

Oceanografia Química – Práticas

Aula 06

Profa. Juliana Leonel

Preparação de Amostras para Análise de Metais

Preparação de Amostras para Análise de Metais

Determinados por:

-FAAS

-GFAAS

-ICP-AES

-ICP-MS

-IC

-XRF

Preparação das amostras:

- “destruição” e solubilização da matriz

Preparação das amostras:

- “destruição” e solubilização da matriz
- extrair os analitos em solvente mais adequado para análise

Preparação das amostras:

- “destruição” e solubilização da matriz
- extrair os analitos em solvente mais adequado para a análise
- concentrar os metais (baixas concentrações)

Preparação das amostras:

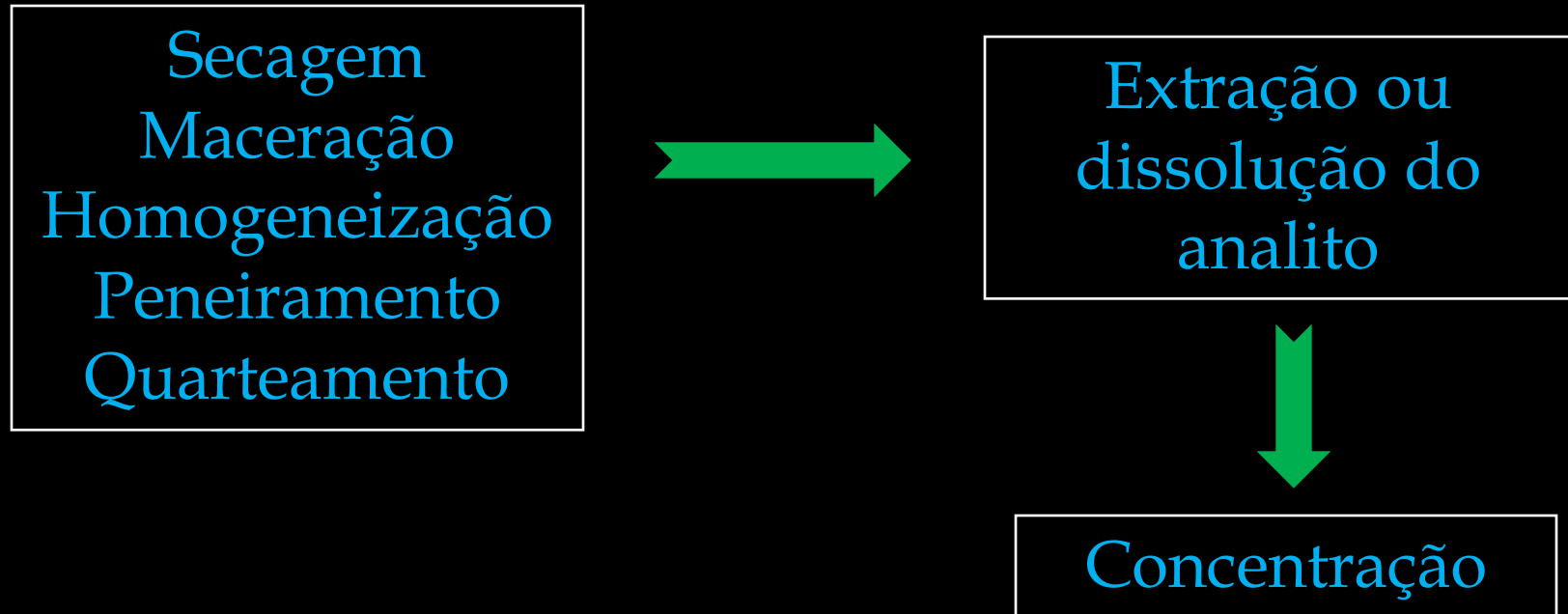
- “destruição” e solubilização da matriz
- extrair os analitos em solvente mais adequado para análise
 - concentrar os metais (baixas concentrações)
- separar um analito ou grupo de analitos

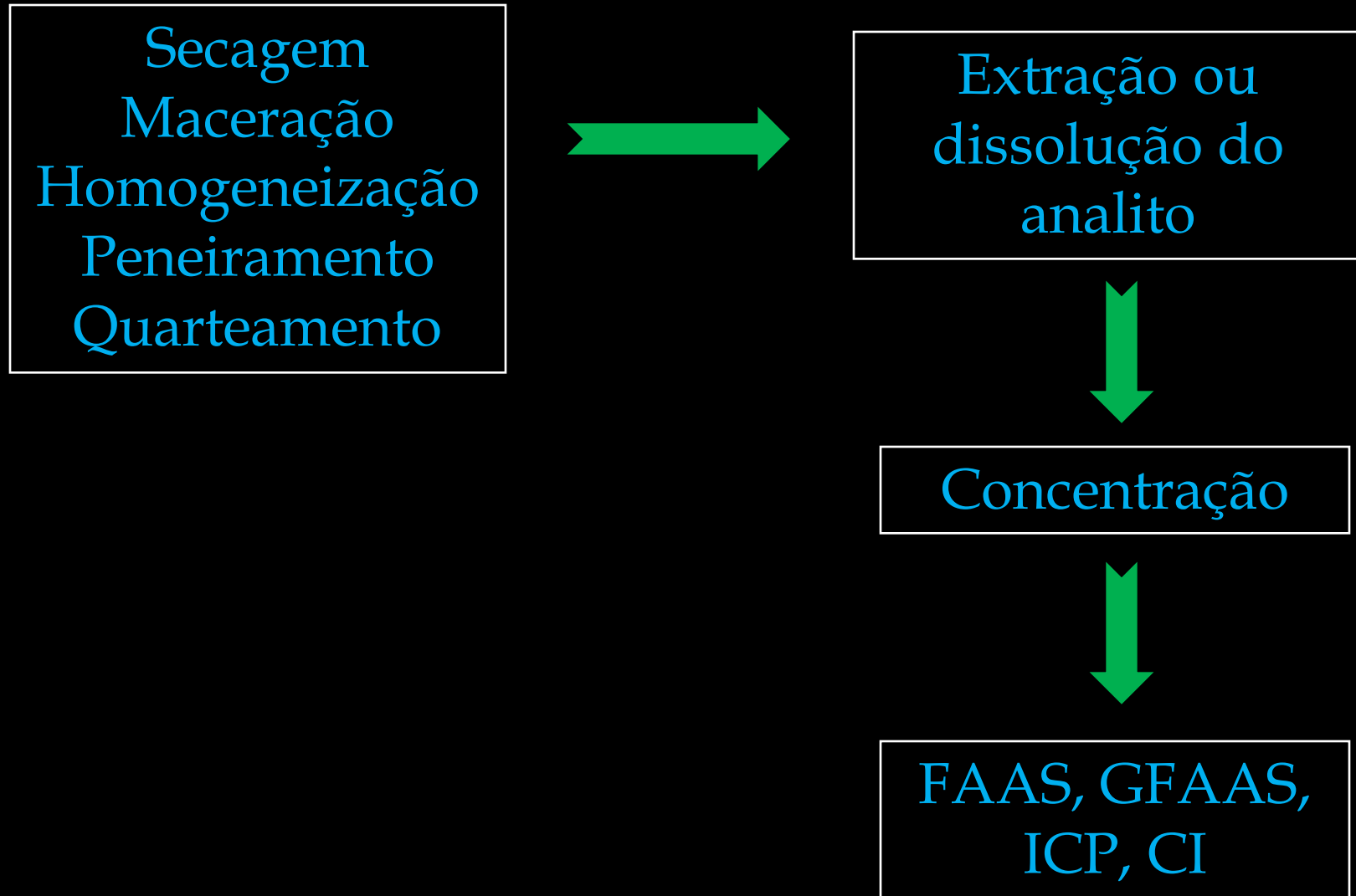
Secagem
Maceração
Homogeneização
Peneiramento
Quarteamento

Secagem
Maceração
Homogeneização
Peneiramento
Quarteamento



Extração ou
dissolução do
analito





Digestão x Extração

Digestão: dissolução da amostra para produzir uma solução

Extração: remoção dos analitos de interesse sem “destruir” a amostra

Digestão x Extração

Digestão: dissolução da amostra para produzir uma solução

Extração: remoção dos analitos de interesse sem “destruir” a amostra

O método escolhido depende da amostra e do metal a ser determinado.

Digestão x Extração

Cuidados a serem tomados:

- manuseio de ácidos;
- contaminação oriunda dos frascos;
- perdas: volatilização e adsorção nas paredes dos frascos;

Digestão x Extração

O que funciona com uma matriz pode não funcionar com outra → **NECESSIDADE DE VALIDAÇÃO**

*Processo demorado – depende da técnica usada
(aquecimento, agitação, microondas, e tc)*

Digestão

Ataque ácido da amostra – disponibilizar o analito para a análise

- retirada parcial dos metais
 - retirada total
- mudança na espécie em que o metal se encontra na amostra

Digestão

*Ataque ácido da amostra – disponibilizar o analito
para a análise*

- frascos aberto
- frascos selados
- em microondas

Digestão

*Ataque ácido da amostra – disponibilizar o analito
para a análise*

- frascos aberto
- frascos selados
- em microondas

<http://www.techin.com.tr/mikroalgunumnehazirlamasistemleri.html>

Digestão

Solventes – analito e matriz

Reagent	Sample Type
Water	Soluble salts
Dilute acids	Dry-ashed sample residues, easily oxidized metals and alloys, salts
Concentrated acid (e.g., HNO_3)	Less readily oxidized metals and alloys, steels, metal oxides
Concentrated acid with added oxidizing agent	Metals, alloys, soils, particulates from air, refractory minerals, vegetable matter
Hydrofluoric acid	Silicates and other rock samples

Digestão

- *ácido nítrico: amplamente usado*

Digestão

- *ácido nítrico: amplamente usado*
- *água oxigenada: agente oxidante*

Digestão

- *ácido nítrico: amplamente usado*
- *água oxigenada: agente oxidante*
- *ácido fluorídrico*

Digestão

- *ácido nítrico: amplamente usado*
- *água oxigenada: agente oxidante*
- *ácido fluorídrico*
- *ácido perclórico*

Digestão

- *ácido nítrico: amplamente usado*
- *água oxigenada: agente oxidante*
 - *ácido fluorídrico*
 - *ácido perclórico*
- *água régia ($\text{HCl} : \text{HNO}_3$)*
- *entre outros*

Digestão

1. *Água*

2. HNO_3 *diluído*

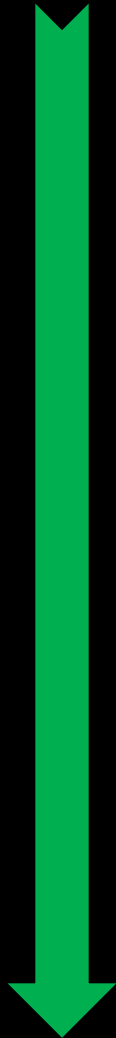
3. $HNO_3 + HCl + HNO_3$

4. $HNO_3 + H_2SO_4$

5. $HNO_3 + HClO_4$

6. $HNO_3 + HClO_4 + HF$

7. *água régia*



Digestão

1. *Água*

2. HNO_3 *diluído*

3. $HNO_3 + HCl + HNO_3$

4. $HNO_3 + H_2SO_4$

5. $HNO_3 + HClO_4$

6. $HNO_3 + HClO_4 + HF$

7. *água régia*

Opta-se
sempre pelo
solvente
menos
agressivo

Digestão: total x parcial x sequencial

Digestão: total x parcial x sequencial

Total

Ataca a constituição da amostra

Remove os metais formadores da matriz

Frações adsorvidas, oxidáveis, reduzíveis e
residuais

Solventes: HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 e HF, água régia

Digestão: total x parcial x sequencial

Parcial

Determinação de metais associados com uma fonte de poluição

Metais adsorvidos nas camadas mais externas da matriz (argilas, óxidos, MO e ppcitados)

Solventes: HNO_3 , H_2O_2 , água

Digestão: total x parcial x sequencial

Sequencial

Permite a quantificação das diferentes “fases” dos metais na matriz.

Trocável – Carbonático – Reduzível – Oxidável – Residual

Digestão: total x parcial x sequencial

Fração trocável

Fracamente adsorvido às argilas e MO; sp solúveis em água e ácidos

Solventes: sais de ácidos fracos e bases (MgCl_2 e KNO_3), CH_3COONa - temperatura ambiente e agitação

Digestão: total x parcial x sequencial

Fração carbonática

Metais ligados a carbonatos, suscetível à mudanças de pH.

Solventes: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CH}_3\text{COOH}$ - temperatura ambiente e agitação

Digestão: total x parcial x sequencial

Fração reduzível

Metais adsorvidos em óxidos de Fe e Mn; são termodinamicamente instáveis em condições anóxicas.

Solventes: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (ditionito de Na) + citrato de NaHCO_3 ou cloreto de hidroxilamina $((\text{NH}_3\text{OH})\text{Cl})$ + CH_3COOH ou HNO_3 - temperatura ambiente e agitação/aquecimento

Digestão: total x parcial x sequencial

Fração oxidável

Fração ligada na MO e sulfetos.

Solventes: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$

Digestão: total x parcial x sequencial

Fração residual

Matriz mineralógica – metais não disponíveis

Solventes: $\text{HF} + \text{HClO}_4$ – água régia

Digestão assistida por microondas

<http://www.techin.com.tr/mikroalgunumnehazirlamasistemleri.html>

Digestão em microondas

- frascos feitos de polímeros (mais resistentes – menos contaminação);

Digestão em microondas

- frascos feitos de polímeros (mais resistentes – menos contaminação);
- frascos fechados:
 - contaminação externa;
 - reduz evaporação;

-

Digestão em microondas

- frascos feitos de polímeros (mais resistentes – menos contaminação);
- frascos fechados:
 - contaminação externa;
 - reduz evaporação;
- sistemas automatizados

Digestão em microondas

- frascos feitos de polímeros (mais resistentes – menos contaminação);
- frascos fechados:
 - contaminação externa;
 - reduz evaporação;
- sistemas automatizados
- controle do sistema de exaustão

Extração, separação, concentração

Nem sempre é necessário digerir a amostra

Extração, separação, concentração

Nem sempre é necessário digerir a amostra

- Extração orgânica de metais
- Extração com fluido supercrítico
 - Ultrasom
- Extração de fase sólida (SPE)
 - Precipitação
- Geração de hidretos

Outros

Preparação de Amostras para Análise de Compostos Orgânicos

Preparação de Amostras para Análise de Compostos Orgânicos

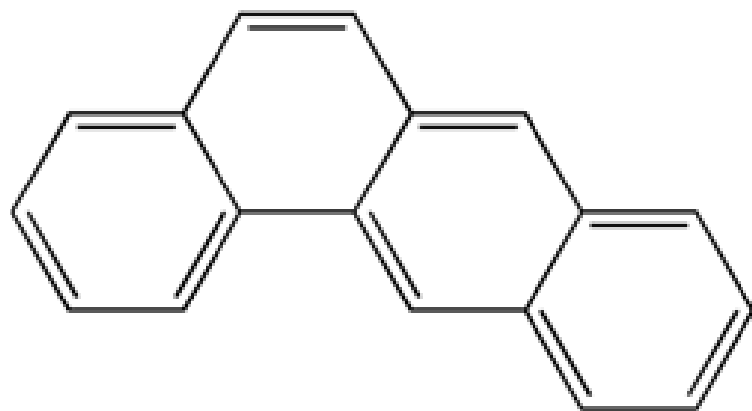
Determinados por:

- Cromatografia de fase gasosa
- Cromatografia de fase líquida
- Espectrometria de massa

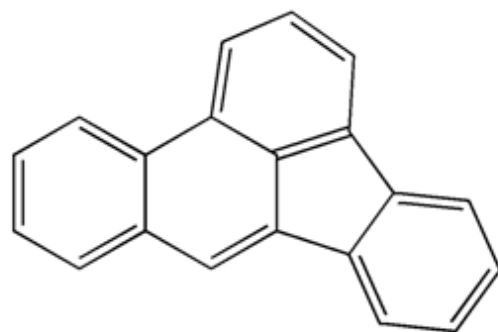
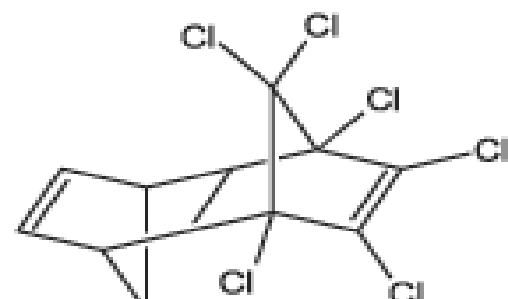
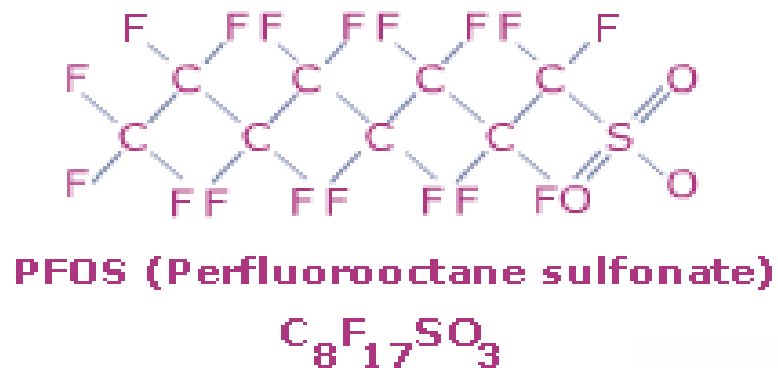
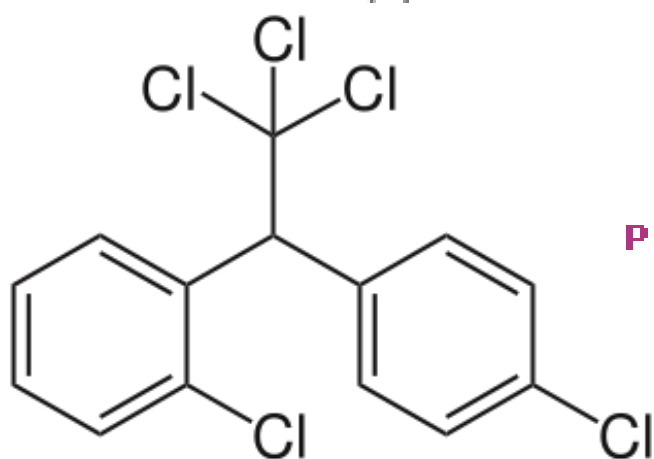
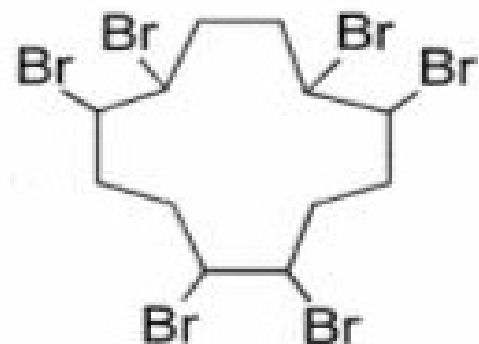
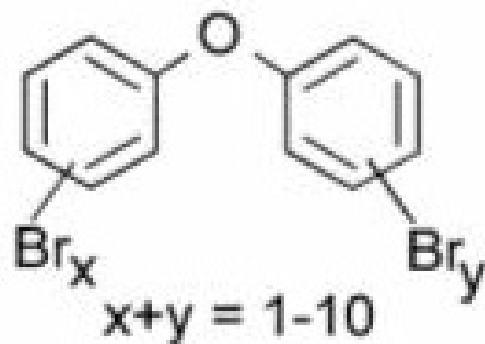
Compostos orgânicos

Características:

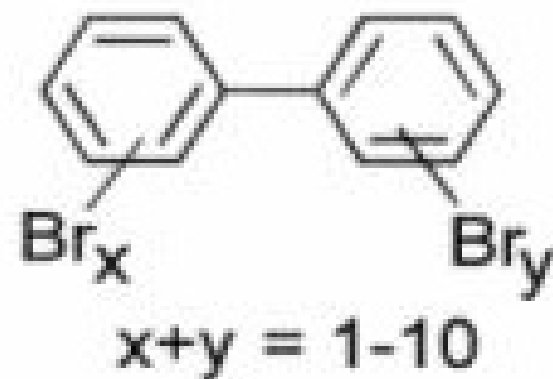
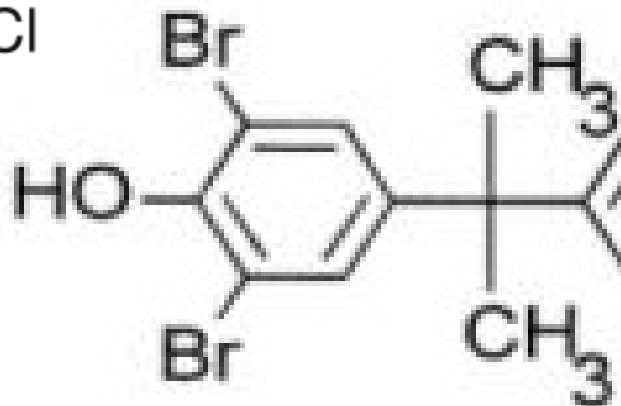
- moléculas apolares
- alta pressão de vapor
- lipofilicidade

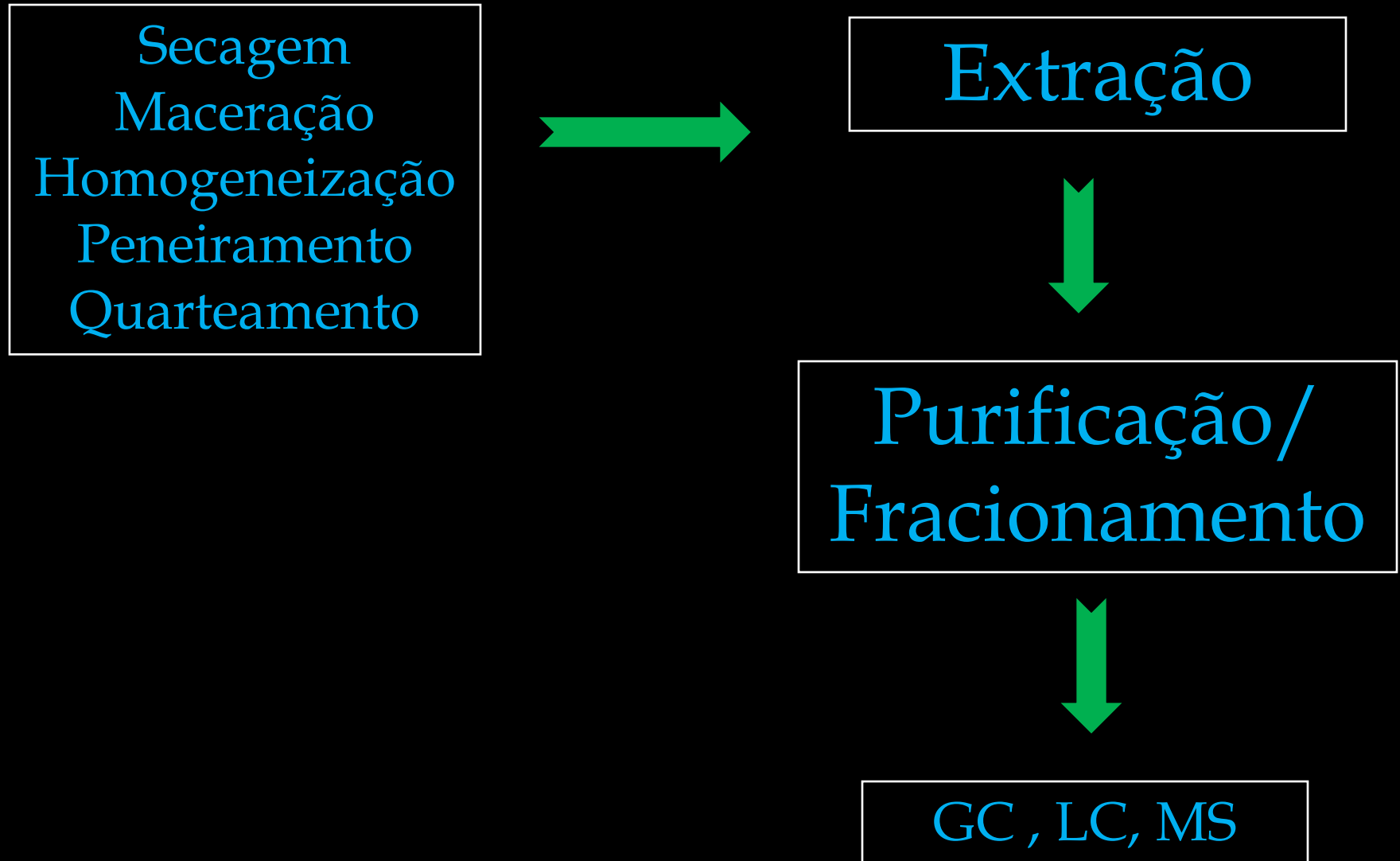


Benzo(a)antraceno



Benzo(b)fluoranteno



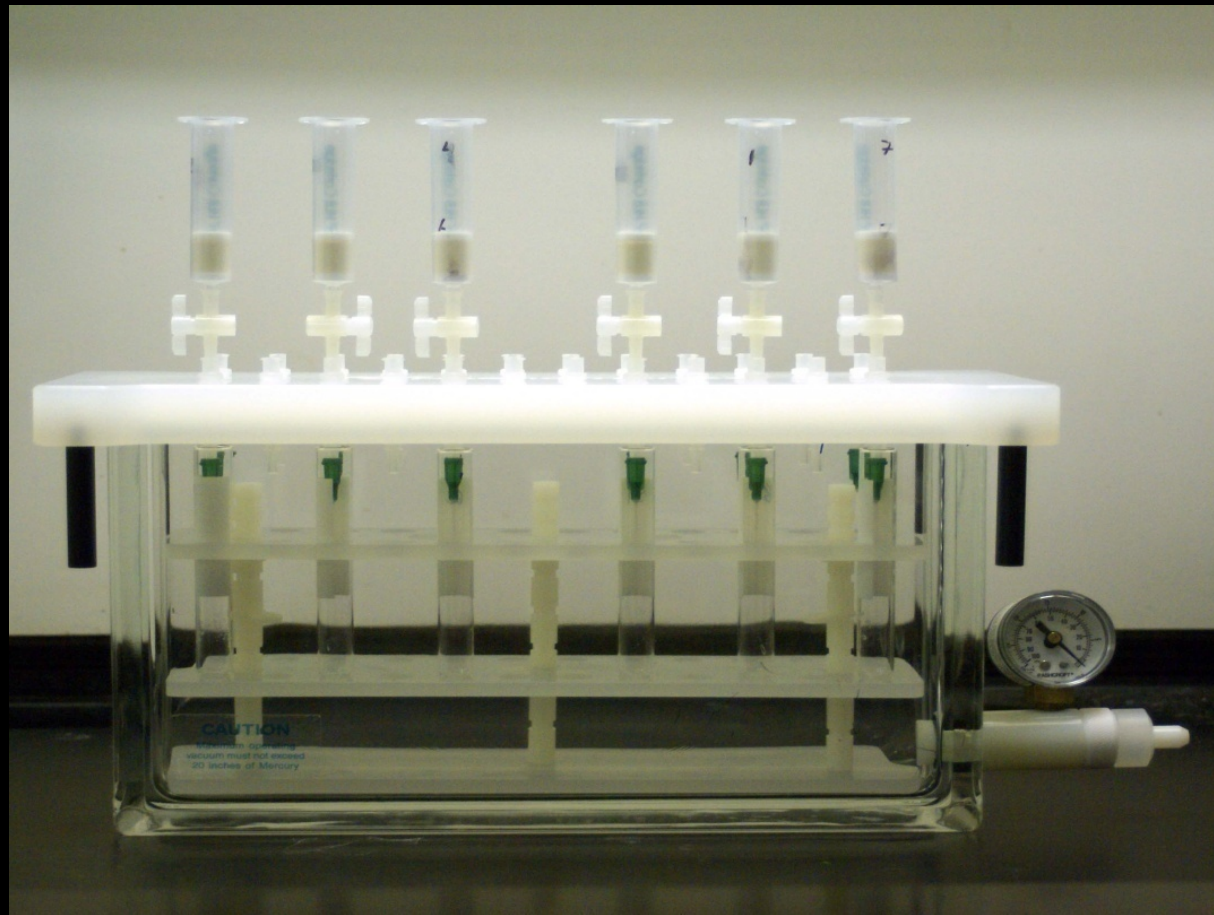


Compostos orgânicos - Extração

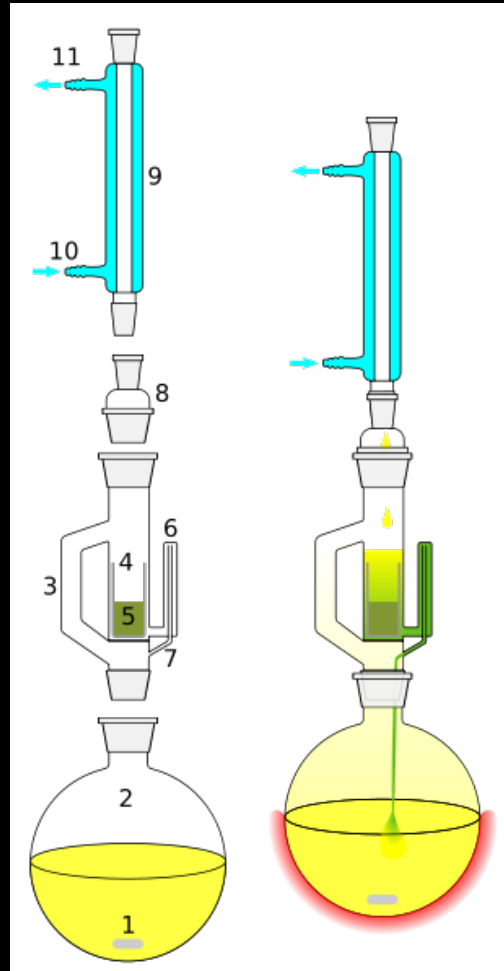
Compostos orgânicos - Extração



Compostos orgânicos - Extração



Compostos orgânicos - Extração



Compostos orgânicos - Extração



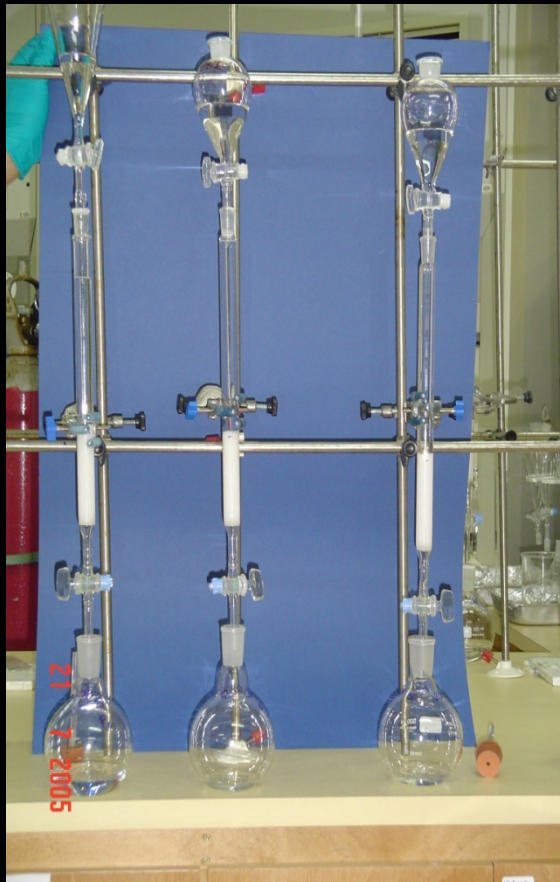
Compostos orgânicos - Extração

Sonicação

Compostos orgânicos - Extração

Microondas

Compostos orgânicos Purificação/Fracionamento



Compostos orgânicos Purificação/Fracionamento



Compostos orgânicos Purificação/Fracionamento



UFBA - IGeo -Introdução à Oceanografia
Aula 04 - Aspectos Gerais da Preparação de Amostras Ambientais



DÚVIDAS???