



**Calibração do ICP para análise de metais bio-disponíveis em
Solos e Sedimentos**

PN - LAPOC – 7004 Revisão: 02

27/fevereiro/2015

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 – REAGENTES
 - 6.3- SOLUÇÕES
 - 6.4 - DESCONTAMINAÇÃO DAS VIDRARIAS
 - 6.5 - INICIALIZAÇÃO DO INSTRUMENTO
 - 6.6 - CRIAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE LEITURA DOS PADRÕES
 - 6.7 - LEITURA DAS SOLUÇÕES
 - 6.8 – SALVAR CALIBRACAO COMO MODELO
 - 6.9 - INDICADORES
- 7- QUADRO DE EDIÇÃO
- 8 - ANEXOS

1 - OBJETIVO

Realizar a calibração do espectrômetro de emissão ótica (ICP-AES) para análise de metais disponíveis em solos e sedimentos.

2 - CAMPO DE APLICAÇÃO

Setor de Química Analítica.

3 - REFERÊNCIAS

3.1 - SW 846 EPA 3051A, "MICROWAVE ASSISTED ACID DIGESTION OF SEDIMENTS, SLUDGES, SOILS, AND OILS", Rev. 01, Fevereiro de 2007

3.2 - SW 846 EPA 6010c, "INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY", Rev. 01, Fevereiro de 2007

4 - DEFINIÇÕES

4.1 – ICP-OES: Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

4.2 – ICSA: Solução para verificação de interferência A

4.3 – ICSAB: Solução para verificação de interferência AB

4.4 - Elementos bio-disponíveis: constituem a fração dos elementos presentes na amostra que são "ambientalmente disponíveis", extraída por este método a partir de uma digestão ácida que não dissolve elementos ligados de silicatos.

5- DOCUMENTOS COMPLEMENTARES

5.1 - Formulário de prepar. de reagentes - Soluções elementais individuais 125mg/L (FT-LAPOC-7004-01), em sua revisão vigente

5.2 - Formulário de preparação de reagentes - Solução Calibração (FT-LAPOC-7004-02), em sua revisão vigente

5.3 - Formulário de prepar. de reagentes - Soluções Interferentes individuais, (FT-LAPOC-7004-03), em sua revisão vigente

5.4 - Formulário de preparação de reagentes - Soluções de Avaliação de Interferência ICSA e ICSAB (FT-LAPOC-7004-04), em sua revisão vigente

5.5 - Controle de qualidade de calibração para metais biodisponíveis (FT-LAPOC-7004-05), em sua revisão vigente

5.6 - Formulário de preparação de escândio 50 mg/L (FT-LAPOC-7003-05), em sua revisão vigente

6 - ROTINAS

6.1 - PRINCÍPIO DO MÉTODO

A calibração do ICP para análise de metais bio-disponíveis ou extraíveis requer a utilização de correções inter-elementares. Esta correção é realizada a partir de coeficientes de correção, no qual a resposta de um elemento interferente em relação a um elemento analisado é devidamente compensada matematicamente. A obtenção

destes coeficientes, por sua vez, exige a leitura de soluções individuais dos interferentes frente a soluções mistas dos analitos.

6.2 – REAGENTES

Ácido Nítrico Destilado

Soluções 10000 mg/L de Al, Fe, Ca e Mg

Soluções 1000 mg/L de Cu, Ni, Cr, Zn, Pb, Mn, V, Sc

6.3 - SOLUÇÕES

6.3.1 Soluções Intermediárias: partindo das soluções estoque 1000 mg/L ou 10000 mg/L, preparar as soluções abaixo conforme descrito na tabela 1. **Preencher FT-LAPOC-7004-01**

Tabela 1. Soluções Intermediárias Individuais

Componente	Partida	Pipeta (mL)	Balão (mL)
Cr 125 mg/L	1000 mg/L	25	200
Ni 125 mg/L	1000 mg/L	25	200
Cu 125 mg/L	1000 mg/L	25	200
Zn 125 mg/L	1000 mg/L	25	200
Pb 125 mg/L	1000 mg/L	25	200
Mn 125 mg/L	1000 mg/L	25	200

6.3.2 Solução de Padrão Interno: pipetar 5 mL de Escândio 1000 mg/L para um balão de 100 mL. Avolumar e homogeneizar. Esta vidraria deve ser do tipo classe A, para garantir que a solução preparada tenha exatamente 50,0 mg/L de Escândio. **Preencher FT-LAPOC-7003-05**

6.3.3 Soluções de Calibração com padrão interno em meio ácido nítrico 5%: as soluções de calibração são preparadas na forma de duas misturas distintas, conforme descrito nas tabelas 2 e 3. O balão deve ser do tipo classe A, bem como a pipeta utilizada para pipetagem da solução de escândio (padrão interno). **Preencher FT-LAPOC-7004-02**

Tabela 2. Solução de Calibração Al-Cr

Componente	Partida	Pipeta (mL)	Balão (mL)	Reagente 1	Reagente 2
Al 600 mg/L	10000 mg/L	3	50	2 mL HNO ₃ 1:1	1 mL Sc 50 mg/L
Cr 5 mg/L	125 mg/L	2			

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CALIBRAÇÃO DO ICP PARA ANÁLISE DE
METAIS BIO-DISPONÍVEIS EM SOLOS E SEDIMENTOS

Tabela 3. Solução de Calibração Fe-etc

Componente	Partida	Pipeta (mL)	Balão (mL)	Reagente 1	Reagente 2
Fe 600 mg/L	10000 mg/L	3	50	2 mL HNO ₃ 1:1	1 mL Sc 50 mg/L
Ni 5 mg/L	125 mg/L	2			
Cu 5 mg/L	125 mg/L	2			
Zn 5 mg/L	125 mg/L	2			
Mn 5 mg/L	125 mg/L	2			
Pb 5 mg/L	125 mg/L	2			
V 5 mg/L	125 mg/L	2			

6.3.4 Solução dos Interferentes Individuais: partindo das soluções estoque 1000 mg/L ou 10000 mg/L, preparar as soluções individuais abaixo conforme descrito na tabela 4. Os balões devem ser do tipo classe A, bem como a pipeta utilizada para pipetagem da solução de escândio (padrão interno). **Preencher FT-LAPOC-7004-03**

Tabela 4. Soluções Interferentes Individuais

Componente	Partida	Pipeta (mL)	Balão (mL)	Reagente 1	Reagente 2
Al 600 mg/L	10000 mg/L	3	50	2 mL HNO ₃ 1:1	1 mL Sc 50 mg/L
Fe 600 mg/L	10000 mg/L	3	50	2 mL HNO ₃ 1:1	1 mL Sc 50 mg/L
V 200 mg/L	1000 mg/L	10	50	2 mL HNO ₃ 1:1	1 mL Sc 50 mg/L
Cu 200mg/L	1000 mg/L	10	50	2 mL HNO ₃ 1:1	1 mL Sc 50 mg/L
Mn 100 mg/L	1000 mg/L	5	50	2 mL HNO ₃ 1:1	1 mL Sc 50 mg/L

6.3.5 Soluções de Avaliação de Interferência ICSA e ICSAB: partindo das soluções estoque 1000 mg/L ou 10000 mg/L, ou das soluções intermediárias a 125 mg/L, preparar as soluções ICSA e ICSAB conforme descrito nas tabelas 5 e 6. Os balões devem ser do tipo classe A, bem como a pipeta utilizada para pipetagem da solução de escândio (padrão interno). **Preencher FT-LAPOC-7004-05**

Tabela 5. Solução de Avaliação de Interferência ICSA

Componente	Partida	Pipeta (mL)	Balão (mL)	Reagente 1	Reagente 2
Al 300 mg/L	10000 mg/L	1,5	50	2 mL HNO ₃ 1:1 (comum)	1 mL Sc 50 mg/L (Classe A)
Fe 300 mg/L	10000 mg/L	1,5			
Ca 200 mg/L	10000 mg/L	1			
Mg 200 mg/L	10000 mg/L	1			

Tabela 6. Solução de Avaliação de Interferência ICSAB

Componente	Partida	Pipeta (mL)	Balão (mL)	Reagente 1	Reagente 2
Al 300 mg/L	10000 mg/L	1,5	50	2 mL HNO ₃ 1:1 (comum)	1 mL Sc 50 mg/L (Classe A)
Fe 300 mg/L	10000 mg/L	1,5			
Ca 200 mg/L	10000 mg/L	1			
Mg 200 mg/L	10000 mg/L	1			
Ni 1 mg/L	125 mg/L	0,4			
Cu 1 mg/L	125 mg/L	0,4			
Zn 1 mg/L	125 mg/L	0,4			
Pb 1 mg/L	125 mg/L	2			

6.3 - DESCONTAMINAÇÃO DAS VIDRARIAS

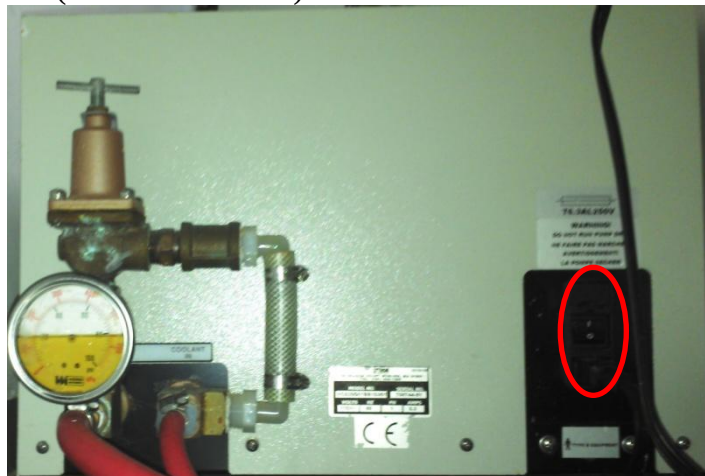
6.4.1 Efetuar a limpeza e descontaminação das vidrarias conforme PN-LAPOC-7020 - Limpeza e descontaminação de materiais para análises químicas inorgânicas

6.4 - INICIALIZAÇÃO DO INSTRUMENTO

6.4.1 Ligar o instrumento (botoeira ON/OFF preta) e pressionar a chave de RF (chave amarela).



6.4.2 Ligar o chiller (botoeira ON/OFF).

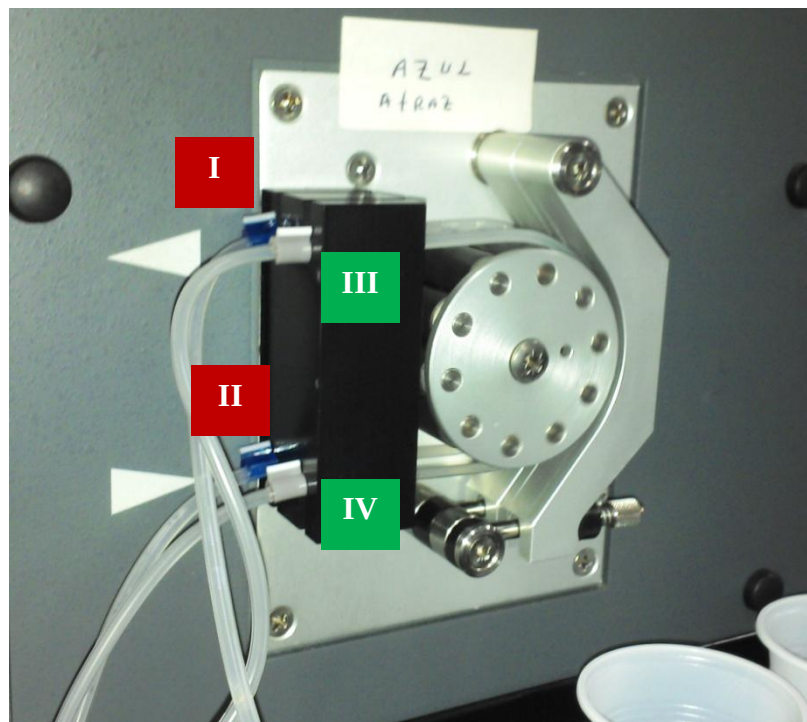


6.4.3 Conectar uma extremidade da mangueira azul-azul ao capilar de aspiração da amostra, enquanto a outra deve ser conectada ao capilar de entrada do nebulizador.

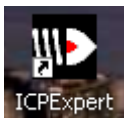
6.4.4 Conectar uma extremidade da mangueira cinza-cinza ao capilar de saída do nebulizador, enquanto a outra deve ser conectada ao dreno.

6.4.5 Acoplar o tubo azul-azul à bomba peristáltica do instrumento. A extremidade conectada à aspiração de amostra deve ser afixada na parte superior da bomba (I), enquanto a extremidade conectada à entrada do nebulizador deve ser afixada logo abaixo na parte inferior da bomba (II).

- 6.4.6 Acoplar o tubo cinza-cinza à bomba peristáltica do instrumento. A extremidade conectada à saída do nebulizador deve ser afixada na parte superior da bomba (III), enquanto a extremidade conectada ao dreno deve ser afixada na parte inferior da bomba (IV).



- 6.5.7. Abrir o software ICP EXPERT.



- 6.5.8. Na tela inicial, clicar em INSTRUMENT > W/L Calib. > CALIBRATE para calibrar a ótica do instrumento.



- 6.5.9. Clicar no ícone  para ligar a tocha.

- 6.5.10. Clicar no ícone  para ligar a bomba.

- 6.5.11. Introduzir o capilar de aspiração de amostra em uma solução de Mn 5 mg/L.
- 6.5.12. Clicar na guia TORCH ALIGN > TORCH SCAN para alinhar a tocha.
- 6.5.13. Aguardar o término do alinhamento e fechar a janela INSTRUMENT SETUP.

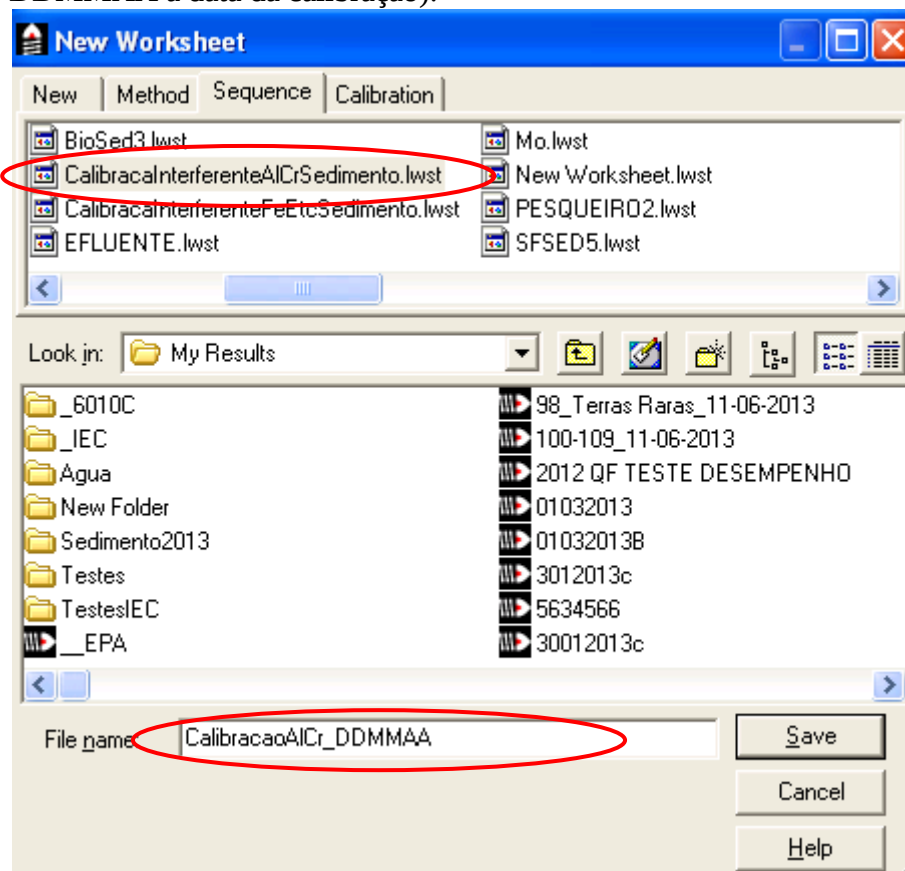
6.5 – CRIAÇÃO DA SEQUÊNCIA DE LEITURA DOS PADRÕES

6.6.1 Clicar em WORKSHEET > NEW.

6.6.2 Na tela que surge, selecionar a Guia SEQUENCE > CalibracaoInterferenteAlCrSedimento.lwst

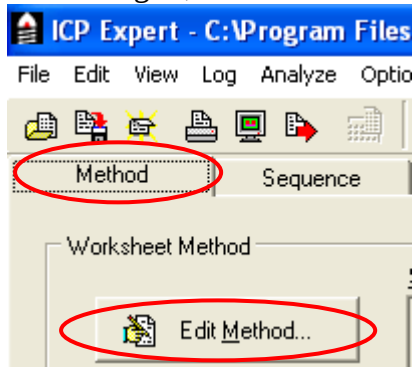
NOTA 1: O mesmo processo detalhada a partir do item 6.6.2 deve ser integralmente repetido para o programa CalibracaoInterferenteFeEtcSedimento, que irá gerar a calibração com correção interelemental para análise de Fe, Ni, Cu, Mn, Zn e Pb.

6.6.3 Em FILE NAME, digitar o nome do novo arquivo que servirá como base (template) para futuras análises: CALIBRACAOAlCr_DDMMAA (informando em DDMMAA a data da calibração).

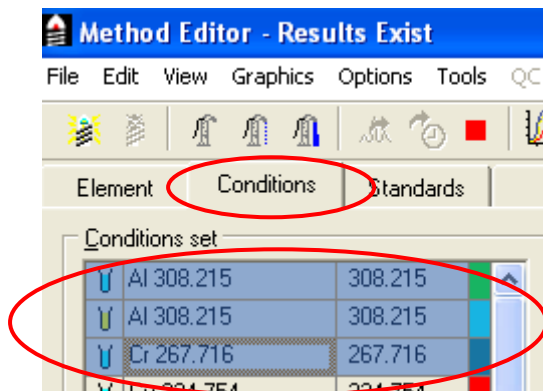


6.6.4 Introduzir o capilar de aspiração na solução contendo todos os elementos a serem analisados em concentração próxima a 5 mg/L e aguardar 30 segundos

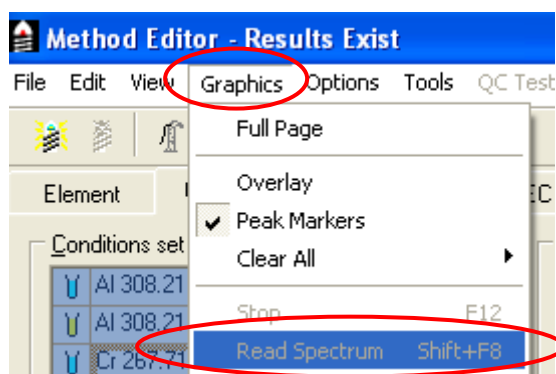
6.6.5 A seguir, clicar em METHOD > EDIT METHOD.



6.6.6 Clicar na guia CONDITIONS e selecionar todas as linhas dos elementos da solução lida anteriormente (que ficarão tarjados de azul).



6.6.7 Clicar em GRAPHICS > TRIM SCAN para fazer a varredura espectral.

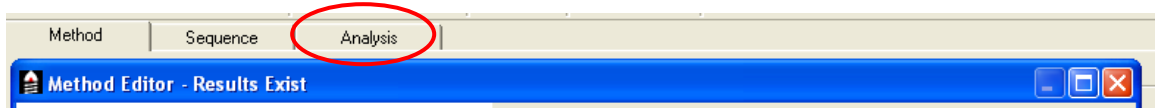


6.6.8 Verificar se os picos de todos os elementos foram devidamente identificados na janela de leitura de cada elemento.

6.6 – LEITURA DAS SOLUÇÕES

6.6.1 Fechar a janela do METHOD EDITOR e clicar na guia ANALYSIS.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR CALIBRAÇÃO DO ICP PARA ANÁLISE DE METAIS BIO-DISPONÍVEIS EM SOLOS E SEDIMENTOS



6.7.2 Surgirá a seguinte tela de leitura dos padrões.

ICP Expert - C:\Program Files\Waria\ICPExpert\RunMy Results_6010C\PEPA60

File Edit View Log Analyze Options Window Help

Method Sequence Analysis

Tube	Sample Labels	Al 308.215 mg/Kg	Al 308.215 mg/Kg	Cr 267.716 mg/Kg	Cu 324.754 mg/Kg	Cu mg
1	P Al Cr	800.0	800.0	5.0		
2	P Fe etc				5.00	
3	Al 800					
4	Cu 200					
5	Fe 800					
6	Mn 200					
7	V 200					
8	IEC Blank	0.0	0.0	0.00	0.00	
9	Pad Al Cr	800.0	800.0	5.0		
10	Pad Fe etc				5.00	
11	Blank	0.0	0.0	0.00	0.00	
12	IQSA					
13	IQSAB					

6.7.3 Clicar em SEQUENCE > SAMPLE SOURCE: MANUAL.

Sequence Analysis

Sample Label Type Act. Wt Act. Vol Dil. Fact

P Al Cr	P Al Cr			
P Fe etc	P Fe etc			
Al 800	Al 800			
Cu 200	Cu 200			
Fe 800	Fe 800			
Mn 200	Mn 200			
V 200	V 200			
IEC Blank	IEC Blank			
Pad Al Cr	Standard 1			
Pad Fe etc	Standard 2			

Total samples: 2

Sequence Editor...

Autosampler Setup...

Sequence Parameters...

Sample Source
Manual

6.7.4 Clicar em SEQUENCE EDITOR.

Sequence Analysis

Calibration results exist

Sample Label Type Act. Wt Act. Vol Dil. Fact

P Al Cr	P Al Cr			
P Fe etc	P Fe etc			
Al 800	Al 800			

Total samples: 2

Sequence Editor...

6.7.5 Configurar a tela que surge conforme mostrado a seguir e clicar em OK.

Sequence Editor

File Edit Blocks View Show Manual Insertion

Samples and Calibrations Rate generated QC Manually inserted QC

The sequence editor allows you to specify the information needed to create an appropriate sequence of solutions. Setup the sequence by specifying the total number of samples to be analysed and how to place calibrations samples.

How many samples

Select the number of samples to run (excluding standards and QC solutions)

Sample count: 2

How to insert calibrations in the solution list

☒ Recalibrate every 10 samples.

☐ End with calibration

☒ Begin with calibration

☐ Hide IEC

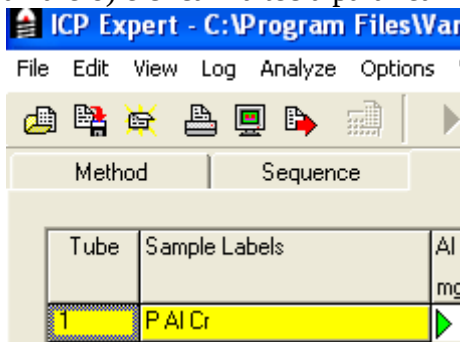
☒ Include a blank in calibration

6.7.6 Identificar a amostra 1 e 2 da sequência como IQSA e IQSAB.

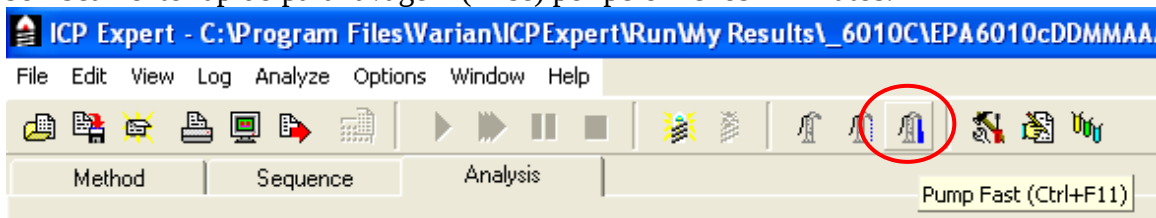
11	Blank	Blank			
12	IQSA	Sample	1.000000	1.000000	1.000000
13	IQSAB	Sample	1.000000	1.000000	1.000000

6.7.7 Introduzir o capilar no recipiente com a solução ou padrão a ser lido.

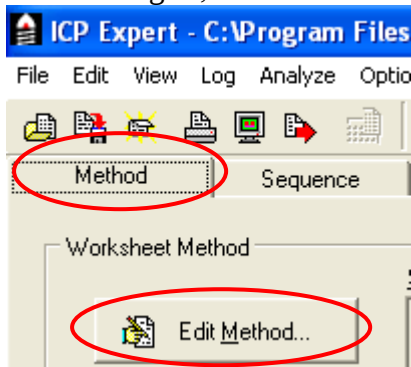
6.7.8 Selecionar a linha com a descrição da solução a ser lida (que ficara tarjada de amarelo) e clicar na tecla para realizar a leitura individual da solução.



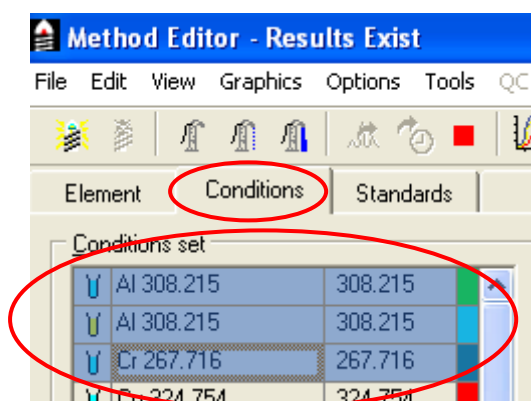
6.7.9 Introduzir o capilar de leitura em solução de HNO₃ 5% e clicar no ícone de bombeamento rápido para lavagem (rinse) por pelo menos 2 minutos.



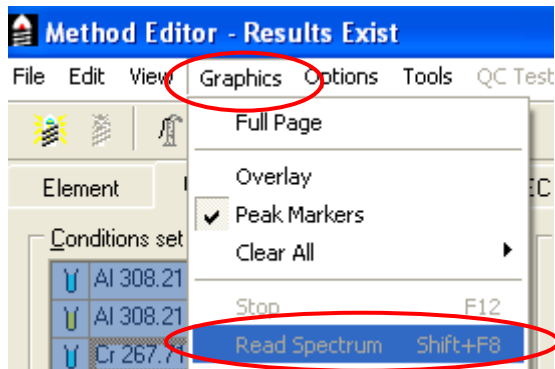
6.7.10 A seguir, clicar em METHOD > EDIT METHOD.



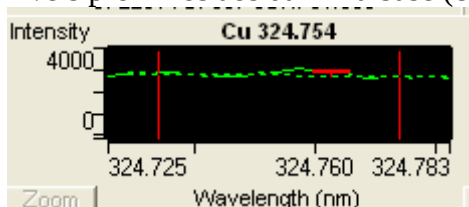
6.7.11 Clicar na guia CONDITIONS e seleccionar todas as linhas dos elementos da solução lida anteriormente (que ficarão tarjados de azul).



6.7.12 Clicar em GRAPHICS > READ SPECTRUM para fazer a varredura espectral.



6.7.13 Verificar se não há efeito memória através da visualização do pico do elemento lido na janela a esquerda, o que é confirmado pela estabilização do perfil visualizado em níveis próximos aos da linha base (como no exemplo abaixo).



NOTA 2: A remoção de efeito memória é fundamental para que a calibração seja efetuada corretamente.

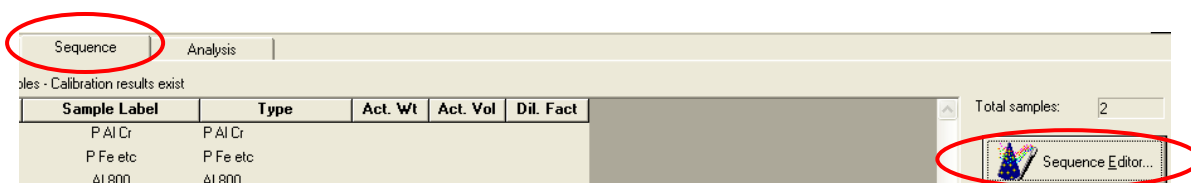
NOTA 3: O Fe e o Mn são dois elementos bastante persistentes, que exigem lavagem de cerca de 20 minutos para completa eliminação de efeito memória.

6.7.14 Caso ainda seja observado algum efeito memória, repetir os passos 6.7.9 a 6.7.12

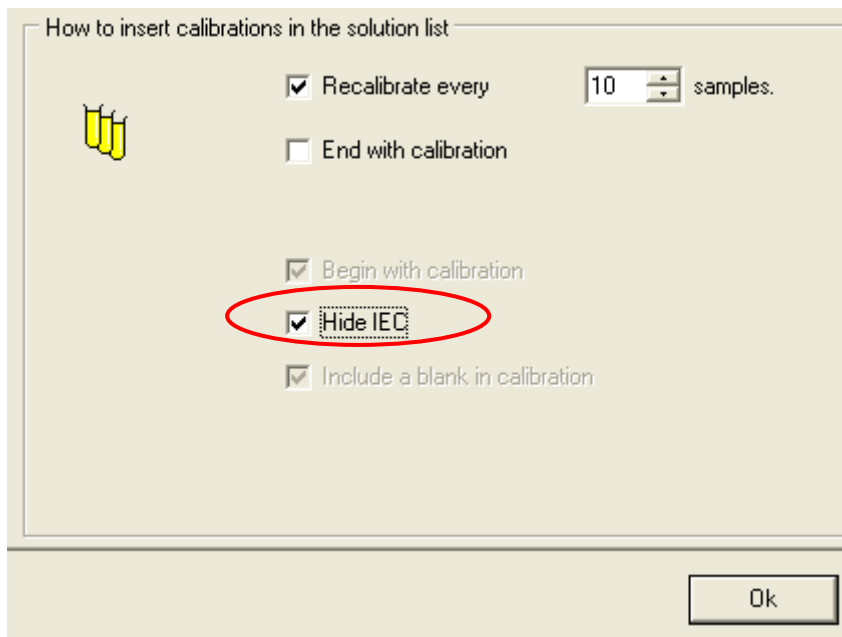
6.7.15 Continuar com a leitura das soluções repetindo as etapas 6.7.7 a 6.7.13 para as demais soluções.

6.8 – SALVAR CALIBRACAO COMO MODELO

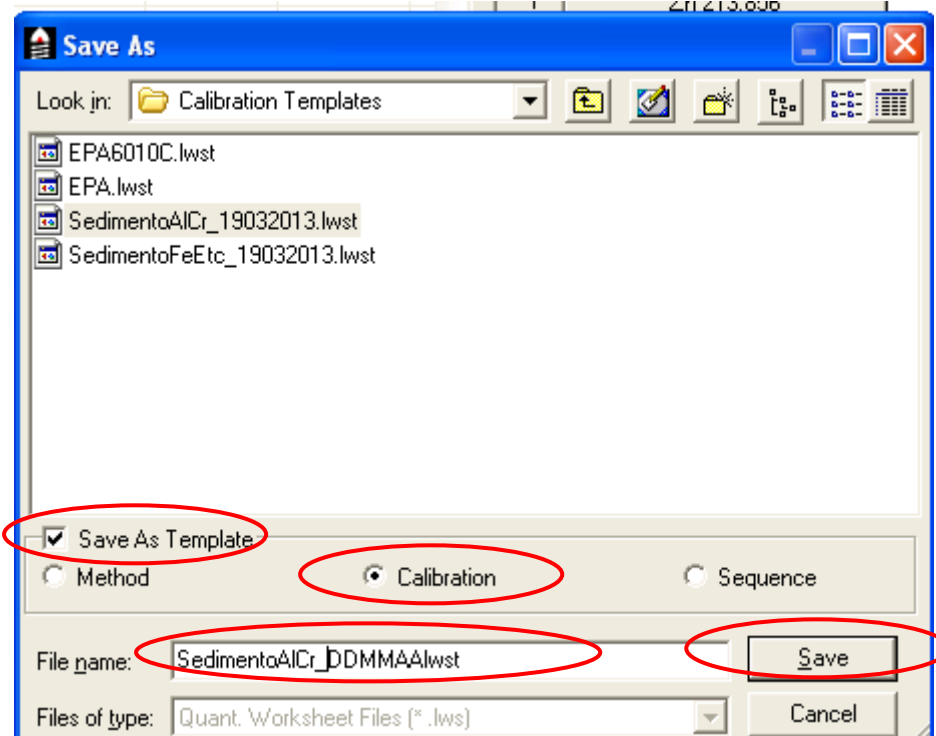
6.8.1 Clicar na guia SEQUENCE e SEQUENCE EDITOR.



6.8.2 Selecionar a opção HIDE IEC e clicar OK.



6.8.3 Clicar em FILE > SAVE AS > SAVE AS TEMPLATE > CALIBRATION e nomear o arquivo como SedimentoAlCr_DDMMAAA. Clicar em SAVE.



6.9 - INDICADORES

6.9.1. Ao término da leitura, os seguintes Controles de Qualidade (QC) deverão ser avaliados, a partir de registro em formulário específico (FT-LAPOC-7004-01 – Controle de Qualidade para Calibração de Metais Biodisponíveis).

- ICSA: o resultado dos elementos não presentes neste padrão deverá igual ao valor delimitado pelo limite de quantificação para os elementos não adicionados à solução.
- ICSAB: deve ser obtido o valor esperado para os analitos dentro da faixa de tolerância de 20%

6.9.2. Os coeficientes de correção interelementar devem ser avaliados, clicando-se no ícone INTERLEMENT CORRECTIONS para exibição dos coeficientes na tabela que surge.

ICP Expert - C:\Program Files\Varian\ICPExpert\Run\My Results_6010C\IEPA6010cDDMMAAAA.hws (Simulation Mode)

File Edit View Log Analyze Options Window Help

Method Sequence Analysis

Tube	Sample Labels	V:
1	P Al Cr	mg
2	P Fe etc	
3	Al 800	
4	Cu 200	
5	Fe 800	
6	Mn 200	
7	V 200	
8	IEC Blank	
9	Pad Al Cr	
10	Pad Fe etc	
11	Blank	
12	INSA	

INTER-Element Corrections...

IEC Factors	Al 308.215	Cu 324.754	Fe 259.940	Mn 257.610	V 292.402
Al 308.215		0.000017	-0.000078	0.001431	0.012131
Cr 267.716	0.000001	0.000003	0.000002	-0.000099	0.000108
Cu 324.754	0.000028		0.000074	0.000019	-0.000165
Fe 259.940	0.000021	0.000030		-0.000725	0.000120
Mn 257.610	-0.000001	-0.000019	0.000000		-0.000029
Ni 231.604	-0.000012	-0.000041	0.000012	-0.000033	-0.000043
V 292.402	-0.000051	-0.000275	-0.000088	-0.000295	
Pb 220.353	0.000200	-0.000030	0.000042	0.000117	-0.000142
Zn 213.856	0.000005	0.000233	0.000083	0.000003	-0.000030

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CALIBRAÇÃO DO ICP PARA ANÁLISE DE
METAIS BIO-DISPONÍVEIS EM SOLOS E SEDIMENTOS

7 - QUADRO DE EDIÇÃO

REVI-SÃO	PÁGINA	DATA	ELABO-RAÇÃO	OBSERVAÇÕES
-	Todas	17/02/2014	Rodrigo L. Bonifácio	
01	02 – item 4.1	15/05/2014	Rodrigo L. Bonifácio	Corrigido nome da sigla ICP-OES.
01	12 – item 6.7.9	15/05/2014	Rodrigo L. Bonifácio	Corrigida concentração da solução de lavagem para HNO ₃ 5%.
02	3 – 6.3.2	27/02/2015	Rodrigo L. Bonifácio	Alterado padrão interno de Ítrio 50 mg/L para Escândio 50 mg/L
02	3 a 5 – tabelas 2 a 6	27/02/2015	Rodrigo L. Bonifácio	Alteradas alíquotas de padrão interno, de modo a perfazer solução final com 0,5 mg/L de escândio em solução
02	3 a 5 – tabelas 2 a 6	27/02/2015	Rodrigo L. Bonifácio	Alteradas alíquotas de Fe e Al, de modo a perfazer uma solução final com 600 mg/L para o padrão de calibração e solução de interferência destes elementos, bem como 300 mg/L para solução ICSA e ICSAB.

8 - ANEXOS

N/A

FIM DE DOCUMENTO
