

5 METODOLOGIA

Duas situações distintas ocorrem no que diz respeito à amostragem. Na primeira, a amostragem é realizada pelo requerente (indivíduo ou empresa que solicita a realização de análises em amostras de águas subterrâneas) utilizando metodologia própria e empregando garrafas PET. Na segunda, é solicitado um kit de amostragem desenvolvido no departamento, contendo um procedimento para a coleta das amostras.

5.1 Metodologia para amostragem

O kit fornecido pelo departamento é composto por:

- 2 garrafas plásticas de 250 ml;
- 1 tubo de acrílico contendo ácido nítrico concentrado (HNO_3);
- 2 frascos de vidro com cintilador líquido;
- Procedimentos para a amostragem;
- Formulário de Cadastro de Amostras.

5.1.1 Coleta para análise química e físico-química

Caso a fonte não possua uma produção contínua, operando através de bombas, deixar fluir por 30 minutos antes de iniciar a coleta.

1. Com água da fonte, lavar uma das garrafas de 250 mL, por três vezes, com agitação.
2. Encher com água da fonte até o gargalo. Não adicionar o ácido nítrico.
3. Tampe-a bem.
4. Identificar com o nome da fonte.

5. Repetir o mesmo procedimento acima com a outra garrafa de 250 mL, adicionando o ácido nítrico contido no tubo de acrílico. Cuidado no manuseio deste, pois se trata de ácido concentrado.
6. Identificar com o nome da fonte, além da notação *ácido*.

5.1.2

Coleta para análise de radioatividade

1. Coletar 10 mL da amostra da parte central da corrente da fonte com o auxílio de uma seringa de 10 mL, podendo ser adquirida em qualquer farmácia.
2. Transferir a amostra para o frasco de vidro contendo o cintilador, apoiando a ponta da seringa no fundo deste.
3. Fechar bem a tampa do frasco utilizando, inclusive, fita adesiva. Evitar passar a fita pelo corpo do frasco.
4. Agitar por 60 segundos.
5. Não esquecer de anotar o dia e a hora da coleta da amostra no Formulário de Cadastro de Amostras.

5.2

Metodologia do laboratório

Em cada amostra recebida pelo laboratório são determinados os seguintes parâmetros: pH, condutividade elétrica, resíduo total, turbidez, alcalinidade, radioatividade em algumas amostras, ânions por cromatografia de íons e metais e sílica por ICP-MS.

5.2.1

pH

Para a determinação do pH, foi utilizado o pHmetro Gehaka Digital PG 2000, usando soluções tampão de pH igual a $4,00 \pm 0,02$ e $7,00 \pm 0,02$ da Vetec Química Ltda. O procedimento de calibração de pHmetro segue a Norma da ABNT NBR 9251:1986 (Água - Determinação do pH - Método eletrométrico).

Na calibração do aparelho, o eletrodo combinado (eletrodos de vidro e de referência juntos) foi deixado imerso em água durante e mesmo sem uso. Ao ligar

o aparelho, deixar aquecer por cerca de 30 minutos. Após, remover o eletrodo da água, lavá-lo com água destilada e enxugá-lo com papel macio. Imergir o eletrodo na solução tampão de pH 7,00 e esperar a estabilização até atingir o valor do pH. Em seguida, proceder de mesma forma para a solução tampão de pH 4,00. Remover o eletrodo da solução tampão e lavar o mesmo com água destilada.

Para a medida do pH, foram colocados cerca de 30 mL da amostra em um béquer de 50 mL. Em seguida, mergulhar por três vezes o eletrodo e deixar em repouso, esperar estabilizar e fazer a leitura. Retirar e lavar o eletrodo com água destilada e secá-lo com papel macio, procedendo, assim, com as demais amostras.

5.2.2 Condutividade Elétrica

Para a obtenção dos resultados, utilizou-se o condutivímetro ALFAKIT AT 230. A solução padrão de condutividade elétrica para a calibração do instrumento foi preparada de acordo com a Norma da ABNT NBR 14340:1999 (Determinação da condutividade e da resistividade elétrica), utilizando cloreto de potássio, p.a, KCl, anidro, seco em estufa a 105 °C por duas horas (Tabela 4).

Tabela 4: Padrões para determinação da condutividade elétrica a 25 °C.

Solução padrão de KCl	Preparo
0,01 M	0,7455 g de KCl em 1 L
0,001 M	Diluir 100 mL da solução 0,01 M em 1 L

Após a preparação da solução de KCl 0,001 M, a célula de condutividade foi lavada, sendo colocada três vezes e, em seguida, deixada em repouso no béquer contendo a solução de KCl 0,001 M até o condutivímetro marcar aproximadamente $146,9 \mu\text{S cm}^{-1}$, o valor da condutividade esperada para a solução de KCl 0,001 M. Depois, lavar a célula com água destilada e secar com papel macio. Colocar 30 mL da amostra em um béquer de 50 mL, mergulhar três vezes a célula e deixá-la em repouso até estabilizar para a leitura da condutividade. Retirar a célula do béquer, lavar com água destilada, secar com papel macio e continuar com as outras amostras.

5.2.3 Alcalinidade

A determinação da alcalinidade foi baseada nas Normas da ABNT NBR 5762:1977 e NBR 10230:1988 (Águas minerais e de mesa - Determinação de alcalinidade em água por titulação direta).

Para a realização do procedimento foram preparadas as seguintes soluções:

a) Solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,02 N.

Pipetar 100 mL de H_2SO_4 0,2 N para um balão volumétrico de 1000 mL, avolumando com águas destilada.

b) Solução padrão de carbonato de sódio (Na_2CO_3) 0,02 N.

Dissolver 1,0600 g de Na_2CO_3 anidro, seco em estufa a 250 °C por quatro horas, em um balão volumétrico de 1000 mL, completando-o com água destilada.

c) Indicador de alaranjado de metila.

Dissolver 0,05 g de alaranjado de metila em 100 mL de água destilada.

d) Indicador fenolftaleína.

Dissolver 0,5 g de fenolftaleína em 50 mL de álcool etílico 95 % e diluir a 100 mL com água destilada.

A padronização da solução de ácido sulfúrico 0,02 N foi feita pipetando 25 mL da solução de Na_2CO_3 para um erlenmeyer de 250 mL e adicionando 2 gotas de fenolftaleína. Titular com solução de H_2SO_4 0,02 N até o desaparecimento da coloração rosa. Adicionar 5 gotas do indicador alaranjado de metila. Continuar a titulação até a mudança de cor, de amarela para vermelho-alaranjado.

O fator (F) da solução de ácido sulfúrico 0,02 N é dado pela equação 12;

$$F = \frac{25}{V} \quad (12)$$

onde:

V = volume total, em mL, de H_2SO_4 0,02 N utilizado na titulação com Na_2CO_3 0,02 N

Para a análise de cada amostra, foi feita uma duplicata para a obtenção de um volume médio (V_m) de H_2SO_4 gasto na titulação. Logo, foram medidos 50 mL da amostra em uma pipeta de 50 mL e transferido para um erlenmeyer, sendo

adicionado 4 ou 5 gotas de alaranjado de metila ($\text{pH} < 8$), tornando a solução amarela. Titular com H_2SO_4 0,02 N até a mudança da cor para vermelho-alaranjado e anotar o volume gasto.

Nas amostras com $\text{pH} > 8$, adicionar 4 ou 5 gotas de fenolftaleína, logo a amostra ficará vermelha. Titular até a cor vermelha desaparecer. Adicionar 4 ou 5 gotas de alaranjado de metila e prossiga a titulação até a mudança da cor amarela para vermelha-alaranjada.

A alcalinidade é expressa em termos de CaCO_3 e foi obtida pela equação 13:

$$\text{Alcalinidade total (mg.L}^{-1}\text{)} = \frac{V_m \cdot F \cdot 1000}{V_A} \quad (13)$$

onde:

F = fator da solução de H_2SO_4 0,02 N.

V_A = volume da amostra em mL.

5.2.4 Turbidez

A turbidez das amostras foi determinada usando o Fotocolorímetro ALFAKIT AT2K, que também pode ser utilizado como turbidímetro. Logo, a turbidez é medida comparando-se um espalhamento de um feixe de luz ao passar pela amostra com o espalhamento de um feixe de igual intensidade ao passar por suspensão padrão. A calibração do aparelho foi feita segundo a Norma da ABNT MB-3227:1990 (Águas minerais e de mesa - Determinação da Turbidez).

As soluções a seguir, feitas para a calibração do aparelho, foram preparadas com água destilada, filtrada através de uma membrana de 0,2 μm , se tornando uma água livre de turbidez.

a) Solução A

Dissolver 1,0 g de sulfato de hidrazina em água destilada e diluir a 100mL em balão volumétrico.

b) Solução B

Dissolver 10,0 g de hexametenotetramina em água destilada a 100 mL em balão volumétrico.

c) Suspensão-estoque de turbidez a 4000 UT

Transferir para um erlenmeyer de 250 mL, através de uma pipeta de 50 mL, 50 mL da solução A e 50 mL da solução B. Homogeneizar e deixar em repouso durante 24 h à temperatura ambiente. A suspensão-estoque de turbidez a 4000 UT é estável por três meses.

A tabela 5 mostra as diluições da suspensão-estoque a 4000 UT para a preparação das suspensões-padrão de turbidez.

Tabela 5: Diluição da suspensão-estoque de turbidez a 4000 UT.

Volume de suspensão-estoque em mL para 100 mL de água destilada filtrada	Padrão de turbidez resultante (em UT)
2,50	100
1,25	50
0,25	10
0	0

Nota: Estas suspensões-padrão não são estáveis e devem ser preparadas antes do uso.

Para a análise das amostras foi realizado o seguinte procedimento:

1. Homogeneizar a amostra e esperar o desaparecimento das bolhas de ar.
2. Transferir a amostra para a cubeta do fotolorímetro, evitando a aderência de bolhas de ar nas paredes e no fundo da cubeta.
3. Limpar a parte externa da cubeta com papel macio e efetuar a leitura da amostra em UT.

Em cada amostra, foram determinadas a turbidez não-filtrada (T_N) e a turbidez filtrada (T_F). O resultado da turbidez foi dado pela equação 14:

$$\text{Turbidez (UT)} = T_N - T_F \quad (14)$$

5.2.5 Resíduo total

O resíduo total foi obtido segundo a Norma da ABNT 10214:1988 (Águas minerais e de mesa - Determinação do resíduo de evaporação, seco a 180° C), a partir do resultado da condutividade elétrica.

O resultado obtido pela evaporação, seco a 180° C, não é o real, e nem sempre coincide com o somatório dos elementos determinados individualmente, ou com o resíduo provável calculado da condutividade elétrica, sendo o que mais se aproxima do valor real.

Quando a condutividade da amostra é menor que 450 $\mu\text{S}/\text{cm}$ à temperatura de 25° C, o resíduo é calculado de acordo com a equação 15, adaptada da Norma da ABNT 10214:1988.

$$\text{Resíduo provável (mg.L}^{-1}\text{)} = [0,0104 + (0,000633 \text{ CE})] \quad (15)$$

onde:

CE = condutividade elétrica da amostra.

5.2.6 Dureza

A dureza total foi calculada a partir dos resultados do ICP-MS para as concentrações de Ca^{+2} e Mg^{+2} através da equação 16:

$$\text{Dureza total (mg L}^{-1}\text{ de CaCO}_3\text{)} = \left[\frac{[\text{Ca}^{+2}]}{40} + \frac{[\text{Mg}^{+2}]}{24,3} \right] \times 100 \quad (16)$$

Nota: O número 100 é proveniente da massa molecular de CaCO_3 (100 u.m.).

Para o resultado da dureza temporária, foram dadas respostas em função do valor da dureza total ou da alcalinidade total. Logo, duas situações distintas ocorrem:

1. Se a alcalinidade total for maior que a dureza total, será dado como resposta o valor da dureza total.
2. Caso contrário, a resposta será o valor da alcalinidade total.

Como a dureza total (D_T) é a soma da dureza permanente (D_P) com a temporária (D_{Tm}) (equação 17), pode-se determinar a dureza permanente por:

$$D_T \text{ (mg.L}^{-1}\text{ de CaCO}_3\text{)} = D_P + D_{Tm} \quad (17)$$

5.2.7 Radioatividade

A análise de radioatividade foi realizada usando o equipamento SAC-R5 da EBERLINE. Logo, foi feito o seguinte procedimento:

1. Ligar o aparelho com a tampa fechada;
2. Esperar estabilizar por 15 minutos;
3. Desligar;
4. Colocar o branco;
5. Ligar o aparelho;
6. Esperar o medidor estabilizar;
7. Anotar o valor de fundo, também conhecido com Background (BC), e o tempo de contagem (t_{contagem}) (10 minutos);
8. Retirar o branco e começar analisar as amostra;
9. Anotar o resultado e o tempo de contagem de cada amostra.

Para obter um valor médio de contagem (c_m), as amostras foram analisadas em duplicata, cada uma contendo um volume de 10 ml da amostra (V_a) e o cintilador, para fixar o gás na amostra, em um frasco de vidro. As equações abaixo foram utilizadas para obter o resultado da radioatividade (adaptado de Cothorn e Rebers, 1990).

- Diferença de tempo (Δt):

A diferença de tempo (s) é resultante do intervalo de tempo entre a análise (t_a) e a coleta (t_c).

$$\Delta t = t_a - t_c \quad (18)$$

- Fator de tempo (F):

$$F = \exp(0,1812 \times \Delta t) \quad (19)$$

- Atividade (a_b) (Bq L^{-1}):

$$a_b = \frac{(c_m - \text{BC}) \times F}{60 \times \Delta t \times 4 \times (V_a/1000)} \quad (20)$$

- Atividade (a_m) (unidades mache):

$$a_m = \frac{a_b \times 5}{66,7} \quad (21)$$

- Limites de Detecção LD (unidades mache):

$$LD = \frac{4,66 \times (BC/\Delta t)^{1/2}}{(60 \times 4 (V_a/1000) \times t_{contagem})/66,7} \quad (22)$$

O resultado final para a radioatividade leva em consideração as seguintes observações:

1. Se a atividade a_m (unidades mache) for maior que o limite de detecção (LD) (unidades mache), a resposta será a atividade a_m (unidades mache).
2. Caso contrário, a resposta será o limite de detecção LD (unidades mache).

5.2.8

Ânions por cromatografia de íons

A cromatografia de íons é uma técnica físico-química de separação dos compostos ionizados e ionizáveis, que permite análises quantitativas de íons orgânicos e inorgânicos, mesmo em uma mistura complexa. Reconhece-se que um número elevado de ânions pode ser separado e determinado rapidamente com alta precisão. Por esta razão, este método tem sido aplicado na prática de análise de água. (Nollet, 2000).

Os componentes típicos utilizados no sistema do cromatógrafo de íons DX-120 da Dionex incluem:

- um mostrador automático;
- um reservatório para o eluente;
- uma bomba de alta pressão;
- uma válvula de injeção;
- um loop de 483 μ L;
- uma coluna protetora AG14 (Dionex);
- uma coluna analítica AS14 (Dionex);
- um dispositivo supressor ASRS-ULTRA 4 mm (Dionex);
- um detector elétrico de condutividade.



Figura 8: Cromatógrafo de Íons modelo DX-120 da Dionex utilizado na PUC-Rio.

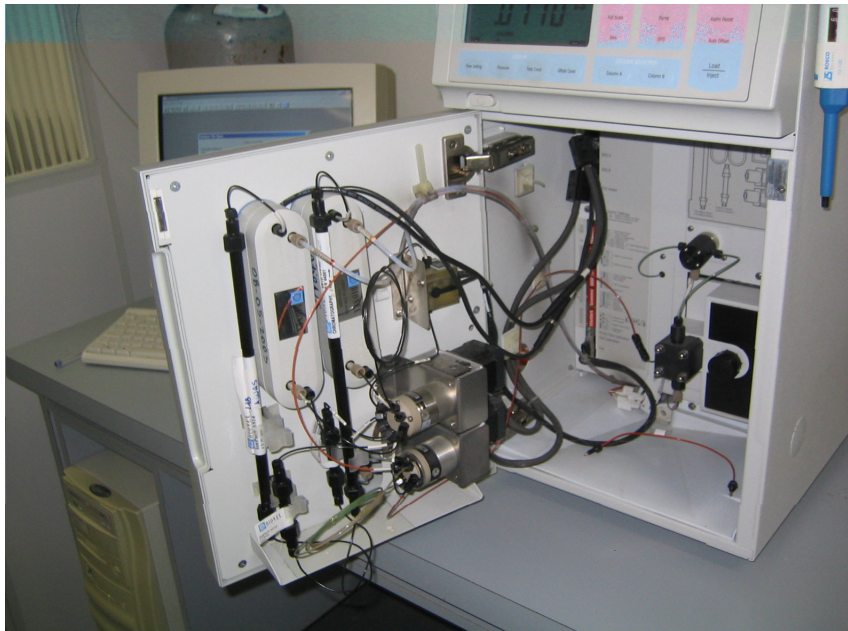


Figura 9: Cromatógrafo de Íons modelo DX-120 da Dionex utilizado na PUC-Rio, mostrando as colunas protetoras e analíticas para a análise de ânions.

No cromatógrafo de íons, uma fase móvel apropriada, chamada de eluente, flui constantemente através das colunas e do detector. Todos os componentes em contato com o eluente e com as amostras são feitos de componentes inertes. Depois da preparação da amostra, passando-a por um filtro de membrana de 0,45 µm e diluída quando necessário, a amostra é introduzida no cromatógrafo de íons através da válvula de injeção, a qual injeta um volume constante da mistura amostra-eluente nas colunas protetoras e analíticas (separadora). As formas ionizadas dos analitos, presentes na fase móvel, são, preferencialmente, retidas nos sítios iônicos contendo cargas opostas, localizados na fase estacionária (resina trocadora iônica). A fase estacionária consiste de um suporte sólido contendo um grupo funcional com carga positiva (R^+) e esse grupo é neutralizado por um número equivalente de íons de carga oposta da fase móvel, o contra-íon (Y^-). A troca iônica envolve a competição entre os íons do soluto (X^-), presentes na fase móvel, e o contra-íon nos sítios iônicos da fase estacionária. O processo de troca aniônica pode ser representado pelo seguinte equilíbrio:



A separação dos ânions de interesse é baseada na força das interações eletrostáticas entre os íons contidos na amostra e os contra-íons nos sítios ativos ou locais de troca. Os íons que interagem fracamente com os íons dos sítios ativos serão menos retidos e terão um menor tempo de retenção, enquanto que os íons com interações fortes serão mais retidos e terão um maior tempo de retenção.

Após a passagem pela coluna analítica, os íons do eluente são neutralizados pela coluna do supressor e os íons da amostra convertidos em seus ácidos e bases fortes para a detecção quantitativa, ou seja, a coluna do supressor converte quimicamente a espécie altamente condutiva do eluente na espécie menos condutiva, tendo por resultado a sensibilidade da detecção aumentada para os analitos (Weiss, 1995).

Os ânions determinados pela técnica de cromatografia de íons foram: fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e sulfato (SO_4^{2-}). Para a obtenção dos resultados, foi determinada a área de contagem de cada ânion nas amostras e comparados com a curva de calibração para determinar suas respectivas concentrações.

As soluções preparadas para este método foram feitas em tubos de polipropileno com tampa de rosca de volume total de 10 e 50 mL, sendo estes previamente descontaminados.

- Eluente: Carbonato de sódio (Na_2CO_3) 4,8 mM + Bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,6 mM.

Para a separação de ânions, os melhores eluentes são aqueles que apresentam pK_a maior do que 6,0. Isto inclui o hidróxido de sódio, que é bastante empregado na eluição de ânions (Morales et al., 2000).

Para eluição isocrática, a qual a concentração do eluente permanece constante durante todo o processo cromatográfico, o tampão carbonato de sódio/bicarbonato de sódio tem sido amplamente empregado, por ter maior capacidade de deslocamento, permitindo sua utilização em concentrações muito baixas. A figura 10 representa a detecção de ânions com esse eluente:

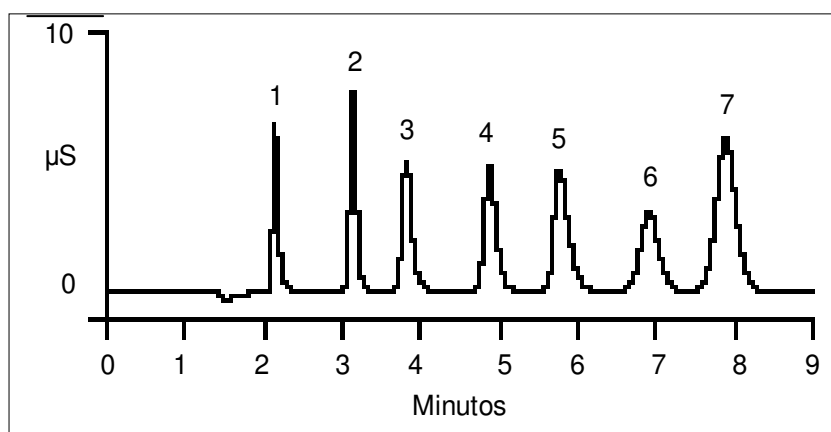


Figura 10: Detecção de ânions com supressão (Coluna Dionex AS14; Eluente: carbonato de sódio 4,8 mM/bicarbonato de sódio 0,6mM; 2 mL min⁻¹; Picos: 1- Fluoreto, 2- Cloreto, 3- Nitrito, 4- Brometo, 5- Nitrato, 6- Fosfato e 7- Sulfato).

A preparação do eluente carbonato de sódio (Na_2CO_3) 4,8 mM/bicarbonato de sódio (NaHCO_3) 0,6 mM, foi feito através do seguinte procedimento:

1. Dissolver 10,5990 g de Na_2CO_3 em 50 mL de água Milli-Q, formando uma solução de Na_2CO_3 2 M.
2. Dissolver 4,2003 g de NaHCO_3 em 50 mL de água Milli-Q, originando uma solução de NaHCO_3 1 M.
3. Colocar 4,8 mL da solução de Na_2CO_3 2 M e 1,2 mL da solução de NaHCO_3 1 M em um balão volumétrico de 2 L e avolumar, resultando na

solução do eluente com as concentrações desejadas Na_2CO_3 4,8 mM + NaHCO_3 0,6 mM.

- Preparo das soluções padrão de ânions.

Cada solução padrão de ânion preparada a partir do respectivo sal possui concentração de 1000 ppm e foi feita em um tubo de 50 mL de volume total para que estes sais fossem dissolvidos.

Tabela 6: Quantidade de sal dissolvido em 50 mL de água Milli-Q, formando uma solução de 1000 ppm.

Sal dissolvido	Quantidade de sal (mg)
Na_2SO_4	0,0740
NaCl	0,0824
NaBr	0,0644
NaNO_3	0,0685
NaF	0,1106
KH_2PO_4	0,0717

- Preparo da solução multielementar de 100 ppm.

Colocar 1 mL de cada padrão de 1000 ppm em um tubo de 10 mL e avolumar com água Milli-Q.

- Preparo da curva de 1 a 10 ppm.

Da solução multielementar de 100 ppm, preparar 4 tubos de 10 mL a serem completados até o volume do mesmo.

Tabela 7: Volume as solução multielementar de 100 ppm a ser colocada no tubo de 10 mL.

Tubo	Volume da solução multielementar (mL)	Concentração (ppm)
1	0,10	1,00
2	0,25	2,50
3	0,50	5,00
4	1,00	10,00

- Preparo da curva de 10 a 1000 ppb.

A partir das soluções de 1 e 10 ppm feitas na tabela 7, preparar 10 mL das soluções de 10, 20, 50, 100 e 500 ppb, conforme a tabela 7.

Tabela 8: Volume das soluções de 1 e 10 ppm usados no preparo das soluções de 10, 20, 50, 100 e 500 ppb.

Solução usada	Volume da solução usada (mL)	Concentração (ppb)
1 ppm	0,1	10,0
1 ppm	0,2	20,0
1 ppm	0,5	50,0
10 ppm	0,1	100,0
10 ppm	0,5	500,0

A solução de 1000 ppb corresponde à solução de 1 ppm.

5.2.8.1

Características da resina trocadora de íons

A eficiência da análise cromatográfica, ou seja, rapidez analítica com boa resolução está intimamente relacionada ao tipo de resina empregada na fase estacionária. Para a cromatografia de íons, em especial, é necessário que, além de grãos pequenos e uniformes, a resina tenha curtos caminho de difusão.

Para a separação de ânions, resinas poliméricas são preferíveis já que sua faixa de tolerância a grandes variações a pHs é bastante alta. Enquanto resinas a base de sílica resistem à pHs de 2 a 8, apenas as resinas como as citadas abaixo podem resistir à pHs de fase móvel bem mais altos:

- Copolímeros de poliestireno/divinilbenzeno;
- Polimetacrilato;
- Polivinil.

O empacotamento de colunas aniônicas é composto de uma superfície sulfonada com núcleo poliestireno/divinilbenzeno e uma superfície totalmente porosa ou de Látex. A preparação de um empacotamento pelicular envolve a síntese do substrato (núcleo da resina) através de co-polimerização entre o poliestireno e o divinilbenzeno formando esferas de 5 a 30 μm de diâmetro. Estes dois grupos funcionais reagem simultaneamente, de forma cruzada com as duas cadeias de poliestireno. O substrato é então sulfonado. A síntese do Látex envolve o mesmo procedimento exceto pelo tamanho das partículas resultantes, que no caso possuem 0,1 μm de diâmetro. A superfície do Látex pode ser sulfonada. O Látex e o substrato são então altamente pressurizados e empacotados nas colunas que aglomeram o Látex na superfície de substrato. A rigidez e a resistência mecânica do empacotamento são dadas em função da quantidade de DVB

presente. Cadeias com várias ligações cruzadas são mais rígidas, e, portanto menos móveis.

5.2.8.2 Detectores

Os detectores usados na cromatografia de íons são os mesmo usados nas análises por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), podendo ser separados em duas classes: óticos e eletroquímicos. Os detectores óticos medem as radiações na faixa do UV-vísivel. Os detectores eletroquímicos, usados neste trabalho, medem a corrente resultante da aplicação de um potencial, que dependendo de como este é aplicado, tanto a condutividade da solução quanto a corrente provocada pela oxidação/redução dos analitos podem ser medidos.

Os detectores de condutividade elétrica são os mais usados na cromatografia de íons em função das espécies separadas por troca iônica estarem parcialmente ou totalmente dissociadas em íons, portanto, possuindo a capacidade de conduzir carga elétrica em solução. Entretanto, é necessário também um sistema de detecção contínuo para que se obtenham melhores resultados. Logo, tratando-se de análise de íons em solução, a propriedade mais adequada a esse propósito é a condutividade. Empregando um eluente menos concentrado, há uma profunda melhora na detecção por condutividade, pois há maiores possibilidades de se perceber as diferenças na condutividade que acompanham a eluição dos íons.

A condutividade de um eletrólito em soluções diluídas é diretamente proporcional a sua concentração, o que proporciona curvas de calibração lineares, elaboradas a partir da área ou altura do pico de cada íon. Porém, isto nem sempre acontece. Segundo Soluri (2005), existem três motivos que podem resultar em curvas não lineares:

- saturação da coluna: grandes volumes de amostra podem provocar picos assimétricos resultando numa redução da altura e área desses picos;
- eletrólitos fracos: a condutividade de eletrólitos fracos não é proporcional à concentração, exceto em soluções muito diluídas. Se o analito é um ânion derivado de ácido fraco e o contra-íon após a supressão é o H^+ , a formação de espécies neutras é favorecida, na

medida em que a concentração do analito aumentar. O resultado é uma curva de calibração que só é linear a baixas concentrações, sendo um problema exclusivo da cromatografia de íons com supressão.

- não dissociação do eluente: quando um ácido fraco é usado como eluente e a dissociação do ácido não é totalmente suprimida pelo supressor, resulta numa curva de calibração não linear. Normalmente isto ocorre quando tampões, tais como carbonato de sódio/bicarbonato de sódio, são usados como eluente, com supressão de condutividade.

Logo, o motivo para esta não linearidade, acima citado, compreende ao fato de que um analito de um ácido forte provoca aumento de íons hidrogênio no volume de eluição, provocando redução na dissociação do ácido fraco do eluente, afetando o ruído de fundo.

5.2.9 Metais e silício por ICP- MS

O princípio básico da espectrometria de massas com um plasma indutivo acoplado (ICP-MS) é relativamente simples. As amostras são introduzidas em um plasma de argônio a uma temperatura de aproximadamente 8000 K, na forma de uma névoa finamente dispersa, a qual é dessolvatada e vaporizada. Ao longo do trajeto no plasma, ocorre dissociação e ionização. Os íons formados são retirados do plasma através de uma interface, contendo um cone amostrador, e transferidos para o quadrupolo através de um cone skimmer, sendo que cada cone possui uma abertura de 1 mm de diâmetro. No quadrupolo, os íons são separados em relação às suas razões massa/carga e, então, detectados por um multiplicador de elétrons.

A figura 11 representa um esquema de um ICP-MS típico utilizado para a determinação de metais e sílica em amostra de água.

O espectrômetro de massa usado nas análises de água subterrânea foi do tipo quadrupolo, modelo Elan[®] 6000, Perkin Elmer-Sciex. O equipamento possui um conjunto de nebulizador do tipo “cross flow” e de uma câmara de nebulização. Este é o conjunto nebulizador/câmara de nebulização padrão da Perkin-Elmer. Entretanto, foi utilizado neste trabalho, um nebulizador ultrassônico U-6000 AT Plus para obter uma maior sensibilidade.

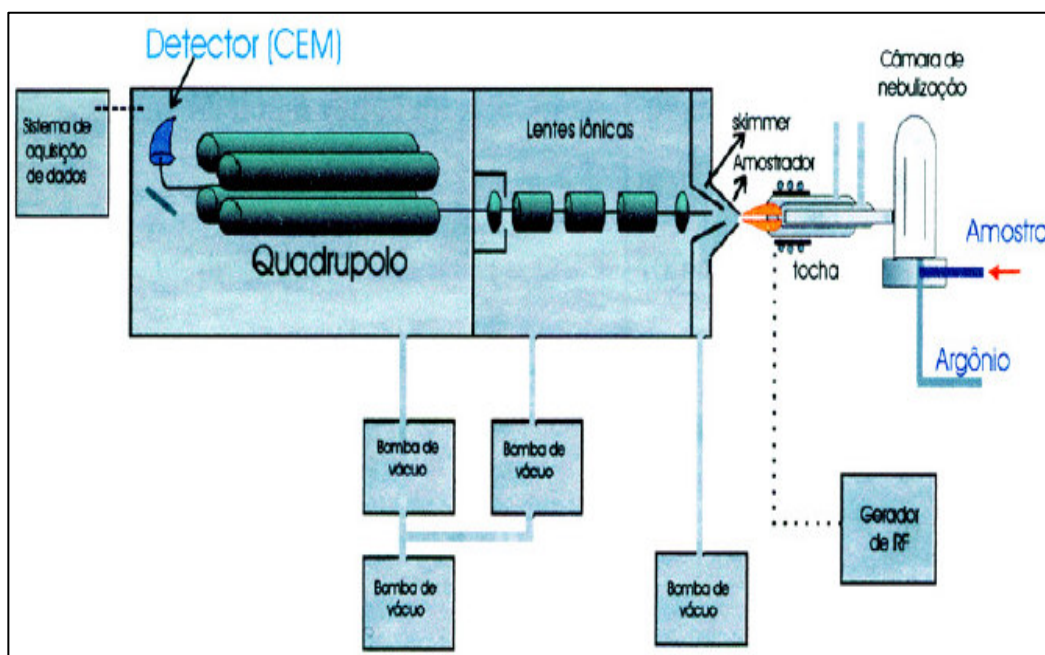


Figura 11: Diagrama esquemático de um sistema de ICP-MS típico, mostrando os principais componentes (adaptado por Montaser e Golightly, 1987).

O instrumento foi otimizado de acordo com as recomendações do fabricante, com algumas modificações nas soluções de calibração. A modificação introduzida na solução padrão de calibração da massa foi o uso de uma mistura de 4 soluções multielementar, resultando em um total de 49 elementos químicos. Os parâmetros instrumentais utilizados estão na tabela 9.

Tabela 9: Condições de Operação do ICP-MS.

Condições do Plasma	
Potência da radiofrequência	1050 W
Vazão de argônio para o plasma	15,0 L min ⁻¹
Vazão de argônio auxiliar	1,0 L min ⁻¹
Vazão de argônio para o nebulizador	0,9 L min ⁻¹
Taxa de aspiração da amostra	1,0 mL min ⁻¹
Parâmetros de Medidas	
Modo de varredura	Peak hopping
Varredura da lente	Habilitada
Modo de detecção	Pulso e Analógico
Tempo de permanência	80 ms
Número de varreduras por leitura	3 (Quantitativo) e 1 (TotalQuant)
Número de leituras por replica	1 (Quantitativo) e 1 (TotalQuant)
Número de replicas	1 (Quantitativo) e 1 (TotalQuant)