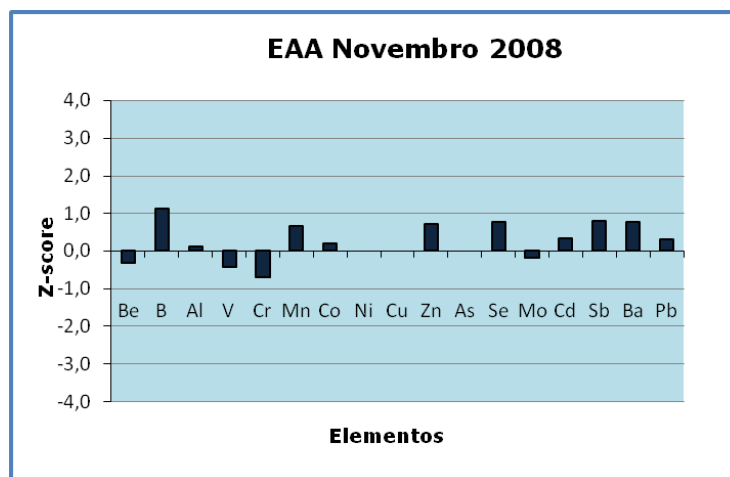
**Figura 4.50:** Valores de Z-score obtidos por elemento na participação nos Ensaio Interlaboratoriais na distribuição de Setembro de 2008.

#### 4.6.2.2- Distribuição EAA Novembro 2008

Os resultados obtidos para a distribuição de Novembro de 2008 são apresentados na tabela 4.27 e na figura 4.51.

**Tabela 4.27:** Valores de referência do EAA de Novembro de 2008 e valores obtidos pelo laboratório por ICP-MS.

Parâmetro	X Ref. (µg/L)	S ref. (µg/L)	X Lab. (µg/L)	Z-score	ER (%) $(X_{lab} - X_{ref}) * 100 / X_{ref}$
Be	3,5	0,3	3,4	-0,3	2,9
B	228	16	246	1,1	7,9
Al	65	5	65,5	0,1	0,8
V	9,3	0,7	9	-0,4	3,2
Cr	8,8	0,7	8,3	-0,7	5,7
Mn	39	3	41	0,7	5,1
Co	15	1	15,2	0,2	1,3
Ni	20	2	20	0	0
Cu	22	2	22,0	0	0
Zn	26	2	27,4	0,7	5,4
As	5,5	0,4	5,5	0	0
Se	5,8	0,4	6,1	0,8	5,2
Mo	12	1	11,8	-0,2	1,7
Cd	1,76	0,12	1,8	0,3	2,3
Sb	7	0,5	7,4	0,8	5,7
Ba	51	4	54	0,8	5,9
Pb	14	1	14,3	1,0	2,1



**Figura 4.51:** Valores de Z-score obtidos por elemento na participação nos Ensaios Interlaboratoriais na distribuição de Novembro de 2008.

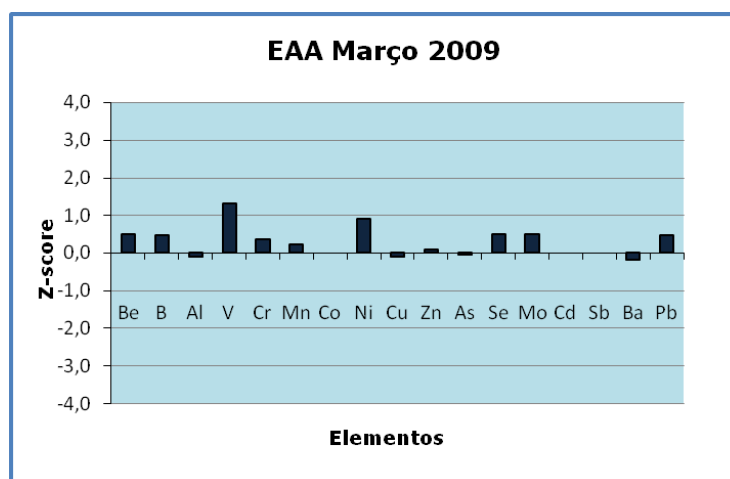
Nesta distribuição destaca-se o valor do boro ligeiramente mais elevado que o valor de referência, o que se pode explicar através do efeito de memória deste elemento nos tubos de introdução da amostra conduzindo portanto a um aumento do sinal, tal como referido anteriormente para o caso dos MRC. Caso se confirme esta tendência, o método terá de ser alterado. Ainda assim, o valor de *Z-score* obtido para o boro é satisfatório (1,1), o que é também visível através do cálculo do erro relativo, inferior a 10 %. Para todos os elementos obtiveram-se bons resultados de *Z-scores* como é visível através da análise da tabela 4.27 e da figura 4.51.

#### 4.6.2.3- Distribuição EAA Março 2009

Na distribuição de Março de 2009 os resultados são satisfatórios para a globalidade dos elementos. O vanádio é o único elemento com um valor de *Z-score* acima de 1 como indicado na figura 4.52. Este valor sobrestimado poderá estar relacionado com a correcção da poliatómica efectuada nesta massa, o que poderá não ter sido totalmente eficaz. O resultado é confirmado também pelo valor de 10 % obtido para o erro relativo apresentado na tabela 4.28. Para o níquel obteve-se também a mesma percentagem de erro relativo o que pode indiciar uma possível contaminação.

**Tabela 4.28:** Valores de referência do EAA de Março de 2009 e valores obtidos pelo laboratório por ICP-MS.

Parâmetro	X Ref. (µg/L)	S ref. (µg/L)	X Lab. (µg/L)	Z- score	ER (%)  $(X_{lab}-X_{ref})*100/X_{ref}$
Be	5,9	0,4	6,1	0,5	3,4
B	195	13	201	0,5	3,1
Al	149	10	148	-0,1	0,7
V	13	1	14,3	1,3	<b>10,0</b>
Cr	42	3	43,1	0,4	2,6
Mn	47,8	3,2	48,5	0,2	1,5
Co	8	1	8,0	0	0
Ni	18	2	19,8	0,9	<b>10,0</b>
Cu	15	1	14,9	-0,1	0,7
Zn	61,5	4,1	61,8	0,1	0,5
As	21	2	20,9	-0,1	0,5
Se	12	2	13	0,5	8,3
Mo	6,77	0,46	7,0	0,5	3,4
Cd	3	0,2	3	0	0
Sb	5,1	0,4	5,1	0	0
Ba	162	11	160	-0,2	1,2
Pb	19	2	19,9	0,4	4,7

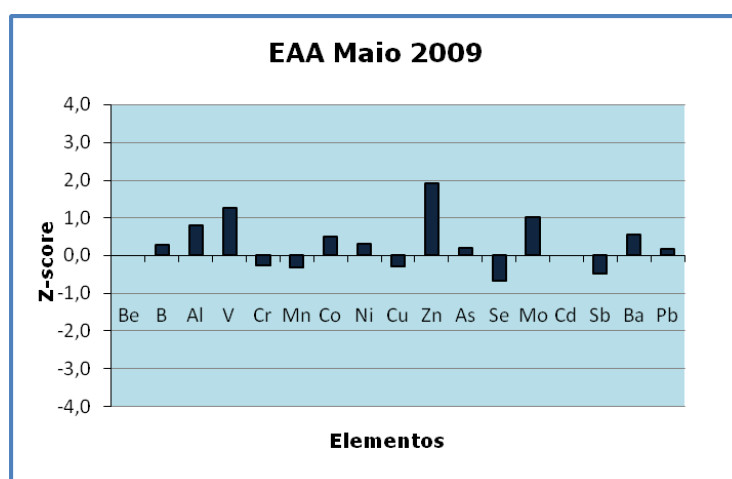
**Figura 4.52:** Valores de Z-score obtidos por elemento na participação nos Ensaios Interlaboratoriais na distribuição de Março de 2009.

#### 4.6.2.4- Distribuição EAA Maio 2009

Na tabela 4.29 são apresentados os resultados obtidos na participação dos ensaios de comparação interlaboratorial da distribuição de Maio, onde foi analisada uma amostra proveniente de uma fonte. A colheita da amostra foi efectuada pelo laboratório. Nesta distribuição, o zinco e o vanádio apresentam valores de *Z-score* acima de um, sendo os elementos que mais se destacam por análise da figura 4.53. Ainda assim, os resultados são satisfatórios já que para valores de *Z-scores* entre 2 e 3 (ou -3 a -2) é que o resultado é considerado questionável. O zinco é também um elemento em que é preciso controlar muito bem a contaminação do material usado na preparação das soluções padrão. Os valores do erro relativo são todos inferiores a 10 % o que evidencia também os bons resultados obtidos.

**Tabela 4.29:** Valores de referência do EAA de Maio de 2009 e valores obtidos pelo laboratório por ICP-MS.

Parâmetro	X Ref. (µg/L)	S ref. (µg/L)	X Lab. (µg/L)	Z-score	ER (%)  $(X_{lab}-X_{ref}) * 100 / X_{ref}$
Be	3,2	0,2	3,2	0	0
B	343	18	348	0,3	1,5
Al	89	6	93,8	0,8	5,4
V	15,9	0,8	16,9	1,3	6,3
Cr	28,5	1,5	28,1	-0,3	1,4
Mn	35,8	1,8	35,1	-0,4	2,0
Co	6,3	0,4	6,5	0,5	3,2
Ni	19,4	1,3	19,8	0,3	2,1
Cu	25,4	1,7	24,9	-0,3	2,0
Zn	32,2	1,1	34,3	1,9	6,5
As	5,6	0,5	5,7	0,2	1,8
Se	8,4	0,6	8,0	-0,7	4,8
Mo	4,7	0,4	5,1	1,0	8,5
Cd	1,6	0,2	1,6	0	0
Sb	2,5	0,2	2,4	-0,5	4,0
Ba	75	3	76,6	0,5	2,1
Pb	8	0,6	8,1	0,2	1,3

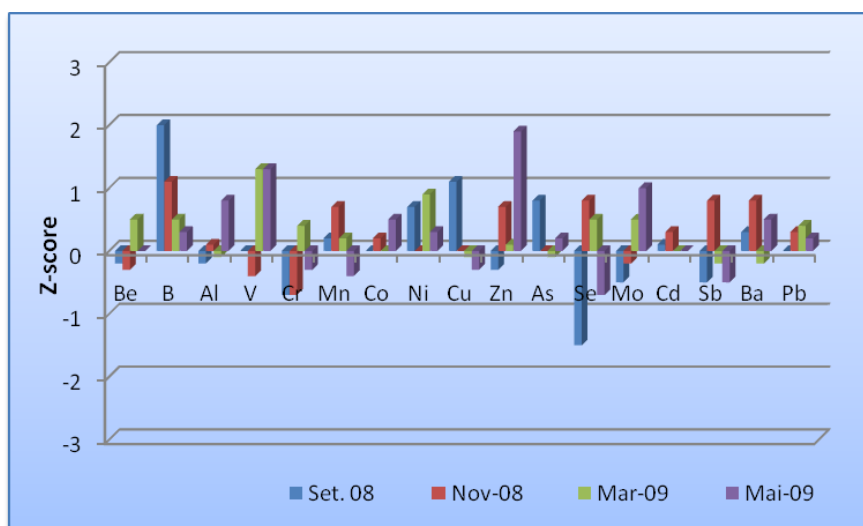


**Figura 4.53:** Valores de Z-score obtidos por elemento na participação nos Ensaio Interlaboratoriais na distribuição de Maio de 2009.

Na tabela 4.30 estão representados os resultados obtidos em termos de *Z-scores* para as quatro distribuições em que o laboratório participou. De um modo geral, os resultados são bastante satisfatórios. No caso do boro vemos que, à semelhança dos resultados obtidos para os MRC, existe uma tendência para valores sobrestimados deste elemento, dado que os seus valores de *Z-scores* em todas as distribuições estão situados acima do eixo positivo (figura 4.54). Para os restantes elementos podemos concluir que não existem tendências de variação de *Z-scores* ao longo destas distribuições. Por outro lado, apenas com os resultados de quatro distribuições não se podem tirar conclusões definitivas no que diz respeito a tendências, pelo que é necessária uma análise cuidada das participações futuras.

**Tabela 4.30:** Valores de Z-scores obtidos na participação dos Ensaios de comparação interlaboratorial da RELACRE nas quatro distribuições.

Parâmetro	Z-score			
	Set. 08	Nov. 08	Março 09	Mai 09
Be	-0,2	-0,3	0,5	0
B	2,0	1,1	0,5	0,3
Al	-0,2	0,1	-0,1	0,8
V	0	-0,4	1,3	1,3
Cr	-0,7	-0,7	0,4	-0,3
Mn	0,2	0,7	0,2	-0,4
Co	0	0,2	0	0,5
Ni	0,7	0	0,9	0,3
Cu	1,1	0	-0,1	-0,3
Zn	-0,3	0,7	0,1	1,9
As	0,8	0	-0,1	0,2
Se	-1,5	0,8	0,5	-0,7
Mo	-0,5	-0,2	0,5	1,0
Cd	0,1	0,3	0	0
Sb	-0,5	0,8	0	-0,5
Ba	0,3	0,8	-0,2	0,5
Pb	0	0,3	0,4	0,2



**Figura 4.54:** Valores de Z-score obtidos por elemento na participação dos Ensaios Interlaboratoriais da RELACRE.

Em termos estatísticos, à semelhança do que foi feito para a análise dos resultados experimentais obtidos para os MRC, vamos averiguar a existência de erros sistemáticos nos resultados representados na figura 4.54 para os vários elementos em estudo.

Considerando que o valor de referência estimado para os ensaios interlaboratoriais corresponde ao valor verdadeiro, foi efectuado um teste t aos resultados obtidos pelo laboratório nos ensaios de comparação interlaboratorial das quatro distribuições da RELACRE. Os resultados são apresentados nas tabelas 4.31 a 4.34, em que os valores obtidos pelo laboratório para cada elemento (média  $\bar{x}$ ) correspondem à média de um conjunto de quatro leituras da amostra. Foi calculado o desvio padrão desse conjunto de leituras e calculado o factor t com um número de graus de liberdade  $n-1 = 3$ . O valor do t crítico é de 3,18 com um nível de significância de 95 % (tabela A<sub>1</sub> do anexo I).

**Tabela 4.31:** Resultados do teste t para o EAA Setembro 2008.

Parâmetro	EAA Setembro 08 ( $\mu\text{g/L}$ )			Teste t			
	Valor referência $\mu$	Média $\bar{x}$	Desvio Padrão $s$	t calculado	t crítico	Resultado	Conclusão
Arsénio	12	12,8	0,62	2,40	3,18	t cal. < t crít.	√
Antimónio	8,6	8,3	0,24	2,94	3,18	t cal. < t crít.	√
Boro	15	< 18,1	---	---	3,18	---	---
Cádmio	2,08	2,1	0,05	0,20	3,18	t cal. < t crít.	√
Crómio	8,7	8,3	0,29	3,12	3,18	t cal. < t crít.	√
Cobre	24	26,1	1,15	<b>3,70</b>	3,18	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Chumbo	9,9	9,9	0,67	0,08	3,18	t cal. < t crít.	√
Níquel	21	22,4	1,24	2,18	3,18	t cal. < t crít.	√
Selénio	7,8	6,9	0,39	<b>4,53</b>	3,18	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Alumínio	21	< 20,5	---	---	3,18	---	---
Manganês	26	26,4	0,47	1,50	3,18	t cal. < t crít.	√
Berílio	1,52	1,5	0,05	0,20	3,18	t cal. < t crít.	√
Vanádio	8,7	8,7	0,08	0	3,18	t cal. < t crít.	√
Zinco	21	20,4	0,46	2,51	3,18	t cal. < t crít.	√
Cobalto	17	17	0,18	0	3,18	t cal. < t crít.	√
Bário	87	88,7	1,21	2,72	3,18	t cal. < t crít.	√
Molibdénio	8,2	7,9	0,22	2,78	3,18	t cal. < t crít.	√

√: Não são significativamente diferentes;

Pela análise da tabela 4.31, na distribuição de Setembro de 2008, considera-se que existe evidência de erros sistemáticos nos elementos cobre e selénio uma vez que o valor de t calculado é superior ao valor do t crítico. O resultado do cobre poderá estar associado a problemas de contaminação dado que este elemento é propício a contaminações (por exemplo no material de PFA), o valor subestimado do selénio pode

estar associado a um excesso de correcção efectuada nesta massa, dado que a massa 82, usada para quantificação do selénio, é uma massa corrigida.

Na distribuição de Novembro de 2008 (tabela 4.32), apenas no elemento Bário há evidência de erros sistemáticos. Esta amostra provém de um furo.

**Tabela 4.32:** Resultados do teste t para o EAA Novembro 2008.

Parâmetro	EAA Novembro 08 ( $\mu\text{g/L}$ )			Teste t			
	Valor referência $\mu$	Média $\bar{x}$	Desvio Padrão $s$	t calculado	t crítico	Resultado	Conclusão
Arsénio	5,5	5,5	0,19	0,35	3,18	t cal. < t crít.	✓
Antimónio	7,0	7,4	0,56	0,19	3,18	t cal. < t crít.	✓
Boro	228	246	13,51	2,68	3,18	t cal. < t crít.	✓
Cádmio	1,76	1,8	0,05	0,81	3,18	t cal. < t crít.	✓
Crómio	8,8	8,3	0,43	2,10	3,18	t cal. < t crít.	✓
Cobre	22,0	22,0	0,21	0,45	3,18	t cal. < t crít.	✓
Chumbo	14,0	14,3	0,24	2,14	3,18	t cal. < t crít.	✓
Níquel	20,0	20,0	0,49	0,10	3,18	t cal. < t crít.	✓
Selénio	5,8	6,1	0,27	2,57	3,18	t cal. < t crít.	✓
Alumínio	65,0	65,5	3,43	0,29	3,18	t cal. < t crít.	✓
Manganês	39,0	41,0	3,01	1,27	3,18	t cal. < t crít.	✓
Berílio	3,5	3,4	0,07	0,15	3,18	t cal. < t crít.	✓
Vanádio	9,3	9,0	0,22	3,05	3,18	t cal. < t crít.	✓
Zinco	26,0	27,4	3,60	0,79	3,18	t cal. < t crít.	✓
Cobalto	15,0	15,2	0,20	0,31	3,18	t cal. < t crít.	✓
Bário	51,0	54,0	1,05	<b>5,67</b>	3,18	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Molibdénio	12,0	11,8	0,18	1,82	3,18	t cal. < t crít.	✓

✓: Não são significativamente diferentes;

**Tabela 4.33:** Resultados do teste t para o EAA Março 2009.

Parâmetro	EAA Março 09 ( $\mu\text{g/L}$ )			Teste t			
	Valor referência $\mu$	Média $\bar{x}$	Desvio Padrão $s$	t calculado	t crítico	Resultado	Conclusão
Arsénio	21	20,9	0,59	0,34	3,18	t cal. < t crít.	√
Antimónio	5,1	5,1	0,19	0,52	3,18	t cal. < t crít.	√
Boro	195	201	7,39	1,62	3,18	t cal. < t crít.	√
Cádmio	3	3,0	0,08	0	3,18	t cal. < t crít.	√
Crómio	42	43,1	0,83	2,72	3,18	t cal. < t crít.	√
Cobre	15	14,9	0,17	0,88	3,18	t cal. < t crít.	√
Chumbo	19	19,9	0,60	3,07	3,18	t cal. < t crít.	√
Níquel	18	19,8	0,54	<b>6,79</b>	3,18	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Selénio	12	13,0	0,33	<b>6,51</b>	3,18	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Alumínio	149	148	3,37	0,71	3,18	t cal. < t crít.	√
Manganês	47,8	48,5	1,51	0,93	3,18	t cal. < t crít.	√
Berílio	5,9	6,1	0,19	2,38	3,18	t cal. < t crít.	√
Vanádio	13	14,3	0,28	<b>9,19</b>	3,18	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Zinco	61,5	61,8	2,07	0,24	3,18	t cal. < t crít.	√
Cobalto	8	8,0	0,09	0,52	3,18	t cal. < t crít.	√
Bário	162	160	3,07	1,29	3,18	t cal. > t crít.	√
Molibdénio	6,77	7,0	0,15	2,73	3,18	t cal. < t crít.	√

√: Não são significativamente diferentes;

A amostra da distribuição de Março corresponde a uma água proveniente de um furo. Os resultados obtidos para o teste t desta distribuição (tabela 4.33) mostram a existência de erros sistemáticos nos elementos níquel, selénio e vanádio. O resultado obtido para o níquel pode estar relacionado com problemas de contaminação, ao passo que os obtidos para o selénio e vanádio podem estar relacionados com as correcções efectuadas nas respectivas massas usadas para a quantificação destes dois elementos.

Na distribuição de Maio, apresentada na tabela 4.34, existe evidência da existência de erros sistemáticos nos elementos zinco e vanádio. Este resultado encontra-se em concordância com os valores de Z-scores obtidos para estes elementos, já discutidos anteriormente.

**Tabela 4.34:** Resultados do teste t para o EAA Maio 2009.

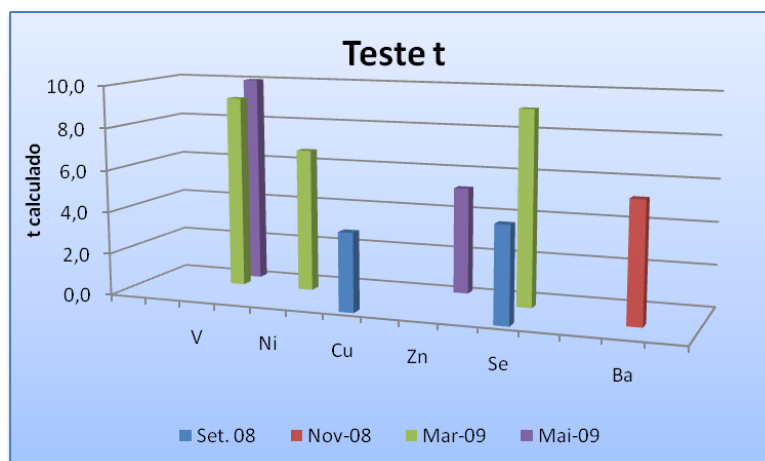
Parâmetro	EAA Maio 09 ( $\mu\text{g/L}$ )			Teste t			
	Valor referência $\mu$	Média $\bar{x}$	Desvio Padrão $s$	t calculado	t crítico	Resultado	Conclusão
Arsénio	5,6	5,7	0,19	0,52	3,18	t cal. < t crít.	✓
Antimónio	2,5	2,4	0,08	2,45	3,18	t cal. < t crít.	✓
Boro	343	348	9,51	1,10	3,18	t cal. < t crít.	✓
Cádmio	1,6	1,6	0,05	1,00	3,18	t cal. < t crít.	✓
Crómio	28,5	28,1	0,61	1,22	3,18	t cal. < t crít.	✓
Cobre	25,4	24,9	1,56	0,64	3,18	t cal. < t crít.	✓
Chumbo	8	8,1	0,10	2,61	3,18	t cal. < t crít.	✓
Níquel	19,4	19,8	1,05	0,81	3,18	t cal. < t crít.	✓
Selénio	8,4	8,0	0,22	2,93	3,18	t cal. < t crít.	✓
Alumínio	89	93,8	5,05	1,89	3,18	t cal. < t crít.	✓
Manganês	35,8	35,1	1,11	1,04	3,18	t cal. < t crít.	✓
Berílio	3,2	3,2	0,08	0	3,18	t cal. < t crít.	✓
Vanádio	15,9	16,9	0,21	<b>9,94</b>	3,18	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Zinco	32,2	34,3	0,83	<b>5,09</b>	3,18	t cal. > t crít.	Erros sistemáticos
Cobalto	6,3	6,5	0,26	1,33	3,18	t cal. < t crít.	✓
Bário	75	76,6	1,59	1,95	3,18	t cal. > t crít.	✓
Molibdénio	4,7	5,1	0,26	2,65	3,18	t cal. < t crít.	✓

✓: Não são significativamente diferentes;

De um modo geral, os resultados obtidos para o teste t revelam a existência de erros sistemáticos em alguns elementos na análise dos ensaios de comparação interlaboratorial (figura 4.55). Em alguns casos, o valor de t calculado é bastante superior ao valor de t tabelado (3,18), como por exemplo, no caso da distribuição de Março de 2009 para os elementos níquel, selénio e vanádio. Estes resultados podem ser devidos ao facto de estarmos a comparar um desvio padrão do laboratório, a que corresponde um número de leituras reduzidas efectuadas para a amostra (no caso quatro), com os valores de desvio padrão do conjunto de leituras efectuadas por todos os laboratórios participantes no ensaio de comparação interlaboratorial (cerca de cem). A variabilidade intralaboratorial de um dado elemento é normalmente muito inferior à variabilidade interlaboratório, isto é, à variabilidade do conjunto de laboratórios participantes.

Uma forma de diminuir este desvio seria aumentar o tamanho da amostra, ou seja, aumentar o número de análises efectuadas à amostra dos ensaios interlaboratoriais, o que por outro lado, se afastaria um pouco do objectivo da participação neste tipo de ensaios, em que se efectua o mesmo tratamento a esta amostra como a qualquer outra amostra em análise no laboratório.

Na interpretação de um teste de significância há que ter em conta que estes testes são uma ferramenta estatística que não nos dão respostas exactas, ajudando-nos no entanto a interpretar algumas conclusões experimentais para uma dada probabilidade estatística [34].



**Figura 4.55:** Valores de t calculados superiores aos valores de t críticos tabelados nas várias distribuições da RELACRE evidenciando a existência de erros sistemáticos.

#### 4.6.3- TESTE DE REGRESSÃO LINEAR

Através do teste de regressão linear [34] pretende-se avaliar a exactidão do método interno de ensaio relativamente a um método de referência, a espectrometria de absorção atômica em câmara de grafite.

Analysaram-se algumas amostras em duplicado por ambos os métodos, ICP-MS e Espectrometria de Absorção Atômica em câmara de grafite. Compararam-se os resultados obtidos através dos dois métodos de ensaio pelo teste de regressão linear utilizando a equação 4.16. Na tabela 4.35 são apresentados os resultados obtidos para o elemento arsénio nos dois métodos de ensaio. Neste teste usaram-se apenas valores de arsénio superiores a 3 µg/L dado que o limite de quantificação do método de determinação de arsénio em câmara de grafite é igual a 3 µg/L.

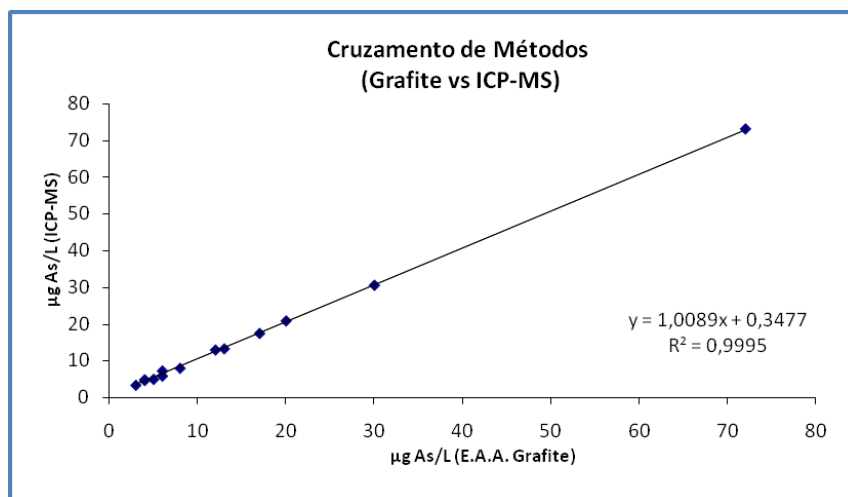
$$\text{Método (ICP-MS)} = b. \text{Método (E.A.A. Grafite)} + a \quad (4.16)$$

**Tabela 4.35:** Concentrações de arsénio obtidas por Espectrometria de A. A. em câmara de grafite e ICP-MS em amostras para consumo humano.

Amostra	[As] µg/L EAA Grafite	[As] µg/L ICP-MS
1	3	3,3
2	4	4,6
3	4	4,8
4	5	4,9
5	6	5,8
6	6	7,2
7	8	7,9
8	12	12,9
9	13	13,2
10	17	17,4
11	20	20,8
12	30	30,5
13	72	73

Os resultados da tabela 4.35 estão representados na figura 4.56. A partir da equação da recta resultante do cruzamento dos dois métodos calcula-se o desvio padrão residual da recta obtida,  $S_{y/x}$ , que é dado pela equação 4.3 e é igual a 0,44 µg As/L.

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + b \cdot x_i)]^2}{N - 2}} \quad (4.3)$$



**Figura 4.56:** Cruzamento de métodos de ensaio: câmara de grafite vs ICP-MS.

O declive resultante é  $b = 1,0089$  e a ordenada na origem é  $a = 0,3477$ .

Numa situação ideal, o declive seria igual a 1 e a ordenada na origem igual a zero. Na prática, são determinados os intervalos de confiança associados à ordenada na origem e ao declive, que são dados pelas expressões seguintes:

$$a \pm S_a \cdot t \quad (4.17)$$

$$b \pm S_b \cdot t \quad (4.18)$$

em que  $S_a$  (equação 4.19) representa o desvio padrão da ordenada na origem,  $S_b$  (equação 4.20) representa o desvio padrão do declive e  $t$  o valor de  $t$  tabelado para um grau de confiança de 95 % e  $N-2= 11$  graus de liberdade (tabela da distribuição de *t-Student*, anexo I), sendo  $n$  o número de amostras ensaiadas que é igual a 13. O valor de  $t$  é 2,2.

$$S_a = S_{y/x} \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4.19)$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}} \quad (4.20)$$

Pelas fórmulas (4.19) e (4.20) temos que:

$$S_a = 0,1596 \quad \text{e} \quad S_b = 0,0067$$

donde se calculam os intervalos de aceitação:

$$\mathbf{b \pm t \cdot S_b} = 1,0089 \pm 2,2 \times 0,0067$$

$$\leftrightarrow 0,9942 < \mathbf{1} < 1,0237 \quad \checkmark$$

$$\mathbf{a \pm t \cdot S_a} = 0,3477 \pm 2,2 \times 0,1596$$

$$\leftrightarrow -0,0034 < \mathbf{0} < 0,6988 \quad \checkmark$$

Dado que as duas condições se verificam simultaneamente, isto é, o intervalo de confiança associado à ordenada na origem contém o valor zero e o associado ao declive contém o valor 1, pode-se concluir que os métodos são estatisticamente concordantes na gama de trabalho em estudo.

#### 4.7- ARSÉNIO EM ÁGUAS PARA CONSUMO HUMANO

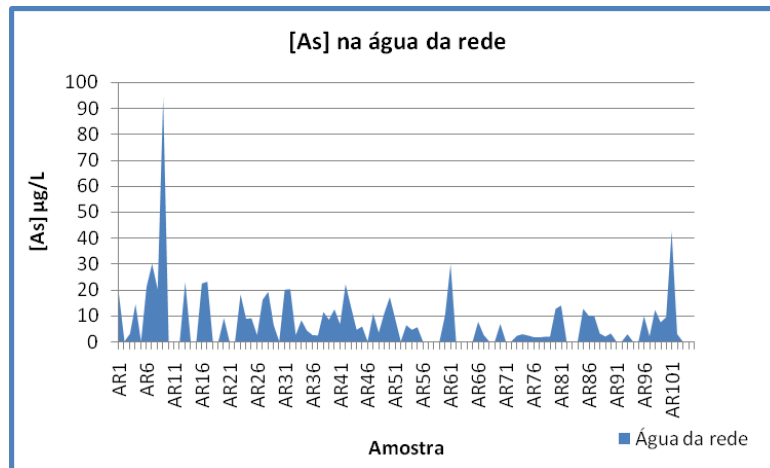
O arsénio encontra-se largamente distribuído na crosta terrestre e concentrado na pirite, nos óxidos de ferro hidratados e nos compostos com sulfuretos. Pode ser dissolvido na água a partir destes minerais, dependendo do pH, condições redox e temperatura e deste modo ser transportado para o ambiente através da água [35].

*Liao et al* [36] referem que os estudos epidemiológicos efectuados ao longo dos últimos anos indicavam que o arsénio inorgânico, presente em águas de consumo humano, está fortemente ligado a uma larga variedade de cancros internos tais como os da bexiga, do pulmão, do rim e da pele. A exposição crónica e sistemática a este elemento provoca sérias perturbações cardiovasculares, neurológicas e dérmicas. A toxicidade crónica é observada por exposição prolongada a águas para consumo contendo níveis de arsénio inorgânico na ordem dos ppb. Como consequência dos diversos estudos efectuados ao longo dos últimos anos, a última regulamentação da Agência de Protecção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA), relativa ao arsénio em águas para consumo humano, baixou o valor paramétrico de 50 para 10 µg/L. No caso da sua ingestão em doses baixas existem ainda algumas dúvidas relativas aos efeitos causados na saúde humana [36]. Em 2007, *Lee et al* [35] analisaram os potenciais riscos para a saúde humana associados à ingestão de água proveniente de águas subterrâneas contaminadas com arsénio, algumas delas com concentrações superiores a 50 µg As/L e, constataram que o As em concentrações superiores a 10 µg/L pode representar um risco para a saúde humana.

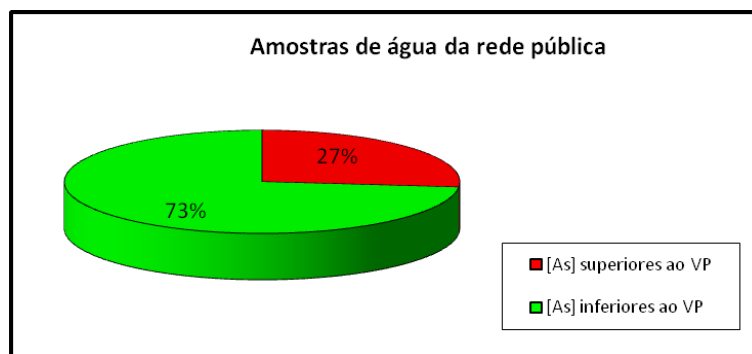
Foram efectuadas análises ao arsénio por ICP-MS em 105 amostras destinadas ao consumo humano recolhidas nas torneiras do consumidor no período compreendido entre Janeiro e Junho do corrente ano. As análises destas amostras foram efectuadas em simultâneo com todos os controlos de qualidade internos e externos efectuados no laboratório, nomeadamente, análise de brancos, ensaios em duplicado, ensaios de recuperação, materiais de referência certificados e ainda a análise das amostras dos ensaios de comparação interlaboratorial em águas para consumo humano. Os resultados são apresentados na tabela 4.36. Os resultados inferiores ao limite de quantificação do método são reportados como < 1,7 µg As/L (l.q).

**Tabela 4.36:** Resultados de arsênio por ICP-MS em águas para consumo humano provenientes da água da rede.

Amostra	[As] µg/L	Amostra	[As] µg/L	Amostra	[As] µg/L
AR1	18,2	AR36	2,5	AR71	< 1,7( l.q.)
AR2	< 1,7( l.q.)	AR37	2,3	AR72	< 1,7( l.q.)
AR3	3,0	AR38	11,4	AR73	2,2
AR4	14,4	AR39	8,4	AR74	2,8
AR5	< 1,7( l.q.)	AR40	12,4	AR75	2,3
AR6	21,1	AR41	6,7	AR76	1,7
AR7	30,0	AR42	22,1	AR77	1,6
AR8	20,1	AR43	13,2	AR78	1,8
AR9	94,2	AR44	4,5	AR79	1,9
AR10	< 1,7( l.q.)	AR45	5,8	AR80	12,6
AR11	< 1,7( l.q.)	AR46	< 1,7( l.q.)	AR81	13,9
AR12	< 1,7( l.q.)	AR47	10,8	AR82	< 1,7( l.q.)
AR13	23,0	AR48	3,4	AR83	< 1,7( l.q.)
AR14	< 1,7( l.q.)	AR49	10,9	AR84	< 1,7( l.q.)
AR15	< 1,7( l.q.)	AR50	17,1	AR85	12,6
AR16	22,4	AR51	8,6	AR86	9,9
AR17	23,1	AR52	< 1,7( l.q.)	AR87	9,8
AR18	< 1,7( l.q.)	AR53	6,3	AR88	3,1
AR19	< 1,7( l.q.)	AR54	4,5	AR89	1,9
AR20	9,0	AR55	5,5	AR90	3,1
AR21	< 1,7( l.q.)	AR56	< 1,7( l.q.)	AR91	< 1,7( l.q.)
AR22	< 1,7( l.q.)	AR57	< 1,7( l.q.)	AR92	< 1,7( l.q.)
AR23	18,2	AR58	< 1,7( l.q.)	AR93	2,8
AR24	8,8	AR59	< 1,7( l.q.)	AR94	< 1,7( l.q.)
AR25	8,9	AR60	10,1	AR95	< 1,7( l.q.)
AR26	2,5	AR61	29,8	AR96	9,8
AR27	16,1	AR62	< 1,7( l.q.)	AR97	2,0
AR28	19,2	AR63	< 1,7( l.q.)	AR98	12,2
AR29	6,3	AR64	< 1,7( l.q.)	AR99	7,4
AR30	< 1,7( l.q.)	AR65	< 1,7( l.q.)	AR100	9,4
AR31	20,0	AR66	7,6	AR101	42,6
AR32	20,2	AR67	2,5	AR102	2,9
AR33	2,5	AR68	< 1,7( l.q.)	AR103	< 1,7( l.q.)
AR34	8,2	AR69	< 1,7( l.q.)	AR104	< 1,7( l.q.)
AR35	4,2	AR70	6,8	AR105	< 1,7( l.q.)



**Figura 4.57-** Valores de arsénio nas amostras analisadas por ICP-MS provenientes da rede pública.



**Figura 4.58-** Percentagem de amostras com valores de arsénio superiores ao valor paramétrico nas amostras da rede pública.

Na figura 4.57 são representados os valores de arsénio encontrados nas várias amostras analisadas na água da rede pública. A percentagem de amostras com concentrações superiores ao teor máximo de arsénio admitido na água para consumo humano, tal como indicado no D.L. 306/07 [2], ou seja, com concentrações superiores a 10 ppb, é de 27 % (figura 4.58). Este valor de percentagem é significativo, tendo em conta a toxicidade deste elemento. Contudo, este valor diminuiu significativamente em relação a anos anteriores, devido ao facto de algumas entidades gestoras terem já começado a efectuar tratamento para remoção do arsénio na água da rede pública.

Os resultados foram confirmados por uma outra técnica analítica existente no laboratório, a espectrometria de absorção atómica em câmara de grafite, pelo que se exclui a hipótese dos valores serem devidos aos interferentes cloretos existentes nas amostras, e, conseqüentemente, resultarem de uma correcção incorrecta da massa 75, à qual corresponde também o único isótopo de arsénio estável na natureza.

Entre as amostras analisadas destaca-se o valor preocupante obtido na amostra AR9 com 94,2 microgramas de arsénio por litro de água já que estamos a falar de um elemento tóxico com efeito cumulativo no organismo humano.

Os resultados não conformes, ou seja, superiores ao valor paramétrico, podem ter origem na ausência de tratamento efectuado à água que vai para a torneira do consumidor, dado que a maioria das ETA'S existentes actualmente não efectuam qualquer tratamento para remoção do arsénio. Por outro lado, de acordo com a recomendação do IRAR relativa ao controlo deste parâmetro na água para consumo humano [37], o arsénio pode também ser introduzido na água, embora em contribuições muito baixas, através dos reagentes vulgarmente utilizados no seu tratamento tais como o sulfato de alumínio, polímeros, hidróxido de sódio, permanganato de potássio, ácido sulfúrico e cloreto férrico que podem conter arsénio como impureza e, por essa via, contaminar a água tratada. A presença de arsénio no ambiente, nomeadamente na água, está por vezes associada à rejeição de águas residuais do tratamento de minérios de cobre, da combustão de carvão e respectivos resíduos, da utilização de adubos fosfatados e detergentes, da rejeição de resíduos e efluentes das indústrias de curtumes e da madeira, de pinturas, flores artificiais, papéis pintados, coloração de vidros e cerâmica [37, 38].

A eliminação do arsénio, eventualmente presente nas águas brutas, pode ser conseguida recorrendo à precipitação na forma de compostos metálicos, ou à absorção, utilizando um processo de coagulação/ floculação, recorrendo ao amaciamento pela cal, à absorção em carvão activado ou alumina ou à troca iónica. Uma quase total eliminação do arsénio na água pode ser conseguida, desde que se proceda, primeiramente, a uma desinfecção com cloro, a níveis oxidativos, seguida de uma coagulação/ floculação, recorrendo ao cloreto férrico [1].

Ao longo das últimas décadas, de acordo com os dados do Instituto Nacional de Estatística (INE) [39], verifica-se que o caudal captado pelas câmaras municipais e por outras entidades gestoras de abastecimento de água tem vindo a aumentar, o que se deve sobretudo a um consumo acrescido no sector residencial. A maioria da população residente em Portugal é abastecida com água ao domicílio, fruto de uma evolução positiva registada na última década. Assim sendo, surge a necessidade de um tratamento eficaz da água que chega às torneiras do consumidor bem como a de um controlo periódico da água distribuída, de modo a assegurar a sua qualidade, o que constitui um objectivo primordial nas sociedades actuais. A qualidade da água é determinante tanto para a saúde pública como para a qualidade do ambiente.