



Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Escola Superior Agrária

## **Relatório de Estágio**

# **Validação do método analítico para a determinação de minerais em géneros alimentícios por indução de plasma (ICP-MS)**

**João Pedro Martins Fazenda**

**Engenharia Biológica e Alimentar**

**Orientador Interno (ESA):  
Dr.<sup>a</sup> Maria Antonieta Piçarra**

**Orientador Externo (INSA):  
Dr.<sup>a</sup> Isabel Castanheira**

**Castelo Branco, Novembro de 2009**



Instituto Politécnico de Castelo Branco  
Escola Superior Agrária

## **Relatório de Estágio**

# **Validação do método analítico para a determinação de minerais em géneros alimentícios por indução de plasma (ICP-MS)**

**João Pedro Martins Fazenda**

**Engenharia Biológica e Alimentar**

**Orientador Interno (ESA):  
Dr.<sup>a</sup> Maria Antonieta Piçarra**

**Orientador Externo (INSA):  
Dr.<sup>a</sup> Isabel Castanheira**

**Castelo Branco, Novembro de 2009**

*«As doutrinas expressas neste trabalho são  
da inteira responsabilidade do seu autor»*

**Título:** Validação do método analítico para a determinação de minerais em géneros alimentícios por indução de plasma (ICP)

**Local de realização do estágio:** Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge

**Orientador Interno (ESA):** Dr.<sup>a</sup> Maria Antonieta Piçarra

**Orientador Externo (INSA):** Dr.<sup>a</sup> Isabel Castanheira

# Índice

Índice de Figuras.....	ii
Índice de Tabelas.....	ii
Resumo.....	iv
Abstract.....	v
1. Introdução.....	1
2. Metais Pesados.....	2
3. Parte Experimental.....	3
3.1. Espectrómetro de massa acoplado a plasma induzido.....	3
3.1.1. Vantagens do ICP-MS.....	5
3.1.2. Desvantagens do ICP-MS.....	5
3.2. Validação do método interno de ensaio.....	6
3.2.1. Avaliação indirecta.....	7
3.2.2. Avaliação directa.....	11
4. Materiais e métodos.....	12
4.1. Material e equipamento.....	13
4.2. Reagentes e padrões.....	14
4.3. Material de referência.....	14
4.4. Amostra.....	14
4.5. Validação do método de ensaio.....	14
4.5.1. Escolha da gama de trabalho.....	14
4.5.2. Linearidade.....	15
4.5.3. Exactidão.....	15
4.5.4. Repetibilidade e precisão intermédia.....	15
4.5.5. Limite de detecção e de quantificação.....	15
4.5.6. Análise da amostra.....	16
5. Resultados e discussão.....	17
5.1. Validação do método de ensaio para a determinação de metais pesados.....	17
5.1.1. Escolha da gama de trabalho.....	17
5.1.2. Linearidade.....	18
5.1.3. Exactidão.....	20
5.1.4. Repetibilidade e precisão intermédia.....	24
5.1.5. Limite de detecção e limite de quantificação.....	26
5.2. Análise da amostra.....	29
6. Conclusão.....	31
7. Referências bibliográficas.....	32
Anexos	

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> – ICP-MS, espectrómetro de massa acoplado a plasma induzido (existente no DAN).....	3
<b>Figura 2</b> – Esquema de um ICP-MS, espectrómetro de massa acoplado a plasma induzido.....	3
<b>Figura 3</b> – Esquema do funcionamento de um ICP-MS, espectrómetro de massa acoplado a plasma induzido.....	4

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> – Condições de trabalho e operação do espectrómetro de massa acoplado a plasma induzido (ICP-MS).....	13
<b>Tabela 2</b> – Resultados do teste da homogeneidade das variâncias para a gama de trabalho em estudo.....	18
<b>Tabela 3</b> – Resultados obtidos no estudo da linearidade para a análise dos elementos As, Cr, Ni, Se, Cd e Pb.....	20
<b>Tabela 4</b> – Resultados obtidos no estudo da exactidão do Crómio.....	21
<b>Tabela 5</b> – Resultados obtidos no estudo da exactidão do Níquel.....	21
<b>Tabela 6</b> – Resultados obtidos no estudo da exactidão do Arsénio.....	22
<b>Tabela 7</b> – Resultados obtidos no estudo da exactidão do Selénio.....	22
<b>Tabela 8</b> – Resultados obtidos no estudo da exactidão do Cádmio.....	23
<b>Tabela 9</b> – Resultados obtidos no estudo da exactidão do Chumbo.....	23
<b>Tabela 10</b> – Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do método de ensaio para a análise do Crómio.....	24
<b>Tabela 11</b> – Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do método de ensaio para a análise do Níquel.....	25
<b>Tabela 12</b> – Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do método de ensaio para a análise do Arsénio.....	25
<b>Tabela 13</b> – Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do método de ensaio para a análise do Selénio.....	25

<b>Tabela 14</b> – Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do método de ensaio para a análise do Cádmio.....	25
<b>Tabela 15</b> – Resultados obtidos no estudo da repetibilidade do método de ensaio para a análise do Chumbo.....	26
<b>Tabela 16</b> – Valores de LD e LQ obtidos a partir do método com brancos para a análise do Crómio.....	27
<b>Tabela 17</b> – Valores de LD e LQ obtidos a partir do método com brancos para a análise do Níquel.....	27
<b>Tabela 18</b> – Valores de LD e LQ obtidos a partir do método com brancos para a análise do Selénio.....	27
<b>Tabela 19</b> – Valores de LD e LQ obtidos a partir do método com brancos para a análise do Arsénio.....	28
<b>Tabela 20</b> – Valores de LD e LQ obtidos a partir do método com brancos para a análise do Cádmio.....	28
<b>Tabela 21</b> – Valores de LD e LQ obtidos a partir do método com brancos para a análise do Chumbo.....	28
<b>Tabela 22</b> – Resultados da análise do teor em metais na amostra de água Milli-Q de grau II obtidos num ensaio em condições de repetibilidade.....	29

## Resumo

O presente relatório é a componente escrita de todo o trabalho de estágio realizado durante três meses no Laboratório de Materiais de Referência do Departamento de Alimentação e Nutrição do Instituto Nacional de Saúde Dr. Ricardo Jorge.

Neste trabalho efectuou-se a validação de um método interno de ensaio para o doseamento de Crómio, Níquel, Arsénio, Selénio, Cádmio e Chumbo em água por Espectrometria de massa por plasma induzido acoplado. A necessidade de realizar a validação surgiu no contexto da Norma EN ISO/IEC 17025 e ISO 34 e a validação baseou-se no documento Guia Relacre 13, que estabelece os seguintes parâmetros de validação: gama de trabalho, linearidade, exactidão, precisão (repetibilidade, reprodutibilidade intra laboratorial), limites de detecção e quantificação, sensibilidade e robustez. Os principais resultados obtidos na validação do método interno de ensaio para a análise de Crómio, Níquel, Arsénio, Selénio, Cádmio e Chumbo apresentam-se na tabela seguinte:

	<b>Crómio</b>	<b>Níquel</b>	<b>Arsénio</b>	<b>Selénio</b>	<b>Cádmio</b>	<b>Chumbo</b>
<b>Gama de Trabalho (ppb)</b>	0,050218	0,060006	0,074336	0,09068	0,075735	0,048152
<b>Linearidade (ppb)</b>	0,008224	0,036635	0,165995	0,667073	0,024734	0,459021
<b>Exactidão <sup>(1)</sup>(ppb)</b>	2,865267	3,79187	5,627616	7,437317	9,578369	1,642735
<b>Repetibilidade (ppb)</b>	837,9396	243,6537	196,8027	36,18535	364,0677	123074
<b>Reprodutibilidade (ppb)</b>	5283,307	1384,581	1114,6	230,4592	2380,679	122544,3
<b>LD (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	0,097	0,059	0,059	0,187	0,132	0,111
<b>LQ (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	0,189	0,128	0,148	0,421	0,296	0,228

(1) Avaliada através do erro normalizado

Após o conhecimento das limitações e da fiabilidade dos resultados obtidos pelo método de interno de ensaio em estudo, aplicou-se este método na análise do teor em Crómio, Níquel, Arsénio, Selénio, Cádmio e Chumbo, na amostra água Milli-Q desionizada. Não foram detectados quantidades superiores aos LQ pelo que a água em estudo satisfaz os requisitos estabelecidos pela Norma ISSO 11885 "Water quality- Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy" para água de grau II.

**Palavras-chave:** Metais Pesados, Validação do Método, ICP-MS, Materiais de Referência

## Abstract

This report is the written component of a complete work carried out during a three month practice at the Laboratory of Reference Materials, Department of Food and Nutrition of the National Institute of Health Dr. Ricardo Jorge.

In this work it was carried out the validation of an internal test method for the determination of Chromium, Nickel, Arsenic, Selenium, Cadmium and Lead in water by Mass Spectrometry by induced coupled plasma. The need for validation arose in the context of the Standard EN ISO / IEC 17025 and ISO 34 and the validation was based on the Guidelines document RELACRE 13, which establishes the following validation parameters: working range, linearity, accuracy, precision (repeatability, reproducibility), limit of detection and quantification, sensitivity and robustness. The main results obtained in the validation of internal test method for the analysis of Chromium, Nickel, Arsenic, Selenium, Cadmium and Lead are summarized in the following table:

	<b>Chromium</b>	<b>Nickel</b>	<b>Arsenic</b>	<b>Selenium</b>	<b>Cadmium</b>	<b>Lead</b>
<b>Working Range (ppb)</b>	0,050218	0,060006	0,074336	0,09068	0,075735	0,048152
<b>Linearity (ppb)</b>	0,008224	0,036635	0,165995	0,667073	0,024734	0,459021
<b>Accuracy <sup>(1)</sup> (ppb)</b>	2,865267	3,79187	5,627616	7,437317	9,578369	1,642735
<b>Repeatability (ppb)</b>	837,9396	243,6537	196,8027	36,18535	364,0677	123074
<b>Reproducibility (ppb)</b>	5283,307	1384,581	1114,6	230,4592	2380,679	122544,3
<b>LD (mg L-1)</b>	0,097	0,059	0,059	0,187	0,132	0,111
<b>LQ (mg.L-1)</b>	0,189	0,128	0,148	0,421	0,296	0,228

(1) Measured by standard error

After being aware of the limitations and reliability of results obtained using the internal test study, this method was applied in order to analyze the content of Chromium, Nickel, Arsenic, Selenium, Cadmium and Lead in the sample water Milli-Q water. It was not detected any quantity in excess of LoQ. Therefore the water, in the present study, respects the requirements of the ISO 11,885 norm "Water quality-Determination of 33 elements by inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy" for Grade II water.

**Key words:** Heavy Metals, Validation Parameters, ICP-MS, Reference Materials