



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Escola de Engenharia de Lorena – EEL

FELIPE TEIXEIRA PALMA
HOMERO OLIVEIRA GAETA
JOÃO VICTOR FERRAZ LOPES RAMOS
LUCAS MATEUS SOARES
SABRINA LEMOS SOARES

ANÁLISE INSTRUMENTAL

PROFESSORA: MARIA DA ROSA CAPRI

LORENA – SÃO PAULO
2017

OBJETO Análise de diferentes ânions em água potável		N. COL-01	REV. 01
VISTO		Ânions	APLICAÇÃO
		Preparo e medida de curvas analíticas	Tec. Anal. Quím Aula prática
DATA	INICIAL 01/03/01	Determinação de ânions em água potável	APROVAÇÃO Maria da Rosa Capri
	REVISÃO 06/06/17		

1. OBJETIVO

Esta norma tem por objetivo orientar a determinação de ânions inorgânicos na água potável e outras águas do meio ambiente por meio de cromatografia de troca iônica.

2. APARELHAGEM

2.1. Cromatógrafo de íons – Sistema analítico completo com cromatógrafo de íons e todos os acessórios necessários, incluindo seringas, colunas analíticas, gases comprimidos e um detector de condutividade;

2.1.1. Coluna de guarda de ânions: Dionex AG9-HC, 2 mm (P/N 52248) ou equivalente. Esta coluna funciona como um protetor da coluna do separador. Se omitido do sistema, os tempos de retenção serão mais curtos;

2.1.2. Dispositivo de supressão de ânions: os dados apresentados neste método foram gerados usando um Dionex Anion Self-Regenerator Suppressor (ASRS, P/N 43187). Um dispositivo supressor equivalente pode ser utilizado desde que sejam alcançados limites de detecção comparáveis e a estabilidade basal adequada seja

alcançada conforme medido por um ruído de linha de base combinada não superior a 5 nS por minuto em relação à condutividade de fundo;

- 2.1.3. Detector – célula de condutividade (Dionex CD20, ou equivalente);
- 2.2. Balança analítica ± 0.1 mg de sensibilidade, usada para pesar com precisão os sais de analito para a preparação padrão de estoque;
- 2.3. Balança Top Loading ± 10 mg de sensibilidade. Usada para pesar com precisão os reagentes para preparação de eluentes;
- 2.4. Barcos de pesagem, de plástico, descartáveis – para pesar os reagentes eluentes;
- 2.5. Seringas de plástico, descartáveis, 10 mL – usadas durante a preparação da amostra;
- 2.6. Pipetas Pasteur, plástico ou vidro, descartáveis, graduadas, 5 mL e 10 mL;
- 2.7. Micro béquer de plástico, descartáveis – usados durante a preparação da amostra.

3. REAGENTES E PADRÕES

- 3.1. Água deionizada, Tipo I, 18 M Ω -cm;
- 3.2. Solução de eluente: Carbonato de sódio (CASRN 497-19-8) 9,0 mM. Dissolver 1,91 g de carbonato de sódio (Na₂CO₃) em água e diluir para 2 L;
 - 3.2.1. Esta solução eluente deve ser purgada por 10 minutos com hélio antes do uso para remover gases dissolvidos que podem formar microbolhas no IC comprometendo a performance do sistema e comprometendo a integridade dos dados;
- 3.3. Soluções padrão estoque, 1000 mg/L (1 mg/mL): Soluções estoque padrão podem ser compradas como soluções certificadas ou preparadas a partir de reagente grau p.a, sais de potássio ou sódio, conforme apontado abaixo:
 - 3.3.1. Cloreto (Cl⁻) a 1000 mg/L: Dissolver 0,1649 g de cloreto de sódio (NaCl, CASRN 7647-14-5) em água deionizada e diluir para 100 mL em balão volumétrico;
 - 3.3.2. Nitrato (NO₃⁻) a 1000 mg/L: Dissolver 0,6068 g de nitrato de sódio (NaNO₃, CASRN 7631-99-4) em água deionizada e diluir para 100 mL em balão volumétrico;
 - 3.3.3. Nitrito (NO₂⁻) a 1000 mg/L: Dissolver 0,4926 g de nitrito de sódio (NaNO₂, CASRN 7632-00-0) em água deionizada e diluir para 100 mL em balão volumétrico;

3.3.4. Sulfato (SO_4^{2-}) a 1000 mg/L: Dissolver 0,1814 g de sulfato de potássio (K_2SO_4 , CASRN 7778-80-5) em água deionizada e diluir para 100 mL em balão volumétrico.

4. CALIBRAÇÃO E PADRONIZAÇÃO

4.1. Estabelecer parâmetros de operação equivalentes aos indicados pela Tabela 2;

4.2. Estimar o Intervalo de Padronização Linear (LPR) – O LPR deve cobrir o intervalo de concentração esperado das amostras e não deve se estender por mais de 2 ordens de grandeza na concentração (por exemplo, se quantificar o nitrato na faixa esperada de 1,0 mg/L a 10 mg/L, 2 ordens de grandeza permitiriam os padrões mínimo e máximo de 0,20 mg/L e 20 mg/L, respectivamente.) A restrição de 2 ordens de grandeza é prescrita, uma vez que é difícil manter a linearidade em toda a gama da padronização;

4.2.1. Se a quantificação desejada for em uma faixa maior, então devem ser preparadas duas curvas de padronização separadas;

4.2.2. Para uma curva de padronização individual, é necessário um mínimo de três padrões para uma curva que se estende por uma única ordem de grandeza e um mínimo de cinco padrões é necessário se a curva abranger duas ordens de grandeza. (Por exemplo, usando o exemplo de nitrato mencionado acima na seção 4.2., mas neste caso, limitar a curva para se estender somente de 1,0 mg/L a 10 mg/L ou uma única ordem de grandeza. Um terceiro padrão é requerido em algum lugar no meio do intervalo. Para a padronização na faixa de 0,20 mg/L a 20 mg/L, em duas ordens de grandeza, cinco padrões devem ser empregados, cada um nos intervalos de concentração inferior e superior e os outros três divididos proporcionalmente no meio da curva);

4.3. Prepare os padrões colocando cuidadosamente volumes medidos de um ou mais padrões de estoque (seção 3.3.) em um balão volumétrico e diluindo em volume com água deionizada;

4.4. Usando uma coluna de 2 mm, injete 10 μ L de cada padrão. Tabule as respostas da área de pico *versus* a concentração. Os resultados são usados para preparar curvas de padronização usando um ajuste de mínimos quadrados linear para cada analito;

4.5. As áreas de pico são fortemente recomendadas, uma vez que foram consideradas mais consistentes, em termos de quantificação, do que as alturas dos picos. A altura do pico

pode tender a ser suprimida como resultado de altos níveis de ânions comuns em uma determinada matriz que pode competir por sítios de troca.

5. PROCEDIMENTOS

- 5.1. A Tabela 2 resume as condições de operação recomendadas para o cromatógrafo de íons, enquanto na Tabela 1 estão incluídos os tempos de retenção estimados que podem ser alcançados por este método;
- 5.2. Verificar a calibração do sistema diariamente e, se necessário, recalibrar conforme a seção 4;
- 5.3. Preparação da amostra
 - 5.3.1. Para amostras refrigeradas ou aquelas que chegam frias ao laboratório, assegurar-se de que as amostras tenham chegado à temperatura ambiente antes de realizar a análise de amostras, permitindo que as amostras aqueçam na bancada por pelo menos 1 hora;
 - 5.3.2. Prepare uma alíquota de 10,0 mL de amostra fortificada substitutiva que pode ser mantida para injeção manual direta ou utilizada para preencher um frasco amostrador. Adicione 20 µL da solução de substituição (seção 3.3.) a um micro béquer descartável de 20 mL. Usando uma pipeta descartável de 10,0 mL, coloque exatamente 10,0 mL de amostra no micro béquer e misture. A amostra já está pronta para análise;
- 5.4. Usando uma seringa de plástico de 10 mL, retire a amostra do micro béquer e coloque um filtro de partículas de 0,45 µm (demonstrando estar livre de contaminantes iônicos) diretamente na seringa. Filtre a amostra em um frasco amostrador (se o frasco não for projetado para filtrar automaticamente) ou carregue manualmente a injeção do *loop*, injetando uma quantidade fixa de amostra bem misturada;
- 5.5. Usando uma coluna de 2 mm, injete 10 µL de cada amostra. Tabule as respostas da área de pico *versus* a concentração. Durante este procedimento, os tempos de retenção devem ser registrados. Use o mesmo tamanho de *loop* para padrões e amostras. Registre o tamanho do pico resultante nas unidades de área. Um sistema automatizado de injeção de volume constante também pode ser usado;
- 5.6. Se a resposta de um analito de amostra exceder o intervalo de padronização, a amostra pode ser diluída com uma quantidade apropriada de água reagentes e reanalisada. Se isso não for possível, três novos padrões devem ser preparados para criar uma curva separada

de alta concentração, um padrão próximo da concentração estimada e os outros dois conjuntos em torno de um intervalo equivalente a $\pm 25\%$ da concentração estimada. O último procedimento envolve significativamente mais tempo do que uma simples diluição da amostra, portanto, é aconselhável coletar amostra suficiente para permitir a diluição da amostra ou a reanálise da amostra, se necessário.

6. ANÁLISE DOS DADOS E CÁLCULOS

- 6.1. Prepare uma curva analítica para cada analito, plotando a resposta do instrumento, na forma de área do pico, *versus* concentração do padrão. Calcule a concentração da amostra comparando a resposta da amostra com a curva padrão. Se uma amostra tiver sido diluída, multiplique a resposta pelo fator de diluição apropriado;
- 6.2. Informe APENAS os valores que se enquadrem entre os padrões mais baixos e mais altos. As amostras com respostas dos analitos que excederem o padrão mais alto devem ser diluídas e reanalisadas;
- 6.3. Informar a concentração de ânions em mg/L.

7. TABELAS

Tabela 1 – Analitos e seus respectivos tempos de retenção estimados

ANALITO	TEMPO DE RETENÇÃO (MIN)
Cloreto	4,67
Nitrito	6,01
Nitrato	9,84
Sulfato	13,49

Fonte: PFAFF et al., 1997.

Condições padrão:

Tabela 2 – Condições de operação do método

Cromatógrafo de íons	Dionex DX500
Colunas	Dionex AG9-HC/AS9-HC, 2 mm
Detector	Detector supressor de condutividade, Dionex CD20
Supressor	ASRS-I, modo eletrolítico de fonte externa, 100 mA
Eluente	9,0 mM Na ₂ CO ₃
Fluxo de eluente	0,40 mL/min
Loop de amostra	10 µL
Contrapressão	2800 psi
Condutividade de fundo	22 µS
Tempo recomendado de análise	25 minutos

Fonte: PFAFF et al., 1997.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

PFAFF, J. D.; HAUTMAN, D. P.; MUNCH, D. J. Determination of Inorganic Anions in Drinking Water by Ion Chromatography. **EPA Method**, v. 300, 1997.