



PE-2P&D-02684 Versão @

NP-1

Padrão CANCELADO

DETERMINAÇÃO DE ÂNIONS COMUNS EM SOLUÇÕES AQUOSAS POR CROMATOGRAFIA DE ÍONS

Gerido por CENPES/PDIDMS/PPL/LABQ

CADASTROTipo

PE - Padrão de Execução

Nível

Nível 2 - Área / Gerência Executiva

Sigla

P&D

Abrangência desse Padrão

CENPES - Pesquisa e Desenvolvimento

Aprovador

CENPES/PDIDMS/PPL/LABQ

ANP

Não

Outros FiltrosInstalaçãoPalavras-chaveEscopo da Certificação/Sistema de GestãoRequisitoMacroprocesso

Gerir Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação

Processo

Realizar ensaios de química analítica

Responsável Padronização

RH/DO/CLTG

VALIDAÇÃO**Padrão entrou em validação em . Prazo para validação: dias (até)**

Nome	Status	Data da Validação
------	--------	-------------------

1. OBJETIVO

Estabelecer o procedimento para determinação dos ânions comuns (fluoreto, cloreto, brometo, nitrito, nitrato, sulfato e fosfato) em soluções aquosas (águas de formação, águas produzidas, efluentes industriais, águas de processos do E&P, refino e processos especiais - matrizes complexas) por cromatografia de íons.

2. ABRANGÊNCIA

Este padrão se aplica ao laboratório de Cromatografia Iônica da Gerência de Química - Cenpes.

3. DESCRIÇÃO

3.1 Materiais e reagentes

3.1.1. Seringa para preparação de amostra

3.1.2. Sistema de microfiltros, cartuchos de extração em fase sólida a adaptáveis à seringa para preparação da amostra.

3.1.3. Balões 1000mL e 2000mL.

3.1.4. Pipetas volumétricas de 1mL ; 5mL e 10mL.

3.1.5. Tubos graduados de 15mL e 50mL.

3.1.6. Becker de 50 e 100mL.

3.1.7. Micropipetas de volume variável de 100 a 1000 uL; 10 a 100 uL.

3.1.8. Solução Estoque de Cloreto 1000 mg/L

Na falta de solução padrão comercial, a mesma pode ser preparada conforme procedimento: Pesar 0,1648g de cloreto de sódio (NaCl) seco à 110°C por 30 minutos, dissolver em água deionizada e completar o volume para 100 mL num balão volumétrico

3.1.9. Solução Estoque de Fluoreto 1000 mg/L

Na falta de solução padrão comercial, a mesma pode ser preparada conforme procedimento: Pesar 0,2210g de fluoreto de sódio (NaF), dissolver em água deionizada e completar o volume para 100 mL num balão volumétrico.

3.1.10. Solução Estoque de Brometo 1000 mg/L

Na falta de solução padrão comercial, a mesma pode ser preparada conforme procedimento: Pesar 0,1288g de brometo de sódio (NaBr) seco à 110°C por 30 minutos, dissolver em água deionizada e completar o volume para 100 mL num balão volumétrico.

3.1.11. Solução Estoque de Nitrito 1000 mg/L

Na falta de solução padrão comercial, a mesma pode ser preparada conforme procedimento: Colocar cerca de 1g de nitrito de sódio (NaNO_2) em um becher e deixar secar em um dessecador por 24h até peso constante. Pesar 0,1500g desse nitrito de sódio seco, dissolver em água deionizada completar o volume para 100 mL num balão volumétrico.

NOTA 1 - O nitrito se oxida com facilidade, manter a solução de estoque refrigerada e somente preparar a solução de calibração no dia da análise.

3.1.12. Solução Estoque de Nitrato 1000 mg/L

Na falta de solução padrão comercial, a mesma pode ser preparada conforme procedimento: Pesar 0,1371g de nitrato de sódio (NaNO_3) seco à 110°C por 30 minutos, dissolver em água deionizada e completar o volume para 100 mL num balão volumétrico.

3.1.13. Solução Estoque de Sulfato 1000 mg/L

Na falta de solução padrão comercial, a mesma pode ser preparada conforme procedimento: Colocar cerca de 1g de sulfato de sódio (Na_2SO_4) seco à 110°C por 30 minutos para esfriar num dessecador. Pesar 0,1479g desse sulfato de sódio, dissolver em água deionizada e completar o volume para 100 mL num balão volumétrico.

3.1.14. Solução Estoque de Fosfato 1000 mg/L

Na falta de solução padrão comercial, a mesma pode ser preparada conforme procedimento: Pesar 0,1433g de hidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), dissolver em água deionizada e completar o volume para 100 mL num balão volumétrico.

3.1.15. Solução Eluente:

	Equipamento DIONEX	Equipamento Metrohm
Eluente	Gerador de eluente (KOH)	1,7 mmol/L NaHCO_3 + 1,8 mmol/L Na_2CO_3

- Preparo da solução de Carbonato e Bicarbonato de Sódio (1,7 mmol/L NaHCO_3 + 1,8 mmol/L Na_2CO_3):

Pesar 0,3816 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3 1,8 mmol/L) e 0,2856 g de bicarbonato de sódio

(NaHCO_3 1,7 mmol/L), dissolver em água deionizada e completar o volume para 2000mL. Esta solução deve ser refeita semanalmente, para não causar mudança nos tempos de retenção;

Solução Estoque de Carbonato e Bicarbonato de sódio:

Pesar 381,6 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3 , 1,8 mol/L) e 285,6 g de bicarbonato de sódio (NaHCO_3 , 1,7 mol/L), dissolver em água deionizada e completar o volume para 2000mL. Esta solução pode se manter estável por alguns meses se estocada entre 2 a 8°C em frasco de polietileno. Para preparar a solução eluente, a partir da solução estoque, pipetar 2 ml da solução estoque e diluir com água deionizada para 2 litros.

NOTA 2 - A escolha da solução eluente depende do tipo de coluna utilizada e da resolução esperada entre os picos cromatográficos. Verificar manual da coluna.

NOTA 3 - Pode ser usado o assessorio gerador automático de eluente, e nesse caso seguir recomendação do fabricante.

3.1.16. Solução Regenerante da Supressora -Solução de Ácido Sulfúrico (50 mM)

Adicionar cuidadosamente 5,3 mL de H_2SO_4 concentrado ($d=1,84$ g/mL) em balão de 2000 mL contendo aproximadamente 500 mL de água e completar o volume com água.

NOTA 4 No caso de uso de supressora autoregenerante, o regenerante é água pura tipo I.

NOTA 5 Todos os reagentes deverão ser de grau P.A. e suas soluções guardadas em frascos de polietileno. Qualquer referência a água se entenderá como água reagente tipo I de acordo com a ASTM D1193-06. Todas as soluções padrão comerciais devem ser de 1000mg/L certificadas e rastreáveis.

3.2. Aparelhagem

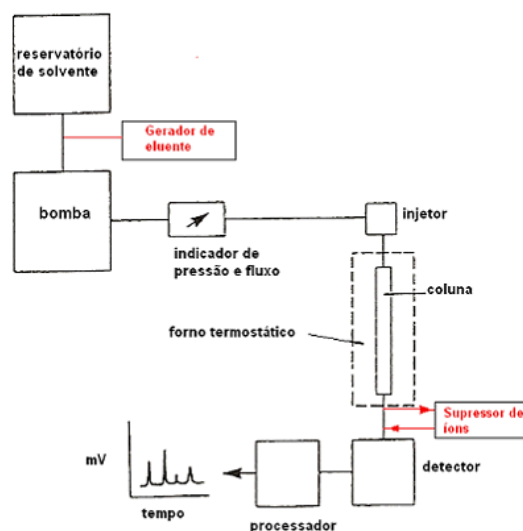


Figura 1 - Esquema simplificado dos componentes do sistema de cromatografia de íons

3.2.1. Cromatógrafo de Íons com capilares em PEEK e equipado com os seguintes componentes, todos revestidos em PEEK.

Bomba alternada (*reciprocating pump*) de capacidade de bombear 1 a 3 mL/min de eluente em pressão de cerca de 2000 psi (13 MPa). Após a bomba deve haver um absorvedor de pulsação ou deve-se usar uma garrafa de eluente pressurizada para manter o fluxo uniforme, livre de pulsação, mesmo sob alta contra-pressão

Coluna de guarda de troca aniônica de mesma composição que a coluna analítica.

Coluna analítica de troca aniônica capaz de reter e separar cloreto dos demais ânions presente na amostra, com boa separação e resolução de pico.

Supressor com base no princípio de troca catiônica de membrana ou de fase sólida.

Independente do tipo de supressor ele deve manter o sinal de fundo baixo e estável para permitir uma linha de base adequada ao nível de sensibilidade exigido.

Detector de condutividade capaz de ler sinal de 0 a 1000 ms/cm em escala linear sob fluxo de baixo volume. O detector deve ter controle sobre a estabilidade da temperatura.

Alça (ou loop) de injeção conectado a uma válvula de 6 vias que ao girar e permite a transferência da amostra da alça para o sistema em fluxo operando a alta pressão. Em geral as alças de amostragem mais usadas têm capacidade de 20, 25, 50 e 100 mL. A escolha depende da sensibilidade do analito ao detector e de sua concentração na amostra.

NOTA 6 - Para as amostras com matriz complexa, no lugar do loop é utilizada uma coluna de pré-concentração, conforme esquema do anexo III.

Computador e software para controle dos componentes do sistema cromatográfico, aquisição e manipulação dos dados de forma a fornecer uma resposta como condutividade (ms/cm) em função do tempo de retenção (min). O software deve permitir integração dos picos cromatográficos de forma automática e manual e ainda fornecer dados quantitativos por comparação com uma curva analítica preparada a partir de padrões conhecidos.

NOTA 7 - Os equipamentos da marca DIONEX utilizam o software Chromeleon, os equipamentos da marca Metrohm utilizam o software IC Net ou IC Magic.

3.2.2. Configuração analítica dos equipamentos para realização deste ensaio:

PARÂMETROS	EQUIPAMENTO	
	DIONEX	METROHM
Pré-coluna	AG 18 4x50mm	Metrosep Supp 4/5 Guard
Coluna	AS 18 4x250mm	Metrosep Supp 4- 250/4,0
Fluxo do eluente	1,0 mL/min	1,0 mL/min
Volume do loop	20 uL	----
Coluna pré-concentradora (eliminação de matriz)	----	A PCC 2 HC
Detetor	Condutimétrico	Condutimétrico

3.3. Calibração

3.3.1. Preencher o frasco de eluente com uma solução recentemente preparada conforme item 3.1.15;

3.3.2. Ligar o cromatógrafo de íons de acordo, com o manual de instruções do equipamento, na seguinte ordem: ligar a bomba para permitir o fluxo de eluente pelo sistema até que a pressão esteja estabilizada; ligar a supressora e o detector (e o gerador automático de eluente se for o caso) e deixar estabilizar a linha de base e a condutividade de fundo (cerca de 15 a 20min). Se for utilizado sistema de preparação de amostra "in line" (filtração ou diálise, por exemplo) deve-se estabilizar este sistema também, simulando uma serie de injeções de amostra, utilizando água ultrapura.

3.3.3. Preparar, a partir das soluções em estoque, uma solução de 100 mg/L de todos os ânions em água.

Pipetar 1000 uL de cada solução estoque (fluoreto, cloreto, nitrito, brometo, nitrato, sulfato e fosfato), colocar em um tubo graduado de 15mL e avolumar para 10mL.

3.3.4. Preparar, a partir da solução anterior, soluções de concentração conhecida nas faixas de 0,1 a 1 mg/L e de 1 a 10 mg/L com 5 pontos em cada faixa.

Para curva na faixa de 0,10 a 1,0 mg/L:

Aliquota (µL) a ser retirada da solução de 100 mg/L	Volume após diluição (mL)	Concentração de cada ânion (mg/L)
10	10	0,10
25	10	0,25
50	10	0,50
75	10	0,75
100	10	1,0

Para curva na faixa de 1,0 a 10 mg/L:

Aliquota (µL) a ser retirada da solução de 100 mg/L	Volume após diluição (mL)	Concentração de cada ânion (mg/L)
100	10	1,0
250	10	2,5
500	10	5,0
750	10	7,5
1000	10	10

NOTA 8 - De acordo com a concentração de ânions presentes na amostra, pode ser necessário preparar uma curva em outra faixa de concentração.

3.3.4. Injetar, utilizando alça de injeção, os padrões preparados no item anterior em, no mínimo, duplicata.

3.3.5. Separar um padrão de concentração conhecida e realizar fortificações com adição de um tipo de analito de cada vez, com o objetivo de realizar uma identificação qualitativa dos picos de cloreto, fluoreto, nitrito, nitrato, sulfato, fosfato e brometo.

3.3.6. Montar a curva de calibração de acordo com o manual de instruções do equipamento.

NOTA 9 - Os tempos de retenção variam com as condições de operação e são influenciados pelas concentrações dos outros íons presentes, de uma coluna para outra, e também por fatores como temperatura, fluxo e concentração do eluente e força iônica da matriz da amostra. Por isso a adição, ou fortificação, da amostra com padrão é um recurso qualitativo de rotina em cromatografia de íons.

3.4. Preparação da amostra

A amostra deve estar em fase aquosa, sem material em suspensão que possam entupir os filtros, e livre de hidrocarbonetos ou sulfetos, que podem danificar a coluna. Assim, caso necessário, a amostra deve ser filtrada antes da injeção para eliminar materiais sólidos em suspensão.

Amostras aquosas, mas que apresentam pequenas partículas de óleos, partículas coloidais em suspensão ou substâncias interferentes (como produtos de corrosão e outros produtos químicos utilizados no processo de refino) em solução, devem passar por um processo de diálise ou de eliminação de matriz antes de serem injetadas na coluna.

NOTA 10 - Recursos como diálise, ultrafiltração e eliminação de matriz são passíveis de ser automatizados e podem ser utilizados em linha para preparação da amostra. No Laboratório de Cromatografia de íons do Cenpes existe equipamento configurado para realizar eliminação de matriz em amostras para análise de ânions.

Ultrafiltração - indicada para amostras cuja matriz apresenta sólidos em suspensão, em geral

águas efluentes de processo de refino e petroquímica.

O esquema de ultrafiltração e a configuração do equipamento estão no anexo I

Diálise – indicada para amostras cuja matriz apresenta óleo, hidrocarboneto e pequenas partículas coloidais em suspensão, que nesse caso ficam retidos devido ao transporte pela membrana ser feito somente pela pressão osmótica em solução. Dentro deste tipo de matriz podem estar águas produzidas ou de processo com materiais em suspensão ou quando é inviável usar eliminação de matriz.

O esquema de diálise e a configuração do equipamento estão no anexo II.

Eliminação de matriz – é indicada para amostras cuja matriz apresenta substâncias interferentes solubilizadas na solução aquosa. Não é adequada para amostras com altas concentrações de algum dos íons, seja do analito em questão ou dos interferentes em potencial. Isso porque a coluna que elimina a matriz é uma coluna pré-concentradora de troca iônica muito curta e, se algum íon estiver em alta concentração, ela vai ter os sítios ativos saturados e os demais íons ficarão sem interação. Esse é o processo de preparação de amostra mais indicado para amostras com matriz carregada, como por exemplo, provenientes de processo de refino, que contém muitos produtos químicos, hidrocarbonetos, produtos de corrosão, etc, dissolvidos na amostra.

O esquema de eliminação de matriz é apresentado no anexo III.

3.5. Realização do ensaio

3.5.1. Ligar e fazer a estabilização do equipamento, conforme item 3.3.2;

3.5.2. Fazer diluição necessária da amostra (10, 100 ou 1000 vezes), de acordo com a concentração esperada, de modo a garantir que a concentração do analito esteja na faixa linear da curva analítica de 0,1 a 10 mg/L.

3.5.3. Injetar a amostra, utilizando alça de injeção de mesma capacidade que foi utilizada para a construção da curva analítica.

3.5.4. Após a corrida cromatográfica, verificar as integrações automáticas realizadas pelo software e verificar a curva analítica utilizada para a quantificação.

3.5.5. Avaliar cromatograma da amostra comparando com o cromatograma do padrão (vide ANEXO IV).

3.6. Considerações relativas ao meio ambiente

Os resíduos e efluentes gerados devem ser gerenciados conforme os padrões:

📎 PE-2P&D-02465 – Descarte de Resíduos Químicos

📎 PP-2P&D-00092 – Plano de Gerenciamento de Resíduos do Cenpes

3.7. Considerações relativas a saúde e segurança

Na tabela a seguir, encontram-se relacionados os equipamentos de segurança e quando estes devem ser utilizados:

Material de Segurança	Quando utilizar
Luvas	Manuseio das amostras, padrões e produtos químicos
Máscara	Manuseio das amostras, padrões e produtos químicos
Óculos de segurança	Manuseio das amostras, padrões e produtos químicos

📎 Ao armazenar os reagentes nos laboratórios observar os procedimentos do PE-2P&D-02471 – Segurança no Armazenamento e Movimentação de Produtos Químicos.

📎 Para utilização de Equipamentos de Proteção Individual, seguir as orientações apresentadas no padrão PP-2P&D-00086 – Gerenciamento de Equipamentos de Proteção Individual.

📎 Para uso de Equipamentos de Proteção Respiratória, seguir as orientações apresentadas no padrão PP-2P&D-00082 – Programa de Proteção Respiratória.

3.8 Autoridade e responsabilidade

Atividade	Responsabilidade	Autoridade
Calibração do equipamento	Técnico do Laboratório	Técnico ou Responsável Técnico do Laboratório
Análise da amostra	Técnico do Laboratório	Técnico ou Responsável Técnico do Laboratório
Liberar o resultado do ensaio	Técnico do Laboratório	Técnico ou Responsável Técnico do Laboratório

4. REGISTROS

Registro	Quem Registra	Local de Arquivamento	Como Indexar	Tempo Mínimo de Retenção
----------	---------------	-----------------------	--------------	--------------------------

Cromatogram a	Técnico químico	HD do computador do equipamento	Identificação numérica da amostra	2 anos
Resultado da análise	Técnico químico	SCAD	Cronológica	2 anos

5. DEFINIÇÕES

Não se aplica

6. REFERÊNCIAS

ASTM D4327-11 - Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography

ASTM D1193-06 - Standard Specification for reagent water



ANEXO IV.docxANEXO I.docxANEXO II.docxANEXO III.docx

HISTÓRICO

Data	Ação
07/02/2019 09:58:16	Ana Paula Oliveira Castro/BRA/Petrobras - Numerou o documento. Código Antigo: PE-2P&D-00000-#
07/02/2019 10:05:08	Ana Paula Oliveira Castro/BRA/Petrobras - Enviou para o Gestor: Sandra Machado de Andrade/BRA/Petrobras
13/02/2019 13:49:54	Sandra Machado de Andrade/BRA/Petrobras - Aprovou o documento e ele se tornou "Ativo".
12/02/2021 01:11:33	NTFLN01/Srv/Petrobras - Cancelou o documento com o seguinte motivo: Padrão Cancelado por ter excedido o tempo máximo de Análise Crítica Pendente Permitido para a Abrangência.

SUMÁRIO DE REVISÕES

Revisão	Data	Descrição
0	13/02/2019	[23/10/2020 16:23:52] - O usuário SINPEP, Paulo Ricardo Meirelles de Freitas, executou a ação "Substituir Gestor e/ou Aprovador" a qual alterou o Gestor do padrão de CENPES/PDISO/QM para CENPES/PDIDMS/PPL/LABQ. Emissão Original

ANÁLISE CRÍTICA

Data limite para análise
13 de nov de 2020
Análise crítica
Responsável análise
Data da análise crítica

LISTA DE DISTRIBUIÇÃO

CENPES/PDIDMS/PPL/LABQ

ÚLTIMA FOLHA DO PADRÃO