



Carolina Lyrio Tenório Correia

**Determinação de As total em águas oceânicas
por HG AFS**

Dissertação de Mestrado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestre pelo Programa de
Pós-Graduação em Química (Analítica Inorgânica)
da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Reinaldo Calixto de Campos
Co-orientadora: Profa. Mariana Antunes Vieira

Rio de Janeiro
Março de 2010



Carolina Lyrio Tenório Correia

**Determinação de As total em águas oceânicas
por HG AFS**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós- Graduação em Química (Analítica Inorgânica) da PUC-Rio. Aprovada pela banca examinadora abaixo assinada.

Prof. Reinaldo Calixto de Campos
Orientador
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Ricardo Erthal Santelli
UFF

Prof. Joaquim Araújo Nóbrega
UFSCar

Profa. Mariana Antunes Vieira
FURG

Prof. Ricardo Queiroz Aucélio
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal
Coordenador Setorial do Centro
Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 01 de março de 2010

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Carolina Lyrio Tenorio Correia

Graduou-se em Química – Bacharelado e Licenciatura em 2007 ambos pela Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

Ficha Catalográfica

<p>Correia, Carolina L. T.</p> <p>Determinação de As total em águas oceânicas por HG AFS / Carolina Lyrio Tenorio Correia; orientador: Reinaldo Calixto de Campos. – 2010.</p> <p>75 f. : il.(col.) ; 30 cm</p> <p>Dissertação (Mestrado em Química)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.</p> <p>Inclui bibliografia</p> <p>1. Química – Teses. 2. Água de mar. 3. Análise direta. 4. HG AFS. 5. Determinação de Arsênio total. I. Campos, Reinaldo Calixto de. II. Correia, Carolina L. T. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.</p>
--

CDD: 540

Para Deus
Para os meus pais, Claudio e Tania, que me deram a vida e a força
Para a minha irmã, Claudinha
Para o Alexandre, que me apóia, sempre ao meu lado.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer às pessoas que, de maneira direta ou indireta, me ajudaram a iniciar e dar continuidade a este trabalho.

A Deus, por me colocar no caminho de luz, caminhando cada vez mais para frente.

Aos meus amados: pai, mãe e irmã - porque eles foram a minha força para lutar e vencer cada batalha, porque apesar da distância sempre estiveram comigo em pensamento em todos os momentos, especialmente nos mais difíceis. Foi muito difícil estar tão longe deles, mas, sei que para eles foi muito mais. Obrigada papai e mamãe, porque apesar da tristeza que existia em vossos corações sempre se mostraram felizes perante a mim. Vocês merecem mais do que um parágrafo, mais do que uma dissertação completa, porém nada seria suficiente.

A Alexandre Moreira, porque mesmo de longe manteve-se sempre ao meu lado, incondicionalmente.

Aos meus queridos avós, pelo enorme carinho e torcida.

Às minhas tias Ana, Marina, Gorethe, Janaína e CIA que muitas vezes estiveram em minha casa me dando força em todos os sentidos.

A toda minha GRANDE família coruja, que sempre participando de minha trajetória nunca deixou de me incentivar a lutar.

À minha prima Vanessa, Master Black Belt, pela ajuda na estatística.

À Maria Tereza, minha eterna orientadora e amiga, que me encorajou a vir do ES para dar continuidade a minha vida acadêmica.

Às minhas grandes amigas, Leandra, Priscila e Roberta pela compreensão e amizade e que mesmo de longe sempre estiveram presentes.

À minha amiga Thiana que me acolheu com enorme carinho em sua casa no Rio de Janeiro.

A Reinaldo Calixto de Campos, pela orientação, dedicação, apoio e paciência nos meus momentos de desespero.

À Soraya e todos os verdadeiros amigos que fiz durante a minha estada na PUC Rio.

À Mariana, minha co-orientadora mais que especial, pela enorme paciência.

A todos do LAATOM, em especial o Rodrigo, que além de companheiros de trabalho, se tornaram meus queridos amigos.

Rachel for helping me in english.

Aos professores da banca pela paciência na revisão e pela grande contribuição ao meu trabalho através de suas sugestões.

À Fátima, uma super secretária.

A CNPq, CAPES, PUC-RIO, FINEP/MCT e à Petrobrás pelo apoio financeiro.

A todos que não foram mencionados e que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, meu muito obrigada!

Resumo

Correia, Carolina L. T.; Campos, Reinaldo, C. **Determinação de As total em águas oceânicas por HG AFS.** Rio de Janeiro, 2010. 75 p. Dissertação de mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O aumento da atividade industrial tem elevado a exposição humana a metais e metalóides. Neste contexto, o arsênio é um bom exemplo, tendo sido encontrado em vários ambientes naturais em níveis preocupantes. Trata-se de um elemento que não desempenha função biológica essencial e possui elevada toxicidade. A descarga de elementos tóxicos em corpos aquáticos pode promover alterações significativas nas características físicas, químicas e biológicas, tanto do corpo receptor, como do próprio metal, em relação ao seu estado original. No Brasil, é utilizada a Resolução CONAMA nº 357 de 17 de março de 2005 (CONAMA, 2005), que fixa os limites máximos de contaminantes nas águas. A determinação de elementos-traço em água de mar é de grande importância, devido aos aspectos geoquímicos e toxicológicos associados à sua presença neste compartimento, incluindo a possibilidade de sua bioacumulação e bioamplificação na cadeia alimentar. Daí a importância em se estabelecer métodos simples e eficientes para a determinação de elementos-traço nas águas marinhas. O presente trabalho tem por finalidade comparar duas técnicas de determinação de arsênio em níveis ultra-traços, a espectrometria de fluorescência atômica acoplada à geração de hidretos (HG AFS) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) com o uso da célula de colisão. O primeiro tem como vantagem a própria geração de hidretos que separa o analito da matriz, minimizando eventuais interferências, enquanto o segundo, pela presença da célula de colisão, propõe a determinação de As mesmo na presença de altas concentrações de cloreto, contornando interferências isobáricas. As amostras utilizadas foram coletadas da costa brasileira. Usando HG AFS, as amostras sofreram diluição 1+1, foram misturadas a uma solução de HCl com KI e ácido ascórbico, de modo a alcançar concentrações finais de $3,5 \text{ mol L}^{-1}$, 1 e 0,2% (m/v), respectivamente. A

solução redutora responsável pela geração dos hidretos consistiu em NaBH_4 1,5% (m/v), dissolvido em NaOH 0,4% m/v. Realizaram-se as análises com calibração externa com padrões aquosos, obtendo-se um LOD de 36 ng L^{-1} (3sd), frequência e amostragem de 45 h^{-1} e RSD de 2%, encontrado a partir de dez medidas de um enriquecimento de 500 ng L^{-1} em uma das amostras. Com o método comparativo por ICP-MS, as amostras foram diluídas 10 vezes (1+9). A calibração realizada foi a de adição de analito, por haver interferência multiplicativa da matriz salina na análise. Fez-se uso da célula de colisão com gás He, a fim de minimizar as interferências isobáricas. A técnica HG AFS mostrou ser a escolha mais adequada para a determinação direta de As total em água do mar, por mostrar limites de detecção adequados e ausência de interferências. Não foi necessária etapa de pré-concentração, tendo sido possível trabalhar com calibração aquosa externa. O método mostrou-se preciso e rápido, apesar da necessária etapa de pré-redução. Já a técnica de ICP-MS com aspiração direta da amostra, mesmo utilizando a célula de colisão, não levou aos resultados esperados na análise de material certificado de referência de água do mar (ao contrário da HG AFS) sendo observado que, nas condições em que as interferências isobáricas eram contornadas, o limite de detecção se tornava impróprio para a análise das amostras em questão.

Palavras-chave

Arsênio; HG AFS; água de mar.

Abstract

Correia, Carolina. L. T.; Campos, Reinaldo C. (Advisor). **Determination of total As in oceanic water by HG AFS**. Rio de Janeiro, 2010. 75 p. MSc. Dissertation – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The increase in industrial activity has increased human exposure to metals and metalloids exponentially. In this context, arsenium is a good example, being increasingly found in several natural environments. It is an element with no essential biological function, and possessed of elevated toxicity. The discharge of toxic elements in aquatic bodies can promote significant alterations in physical, chemical and biological characteristics, of both the receiving body and the metal itself, regarding its original state. In Brazil, the legislative resolution CONAMA n° 357 of March 17th, 2005 (CONAMA, 2005) is used, which fixes the maximum limits of contaminants in water. The determination of trace-elements in sea-water is of great importance, due to the possibility of bioaccumulation and bioamplification in the food chain. Thus, it is important to establish an easy and efficient method to determine trace-elements in marine waters. The present study aims to compare two arsenium determination techniques for ultra-trace levels: atomic fluorescence spectrometry coupled to hydride generation and ICP-MS with the use of a collision cell. The former has as its major advantage its own hydride generation, that separates the analyte from the matrix, minimizing possible interferences while the latter, due to the use of the collision cell, proposes the determination of As even in the presence of high chloride concentrations, while avoiding isobaric interferences. The samples used in this study were collected from the Brazilian coast. Using HG AFS, the samples were diluted 1+1, mixed in a solution of HCl and KCl and ascorbic acid, in order to obtain final concentrations of 3,5 mol L⁻¹, 1 and 0,2% (m/v), respectively. The reducing solution responsible for the hydride generation was consisted of NaBH₄ 1,5% (m/v), dissolved in NaOH 0,4% m/v. The analysis were conducted making use of external calibrations with aqueous standards, obtaining a LOD of 36 ng L⁻¹ (3sd), sampling frequency of 45 h⁻¹ and RSD of 2%, obtained from ten measurements of

a spike of 500 ng L^{-1} in one of the samples. When using the ICP-MS methodology, the samples were diluted 10 times (1 + 9). In this case, the calibration conducted was a standard addition, due to interference of the saline matrix in the analysis. A collision cell with He gas was used, in order to minimize saline matrix interferences. The HG AFS technique was demonstrated as the most adequate choice for the direct determination of total As in sea water, due to its adequate limits of detection and absence of interferences. A pre-concentration method was not necessary, and external aqueous calibration was possible. The method was demonstrated as precise and quick, although there was need of a pre-reduction step. On the other hand, the ICP-MS with direct sampling aspiration, even with the use of a collision cell, did not lead to the expected results while analyzing certified reference material of sea water, while the HG AFS technique did. An observation was made that, in conditions where isobaric interferences were avoided, the limit of detection became improper for the analysis of the samples in question.

Keywords

Arsenium; HG AFS; sea water.

Sumário

1. Introdução	19
1.1 Metais na água do mar	19
1.2 As	22
1.3 Metodologias para determinação em níveis traço de As	24
1.4 Técnica espectrométrica de detecção: HG AFS	28
1.4.1 Espectrometria de Fluorescência Atômica (AFS)	29
1.4.1.1 Tipos de Fluorescência	31
1.4.1.2 Componentes de um espectrômetro de fluorescência atômica	32
1.4.2 Geração de Hidretos (HG)	35
1.4.2.1 Interferências	39
1.4.2.2 Interferências na fase condensada	39
1.4.2.3 Interferências na fase gasosa	41
1.4.2.4 Interferências espectrais	42
1.4.2.5 Controle e eliminação de interferências	43
1.5 Objetivos	44
1.5.1 Objetivos específicos	44
2. Parte Experimental	45
2.1 Instrumentação	45
2.1.1 Espectrometria de Fluorescência atômica com geração de hidretos (HG AFS)	45
2.2 Reagentes, soluções e amostras	48
2.2.1 HG AFS	48
2.3 Materiais e Métodos	49
2.4 Procedimentos	51
2.4.1 Determinação direta de As no HG AFS	51
3. Resultados e Discussão	53

3.1 Estudo de otimização da determinação de As por HG AFS	53
3.1.1 Variáveis Químicas	55
3.1.2 Variáveis de fluxo	57
3.1.3 Variáveis instrumentais	59
3.2 Calibração	61
3.3 Repetitividade	62
3.4 Estudos de recuperação e exatidão	63
3.4.1 Recuperação	63
3.4.2 Exatidão	64
3.4.2.1 MRC	64
3.6 Análise de amostras reais pelo procedimento proposto	65
3.7 Figuras de Mérito	67
4. Conclusão	68
5. Referências	69
6. Anexos	75

Lista de Figuras

Figura 1 – Tipos de Fluorescência	14
Figura 2 – Esquema da lâmpada de catodo oco com excitação Secundária	16
Figura 3 – Reações redox do sistema M (V)/KI/ácido ascórbico, sendo M= As (v) ou Sn (V)	20
Figura 4 – Espectrômetro de Fluorescência Atômica: B1= bomba peristáltica 1; B2= bomba peristáltica 2; L= conexão para reagentes externos, amostra e soluções de reciclagem do branco; C= conexões elétricas para a válvula da amostra; V=válvula da amostra; O= saída do sistema de secagem; I= entrada ao sistema de secagem; D= entrada da amostra para o detector; G= saída do gás carreador; S= separador gás - líquido; R= canal de rejeito	28
Figura 5 – Sinal transiente para o As	29
Figura 6 – Membrana Perma Pure	29
Figura 7 – Esquema ótico do aparelho de fluorescência atômica	30
Figura 8 – Válvula de amostra	32
Figura 9 – Esquema de funcionamento do HG AFS	32

- Figura 10 – (♦) 0,7% NaBH₄ (■) 1,5% NaBH₄ (▲) 3,0% NaBH₄. Intensidade de fluorescência em função das variáveis químicas. Injeção de fluxo HCl, NaBH₄: 4,5 e 2,2 mL min⁻¹, respectivamente. Vazão Ar: 0,3 L min⁻¹. 39
- Figura 11 – (■) 0,7% NaBH₄ (■) 1,5% NaBH₄ (■) 3,0% NaBH₄. Desvios padrões relativos associados às diferentes concentrações de reagentes estudadas 39
- Figura 12 – (■) 4,5 mL min⁻¹ NaBH₄ (■) 2,2 mL min⁻¹ NaBH₄. Intensidade de fluorescência em função das vazões dos reagentes. HCl (3,5 mol L⁻¹) e NaBH₄ (1,5%). Vazão Ar (0,3 L min⁻¹) 41
- Figura 13 – Variação do sinal de fluorescência com a vazão de Ar. 42
- Figura 14 – Gráfico de superfície de resposta. 43
- Figura 15 – Curvas de calibração para As por HG AFS:
 (♦) calibração aquosa, $I=0,2481 (\pm 0,0007) C$, $R^2= 0,9999$;
 (●) adição de analito na água do mar, $I=0,2380 (\pm 0,002) C + 271,12 (\pm 8,85)$ 44

Lista de tabelas

Tabela 1 – Condições do equipamento AFS	33
Tabela 2 – Valores sugeridos pelo manual do equipamento	36
Tabela 3 – Variáveis, valores investigados e ótimos na determinação de As em água do mar, com base no sinal resposta de $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de As.	36
Tabela 4 – Intensidade de fluorescência relativas a uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de As em água do mar para diferentes condições estudadas, associadas às variáveis químicas	38
Tabela 5 – ANOVA	38
Tabela 6 – Intensidades de fluorescência relativas a $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de As em água do mar para diferentes condições estudadas, relativas às variáveis de fluxo	40
Tabela 7 – ANOVA	40
Tabela 8 – ANOVA	42
Tabela 9 – Avaliação da precisão do procedimento proposto pela sua repetitividade na leitura de uma amostra de água do mar com aproximadamente $1 \mu\text{g L}^{-1}$ As	45
Tabela 10 – Teste de recuperação para As em água do mar por	

HG AFS	45
Tabela 11 – Resultado para As total por HG AFS do MRC (em $\mu\text{g L}^{-1}$, n=3)	46
Tabela 12 – Determinação de As (III) (ng L^{-1} , n=3, \pm SD) em amostras de água do mar	48
Tabela 13 – Figuras analíticas de mérito para determinação do As por HG AFS	49

Lista de Abreviaturas

AFS	Espectrometria de fluorescência atômica
BHDCL	Lâmpada de catodo oco com excitação secundária
DMA	Ácido dimetilarsínico
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodo
EPA	Environmental Protection Agency
FI	Injeção em fluxo
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite
GLS	Separador gás líquido
HCL	Lâmpada de catodo oco
HI HCL	Lâmpada de catodo oco de alta intensidade
HG AFS	Espectrometria de fluorescência atômica por geração de hidretos
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
HR-ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado de alta resolução
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado
IC	Cromatografia de troca iônica
LC	Cromatografia líquida
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação
m	inclinação da curva analítica
MMA	Ácido monometilarsínico

MRC	Material de referência certificado
n	Número de medições
NNA	Análise por ativação neutrônica
RF	Radiofrequência
SD	Desvio padrão estimado
STPF	Forno com plataforma e temperatura estabilizada
OMS	Organização Mundial de Saúde