



**Leitura de amostras preparadas para análise de arsênio ou
selênio via gerador de hidretos (HGAAS)**

PN - LAPOC – 7016 Revisão: 01

29/ABRIL/2014

COORDENAÇÃO DO LABORATÓRIO DE POÇOS DE CALDAS

◆ VÁLIDO SOMENTE NA WEB – IMPRESSÃO NÃO OFICIAL ◆

SUMÁRIO

- 1 - OBJETIVO
- 2 - CAMPO DE APLICAÇÃO
- 3 - REFERÊNCIAS
- 4 - DEFINIÇÕES
- 5 – DOCUMENTOS COMPLEMENTARES
- 6 – ROTINAS
 - 6.1 - PRINCÍPIO DO MÉTODO
 - 6.2 - MATERIAIS
 - 6.3 - DESCONTAMINAÇÃO DOS RECIPIENTES PARA ANÁLISE
 - 6.4 - INICIALIZAÇÃO DO INSTRUMENTO
 - 6.2 - CONFIGURAÇÃO DO PROGRAMA DE ANÁLISE
 - 6.3 - OTIMIZAÇÃO DO INSTRUMENTO PARA ANÁLISE
 - 6.4 - ANÁLISE UTILZANDO PROGRAMA CONFIGURADO
 - 6.5 - IMPRESSÃO DOS RESULTADOS
 - 6.6 - DESLIGANDO O INSTRUMENTO
 - 6.7 – CONTROLES DE QUALIDADE
- 7 - QUADRO DE EDIÇÃO
- 8 - ANEXOS

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)

1 - OBJETIVO

Indicar as etapas a serem observadas para análise elemental de amostras preparadas para análise via absorção atômica com geração de hidreto (HGAAS).

2 - CAMPO DE APLICAÇÃO

Setor de Química Analítica

3 - REFERÊNCIAS

3.1 – Manual Espectrômetro Varian 220 FS (SPECTRAA-110/220/880 series Operation Manual). Varian, May 1987

4 – DEFINIÇÕES

4.1 – HGAAS: espectroscopia de absorção atômica com geração de hidreto (HGAAS).

5 – DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

5.1 – PN-LAPOC-7003 - Digestão de solo e sedimento para determinação de metais bio-disponíveis, em sua revisão vigente

5.2 – PN-LAPOC-7012 - Preparação de amostras de águas para análise de selênio via gerador de hidretos (HGAAS) , em sua revisão vigente

5.3 - PN-LAPOC-7013 - Preparação de amostras de águas para análise de arsênio via gerador de hidretos (HGAAS) , em sua revisão vigente

5.4 – Formulário de anotação manual da digestão das amostras para Selênio (FT-LAPOC-7012-01) , em sua revisão vigente

5.5 – Preparação de solução de HCl 10 M (FT-LAPOC-7012-02), em sua revisão vigente

5.6 - Formulário de anotação manual para a leitura de Se e As (FT-LAPOC-7016-01) , em sua revisão vigente

5.7 - Incerteza da determinação de As ou Se em águas por HGAAS (FT-LAPOC-7016-02), em sua revisão vigente

5.8 - Incerteza da determinação de As ou Se em solo por HGAAS (FT-LAPOC-7016-03), em sua revisão vigente

6 – ROTINAS

6.1 – PRINCÍPIO DO MÉTODO

A técnica de geração de hidretos tem por objetivo separar o analito da matriz para aumentar a sensibilidade da detecção por absorção atômica, evitando interferências físicas, de matriz e espectrais. A separação do hidreto aumenta a eficiência na introdução do analito no espectrômetro de absorção atômica, conduzindo a uma sensibilidade 100 a 1000 vezes mais elevada para algumas espécies químicas (As, Se, Sn, Bi).

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)

A figura 1 mostra o diagrama esquemático do acessório de geração de vapor VGA-77. A bomba peristáltica mantém um fluxo constante das soluções analíticas. Neste sistema em fluxo, a amostra e o ácido são misturados antes da entrada do borohidreto de sódio no fluxo. Argônio é introduzido no fluxo e a reação ocorre enquanto a mistura passa através da bobina de reação. A liberação de hidrogênio durante a reação auxilia o desprendimento de hidreto a partir do líquido para o argônio. O gás é separado do líquido em um separador mostrado na figura 2. Neste ponto, uma segunda corrente de argônio é introduzida para que a corrente de gás não seja saturada com vapor de água.

A corrente gasosa passa do separador para a célula de absorção. O tubo de conexão curto assegura que o vapor seja transferido rapidamente da célula para o separador. A célula de absorção é posicionada em um queimador ar-acetileno padrão e alinhada ao caminho ótico pelo mecanismo de ajuste de altura do queimador. Para a determinação de elementos que geram hidretos (As, Se, Sn, Bi) a célula é aquecida por uma chama ar-acetileno. Neste arranjo instrumental, um sinal de absorção contínuo é produzido, o que permite a integração do mesmo a intervalos periódicos.

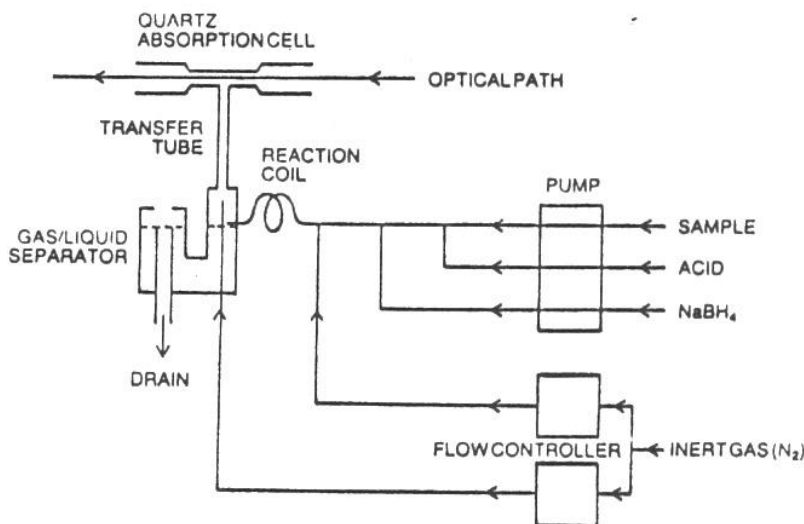


Figura 1 - Diagrama esquemático do acessório de geração de vapor VGA-77

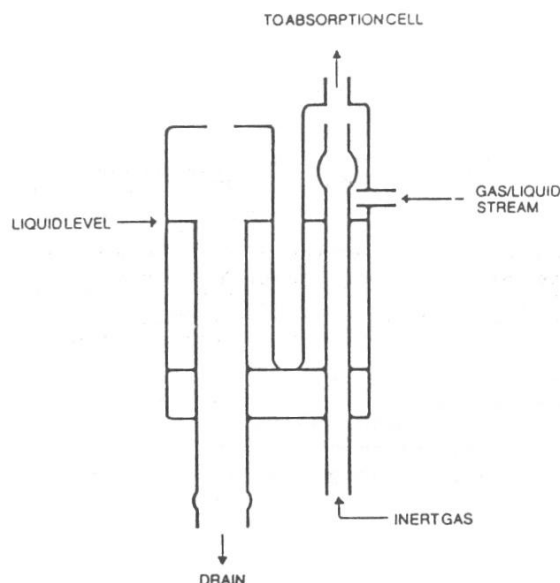


Figura 2 - Diagrama esquemático do separador gás-líquido.

6.2 MATERIAIS

Absorção Atômica Varian 220 FS
Gerador de Hidreto VGA-77
Mangueira para bombeamento roxo-preto
Mangueira para bombeamento preto-preto
Solução redutora
Solução de HCl 10M

6.3 - DESCONTAMINAÇÃO DOS RECIPIENTES PARA ANÁLISE

6.3.1 A vidraria do instrumento (tubo de quartzo, separador) e as mangueiras para bombeamento serão utilizadas de forma dedicada, havendo dois conjuntos separados em função da utilização (um conjunto para arsênio e outro para selênio)

NOTA 1: Esta segregação faz-se necessário pois a solução redutora para arsênio emprega iodeto de potássio, que interfere de maneira severa na análise de selênio.

6.4 – INICIALIZAÇÃO DO INSTRUMENTO

6.4.1 Ligar o exaustor.

6.4.2 Abrir alimentação de ar comprimido, acetileno e argônio.

6.4.3 Regular a pressão de acetileno em 40 psi.

6.4.4 Acoplar queimador ar-acetileno ao instrumento.

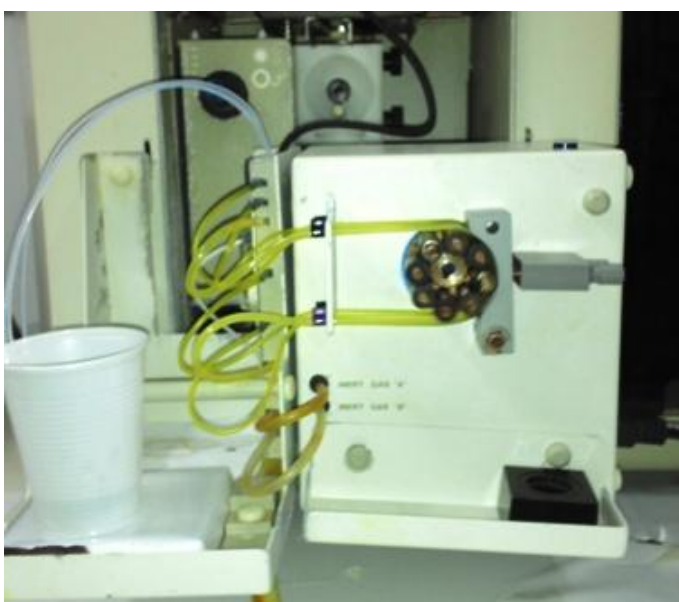
**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)**



6.3.5 Acoplar tubo de quartzo ao queimador.

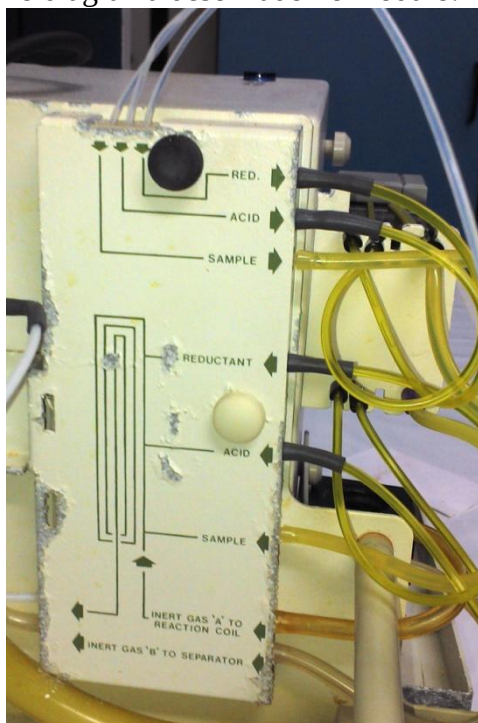


6.4.6 Instalar módulo VGA-76 (gerador de hidreto).



**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)**

6.4.7 Conectar tubos de bombeamento (roxo-preto para amostra; preto-preto para reagentes) às entradas do módulo VGA-77 e da bomba peristáltica conforme indicado no diagrama desenhado no módulo.



6.4.8 Ligar o espectrômetro.

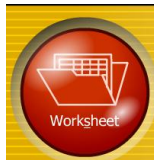


6.5 CONFIGURAÇÃO DO PROGRAMA DE ANÁLISE

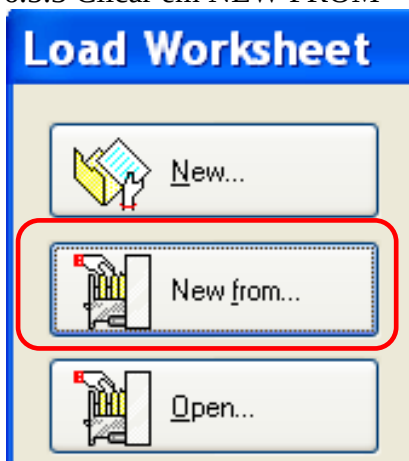
6.5.1 Clicar no ícone SPECTRAA



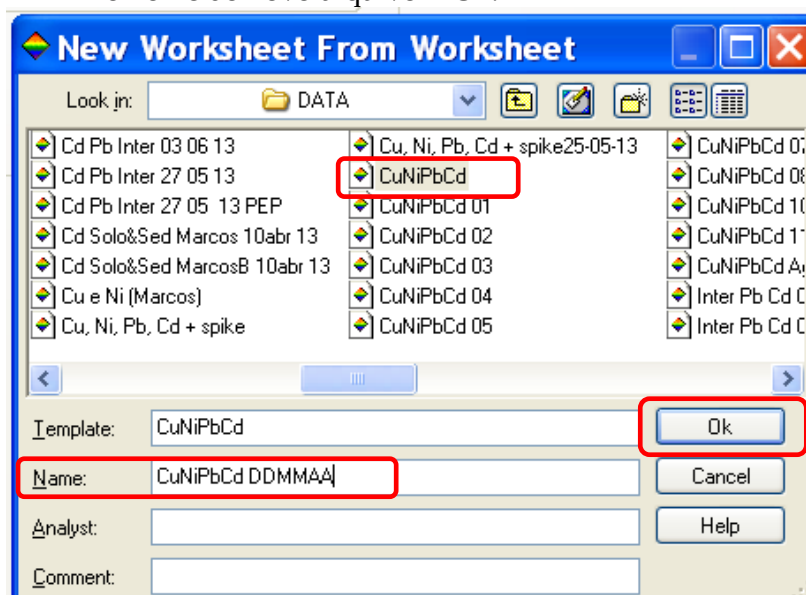
6.5.2 Clicar em WORKSHEET.



6.5.3 Clicar em NEW FROM

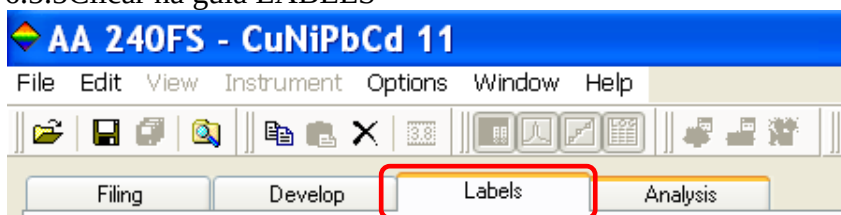


6.5.4 Em TEMPLATE selecionar o método a ser usado como base, digitando em NAME o nome do novo arquivo > Ok.

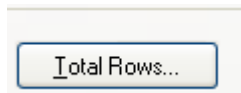


**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)**

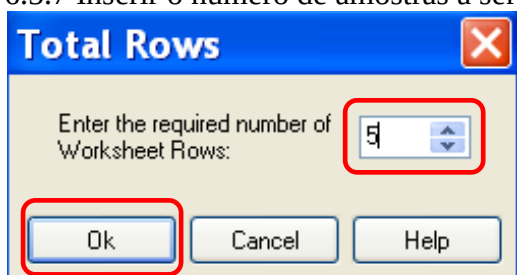
6.5.5 Clicar na guia LABELS



6.5.6 Clicar em Total Rows



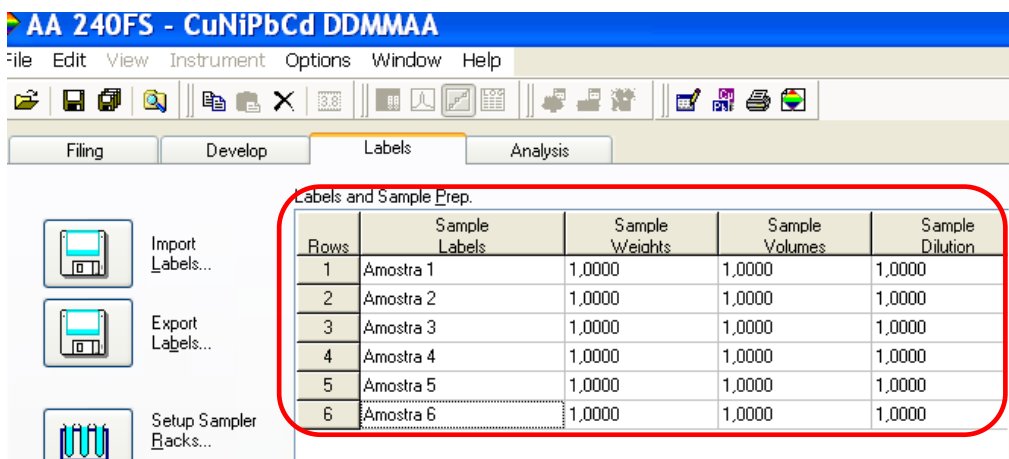
6.5.7 Inserir o número de amostras a ser analisada > OK



6.5.8 Configurar a tela que surge

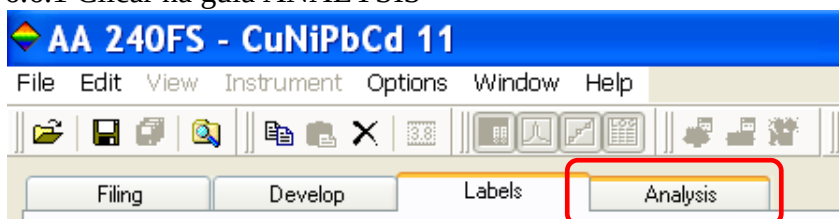
- Sample Labels: Identificação da amostra
- Sample Weights: Massa da amostra (para digestão de amostras solidas)
- Sample Volumes: Volume da amostra (para digestão de amostras solidas)
- Sample Dilution: Fator de diluição (para amostras líquidas)

NOTA 2: Configurar a sequência inserindo a cada 5 amostras um branco (solução de lavagem), 1 padrão intermediário da curva e 1 novo branco (este último para evitar efeito memória no sistema).



6.6 OTIMIZAÇÃO DO INSTRUMENTO PARA ANÁLISE

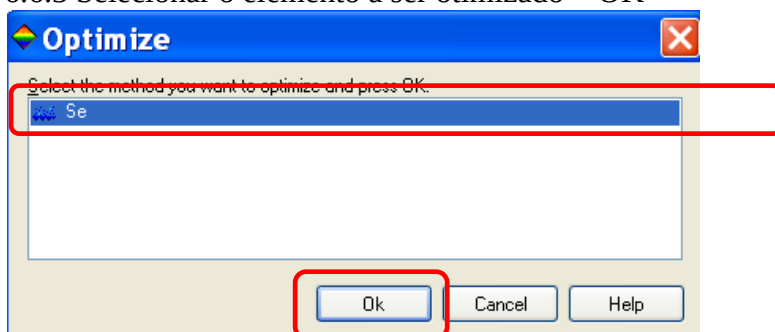
6.6.1 Clicar na guia ANALYSIS



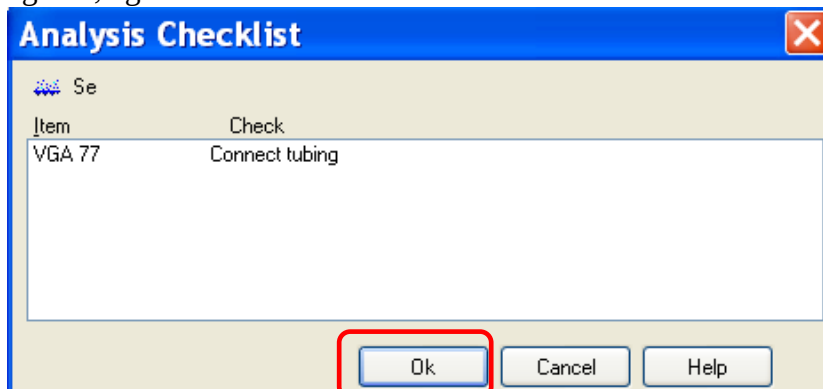
6.6.2 Clicar em OPTIMIZE



6.6.3 Selecionar o elemento a ser otimizado > OK



6.6.4 Clicar em OK e aguardar cerca de 20 segundos para que as lâmpadas sejam ligadas, aguardando ao menos 5 minutos antes de iniciar a análise.



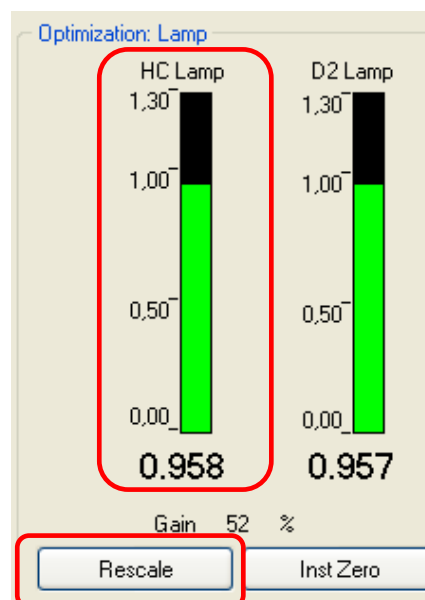
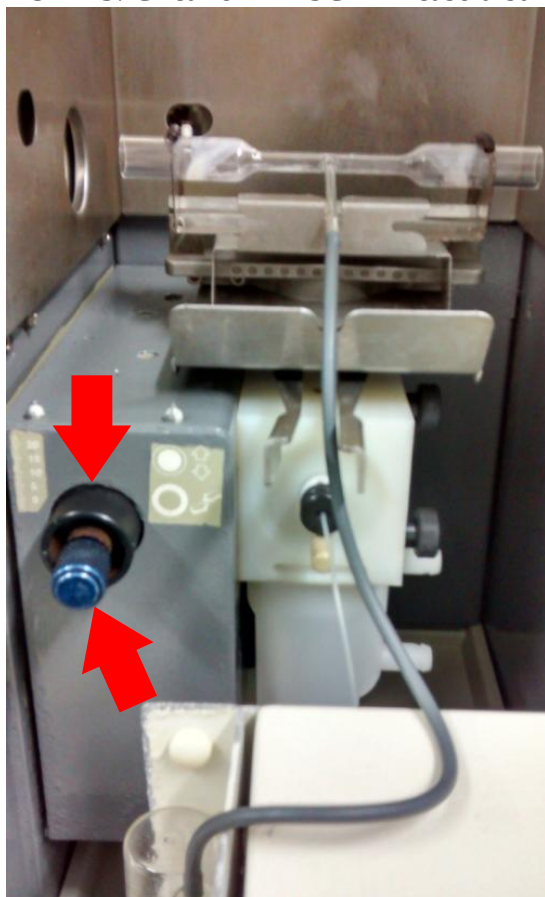
**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)**

6.6.5 Otimizar a posição do queimador em relação ao feixe da lâmpada girando os botões mostrados na figura, para que a barra verde atinja o máximo valor na coluna HC Lamp.

NOTA 3: O botão preto move o queimador horizontalmente em relação ao feixe.

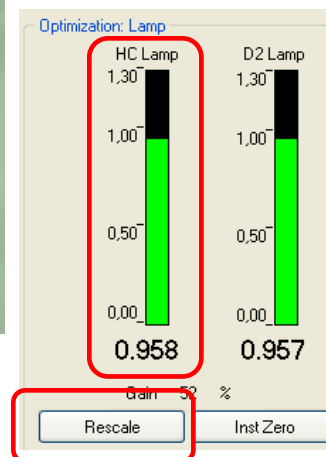
NOTA 4: O botão azul move o queimador verticalmente em relação ao feixe.

NOTA 5: Clicar em RESCALE caso a barra verde estoure a escala.



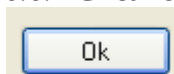
6.6.6 Otimizar a intensidade da lâmpada de catodo oco do elemento girando os botões mostrados na figura, para que a barra verde atinja o máximo valor na coluna HC lamp.

NOTA 7: Clicar em RESCALE caso a barra verde estoure a escala.

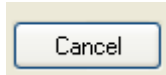


**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)**

6.6.7 Clicar em Ok



6.6.6 Clicar em CANCEL



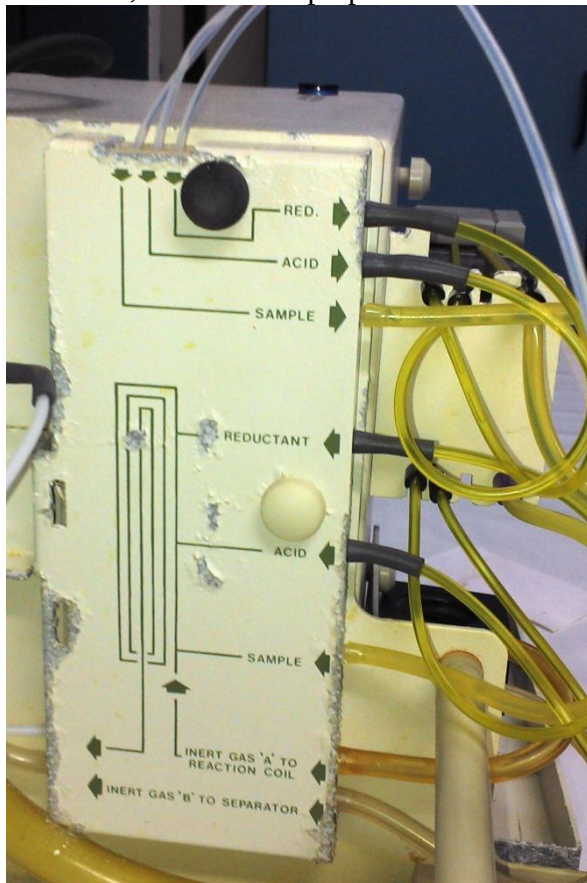
6.6.7 Colocar a tampa frontal do aparelho.



6.7 ANÁLISE UTILIZANDO PROGRAMA CONFIGURADO

6.7.1 Introduzir o capilar de aspiração nas soluções de amostra e reagentes de acordo com indicação no módulo.

NOTA 8: Os reagentes (canais RED. e ACID) irão depender do elemento e do método de análise, devendo ser preparados conforme método de preparação de amostras.



6.7.2 Ligar o VGA-76

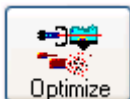


6.7.3 Ligar a chama.

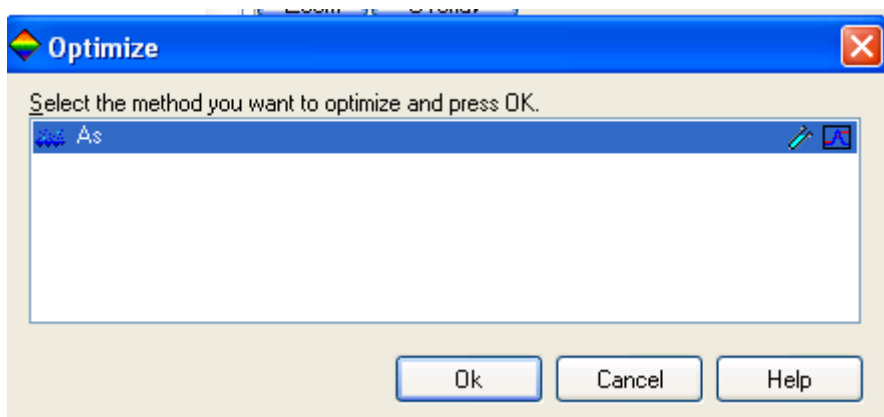


6.7.4 Aguardar 1 a 2 minutos para iniciar a análise.

6.7.5 No software, clicar em OPTIMIZE.

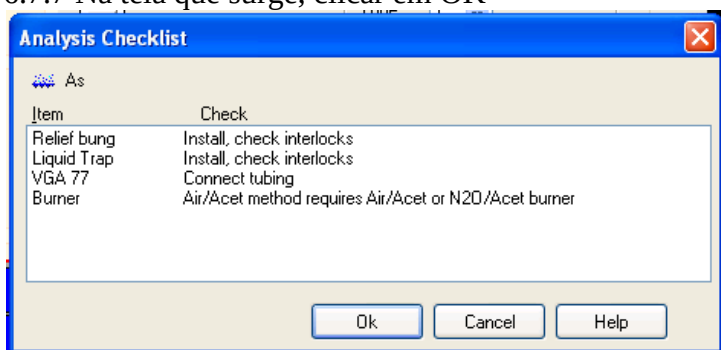


6.7.6 Selecionar o elemento de interesse.

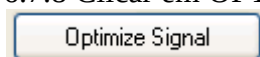


**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)**

6.7.7 Na tela que surge, clicar em OK

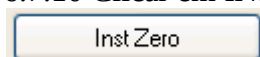


6.7.8 Clicar em OPTIMIZE SIGNAL

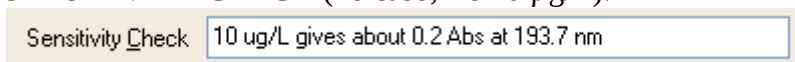


6.7.9 Introduzir o capilar de aspiração da amostra na solução branco e aguardar até que a solução atinja a chama.

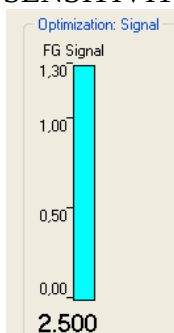
6.7.10 Clicar em INSTRUMENT ZERO



6.7.11 Introduzir o capilar de aspiração na solução de concentração indicada no campo SENSITIVITY CHECK (no caso, As 10 µg/L).



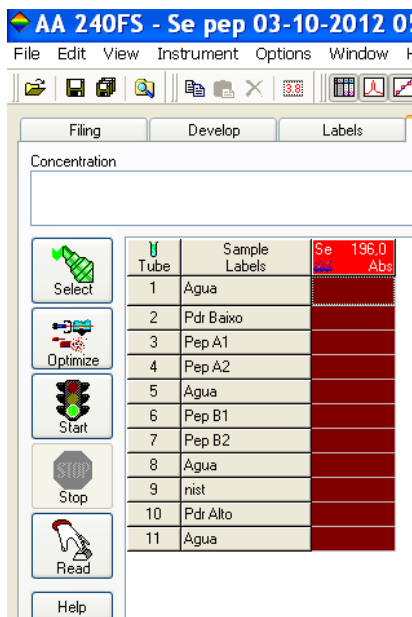
6.7.12 Conferir se um valor de absorção próximo àquele informado no campo SENSITIVITY CHECK é obtido na barra OPTIMIZATION: SIGNAL.



6.7.13 Caso o valor de absorbância esperado não seja atingido, ajustar a posição do queimador em relação à chama se necessário, conforme item 6.6.5.

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)**

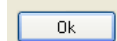
6.7.14 Para iniciar a análise, na tela ANALYSIS, clicar em START.



6.7.15 Introduzir o capilar no branco da curva.

6.7.16 Aguardar até que a solução atinja a chama.

6.7.17 Clicar em Ok para fazer a leitura.



6.7.18 Ao término da leitura, limpar o capilar com um papel soft.

6.7.19 Introduzir o capilar na solução de lavagem.

6.7.20 Deixar aspirar por 40 segundos.

6.7.21 Introduzir o capilar na próxima solução a ser lida.

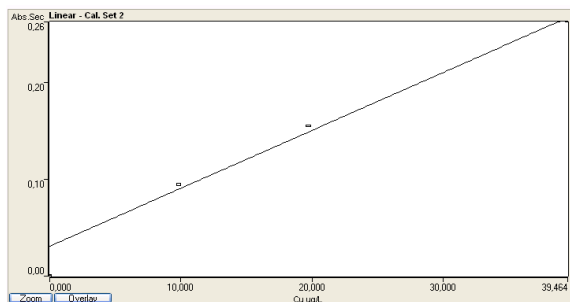
6.7.22 Repetir desde a etapa 6.7.17 para fazer a leitura de toda sequencia de análise (1 branco, 4 padrões e amostras)

6.7.23 Ao término da leitura da última amostra, clicar em OK para desligar a chama.

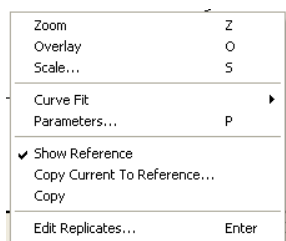
COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)

6.7.24 Conferir o valor de r (coeficiente de correlação da curva), que deverá ser de no mínimo 0,995.

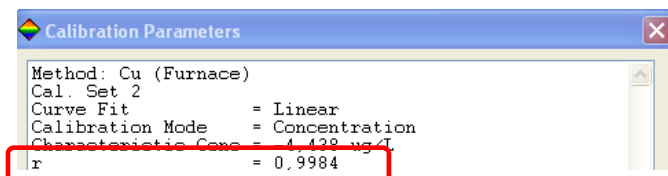
- clicar com o botão direito em cima da curva de calibração



- a seguir, clicar na opção PARAMETERS



- o valor de r será exibido



6.8 IMPRESSÃO DOS RESULTADOS

6.8.1 Clicar em REPORTS



**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)**

6.8.2 Selecionar o programa com resultados a serem impressos e a seguir em NEXT.

Reports - Cd Pb 19 06 13

Worksheet Select Settings Report

Select the Worksheet containing the results you want to report on.

C:\Varian\sp100\DATA

Worksheet

- CuNiPbCd 03
- CuNiPbCd
- CuNiPbCd 01
- As Chorume 25 06 2013
- Cu, Ni, Pb, Cd + spike25-05-13**
- Cd Pb 19 06 13**
- Metais Forno 17 06 13 SA1313
- Metais Forno 03 06 13 PEPE 01
- Ag Forno Pepe 11 06 13
- Inter Pb Cd 06junho2013 02
- Inter Pb Cd 06junho2013 01

Filter Report Names:

Filter Now

Sort by

☒ Date

☐ Name

Filename: Cd Pb 19 06 13.AAWS

Analyst: Luisa

Comment: Análise de chorume e Água

Samples: 31

Methods: Pb,Cd

Created: 09:22 19/6/2013

< Back **Next >**

6.8.3 Selecionar os elementos de interesse e a opção ALL para imprimir todos os resultados. Clicar em NEXT.

Reports - Cd Pb 19 06 13

Worksheet **Select** Settings Report

Select the worksheet methods and solutions to report on. Note: only solutions containing data will be reported.

Methods

- Pb Água Chorume
- Cd Água Chorume

Select: All None

Solutions

☒ All

☐ Tagged

☐ Label Range

211 To 221

< Back **Next >**

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)

6.8.4 Configurar a tela que surge como a seguir. Clicar em NEXT.

Reports - Cd Pb 19 06 13

Worksheet | Select | **Settings** | Report

Select the Report Style and Contents. These settings can be saved permanently if required.

Report Style

☒ Sequential ☒ Order by Time ☐ Multi Element

Note: Because of the random access nature of the worksheet, calibration information is only available for Sequential, Time Ordered reports.

Solution Data

☒ Mean Absorbance ☒ Date
☒ Concentration ☒ Time
☒ %RSD ☐ Overrange Dilution Factor
☐ Standard Deviation ☒ Weights and Volumes
☐ Replicates ☐ IS Factors
☐ Mean Background

Report Contents

☒ Standards
☐ Method Parameters
☐ Method Notes
☐ Sequence Notes
☒ Dilution Factors
☒ Calibration Parameters

Error Reporting

☐ Error Messages
☐ QC Flags

Signal Graphics

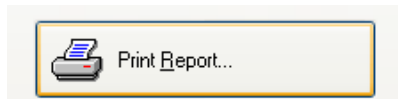
☐ Standards
☐ Samples

Calibration Graphs

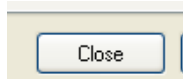
☐ Report

< Back | **Next >** | Save Settings

6.8.5 Clicar em PRINT REPORT para imprimir.



6.8.6 Clicar em CLOSE para fechar.



6.9 DESLIGAR O INSTRUMENTO

6.9.1 Desligar o módulo VGA-77.

6.9.2 Soltar as mangueiras da presilha da bomba peristáltica.

6.9.3 Desligar o equipamento.

6.9.4 Desligar o exaustor.

6.9.5 Fechar os gases.

6.9.6 Esvaziar o frasco de dreno localizado na bancada embaixo do equipamento.



6.10 CONTROLES DE QUALIDADE

6.10.1 Os controles utilizados nesta determinação são:

- Branco de preparação: o valor obtido na leitura do branco de preparação deve ser menor que o limite de quantificação (conforme Anexo I);
- CCV – Padrão equivalente a 50% da faixa de trabalho: utilizado para verificação experimental da estabilidade do instrumento, devem ser obtidos resultados de $\pm 10\%$.
- Padrão de Controle: A análise de um padrão de controle deverá ser efetuada a cada batelada. Os resultados do padrão de controle deverão ser comparados aos valores certificados conforme PN-LAPOC-5900 ou lançados em carta de controle, conforme PN-LAPOC-5901 – Uso de cartas de controle.
- Duplicata: Uma amostra da batelada deverá ser analisada em duplicata e o coeficiente de variação (CV %) deverá ser menor que 20 %.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
LEITURA DE AMOSTRAS PREPARADAS PARA ARSÊNIO
OU SELÊNIO VIA GERADOR DE HIDRETOS (HGAAS)

7 - QUADRO DE EDIÇÃO

REVI-SÃO	PÁGINA	DATA	ELABORAÇÃO	OBSERVAÇÕES
-	Todas	17/10/2013	Rodrigo L. Bonifácio	Versão preliminar do documento apresentada para comentários
01	10 – item 6.6.6	29/04/2014	Rodrigo L. Bonifácio	Removida otimização usando lâmpada de deutério, que não é utilizada no gerador de hidreto.
01	13-14 – itens 6.7.5 a 6.7.	29/04/2014	Rodrigo L. Bonifácio	Inseridos itens 6.7.5 a 6.7.14 descrevendo a otimização do sinal analítico de absorbância mediante leitura de padrão
01	16 – item 6.7.24	29/04/2014	Rodrigo L. Bonifácio	Inserida sistemática de verificação do valor do coeficiente de correlação da curva que deverá ter no mínimo 5 pontos.

8 - ANEXOS

N/A

FIM DE DOCUMENTO
