

Fernanda Inda de Albuquerque

**Determinação de As e Se em Óleo Cru por
Espectrometria de Massa com Plasma
Indutivamente Acoplado com Célula de
Reação Dinâmica (DRC-ICP-MS)
e Geração de Hidreto (FI-HG-ICP-MS)**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do título de Mestre pelo Programa
de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadora: Prof^a. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre

Co-orientadora: Prof^a. Christiane Béatrice Duyck

Rio de Janeiro

Março de 2011



Fernanda Inda de Albuquerque

**Determinação de As e Se em Óleo Cru por
Espectrometria de Massa com Plasma
Indutivamente Acoplado com Célula de
Reação Dinâmica (DRC-ICP-MS)
e Geração de Hidreto (FI-HG-ICP-MS)**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof^a. Tatiana Dillenburg Saint’Pierre
Orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof^a. Christiane Béatrice Duyck
Co-orientadora
Departamento de Química – PUC-Rio

Prof^a. Roberta Amorim de Assis
UFF

Prof. Ricardo Jorgensen Cassella
UFF

Prof. Anderson de Araújo Rocha
UFF

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

Rio de Janeiro, 28 de março de 2011

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

Fernanda Inda de Albuquerque

Formada em Química Industrial pela Universidade Federal Fluminense em 2008.

Ficha Catalográfica

Albuquerque, Fernanda Inda de

Determinação de As e Se em óleo cru por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com célula de reação dinâmica (DRC-ICP-MS) e geração de hidreto (FI-HG-ICP-MS) / Fernanda Inda de Albuquerque ; orientadores: Tatiana Dillenburg Saint’Pierre, Christiane B. Duyck. – 2011.

92 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)—Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2011.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Selênio. 3. Arsênio. 4. ICP-MS. 5. Geração de hidreto. 6. DRC. 7. Óleo cru. I. Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg. II. Duyck, Christiane B. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Agradecimentos

A Deus, por ter me sustentado até aqui.

Às minhas orientadoras, Professoras Tatiana D. Saint’Pierre e Christiane B. Duyck pela orientação e estímulo durante a realização deste trabalho.

Aos meus pais, Celia e Ney, pela oportunidade de estudar, pelos ensinamentos e pelo amor e dedicação que sempre tiveram por mim. Devo tudo a eles.

Ao meu irmão Pedro Henrique, pelos grandes favores prestados, pela amizade e companheirismo.

À minha família, em especial, meus tios Reinaldo e Dayse e meus primos, Fábio e Thaís, por me acolherem em sua casa neste último ano do mestrado e pela amizade cada vez mais sólida que construímos.

Ao meu namorado, Gustavo, que entendeu a minha ausência e por me amparar nos momentos mais difíceis durante esses dois anos.

Aos amigos mais íntimos, em especial, Elaine Marotta, pela companhia nos melhores e piores momentos da minha vida.

A todos os amigos que fiz aqui na PUC, em especial, Flávia, Eider e “Jeff”, pelo auxílio na execução deste trabalho, por me ouvirem diversas vezes e por tornarem este período mais agradável.

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora.

Aos amigos do LABSPECTRO, em especial aos técnicos Álvaro e Rafael, por me ajudarem nas análises e no treinamento e por dividirem seus conhecimentos.

Aos funcionários do Departamento de Química da PUC–Rio, em especial à Fátima, pelo companheirismo e ajuda durante esses dois anos.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro concedido.

Resumo

Albuquerque, Fernanda Inda de; Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg. **Determinação de As e Se em óleo cru por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com célula de reação dinâmica (DRC-ICP-MS) e geração de hidreto (FI-HG-ICP-MS).** Rio de Janeiro, 2011. 92p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho teve como proposta o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Se e As em amostras de óleo cru, através da técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado e célula de reação dinâmica. A vantagem do método proposto está na etapa de preparação das amostras, na qual se emprega a diluição direta em solvente orgânico xileno, eliminando tratamentos prévios, como a digestão. Com isso, a análise fica mais fácil e rápida. Em seguida, foi feita a otimização da célula de reação, empregando o metano como gás de reação. Realizou-se um estudo univariado dos parâmetros de operação da célula, como a vazão do gás de reação e o parâmetro de rejeição q , a fim de reduzir as interferências sobre os isótopos ^{80}Se e ^{75}As . Padrões orgânicos de selênio e arsênio diluídos em xileno foram empregados para este estudo e observou-se uma eficiência de redução de interferentes no ^{80}Se de 100%. No caso do ^{75}As , observou-se que o uso da célula não se fez necessário, uma vez que a presença de cloro não foi detectada nas soluções orgânicas. Com os parâmetros da célula apropriados, as condições experimentais foram otimizadas a partir de um estudo univariado. As condições utilizadas foram potência de 1350 W, vazão de argônio de nebulização em $0,40 \text{ L min}^{-1}$ e argônio auxiliar de $0,7 \text{ L min}^{-1}$. A técnica de adição padrão foi empregada para calibração e os limites de detecção (LODs) instrumentais foram de $0,23 (^{80}\text{Se})$ e $0,018 (^{75}\text{As}) \mu\text{g kg}^{-1}$. A fim de avaliar a exatidão da metodologia aplicada, analisou-se o material certificado NIST 1634c e obtiveram-se boas recuperações, de 97,3% e 93,5%, respectivamente, para Se e As. Os intervalos de confiança mostraram que os resultados encontrados para o

MRC estão dentro da faixa certificada para os dois elementos. A metodologia foi aplicada para análise de nove amostras de petróleo brasileiro. Utilizou-se a técnica de geração de hidretos como forma de comparação com o método proposto. As amostras foram decompostas em bloco de aquecimento e pré-reduzidas com HCl 6 mol L⁻¹. Curvas de calibração externa foram utilizadas na determinação dos isótopos ⁷⁸Se, ⁸²Se e ⁷⁵As, resultando em LODs de aproximadamente 0,04 µg L⁻¹ para a determinação de Se total e 0,0022 µg L⁻¹ para o As. A exatidão foi avaliada com o NIST 1634c, obtendo boas recuperações de 99,7% (⁷⁸Se); 99,2% (⁸²Se) e 100,4% (⁷⁵As). Um tratamento estatístico foi aplicado e mostrou que os resultados obtidos para selênio em todas as nove amostras de óleo foram concordantes pelas duas técnicas empregadas, a um nível de confiança de 95%. No entanto, somente quatro óleos tiveram resultados de arsênio concordantes pelas duas técnicas. Os outros óleos apresentaram concentrações inferiores para a metodologia de geração de hidretos em relação às concentrações encontradas pela técnica de introdução direta, possivelmente devido a perdas ocorridas durante as etapas de digestão e evaporação. Isto mostra a importância da metodologia desenvolvida para avaliações exatas das concentrações totais de Se e As em petróleos e derivados.

Palavras-chave

Selênio; Arsênio; ICP-MS; geração de hidreto; DRC; óleo cru.

Abstract

Albuquerque, Fernanda Inda de; Saint’Pierre, Tatiana Dillenburg (Advisor). **Determination of As and Se in crude oil by mass spectrometry with inductively coupled plasma with dynamic reaction cell (DRC-ICP-MS) and hydride generation (FI-HG-ICP-MS).** Rio de Janeiro, 2011. 92p. MSc. Dissertation - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A methodology was developed for the determination of Se and As in samples of crude oil using inductively coupled plasma mass spectrometry with a dynamic reaction cell. The proposed technique of sample preparation showed the advantage of direct dilution in organic solvent, xylene, eliminating previous treatments, such as digestion of samples, and resulting in an easy and fast analytical method. The cell reaction was optimized using methane as the reaction gas. An univariate study was performed with the operating parameters of the cell, the reaction gas flow rate and rejection parameter q , in order to reduce the interferences on isotopes ^{80}Se and ^{75}As . Organic standards for arsenic and selenium dissolved in xylene were used for this study and a 100% reduction efficiency was observed for ^{80}Se . In the case of ^{75}As , it was observed that the use of the cell was not necessary, since the presence of chlorine was not detected in the organic solutions. With the appropriate experimental conditions for the cell, the experimental conditions were optimized by an univariate study. The conditions used were 1350 W (RF power), 0.40 L min^{-1} (Ar-nebulizer flow rate) and 0.7 L min^{-1} (Ar-auxiliary flow rate). The standard addition technique was employed for calibration and the instrumental limits of detection (LOD) were $0.23\text{ (}^{80}\text{Se)}$ and $0.018\text{ (}^{75}\text{As)}$ mg kg^{-1} . In order to validate the methodology, the residual fuel oil certified reference material (CRM) NIST 1634c was analyzed and recoveries of 97% and 94% were obtained for Se and As, respectively. The confidence intervals showed that the results were within the CRM’s range for both elements. The methodology was applied to the analysis of nine samples of

Brazilian crude oil. A hydride generation methodology was used for comparison with the proposed methodology. The samples were decomposed in a heated block and pre-reduced with HCl 6 mol L⁻¹. External calibration curves were used to determine ⁷⁸Se, ⁸²Se e ⁷⁵As, resulting in LODs of approximately 0.04 µg L⁻¹ to determine total Se and 0.0022 µg L⁻¹ for the As. The accuracy was evaluated also with NIST 1634c, obtaining recoveries of 99.7% (⁷⁸Se); 99.2% (⁸²Se) e 100.4% (⁷⁵As). The Snedecor statistical test showed that the results for selenium in all nine oil samples were in agreement by the two techniques at a 95% confidence level. However, only four oils had concordant results for arsenic by both techniques, the other oils showed lower concentrations for the hydride generation methodology in relation to concentrations found by the direct introduction technique. These results were attributed to losses during the digestion and evaporation steps, and this observation showed the importance of the purposed methodology for accurate assessments of total concentrations of Se and As in crude oil and refined products.

Keywords

Selenium; Arsenic; ICP-MS; hydride generation; DRC; crude oil.

Sumário

1 Introdução	18
2 Revisão Bibliográfica	20
2.1. Petróleo	20
2.1.1. Elementos químicos em petróleo	21
2.1.2. Selênio	22
2.1.2.1 Propriedades físico-químicas	22
2.1.2.2 Produção e aplicação do selênio	23
2.1.2.3 Efeitos biológicos	24
2.1.2.4 Formas de contaminação por Se	24
2.1.2.5 Selênio no petróleo	25
2.1.3. Arsênio	25
2.1.3.1 Propriedades físico-químicas	26
2.1.3.2 Produção e aplicação do arsênio	26
2.1.3.3 Efeitos biológicos	27
2.1.3.4 Formas de contaminação	28
2.1.3.5 Arsênio no petróleo	29
2.2. Técnicas analíticas utilizadas na determinação de Se e As	29
2.2.1. Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	31
2.2.1.1 Interferências em ICP-MS	36
2.2.1.1.1 Interferências não-espectrais	36
2.2.1.1.2 Interferências espectrais	37
2.2.1.2 Célula de reação dinâmica - DRC	38
2.2.2. Sistema de Introdução de amostras	41
2.2.2.1 Introdução de amostra líquida	42
2.2.2.2 Introdução de amostra gasosa por geração de hidretos	43

2.2.2.2.1 Sistema de geração de hidreto com injeção em fluxo	46
3 Objetivos	48
3.1. Objetivo Geral	48
3.2. Objetivos Específicos	48
4 Experimental	49
4.1. Materiais e Métodos	49
4.1.1. Reagentes e Soluções	49
4.1.2. Instrumentação	50
4.1.3. Determinação de Se e As por injeção direta com uso da célula de reação (DRC-ICP-MS)	50
4.1.3.1. Otimização dos parâmetros operacionais	52
4.1.3.2. Curvas analíticas	53
4.1.4. Determinação de Se e As por geração de hidretos	54
4.1.4.1. Digestão das amostras de óleo cru	54
4.1.4.2. Pré-redução dos analitos	55
4.1.4.3. Curvas analíticas	56
4.1.4.4. Condições operacionais	56
5 Resultados e discussões	58
5.1. Determinação de Se e As por injeção direta com uso da célula de reação (DRC-ICP-MS)	58
5.1.1. Escolha do solvente	58
5.1.2. Otimização dos parâmetros da célula de reação	60
5.1.3. Otimização das condições operacionais do plasma	63
5.1.4. Avaliação da exatidão do método	68
5.1.5. Aplicação analítica	70
5.2. Determinação de Se e As por geração de hidretos	74
5.2.1. Avaliação da exatidão do método	77
5.2.2. Otimização da célula para medição de ^{80}Se após a HG	77

5.3. Comparação das técnicas empregadas neste trabalho	79
6 Conclusão	83
7 Referências	85
8 Anexo I	91
9 Anexo II	92

Lista de Figuras

Figura 1: contaminação de selênio na cadeia alimentar	25
Figura 2: plasma indutivamente acoplado (ICP)	33
Figura 3: interface que acopla a tocha com o espectrômetro de massas	34
Figura 4: esquema de um ICP-MS	35
Figura 5: esquema de um DRC-ICP-MS	38
Figura 6: diagrama de estabilidade dos íons na célula de reação	40
Figura 7: nebulizador de vidro concêntrico	43
Figura 8: sinal transiente, onde o máximo de concentração do analito está indicado	46
Figura 9: ICP-MS utilizado neste trabalho com o sistema FIAS acoplado	50
Figura 10: esquema da formação do aerossol pelo Micronebulizador PFA	51
Figura 11: Ponto de adição de oxigênio	52
Figura 12: bloco de aquecimento/digestor DAB-3	54
Figura 13: Qspl (<i>Quantity solvent plasma loaded</i>) em função da temperatura	59
Figura 14: (A) Otimização da vazão do gás de reação (CH ₄) para o isótopo ⁸⁰ Se (B) Otimização da vazão do gás de reação (CH ₄) para o isótopo ⁷⁵ As	61
Figura 15: otimização do parâmetro de rejeição R _{pq} para o isótopo ⁸⁰ Se	62
Figura 16: otimização univariada do Ar de nebulização para o Se	63

Figura 17: otimização univariada da potência para o Se	64
Figura 18: otimização univariada do Ar auxiliar para o Se	65
Figura 19: Gráficos de Pareto gerados na otimização das condições operacionais para determinação de Se e As nas amostras diluídas em xileno	67
Figura 20: curva analítica do NIST 1634c na determinação de Se	68
Figura 21: curva analítica do NIST 1634c na determinação de As	69
Figura 22: avaliação da vazão do gás de reação para o óleo B na análise de ^{80}Se	72
Figura 23: gráfico de avaliação de interferentes no isótopo ^{78}Se	73
Figura 24: avaliação do Ar de nebulização na análise de ^{82}Se	74
Figura 25: avaliação da potência na análise de ^{82}Se	76
Figura 26: otimização do gás de reação para a determinação de ^{80}Se	78
Figura 27: avaliação da SBR com a variação da vazão do gás de reação	78

Lista de Tabelas

Tabela 1: análise elementar do óleo cru	20
Tabela 2: ocorrência de selênio no ambiente americano	22
Tabela 3: propriedades físicas do selênio	23
Tabela 4: propriedades físicas do arsênio	26
Tabela 5: trabalhos encontrados na literatura para a determinação de Se e As	30
Tabela 6: trabalhos encontrados na literatura para análise por introdução direta	31
Tabela 7: potenciais interferências existentes na determinação de Se por ICP-MS	38
Tabela 8: principais sistemas de introdução de amostras no ICP-MS	41
Tabela 9: condições operacionais empregadas na análise por injeção direta	53
Tabela 10: programa de temperatura do bloco digestor para a decomposição das amostras e descontaminação dos frascos	55
Tabela 11: parâmetros operacionais do ICP-MS (ELAN DRC II)	57
Tabela 12: valores mínimo, máximo e ponto central (0) das variáveis empregadas na otimização multivariada	65
Tabela 13: matriz de planejamento para identificação das variáveis significativas na determinação de Se e As por DRC-ICP-MS	66
Tabela 14: LOD e LOQ calculados para os elementos Se e As	69

Tabela 15: resultados obtidos pela análise do MRC NIST 1634c (concentrações em $\mu\text{g kg}^{-1}$) para as triplicatas	70
Tabela 16: valores de sensibilidade e LOD obtidos na determinação de Se e As nas nove amostras de óleos	71
Tabela 17: valores de sensibilidade e razão sinal/branco para as vazões de Ar de nebulização estudadas	75
Tabela 18: valores de sensibilidade e razão sinal/branco para os valores de potência estudados	76
Tabela 19: resultados obtidos pela análise do MRC NIST 1634c (concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$)	77
Tabela 20: valores de concentração encontradas na análise de Se e As em óleo cru	81
Tabela 21: teste de hipótese para comparação entre as duas metodologias na determinação de Se	81
Tabela 22: teste de hipótese para comparação entre as duas metodologias na determinação de As	82

Lista de Abreviaturas

ICP-MS - Epectrometria de Massa com Plasma

Indutivamente Acoplado

DRC - Célula de Reação Dinâmica

HG - Geração de Hidreto

FI-HG-ICP-MS - Geração de Hidreto com Injeção em Fluxo

FIA – Análise por Injeção em Fluxo

DRC-ICP-MS - Epectrometria de Massa com Plasma

Indutivamente Acoplado e com Célula Dinâmica de Reação

RF – Rádiofrequência

NIST – *National Institute of Standards and Technologies, USA*

SPR - Solução Pré-Redutora

SBR – Razão Sinal/Branco

Qspl – *Quantity Solvent Plasma Loaded*

Rpq - Parâmetro de Rejeição q

LOD - Limite de Detecção Instrumental

LOQ - Limite de Quantificação

MRC – Material de Referência Certificado