

Felipe Cavalcante CANAVEZ<sup>1</sup>; Jacinta ENZWEILER<sup>1</sup>; Margareth Sugano NAVARRO<sup>1</sup>, Érico Casare NIZOLI<sup>1</sup>; Wanilson Luiz SILVA<sup>1</sup>.

1 - felipe.canavez@ige.unicamp.br; jacinta@ige.unicamp.br; msugano@ige.unicamp.br; erico@ige.unicamp.br; wanilson@ige.unicamp.br  
Instituto de Geociências - Universidade Estadual de Campinas (Unicamp)

## Introdução

Águas de estuário contêm baixas concentrações de elementos-traço ( $\mu\text{g/L}$  à sub  $\mu\text{g/L}$ ) em contraste com os elevados teores de sais dissolvidos. A determinação de elementos-traço nesta matriz por espectrometria de massas com fonte de plasma acoplado por indução (ICP-MS) se beneficia da elevada sensibilidade e da ampla faixa de linearidade desta técnica. Entretanto, a ICP-MS possui baixa tolerância a sólidos dissolvidos. Idealmente estes devem somar  $<0,5\%$  (m/v). A análise de amostras de águas salinas pode produzir bloqueios no sistema de introdução de amostras do ICP-MS, supressão do sinal, drift instrumental e interferências poliatômicas.

A separação dos elementos-traço da matriz salina antes da análise permite contornar tais dificuldades.

## Objetivos

Desenvolver e avaliar um método analítico para determinar elementos-traço em amostras de águas salinas. O método baseia-se na separação da matriz salina com resina

## Materiais e Métodos

O sistema para a separação, modificado de Zhu et al. (2005), foi montado com 10 colunas de polímero inerte com um reservatório de líquidos, ligadas em série a uma bomba de vácuo que permite o controle do fluxo das soluções que percolam as colunas. Em cada coluna foi inserido um filtro de Teflon<sup>®</sup> com tamanho de poro de  $30\ \mu\text{m}$  e aproximadamente  $0,2\ \text{g}$  da resina Chelex<sup>®</sup> 100 (Bio-Rad Laboratories, EUA) (Figura 2). Para reduzir a contaminação, a solução-tampão utilizada foi purificada por adição de resina pelo método de batelada. As medições foram realizadas num ICP-MS Thermo X Series II.

A eficiência do método foi testada com soluções dopadas contendo elementos-traço e o material de referência certificado de água de estuário SLEW-3 (NRCC, Canadá) foi utilizado para o controle de qualidade.

### Esquema de montagem das colunas de separação:

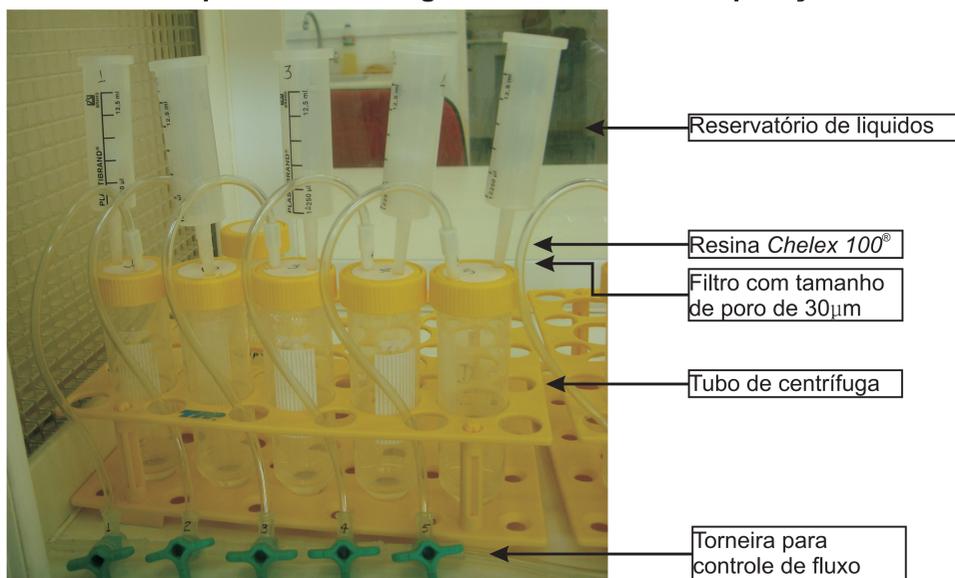


Figura 1: Configuração das colunas: as soluções e amostras são vertidas no recipiente superior. A ponteira do recipiente faz o papel de coluna, contém a resina e um filtro. Os metais eluídos são coletados nos tubos de centrífuga.

### Procedimento de separação dos metais e remoção da matriz salina:

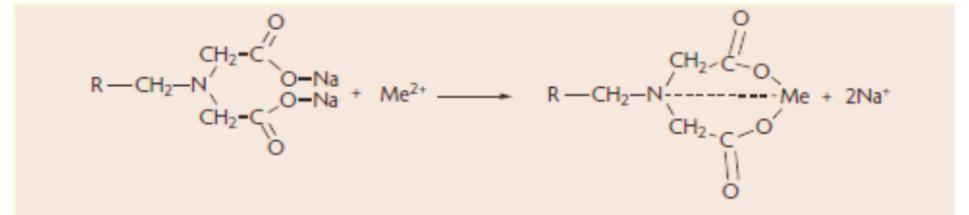
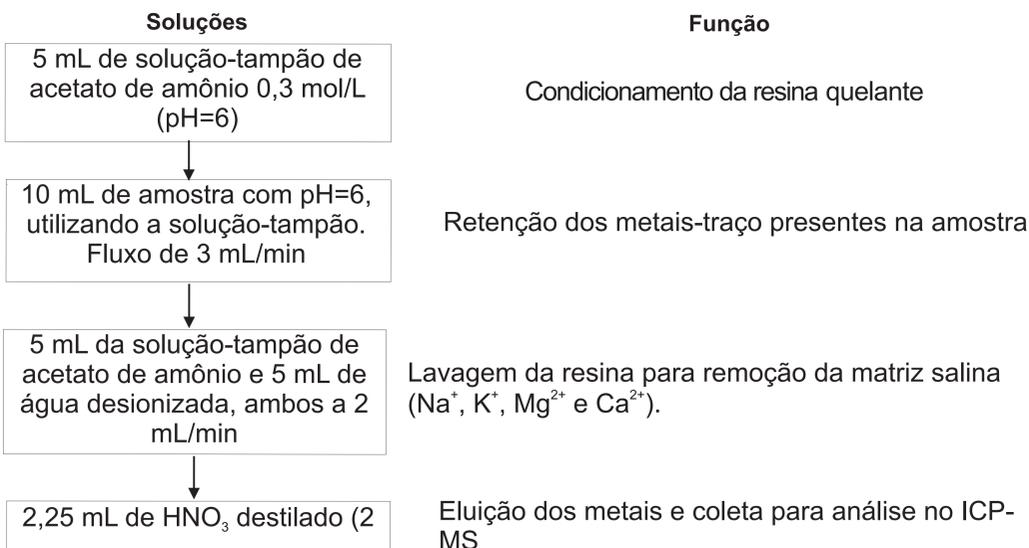


Figura 2: Esquema que ilustra a complexação dos íons metálicos bivalentes pelos grupos funcionais iminodiacetato.

## Resultados

Os resultados de testes realizados com soluções dopadas e com o material de referência certificado SLEW-3 (NRC-Canadá) encontram-se na Tabela 1. As recuperações obtidas para Sc, Co, Ni, Cu, Ga, Y, Nb, Cd, La, Ce, Pr, Nd, Pb, Bi, Th e U no decorrer dos testes ficaram próximas de 100%, enquanto as recuperações de V, Mn, Zr, Mo, Sn, Hf, Ta e W ficaram 30-80%. A Tabela 1 também apresenta os valores obtidos para o branco e os limites de detecção do método. A purificação da solução tampão foi insuficiente para permitir a determinação de Zn e Fe.

Tabela 1: Recuperações obtidas em soluções salinas dopadas com metais-traço, médias e desvios-padrão dos resultados obtidos para o material de referência SLEW-3 e os limites de detecção do método (LD). ( )\*: Valor Informativo; ( )\*\* Dados de Bayon et al. (2011).

	Solução 1 (n=4)			Solução 2 (n=3)			SLEW 3 (n=4)			Branco (n=3)	LD (ng/L)
	Obtido $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Esperado	% Rec.	Obtido $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	Esperado	% Rec.	Obtido ng/L	Certificado ng/L	% Rec.		
<b>Elementos com recuperações totais</b>											
Sc	1,24±0,12	1,25	99	2,60±0,02	2,45	106	<38	(0,65±0,09)**		<38	38
Co	1,23±0,02	1,24	100	2,50±0,02	2,43	103	48±5	42±10	114	<40	40
Ni	1,24±0,02	1,24	100	2,58±0,04	2,43	106	1404±50	1230±70	114	<290	290
Cu	1,32±0,03	1,24	107	2,58±0,06	2,44	106	1648±205	1550±120	106	<230	230
Ga	1,12±0,01	1,24	90	2,32±0,05	2,43	95	2±1			<1	1
Y	0,06	0,06	106	0,13	0,12	110	36±4	(42±3)**	83	<3	3
Nb	1,01±0,06	1,23	82	2,13±0,01	2,42	88	<2			<2	2
Cd	1,07±0,01	1,24	86	2,20±0,01	2,43	90	45±4	48±4	94	<6	6
La	0,06	0,06	101	0,12	0,11	106	9,1±1,3	(7,7±0,4)**	118	<6	6
Ce	0,06	0,06	101	0,12	0,12	106	8,8±1,1	(6,6±0,3)**	133	<5	5
Pr	0,06	0,06	101	0,12	0,12	106	1,4±0,2	(1,64±0,08)**	85	<1	1
Nd	0,06	0,06	103	0,13	0,12	108	10,3±0,4	(7,93±0,13)**	130	<2	2
Pb	0,69±0,01	0,64	108	1,37±0,02	1,26	109	<118	9±1		<118	118
Bi	0,28±0,01	0,30	95	0,56	0,58	96	<2			<2	2
Th	0,16±0,01	0,19	84	0,34	0,38	91	<2	(0,22±0,01)**		<2	2
U	0,58±0,01	0,60	97	1,16±0,01	1,17	100	1650±57	(1800)*	92	<1	1
<b>Elementos com recuperações parciais</b>											
V	0,99±0,06	1,24	79	2,01±0,35	2,43	83	2445±153	2570±310	95	<16	16
Mn	1,02±0,06	1,24	82	2,11±0,19	2,43	87	1348±100	1610±220	82	<150	150
Zr	0,89±0,46	1,24	72	2,16±0,24	2,43	89	<27	(11±2)**		<27	27
Mo	0,50±0,09	0,59	84	0,98±0,35	1,16	83	3425±485	(5100)*	67	<46	46
Sn	0,37±0,03	0,60	63	0,83±0,06	1,17	71	<300			<300	300
Hf	0,10±0,02	0,12	82	0,21±0,01	0,23	89	<1			<1	1
Ta	0,04	0,12	38	0,13±0,06	0,23	56	<0,2			<0,2	0,2
W	0,23±0,03	0,29	76	0,48±0,13	0,58	83	18±2			<16	16

## Conclusões

O entumescimento da resina na etapa de lavagem com água para a remoção da matriz salina alongou o tempo do procedimento analítico completo e, em casos extremos, interrompeu o fluxo de líquido na coluna.

A contaminação remanescente com Fe e Zn, mesmo após a purificação da solução-tampão inviabilizou a determinação destes elementos com o procedimento. A utilização de reagentes com maior grau de pureza e a realização dos procedimentos em ambiente com ar filtrado e cuidados adicionais na manipulação das amostras, são recomendações para reduzir a contaminação.

O método apresentou resultados satisfatórios para um grupo significativo de elementos-traço, incluindo as terras-raras. Resultados consistentes (não apresentados), foram obtidos em amostras de águas coletadas no estuário de Santos-Cubatão.

## Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica (F. C. CANAVEZ) e à FAPESP pelo auxílio financeiro (Processo No. 08/11511-8).

## Referências Bibliográficas

Bayon, G.; Birot, D.; Bollinger, C. e Barrat, J.A. (2011) Multi-element determination of trace elements in natural water reference materials by ICP-SFMS after Tm addition and iron co-precipitation. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 35:145–153.  
Zhu, Y.; Itoh, A. e Haraguchi, H. (2005). Multielement Determination of Trace Metals in Seawater by ICP-MS Using a Chelating Resin-Packed Minicolumn for Preconcentration. *Bulletin Chemical Society Japan*, 78:107–115.