



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 Determinação de cromo hexavalente (na forma de cromato) dissolvido em água potável e águas subterrâneas		N COL-01	REV. 01
VISTO		CrO ₄ ²⁻	APLICAÇÃO
DATA	INICIAL 01/03/01	Preparo e medida de curvas de calibração.	Tec. Anal. Quím Aula prática
	REVISÃO 06/06/17	Método de ensaio	APROVAÇÃO Maria da Rosa Capri

1. OBJETIVO

Esta norma fornece procedimentos para determinação de cromo hexavalente (na forma de cromato) dissolvido em água potável e águas subterrâneas.

2. APARELHAGEM

2.1. Cromatógrafo de íons

2.1.1. Instrumento equipado com uma bomba capaz de suportar uma contrapressão mínima de 2000 psi e de fornecer um fluxo constante na faixa de 1-5 mL/min, e que não contenha partes metálicas no trajeto da amostra, do eluente ou do reagente;

2.1.2. Fornecimento de gás hélio (alta pureza, 99,995 %)

2.1.3. Loops de amostra de tamanhos variados (50-250 µL);

2.1.4. Coluna de guarda - uma coluna colocada antes da coluna separadora e contendo um sorvente capaz de remover substâncias orgânicas e partículas que poderiam danificar a coluna separadora (Dionex IonPac NG1 ou equivalente).

2.1.5. Coluna de separação – Coluna compactada com uma resina de troca aniônica de alta capacidade capaz de separar CrO_4^{2-} de outros componentes da amostra (Dionex IonPac AS7 ou equivalente);

2.1.6. Detector de lâmpada visível que não contenha peças metálicas em contato com a trajetória do eluente. O comprimento de onda de detecção é de 530 nm;

2.1.7. Gravador, integrador ou computador para receber sinais analógicos ou digitais para registrar a resposta do detector (altura ou área do pico) em função do tempo.

2.2. Materiais de laboratório

2.2.1. Balões volumétricos de classe A e proveta graduada;

2.2.2. Pipeta graduada de classe A;

2.2.3. Filtros de seringa de 0,45 μm ;

2.2.4. Seringas descartáveis de 10 mL;

2.3. Medidor de pH – para ler uma faixa de pH de 0-14 com precisão $\pm 0,03$ unidades de pH;

3. REAGENTES E PADRÕES

3.1. Reagentes – todos os produtos químicos são de padrão ACS, salvo indicação contrária;

3.1.1. Hidróxido de amônio, NH_4OH , (SG = 0,902), (CASRN 1336-21-6);

3.1.2. Sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, (CASRN 7783-20-2);

3.1.3. 1,5-difenilcarbazida, (CASRN 140-22-7);

3.1.4. Metanol, grau HPLC;

3.1.5. Ácido sulfúrico, concentrado (SG = 1,84).

3.2. Água - para todas as preparações e diluições de amostra, é necessária água de tipo I (ASTM D1193). Pode obter-se água adequada passando água destilada através de um leito misto de resinas de troca de ânions e cátions.

- 3.3. Solução padrão de Cr (VI) – para preparar uma solução de 1 g/L, dissolver 4,501 g de $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em água tipo I e diluir para 1 L;
- 3.4. Eluente - dissolver 33 g de sulfato de amônio em 500 mL de água tipo I e adicionar 6,5 mL de hidróxido de amônio. Diluir para 1 L com água tipo I;
- 3.5. Reagente pós coluna - Dissolver 0,5 g de 1,5-difenilcarbazida em 100 mL de metanol de grau HPLC. Adicionar a cerca de 500 mL de água tipo I contendo 28 mL de ácido sulfúrico a 98% enquanto se agita. Diluir com água tipo I a 1 L em um balão volumétrico. O reagente é estável por quatro ou cinco dias, mas deve ser preparado apenas conforme necessário.
- 3.6. Solução tampão - Dissolver 33 g de sulfato de amônio em 75 mL de água tipo I e adicionar 6,5 mL de hidróxido de amônio. Diluir para 100 mL com água tipo I.

4. TRATAMENTO DA AMOSTRA

- 4.1. Para a determinação de Cr (VI) dissolvido, a amostra deve ser filtrada através de um filtro de 0,45 μm . Use uma porção da amostra para rinsar a seringa de filtração e filtre e, em seguida, colete o volume necessário de filtrado. Ajuste o pH da amostra para 9,5, adicionando gota a gota a solução do tampão, verificando periodicamente o pH com o medidor de pH. Aproximadamente 10 mL de amostra são suficientes para três análises de IC;
- 4.2. Armazene as amostras a 4 °C. Traga para a temperatura ambiente antes da análise. As amostras devem ser analisadas no prazo de 24 horas após a coleta.

5. CALIBRAÇÃO E PADRONIZAÇÃO

- 5.1. Estabeleça as condições de operação do IC conforme indicado na Tabela 2. O fluxo da bomba de eluente é ajustado em 1,5 mL/min, e a pressão do módulo de entrega de reagente ajustada de modo que o fluxo de reagente pós coluna que sai do detector seja de 2,0 mL/min. Isso requer ajuste manual e medição do fluxo final usando uma proveta graduada e um cronômetro. Um período de aquecimento de cerca de 30 minutos após o ajuste da vazão é recomendado e a vazão deve ser verificada antes da padronização e da análise da amostra;
- 5.2. O tamanho do loop de injeção de amostra deve ser escolhido com base nas concentrações de amostra esperadas e na configuração selecionada de sensibilidade do espectrofotômetro. Um loop de 250 μL foi usado para estabelecer os limites de detecção do método na Tabela 1. Um loop de 50 μL é normalmente suficiente para concentrações mais elevadas.

6. PROCEDIMENTO

- 6.1. As amostras filtradas e ajustadas em relação ao pH devem ser levadas à temperatura ambiente antes da análise;
- 6.2. Inicie a configuração operacional do instrumento descrita na Seção 5 e na Tabela 2;
- 6.3. Padronização - Antes de analisar as amostras, uma padronização deve ser realizada usando um mínimo de três soluções padrão que suportam a faixa de concentração esperada das amostras. Os padrões devem ser preparados a partir do padrão de estoque (Seção 3.3) por diluição apropriada com água tipo I em balões volumétricos. A solução deve ser ajustada para pH 9-9,5 com a solução tampão (Seção 3.6);
- 6.4. Construa uma curva analítica da resposta do analito (altura ou área do pico) *versus* concentração do analito. O intervalo de padronização deve incluir o intervalo de concentração esperado das amostras. O coeficiente de correlação (r^2) para a curva deve ser 0.999 ou superior.
- 6.5. Com uma seringa ainda não utilizada, pegar aproximadamente 3 mL de amostra. Injetar 10x o volume do loop de amostra na válvula de injeção do IC. As concentrações de amostra que excedem o intervalo de padronização devem ser diluídas e reanalisadas.
- 6.6. A concentração da amostra pode ser calculada a partir da curva analítica.

7. TABELAS

Tabela 1 – Limite de detecção do método (LDM) para Cr (VI)

Tipo de matriz	Concentração usada para calcular	
	LDM µg/L	LDM µg/L
Água reagente	1	0,4
Água potável	2	0,3
Água subterrânea	2	0,3

Fonte: ARAR; PFAFF, 1992.

Tabela 2 – Condições de operação do método

	Coluna de guarda - Dionex IonPac NG1 Coluna de separação - Dionex IonPac AS7
Colunas	
Eluente	250 mM (NH ₄) ₂ SO ₄ 100 mM NH ₄ OH Vazão = 1,5 mL/min
Reagente pós-coluna	2 mM Difenilcarbazida 10% v/v CH ₃ OH 1 N H ₂ SO ₄ Vazão = 0,5 mL/min
Detector	Visível a 530 nm
Tempo de retenção	3,8 minutos

Fonte: ARAR; PFAFF, 1992.

8. REFERÊNCIAS

ARAR, E. J.; PFAFF, J. D. Determination of dissolved hexavalent chromium in drinking water, groundwater, and industrial wastewater effluents by ion chromatography. **Methods for the Determination of Metals in Environmental Samples**, p. 233, 1992.