

# Técnicas para determinar com êxito traços de ânions e cátions em águas de alta pureza

Autores: Terri Christison, Manali Aggrawal e Jeffrey Rohrer

Thermo Fisher Scientific, Sunnyvale, CA, EUA

Palavras-chave: Dionex IonPac AS17-C, RFIC, IC Reagent-Free, purificador de água eletrolítico, AutoPrep, coluna Dionex IonPac AS28-4µm, sistema Dionex ICS-6000, Dionex EGC 500 KOH, cloreto, sulfato, semiconductor, componentes eletrônicos, UPW, HPW, coluna Dionex IonPac CS16, coluna Dionex IonPac CS12A, Dionex EGC 500 MSA

## Índice

<b>1. Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2. Fontes de contaminação</b>	<b>2</b>
2.1 Ambiente de sala limpa	2
2.2 Ambiente de laboratório	2
<b>3. Preparação de padrões e amostras</b>	<b>3</b>
3.1 Recipientes de amostras e padrões	3
3.2 Preparação de frascos e recipientes	4
3.2.1 Limpeza de frascos e recipientes	5
3.2.2 Limpeza de septos	5
3.2.3 Limpeza de frascos de amostras	5
3.3 Preparação de estoque, padrões intermediários e padrões de trabalho	5
3.4 Preparação de amostras	6
<b>4. Preparação e configuração do sistema</b>	<b>6</b>
4.1 Amostradores automáticos	6
4.1.1 Dionex AS-AP	6
4.1.2 Dionex AS-HV	6
4.2 Conectores e terminais tubulares	7
4.3 Preparação do sistema Dionex ICS-6000	7
4.3.1 Limpeza do sistema antes da instalação	7
4.3.2 Instalação de consumíveis RFIC	8

4.3.3 Colunas de troca aniônica	9
4.3.4 Limpeza do sistema após a instalação	9
4.3.5 Obtenção de um branco do sistema baixo	9
<b>5. Métodos/Abordagens</b>	<b>10</b>
5.1 Injeção direta de grande volume	10
5.2 Pré-concentração	10
5.3 Dionex AutoPrep	12
5.3.1 Configuração do sistema para o Dionex AutoPrep	13
5.3.2 Módulo do purificador de água eletrolítico Dionex EWP	14
5.3.3 Calibração de loop amplo com loop pequeno	14
5.3.4 Criação de programas do instrumento Chromeleon	14
<b>6. Calibração e limite de detecção</b>	<b>15</b>
6.1 Calibração usando injeção direta de grande volume	15
6.2 Calibração usando pré-concentração	15
6.3 Calibração usando AutoPrep	15
6.4 Limites de detecção do método (MDL)	16
<b>7. Exemplos de aplicações de traços de ânions</b>	<b>16</b>
7.1 Determinação de traços de ânions usando injeção de grande volume	16
7.2 Determinação de traços de ânions usando injeção de grande volume e pré-concentração	17
7.3 Determinação de traços de ânions usando o Dionex AutoPrep	19
<b>8. Determinações de traços de cátions</b>	<b>20</b>
8.1 Introdução	20
8.2 Preparação e configuração do sistema	20
8.2.1 Instalação de consumíveis RFIC	20
8.2.2 Colunas de troca catiônica	21
8.2.3 Concentradoras de traços de cátions	21
8.3 Exemplos de aplicações	21
8.3.1 Determinação de traços de cátions usando injeção e pré-concentração de grande volume	22
8.3.2 Determinação de traços de cátions usando o Dionex AutoPrep	23
<b>9. Erros comuns e solução de problemas</b>	<b>24</b>
<b>10. Referências</b>	<b>25</b>
<b>11. Apêndice</b>	<b>26</b>

## 1. Introdução

Na indústria eletrônica, a contaminação iônica, na faixa de concentrações de partes por trilhão (ppt, ng/L) a partes por bilhão (ppb, µg/L), é uma grande preocupação. Essa contaminação pode causar falhas relacionadas à corrosão, baixa qualidade do produto, baixo rendimento do produto e redução da vida útil do produto. Embora os métodos para reduzir a contaminação iônica estejam bem estabelecidos, os dispositivos continuam a diminuir de tamanho com espaços livres menores nas placas de circuito impresso.<sup>1-4</sup> Consequentemente, é mais desafiador e mais importante remover a contaminação iônica que ocorre em concentrações decrescentes a cada geração de dispositivos. Portanto, como resultado dessas demandas, é mais importante e mais desafiador determinar a contaminação iônica em concentrações ainda menores. A limpeza do ambiente do laboratório e do sistema de IC pode influenciar significativamente os níveis de branco, limitando a sensibilidade analítica nos métodos de análise de traços. Neste documento, discutiremos técnicas para melhorar a análise de traços de ânions e como alcançar limites de detecção baixos em uma faixa de ppb baixa a ppt alta. Serão discutidas três técnicas que demonstram as determinações de traços de ânions usando as colunas de troca aniônica Dionex™ IonPac™ AS17-C e Dionex™ IonPac™ AS28-4µm da Thermo Scientific™ de aplicações recentes e anteriores: 1) Injeção direta de grande volume, 2) Grande volume com pré-concentração e 3) Método Dionex™ AutoPrep™ da Thermo Scientific™ usando pré-concentração de grande volume para amostras, pré-concentração de pequeno volume para padrões e um purificador de água em linha para criar um sistema de loop fechado. Discutiremos brevemente a análise de traços de cátions. As precauções gerais (por exemplo, ambiente de laboratório, manuseio de amostras etc.) discutidas para a análise de traços de ânions se aplicam à análise de traços de cátions. Portanto, a discussão na seção de cátions se concentrará na cromatografia.

## 2. Fontes de contaminação

### 2.1 Ambiente de sala limpa

Muitos dispositivos eletrônicos e médicos são fabricados em um ambiente de sala limpa. Uma sala limpa é classificada de acordo com a quantidade de partículas de 0,5 µm de diâmetro por metro cúbico. Uma sala limpa classificada como ISO 14644-1 Classe 4 tem um máximo de 10.000 partículas/m<sup>3</sup>.<sup>5</sup> As salas limpas são resfriadas para o conforto dos trabalhadores e projetadas com fluxo de ar laminar para minimizar o movimento de contaminação por partículas.

Geralmente, o pessoal não pode usar produtos pessoais geradores de partículas ou odoríferos, mas deve usar roupas de baixo teor de partículas e eletrostaticamente seguras, além de passar por um túnel de vento para desalojar a contaminação solta introduzida de fora da sala limpa. Itens conhecidos por gerar contaminação por partículas, como papel e lápis, não são permitidos na maioria dos ambientes de sala limpa. O pessoal da sala limpa deve usar botas para cobrir os sapatos, redes para o cabelo, máscaras e protetores de cabeça para cobrir a maior parte da cabeça, além de vestir macacão e botas para sala limpa e dois conjuntos de luvas descartáveis. Algumas salas limpas podem usar gases tóxicos ou experimentar com microrganismos tóxicos e incluir sistemas de ar autônomos. A contaminação por máquinas e instrumentos da sala limpa é minimizada ao serem autônomos ou ao limitar a exposição à sala limpa ao alojar em compartimentos embutidos. No entanto, a contaminação iônica e particulada de aerossóis pode surgir a partir de processos químicos e químico-mecânicos nas salas limpas, como galvanização, limpeza, decapagem e polimento. A amostragem em linha, a amostragem de ar e as análises de produtos, placas de amostras, lenços umedecidos e superfícies de trabalho provaram ser eficazes no controle da contaminação iônica em ambientes de sala limpa. Para apoiar essas análises, instrumentos analíticos às vezes são colocados dentro da sala limpa para minimizar a contaminação do ambiente de testes e minimizar o tráfego de entrada e saída das salas limpas.

### 2.2 Ambiente de laboratório

Outras instalações instalam laboratórios fora do ambiente de sala limpa e, portanto, têm precauções adicionais para minimizar a contaminação cruzada. Para estabelecer a instrumentação para determinações de traços de íons, selecione um espaço dedicado de baixo tráfego longe de saídas de ar, reagentes voláteis e balanças de alto uso. Selecione ferramentas dedicadas, como uma balança dedicada, luvas de nitrilo para sala limpa, espátulas de metal e pinças de aço inoxidável. Mantenha diligentemente uma área de trabalho limpa. Após a limpeza, coloque lenços de poliéster para sala limpa nas áreas da bancada. Esta é uma área limpa para a disposição de ferramentas e frascos. Não use produtos de papel. A Tabela 1 resume as fontes de contaminação.

**Tabela 1. Fontes de contaminação**

Fonte	Recomendação	Comentários
Água DI	Atende à ISO 3696, água deionizada Grau 1, ASTM Tipo I ou grau SEMI. <sup>6-8</sup> A água DI deve ter uma resistividade de 18 MΩ cm com baixo TOC no ponto de uso. O sistema de água DI deve estar no modo de reciclagem e não deve ter vazamentos. É necessário realizar a manutenção e a higienização periódica do sistema de água DI para evitar microrganismos.	Os microrganismos podem contaminar os sistemas de água, principalmente os leitos de deionização. Isso é mais comum em sistemas de água localizados em altas temperaturas e umidade. O acetato, o formiato e o nitrato são íons marcadores de contaminação por microrganismos, com a conversão de nitrato em nitrito. O borato e o silicato são contaminantes que surgem do rompimento de leitos de deionização.
Saída de ar	Isole o sistema de IC das saídas de ar.	Fonte de partículas e, às vezes, ar externo contaminado.
Tráfego de laboratório	Isole o sistema de IC na área de menor tráfego do laboratório.	Posicione o sistema de IC longe das rotas de alto tráfego. Evite reuniões de grupo perto do sistema de IC.
Bancada do laboratório	Isole o sistema de IC na área de menor tráfego do laboratório.	Mantenha uma bancada limpa. Coloque lenços de poliéster para sala limpa nas zonas limpas para colocar as ferramentas.
Roupas pessoais	Fonte de contaminação por partículas	Não é um problema em uma sala limpa, pois as roupas pessoais são cobertas por trajes de sala limpa. Em um ambiente de laboratório, os jalecos podem minimizar as partículas de roupas pessoais.
Luvas	Use luvas de sala limpa com poucas partículas e íons, como as de nitrilo. A maioria das luvas ainda é altamente contaminada com íons.	Troque as luvas após tocar em itens pessoais (por exemplo, rosto, cabelo e teclado). Evite respingos ou gotejamento das luvas ao tocar padrões, amostras ou recipientes limpos. Possíveis fontes de contaminação de sódio, cloreto, sulfato, cálcio e magnésio.
Jaleco	Recomenda-se o de poliéster	As roupas de algodão geram partículas. Os jalecos reduzem a contaminação de roupas pessoais.
Reagentes	Evite analisar ou preparar padrões e analisar amostras quando outros estiverem preparando padrões.	Ácidos voláteis e sais de ácidos voláteis (acetato, formato) causam contaminação imediata. Da mesma forma, bases voláteis e sais de bases (amônio e aminas) causam contaminação imediata. A contaminação cruzada pode ocorrer a partir de padrões de alta concentração.
Ponteiras de pipetas	Use pipetas apenas para os padrões intermediários e de estoque.	Use o método "pesar e despejar" para adicionar o padrão à água DI para padrões de µg/L e ng/L.
Aerossóis e transpiração	Evite gerar aerossóis e gotículas de espirros, tosse e transpiração.	Estas são fontes de contaminação por contato ou aerossóis de sódio, potássio, cloreto e, às vezes, amônio. Lave bem o rosto e as mãos e substitua as luvas.
Produtos pessoais	Evite loções, pós, perfumes, maquiagem e esmalte.	Simplifique se todas as outras etapas tiverem sido realizadas para reduzir os níveis de contaminação.
Alimentos salgados	Evite tocar e consumir alimentos salgados (por exemplo, batatas fritas, salgadinhos, molho de soja, molho de feijão preto, pickles, biscoitos) durante o horário de trabalho.	Lave bem o rosto e as mãos após os intervalos e refeições e antes de colocar as luvas. Alimentos salgados são fontes de contaminação de sódio e cloreto e, às vezes, de acetato e malato.
Alimentos cítricos	Evite tocar e consumir alimentos cítricos (e outros alimentos com odores fortes) durante o horário de trabalho.	Lave bem o rosto e as mãos após os intervalos e refeições e antes de colocar as luvas.
Produtos de papel	Evite usar produtos de papel (papel para escrever, toalhas e lenços umedecidos). A exceção é o papel timbrado de laboratório para sala limpa, criado especialmente para ambientes de sala limpa.	Os produtos de papel são uma grande fonte de contaminação de cloreto e sulfato.
Elastômeros	Evite usar materiais elastoméricos (por exemplo, tubos peristálticos e de borracha) que fiquem na trajetória do fluxo. Se possível, remova e substitua.	Possíveis fontes de contaminação de sulfato, cálcio e magnésio.

### 3. Preparação de padrões e amostras

#### 3.1 Recipientes de amostras e padrões

A contaminação cruzada é sempre uma preocupação nas determinações de traços de íons, incluindo de recipientes de padrões e de amostras e revestimentos nas tampas desses recipientes. Portanto, é importante selecionar recipientes sem tampas e compostos por polímeros de menor lixiviação iônica. Os materiais poliméricos de perfluoroalcoialcano (PFA), polietileno de alta densidade (HDPE) e poliestireno (PS) costumam ter a menor contaminação iônica extraível.<sup>9</sup> O polimetilpenteno (PMP) é

outro polímero caro que pode ser adequado para determinações de traços de íons (AN153),<sup>10,11</sup> mas são necessários mais experimentos. A seleção do material depende da sensibilidade necessária, do custo do material, do uso pretendido e da tolerância aos processos de limpeza necessários para reduzir a contaminação de fundo (frequentemente, são usados solventes e temperaturas elevadas). Por exemplo, o PFA é caro e não é facilmente moldado em frascos de amostras. No entanto, o PFA é robusto, menos poroso ao ar e pode ser limpo com solventes e temperaturas elevadas e, portanto, é adequado para determinações

abaixo de ng/L e para a amostragem de ar de sala limpa. O PS é transparente, facilmente moldado em recipientes de amostras como frascos e recipientes de cultura, mas o PS é incompatível com muitos solventes e derrete facilmente em temperaturas elevadas. O HDPE é um material comum com contaminação potencialmente mais alta e, portanto, adequado para padrões mg/L e, uma vez confirmado como limpo, torna-se adequado para recipientes de extração. Consulte as Tabelas 2 e 3 para obter recomendações.

### 3.2 Preparação de frascos e recipientes

Além de selecionar o polímero, os recipientes devem ser limpos antes do uso enxaguando-os e deixando-os de molho em água DI ASTM Tipo I diariamente por vários dias para remover qualquer contaminação residual dos processos de fabricação e transporte. É comum encontrar um recipiente com contaminação significativamente maior do que os outros. Portanto, antes do uso, a contaminação iônica deve ser verificada por IC. Não é permitido usar recipientes com contaminação elevada. É necessário esperar

até que os resultados mostrem que a contaminação está baixa. Para determinar a contaminação extraível, adicione um determinado volume de água DI ASTM Tipo I ao recipiente ou frasco e analise a amostra após uma hora. Se os recipientes não forem limpos adequadamente, a contaminação de fundo variável dos recipientes poderá resultar em relatórios imprecisos e incorretos.

A limpeza dos recipientes e frascos para remover a contaminação residual deve ser feita de forma metódica e diligente. Para minimizar a contaminação cruzada durante esse processo, use luvas de nitrilo para sala limpa e evite aerossóis decorrentes de espirros e conversas, respingos de luvas e superfícies da pia, o contato com as superfícies rosqueadas ou a parte superior do recipiente e o fluxo descontínuo de água DI durante a limpeza. Não permita que as tampas (ou coberturas) dos recipientes toquem a bancada do laboratório. Para evitar essa contaminação, segure a tampa durante todo o processo de enxágue ou coloque a tampa em um lenço de poliéster para sala limpa seco.

**Tabela 2. Materiais recomendados que minimizam a contaminação iônica dos recipientes<sup>11</sup>**

Material	Faixa de concentração adequada	Temperaturas elevadas	Solventes orgânicos	Recipientes recomendados
HDPE	mg/L a µg/L	Alguns	Alguns	Padrões de mg/L, recipientes de extração de amostra
PS	µg/L a ng/L	Não	Não	Frascos de amostra e frascos de cultura padrão
PFA	µg/L a <1 ng/L	Sim	Sim	Amostragem de ar, aplicações de ultratracos Este material é menos poroso ao ar.
PMP	µg/L a <1 ng/L	Sim (ponto de fusão <175 °C)	Alguns	Amostragem de ar, aplicações de traços em que são usadas temperaturas elevadas para a limpeza de recipientes

**Tabela 3. Recipientes recomendados**

Material	Frascos	Frascos	Frascos ou recipientes de cultura
HDPE	Comercialmente indisponível nos tamanhos de 5 a 10 mL	Frascos de padrão Nalgene™ de 125 mL da Thermo Scientific™: P/N 3321890004*, P/N 03-313-6A**	Indisponível comercialmente para frascos de cultura.
		Frascos de amostra e padrão Nalgene de 250 mL: Com septos: P/N 064232* Sem septos: P/N 332189-0008**	
PS	Kit de frascos de 10 mL (pacote de 100) com septos pré-cortados: P/N 074228*	Frasco de eluente de 2 L: P/N 062510*	Frascos de cultura não tratados de 250 mL com tampas/septos: P/N 064235*
		Frasco de 1 L (frasco de lavagem do amostrador automático ou armazenamento de amostra) dos frascos de filtro Nalgene™ Rapid-Flow™ da Thermo Scientific™: P/N 4551000*, P/N 09-740-25F**	
PFA	Comercialmente indisponível	250 mL: P/N 16300008*, P/N 02-923-35L** 500 mL: P/N 16300016*, P/N 02-923-35M**	Comercialmente indisponível
PMP	Comercialmente indisponível	Normalmente vendido como recipientes	Recipientes de boca larga de 250 mL: P/N 11-823-31**, P/N 21170250*
			Boca larga de 1.000 mL: P/N: 11-823-33**, P/N: 21171000*

\* Thermo Scientific P/N \*\* Fisher Scientific P/N

### 3.2.1 Limpeza de frascos e recipientes

Para limpar os recipientes (garrafas e frascos), ligue a água DI, remova a tampa e enxágue o recipiente cinco vezes com água DI ASTM. Encha o recipiente até o topo com água DI e enxágue a tampa cinco vezes, evitando respingar no recipiente. Tampe o recipiente. Armazene na posição vertical para minimizar o espaço livre de ar. Repita o processo por no mínimo três dias. Às vezes é conveniente usar recipientes de imersão (ou seja, recipientes em que outros recipientes são colocados para que fiquem imersos), que devem ser limpos da mesma maneira antes do uso.

### 3.2.2 Limpeza de septos

Para preparar os septos para garrafas e frascos, adicione os septos em um recipiente previamente limpo, encha parcialmente o recipiente e agite-o para umedecer os septos e drene. Repita o processo cinco vezes por dia durante um mínimo de três dias. Para métodos  $\mu\text{g/L}$  a  $<1 \text{ ng/L}$ , o alumínio de grau alimentício é recomendado como septo de injeção única em vez de outros materiais. Os septos de injeção única de PTFE (pacote com 100, [P/N 074927](#)) também são recomendados em vez dos "septos azuis" dos kits de frascos Dionex ASAP de 10 mL.

### 3.2.3 Limpeza de frascos de amostras

Os frascos de amostras podem ser limpos previamente como um frasco montado ou como partes individuais em recipientes de imersão. Para limpar os frascos montados, enxágue um par de pinças de aço inoxidável, sacuda o excesso de água, pegue os septos e insira-os na tampa do frasco. Adicione água DI até completar cerca de 50% do volume do frasco e enrosque a tampa. Agite vigorosamente o frasco, desenrosque a tampa e descarte a água DI. Repita cinco vezes para cada frasco. Encha o frasco com água DI até o topo. Repita o processo por no mínimo três dias. Por exigir sensibilidade  $\mu\text{g/L}$  a  $\text{ng/L}$  de um dígito, este processo foi considerado mais eficaz do que limpar os frascos como partes separadas.

Para limpar o frasco de amostra como partes separadas, adicione as tampas, os septos e os corpos dos frascos a recipientes de imersão separados e previamente limpos. Encha parcialmente o recipiente de imersão com água DI, agite e decante. Repita cinco vezes, encha e deixe de molho durante a noite. Repita o processo por no mínimo três dias. Para usar esses frascos limpos, decante os frascos, as tampas e os septos. Enxágue, agite e decante três vezes. Usando as pinças de aço inoxidável, remova uma tampa. Enxágue a tampa três vezes segurando a tampa com as pinças ou com os dedos enluvados, sem tocar no interior da tampa. Sacuda o excesso de líquido. Repita o processo com os septos usando as pinças. Insira os septos na tampa do frasco. Repita o processo com o frasco removendo seu corpo com as pinças e enxágue-o

enquanto o segura pelo centro. Enxágue o frasco três vezes, sacuda o excesso de líquido, adicione a amostra ou água DI e monte o frasco. Repita conforme necessário para cada frasco. Reabasteça os recipientes de imersão com tampas, corpos de frascos e septos. Repita os processos de enxágue, agitação, decantação e imersão.

### 3.3 Preparação de estoque, padrões intermediários e padrões de trabalho

Use padrões de ânions de 1.000 mg/L disponíveis comercialmente ou prepare os padrões. Faça um volume final de 100 mL de padrões de estoque de 1.000 mg/L em recipientes de polietileno de alta densidade (HDPE) de 125 mL. A partir desses padrões de estoque, prepare um padrão de ânions combinados de 1 mg/L. Para determinar uma possível contaminação cruzada nos padrões de nitrato e nitrito, prepare padrões intermediários separados de 1 mg/L de nitrato e nitrito a partir dos padrões de estoque de nitrato e nitrito de 1.000 mg/L. Prepare padrões individuais de 10  $\mu\text{g/L}$  a partir dos padrões intermediários de 1 mg/L. É possível avaliar da mesma maneira outros padrões de íons simples para verificar sua pureza.

Pegue alíquotas desse padrão diluído para fazer padrões de trabalho na faixa de  $\text{ng/L}$  (ppt) alta a  $\mu\text{g/L}$  (ppb) baixa. As pontas das pipetas também podem contribuir para a contaminação. Para evitar a contaminação cruzada, prepare os padrões de trabalho pesando a quantidade de água e o padrão misto de 1 mg/L adicionado ao frasco de cultura previamente limpo de 250 mL. Para seguir esse processo, enxágue o frasco três vezes e sacuda o excesso de água. Tare o frasco em uma balança limpa. Remova o frasco e encha-o até a marca de ~200 mL com água DI diretamente do sistema de água DI, evitando a queda de gotas de água na parte externa do frasco e o contato com o sistema de água DI. Pese o frasco e registre a quantidade de água DI adicionada ao frasco. Despeje cuidadosamente uma alíquota do padrão misto de 1 mg/L sem tocar no gargalo do frasco. Registre o peso total e calcule a concentração no frasco, por exemplo, 205 g de água DI e padrão para 209 g no total. A concentração é de 4 g (mL) de 1 mg/L diluído a 209 g, resultando em 19,14  $\mu\text{g/L}$  de padrão de trabalho. Prepare outros padrões de trabalho de maneira semelhante, usando o padrão misto de 1 mg/L ou outros padrões de  $\mu\text{g/L}$ . Prepare a tampa do frasco enxaguando três vezes e sacudindo o excesso. Tampe o frasco e misture cuidadosamente o novo padrão. Registre a concentração na fita adesiva de laboratório fixada no frasco. A fita adesiva de laboratório tem menos contaminação iônica extraível do que os marcadores. Prepare os padrões de trabalho de cátions para determinações de traços de cátions de maneira semelhante. Armazene os frascos na vertical para minimizar a área de superfície exposta ao ar no frasco.

Os padrões de estoque permanecerão estáveis por pelo menos um mês se forem armazenados em um refrigerador a 4 °C. Os padrões de estoque diluídos em níveis baixos de mg/L (ppm) devem ser preparados semanalmente. Os padrões de trabalho na faixa de µg/L (ppb) baixa e ng/L (ppt) devem ser preparados diariamente.

### 3.4 Preparação de amostras

Para minimizar a contaminação durante a coleta de amostras, prepare os recipientes de amostras vários dias antes da amostragem. Verifique se o recipiente da amostra está limpo enxaguando o recipiente com água DI, adicionando água DI, extraindo por 1 hora e analisando a água resultante. Observe que nas aplicações industriais (ou seja, purificação de água, limpeza e sistemas de distribuição), pode haver o acúmulo de contaminantes nas portas de amostragem e outras "juntas em T". Para minimizar essa contaminação e obter uma amostra representativa, descarregue a água DI por mais de 30 segundos na porta de amostragem antes da amostragem. Não use mangueiras ou tubulações nas portas de amostragem porque a contaminação pode vazar das mangueiras ou tubulações e contaminar as amostras. Para minimizar a contaminação, não toque na porta de amostragem nem deixe o frasco de amostragem tocar na porta de amostragem. Encha o frasco de amostragem quase até o topo para evitar o espaço livre de gás. Armazene a amostra a 4 °C e analise o mais rápido possível.

## 4. Preparação e configuração do sistema

### 4.1 Amostradores automáticos

É importante minimizar a contaminação desde a introdução da amostra. Embora o método de recipiente pressurizado (um recipiente em que a amostra é pressurizada para preencher o loop da amostra) apresente menos contaminação para a análise de traços, ele carece de automação e é tedioso. Usar um amostrador automático para a introdução da amostra é muito mais conveniente, mas requer uma limpeza prévia desse amostrador. Além disso, a determinação de traços de cátions e ânions deve ser executada em sistemas e amostradores automáticos separados para evitar a contaminação cruzada. O amostrador automático pode ser usado para introduzir amostras em ambos os sistemas, mas os padrões causarão contaminação cruzada.

#### 4.1.1 Preparação do amostrador automático Dionex™ AS-AP da Thermo Scientific™ para a análise de traços de íons

Instale e configure o amostrador automático Dionex AS-AP no modo Push para usá-lo com uma coluna de concentração de ultrabaixa pressão e no modo Pull ou no modo Push ao usar um loop de amostra. Geralmente, o modo Pull é recomendado porque tem menos contaminação do sistema. Nos métodos que usam uma coluna de concentração de ultrabaixa pressão, use apenas o modo

Push. Siga o Manual do operador do amostrador automático Dionex AS-AP (nº de documento 065361)<sup>12</sup> ou as instruções no painel do amostrador do console Chromeleon™ da Thermo Scientific™ para calibrar a linha de transferência de amostra para garantir injeções de amostra exatas e precisas. O amostrador automático Dionex AS-AP possui muitos recursos que melhoram a introdução de amostras para aplicações de análise de traços. No entanto, são necessárias outras etapas para garantir a não contaminação do sistema pelos acessórios. As configurações são discutidas para as injeções diretas de loop amplo e injeções de grande volume por concentração.

#### A. Tubulação:

- i. Substitua qualquer tubulação de Teflon™, como no buffer loop ou na linha do reservatório de lavagem, por uma nova tubulação PEEK™ (diâmetro interno de 0,030 pol. e diâmetro interno de 0,75 mm) verde.
- ii. Se o amostrador automático tiver sido usado para injetar amostras de frascos que não sejam frascos de poliestireno ou frascos de poliestireno com septos vermelhos, substitua a tubulação PEEK da agulha de amostragem para a porta de injeção por uma nova tubulação PEEK.

#### B. Calibração da linha de transferência:

Prepare as linhas de lavagem do amostrador automático com 1.000 µL de água DI. calibre as linhas de transferência de acordo com as instruções de calibração TLV no painel Chromeleon Autosampler.

#### C. Específico para injeções de loop amplo usando o amostrador automático Dionex AS-AP:

- i. Configuração do instrumento: Na página Options (Opções) do amostrador automático Dionex AS-AP, insira o volume do loop no campo Loop Size (Tamanho do loop). Selecione *Push ou Pull*.
- ii. Assistente do método de instrumento/programa de instrumento:
  - a. Selecione *PullFull ou PushFull* no campo Inject Mode (Modo de injeção) com base no método.
  - b. Insira *10.0* no campo Loop Overfill (Transbordamento do loop).
- iii. Assistente do método de instrumento/programa de instrumento: Na segunda página Sampler Options (Opções do amostrador):
  - a. Insira *500.0* no campo Wash Volume (Volume de lavagem).
  - b. Selecione *Both (Ambos)* no campo Injection Wash Mode (Modo de lavagem de injeção).
  - c. Use os valores recomendados para os campos restantes.

D. Específico para injeções no modo Concentrate (Concentrado) usando o amostrador automático Dionex AS-AP:

- i. Programa de configuração do servidor: Na página Options (Opções) do amostrador automático Dionex AS-AP, insira um grande volume, como 5 mL, a ser carregado na coluna de concentração.
- ii. Assistente do programa ou do método de instrumento:
  - a. Selecione *PushConcentrate* no campo Inject Mode (Modo de injeção).
  - b. Digite 5,0-10 ( $\mu\text{L}/\text{s}$ ) nas velocidades de Draw (Coleta) e Dispense (Dispensa) (seringa). A amostra deve ser distribuída a baixas velocidades de seringa necessárias para que a coluna de concentração retenha os ânions de maneira eficiente.
  - c. Selecione *Both* (Ambos) no campo Injection Wash Mode (Modo de lavagem de injeção).
  - d. Use os valores recomendados para os campos restantes.

E. Limpeza do amostrador automático:

- i. Deixe a agulha PEEK de molho posicionando-a em um frasco ou frasco de cultura previamente limpo, preenchido com água DI nova e coberto com papel alumínio de grau alimentício.
- ii. Lave repetidamente e prepare a seringa, a agulha e o loop de tampão com 12 mL de água DI. É importante manter o loop de tampão limpo.
- iii. Certifique-se de que o conjunto da agulha tenha sido drenado corretamente para que não haja acúmulo de água em volta dele.

#### 4.1.2 Preparação do amostrador automático Dionex™ AS-HV da Thermo Scientific™ para a análise de traços de íons

Para configurar o amostrador automático Dionex AS-HV, conecte uma extremidade do cabo RS-232 ao conector de 9 pinos na porta Dionex AS-HV Host e a outra extremidade ao conector de 9 pinos no PC. Defina a chave DIP e conecte a bomba peristáltica de enxágue e amostra, o loop de amostra e a tubulação no modo Pull de acordo com o guia de instalação do Apêndice B do Manual do operador do amostrador automático Dionex AS-HV.<sup>13</sup> Instale a bandeja de derramamento, a esteira de localização do rack, o reservatório de enxágue fixo e o rack de amostra de 15 posições seguindo as instruções nas Seções B.3.1–B.3.3 e B.3.6 do Apêndice B do Manual do operador.<sup>13</sup> Deixe a agulha PEEK de molho durante a noite em um frasco previamente limpo ou em um frasco de cultura preenchido com água DI nova.

Prepare o reservatório de fluido de enxágue de 4 litros para o amostrador automático Dionex AS-HV dois ou mais dias antes do uso. Enxágue o interior do recipiente cinco vezes com água DI de Tipo 1, encha-o logo abaixo dos encaixes, tampe o recipiente e deixe-o de molho por dois dias. Descarte a água de imersão e encha o recipiente com água DI de Tipo 1 nova logo abaixo dos encaixes. Conecte o frasco à tubulação do reservatório de fluido de enxágue na bomba peristáltica. Como este frasco está exposto ao ar, a água DI deve ser substituída diariamente, se possível.

#### 4.2 Conectores e terminais tubulares

Para minimizar a contaminação dos conectores e terminais tubulares, use apenas peças novas e mergulhe-as em frascos de poliestireno previamente limpos contendo água DI nova de 18,2 M $\Omega$  cm.

#### 4.3 Preparação do sistema Dionex™ ICS-6000 da Thermo Scientific™ para a análise de traços de íons

O sistema de HPIC Dionex ICS-6000 é configurado com um detector de condutividade CD, gerador de eluentes e uma coluna e compartimento detector-supressor com controle de temperatura.

##### 4.3.1 Limpeza do sistema antes da instalação

Geralmente, é necessária uma limpeza especial do sistema para a análise de traços de íons. Normalmente, a válvula de injeção, a agulha PEEK e a tubulação exigem uma limpeza adicional. Encha diariamente o frasco de eluente com água DI nova para minimizar a contaminação microbiológica.

Encha o frasco de eluente com água DI nova, prepare e reinicie a bomba.

- A. Para injeções de loop amplo, instale o loop de amostra pretendido para a aplicação. Para injeções no modo concentrado, instale temporariamente um loop de amostra limpo conhecido de 10–100  $\mu\text{L}$ .
- B. Instale a bobina de contrapressão (backpressure coil) da bomba na válvula de injeção de seis portas para garantir que a pressão seja de pelo menos 200 psi (limite de pressão inferior) e direcione-a para o recipiente de resíduos. Em seguida, bombeie água DI através do sistema com a válvula de injeção na posição de injeção. O líquido flui pelo caminho Load (Carregar) ou Inject (Injetar), dependendo da posição da válvula. Na posição Inject (Injetar), o eluente flui da bomba através do loop de amostra, lavando assim o loop de amostra. A válvula de injeção pode ser definida na posição Inject (Injetar) ou Load (Carregar) no painel frontal do módulo de detecção/cromatografia DC.
- C. Lave durante a noite com água DI, com a tubulação instalada em vez das colunas, antes de instalar as colunas e outros consumíveis. O tubo recém-limpo pode ser usado na instalação.

### 4.3.2 Instalação dos consumíveis Reagent-Free™ IC (RFIC™)

Cartuchos de geração de eluentes Dionex™ (Dionex EGC) da Thermo Scientific™:

Os geradores de eluentes permitem a produção automática de eluentes de IC de alta pureza. O controle preciso da concentração de eluente permitido pela geração eletrolítica de eluentes evita as variações da linha de base, aumenta a sensibilidade, melhora a resolução e garante uma integração consistente dos picos. Ao eliminar os traços de contaminação nos eluentes, a geração eletrolítica de eluentes proporciona uma excelente reprodutibilidade entre execuções. Os cartuchos Dionex™ EGC 500 KOH da Thermo Scientific™ são os cartuchos de escolha para uso com as colunas Dionex IonPac hidroxil seletivas.

Instale o cartucho Dionex EGC 500 KOH (P/N 075778) e a coluna Anion Trap de regeneração contínua Dionex™ CR-ATC 600 da Thermo Scientific™ (P/N 088662). Condicione os dispositivos de acordo com as instruções nos manuais do produto<sup>14,15</sup> e no manual do operador do sistema Dionex ICS-6000.<sup>16</sup>

Supressor de regeneração eletrolítica:

Os supressores de regeneração eletrolítica representam um grande avanço na tecnologia de supressão de eluentes, especialmente para a IC a nível de traços. Os supressores fazem seu próprio regenerante de forma contínua e automática a partir da água DI. O supressor proporciona uma excelente estabilidade da linha de base, tempos de inicialização rápidos, baixa condutividade de fundo e baixo ruído.

O supressor de regeneração eletrolítica de ânions para água externa Dionex™ da Thermo Scientific™ (Dionex™ ERS™ 500e da Thermo Scientific™) e o supressor de regeneração dinâmica de ânions Dionex™ da Thermo Scientific™ (Supressor Dionex™ ADRS™ 600 da Thermo Scientific™) são os supressores mais recentes para a análise aniônica. Para a análise de traços, o supressor recomendado é o Dionex™ AERS™ 500e da Thermo Scientific™ executado no modo de água externa, pois proporciona uma baixa condutividade de fundo e baixo ruído. A Tabela 4 lista os números de peça dos supressores.

**Tabela 4. Lista de supressores de ânions com P/Ns**

Supressor	Formato	P/N
Dionex ADRS 600	4 mm	088666
	2 mm	088667
Dionex AERS 500e	4 mm	302661
	2 mm	302662

Prepare o supressor Dionex AERS 500e para uso hidratando a membrana interna. Para obter instruções passo a passo sobre como hidratar o supressor Dionex AERS 500e de 2 mm, consulte as instruções fornecidas com o supressor. Não adicione nenhuma bobina (coil) de tubulação de contrapressão após o supressor. Para concluir a etapa de hidratação, espere mais 20 minutos adicionais sem fluxo de eluente antes de instalar o supressor no modo de reciclagem. Conecte o Regen Out no supressor ao Regen In na coluna de amostragem de ânions Dionex CR-ATC 600. A água DI para a regeneração do supressor pode ser fornecida por uma bomba adicional (por exemplo, a segunda bomba de um módulo de bomba dupla [DP]) ou pela pressurização dos reservatórios de água. Configure os reservatórios de água pressurizada para fornecer água externa para a regeneração do supressor. Encha o reservatório com água DI e aplique de 5 a 15 psi no reservatório para fornecer água DI através do canal de regenerante. Certifique-se de que a tampa do reservatório esteja bem fechada. Para obter mais informações sobre a instalação e operação do supressor Dionex AERS 500e, consulte o manual do produto, nº de documento 031956.<sup>17</sup>

Dispositivo de remoção de carbonatos:

É vantajoso aumentar a sensibilidade e diminuir a perturbação da linha de base (ou seja, a contaminação observada na análise em branco cromatográfica) durante a análise de traços. Geralmente, a sensibilidade é obtida pela injeção de um grande volume de amostra ou pela concentração de um volume maior de amostra. Reduzir a contaminação da linha de base costuma ser o aspecto mais desafiador da análise de traços. O pico de carbonato é o maior nas determinações de traços de ânions. Idealmente, o carbonato deve ser removido antes da concentração para minimizar a ação do carbonato como eluente na coluna de concentração (ou seja, o carbonato ocupa muito da capacidade da concentradora, sobrecarregando-o). O pico de carbonato da amostra é sempre substancial e pode interferir na integração de alguns picos de analito. Portanto, um dispositivo de remoção de carbonatos Dionex™ CRD 200 (CRD 200, 4 mm (P/N 062983) CRD 200, 2 mm (P/N 062986)) da Thermo Scientific™ deve ser instalado e conectado em linha. O dispositivo Dionex CRD 200 é posicionado entre o supressor Dionex AERS 500e e a célula de condutividade. Condicione o dispositivo Dionex CRD 200 com água DI por 5 minutos antes de instalá-lo no sistema. Hidrate e instale o dispositivo de acordo com as instruções do manual do produto.<sup>18</sup>

**Tabela 5. Colunas recomendadas para a análise de traços de ânions**

Coluna	Aplicação primária
Dionex IonPac AS28-Fast-4µm (57,5 µEqv-2 mm) 2 × 150 mm (P/N 088750) 4 × 150 mm (P/N 088747)	Coluna de alta capacidade para a análise de traços de ânions inorgânicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, incluindo glicolato, formiato e acetato em amostras de água de alta pureza. Esta coluna é composta por partículas de resina supermacroporosa. <sup>19</sup> Substituição recomendada para as colunas Dionex IonPac AS15 e AS15-5µm, pois oferecem melhor resolução, maior capacidade e tempos de análise mais curtos.
Dionex IonPac AS17-C (7.5 µEqv-2 mm) 2 × 250 mm (P/N 066294) 4 × 250 mm (P/N 066296)	Coluna de baixa capacidade para a análise rápida de ânions inorgânicos comuns usando eluição de gradiente. Esta coluna é composta por partículas de resina supermacroporosa carboxilada para minimizar os brancos de sulfato durante a análise de traços de ânions. <sup>20</sup>
Dionex IonPac AS15-5µm (17,5 µEqv-3 mm) 3 × 150 mm (P/N 057594)	Coluna de execução rápida e alta capacidade para a análise de traços de ânions inorgânicos e ácidos orgânicos de baixo peso molecular, incluindo glicolato, formiato e acetato em amostras de água de alta pureza. <sup>21</sup> Esta coluna é composta por partículas de resina macroporosa.

#### 4.3.3 Colunas de troca aniônica

As colunas a seguir (Tabela 5) são recomendadas para a análise de traços de ânions na água de alta pureza. Essas colunas são otimizadas para eluentes de hidróxido que fornecem fundos mais baixos após a supressão e, portanto, uma melhor sensibilidade do analito.

#### 4.3.4 Limpeza do sistema após a instalação

Após lavar o sistema durante a noite com água DI, instale o cartucho Dionex EGC e enxágue com a concentração inicial de eluente por 60 minutos. Instale a pré-coluna e a coluna analítica e lave-as com a concentração inicial de eluente até o resíduo por 1 a 2 horas. Instale o supressor e o CRD 200 conforme descrito acima. Defina a taxa de fluxo como 0,25–0,5 mL/min, a concentração do eluente como 75 mM e a corrente do supressor como 35 mA e, em seguida, monitore a linha de base por 2 a 3 horas. Alterne a válvula de injeção entre as posições de carga e injeção a cada 15 a 30 minutos. Continue este processo até que ambas as posições proporcionem uma condutividade de linha de base de <0,5 µS/cm.

#### 4.3.5 Obtenção de um branco do sistema baixo

Para iniciar o sistema, ligue a bomba e ligue imediatamente o cartucho de geração de eluentes Dionex EGC 500. Ligue a coluna de amostragem Dionex CR-ATC 600 e o supressor Dionex AERS 500e quando o líquido estiver fluindo pelos dispositivos. Confirme se não há vazamentos na via cromatográfica. Deixe o sistema se equilibrar por 30 minutos e execute um branco do sistema. Em todas as

aplicações de traços de íons, os brancos de água e do sistema podem frequentemente comprometer os limites de detecção do método analítico e, portanto, são parâmetros importantes durante a qualificação de um método. Um branco do sistema é uma execução cromatográfica em que nenhuma injeção é feita através do amostrador automático, mas o sistema é operado durante toda a execução com as condições do método. Para definir uma injeção de branco do sistema no software Chromeleon, selecione "blank" (branco) na janela suspensa na coluna "type of sample" (tipo de amostra). Avalie a qualidade do branco medindo o ruído de curto prazo. Em uma porção representativa de nível de 1 minuto do cromatograma, uma medição "pico a pico" deve ser inferior a 5 nS/cm. Leva pelo menos 4 horas para o sistema se equilibrar com uma condutividade de fundo estável para a análise de traços. Às vezes, há aumentos breves na condutividade que são minimizados após a operação do sistema. A trajetória de fluxo do sistema de IC (recipientes de eluente, injetor, bomba, válvulas, tubos, colunas, supressor e célula de condutividade) são fontes potenciais de contaminação. Tenha cuidado ao mudar de uma configuração de sistema que já observou previamente concentrações significativas de ânions ou cátions. Enxágue com água de alta pureza para reduzir a contaminação residual. Portanto, é uma boa prática executar um sistema até que a linha de base esteja estável, ±0.01 µS/cm. Se uma linha de base extremamente baixa for importante para sua análise, esse processo poderá levar de 1 a 4 semanas, dependendo da limpeza inicial do sistema. Para obter os limites de detecção mais baixos, é fundamental obter brancos de água DI e do sistema baixos.

## 5 Métodos/Abordagens

### 5.1 Injeção direta de grande volume

A abordagem de injeção direta é mais fácil de usar do que os métodos que usam uma coluna de concentração e uma bomba de carregamento, mas é limitada pela quantidade de amostra que pode ser carregada. A Figura 1 exibe o fluxograma de um sistema configurado para um método de injeção direta de grande volume. As colunas e o supressor são usados no formato microboro (2 mm) devido ao aumento de quatro vezes na sensibilidade da massa em relação ao formato padrão (4 mm). Os volumes de injeção variam de 1 a 2 mL. Para executar grandes volumes de injeção, são necessárias uma seringa de amostra de 5 mL (P/N 074308) e uma de linha de tampão de 8,5 mL (P/N 075520). Para fazer um loop de amostra de 1 mL, corte uma parte de 220 cm do diâmetro interno de 0,030 pol. (0,75 mm) da tubulação PEEK verde. Se for desejado um loop ou tubulação diferente com um diâmetro interno diferente, consulte a Tabela 6 para calcular o comprimento de tubulação necessário. O volume de um loop pode ser verificado medindo a diferença de peso entre o loop de amostra preenchido com água DI e o loop vazio. O diâmetro interno da tubulação varia em até 20% (por exemplo, 0,010 ± 0,002 pol.).

Tabela 6. Volume por unidade de comprimento para vários diâmetros internos de tubulação

Material	Cor	Diâmetro interno		Vol. estimado (µL/cm)
		polegadas	mm	
PEEK	Vermelho	0,005	0,125	0,126
PEEK	Preto	0,010	0,250	0,506
PEEK	Laranja	0,020	0,500	2,022
PEEK	Verde	0,030	0,750	4,550

### 5.2 Pré-concentração

A pré-concentração é uma técnica de enriquecimento de traços que concentra os analitos desejados, o que reduz os limites de detecção. Para o método de pré-concentração, uma coluna de concentração é instalada no lugar do loop de amostra, conforme mostrado na Figura 2. As colunas de concentração são colunas curtas (normalmente de 35 a 50 mm de comprimento), que contêm uma fase estacionária idêntica ou semelhante à coluna analítica usada para a análise. A função de uma coluna de concentração é "reter" os íons de um volume medido de uma matriz de amostra aquosa relativamente limpa.

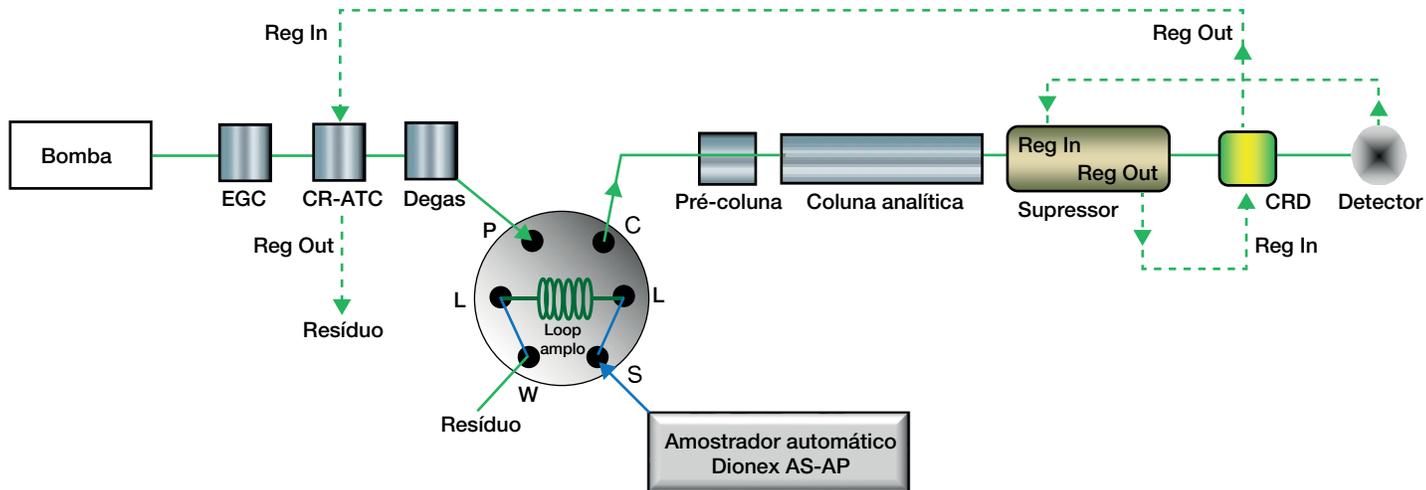


Figura 1. Fluxograma para injeção de loop amplo/direta

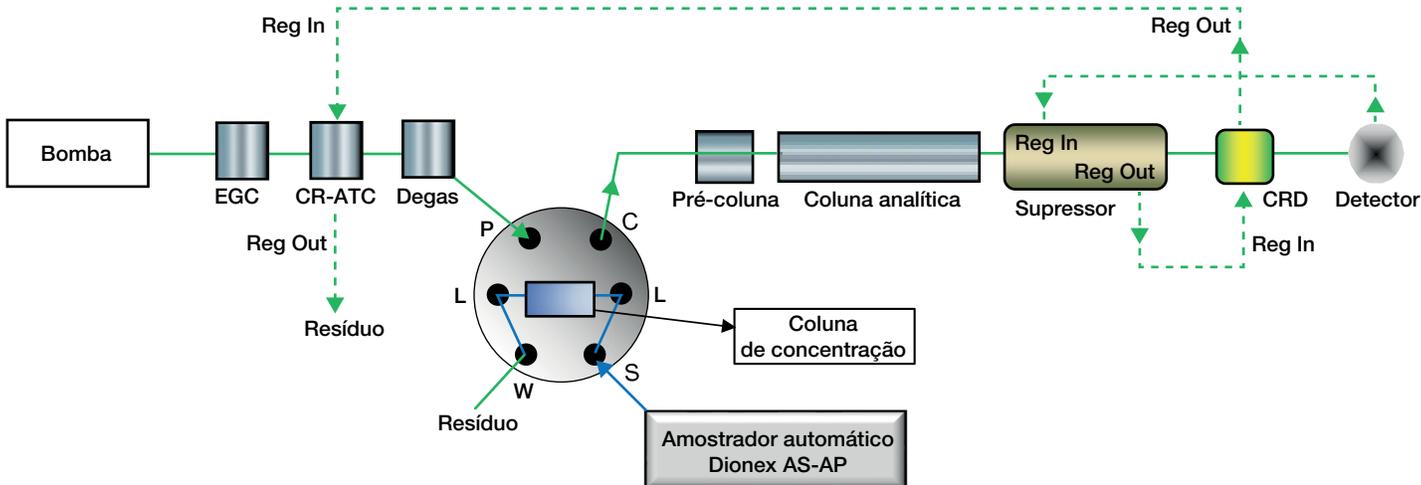


Figura 2. Fluxograma para pré-concentração usando o amostrador automático Dionex AS-AP

Este processo "concentra" as espécies desejadas, o que leva a limites de detecção mais baixos. A vantagem de usar colunas de concentração é a capacidade de realizar análises de rotina para íons em níveis de µg/L (ppb) e inferiores a µg/L sem um pré-tratamento extenso e trabalhoso da amostra. A Tabela 7 lista as colunas de concentração recomendadas para a análise de traços de ânions.

Para obter a melhor cromatografia, instale a coluna de concentração com um pedaço curto de tubulação na Porta 4 (entre as Portas C e S) e um pedaço mais longo de tubulação conforme necessário na Porta 1 (entre as Portas P e W). Defina a Válvula 1 como Inject (Injeção). Condicione a coluna de concentração a 45 mM KOH, 0,25 mL/min por 10 minutos enquanto direciona temporariamente o fluxo das colunas para um recipiente de resíduos. Alinhe a direção da coluna apontando a seta na etiqueta da coluna de concentração da Porta 1 para a Porta 4. Ao usar uma técnica de pré-concentração, é fundamental minimizar o efeito do alargamento da banda.

Para minimizar o volume morto que causa o alargamento da banda, use o menor comprimento possível da tubulação PEEK vermelha de 0,005 pol. (0,125 mm) entre a saída da coluna Dionex UTAC-LP2 e a Porta 4.

Os amostradores automáticos Dionex AS-AP (Figura 2) e Dionex AS-HV (Figura 3) podem ser usados para carregar a amostra em uma coluna de concentração. Ao usar o amostrador automático Dionex AS-HV, é usada uma bomba auxiliar Dionex™ AXP (P/N 063973) da Thermo Scientific™ para bombear a água DI através de uma coluna de amostragem Dionex™ IonPac™ ATC-HC 500 da Thermo Scientific™ que remove traços de ânions, e, em seguida, transfere a amostra do loop de amostra para a coluna de concentração. Além disso, a bomba Dionex AXP deve ser modificada para minimizar a contaminação da bomba: Remova o diafragma de autolavagem elastomérico, localizado entre o compartimento de autolavagem e o retentor do pistão (Figura 4),<sup>22</sup> e substitua a tubulação de teflon com diâmetro interno de ¼ pol. pela tubulação PEEK verde com diâmetro interno de 0,030 pol. (diâmetro interno de 0,75 mm). Após a amostra ter sido carregada na coluna Dionex UTAC-LP2 na direção oposta ao fluxo do eluente, ela é então eluída com o eluente na pré-coluna e na coluna analítica (Figura 5). Consulte o manual do produto para obter mais informações sobre as colunas de concentração.<sup>23</sup>

Tabela 7. Colunas de concentração recomendadas para a análise de traços de ânions

Coluna de pré-concentração	Contrapressão	Método de distribuição de amostras recomendado
Dionex IonPac UTAC-LP2, 4 × 35 mm (P/N 079917)	<60 psi, a 2 mL/min	Frascos pressurizados, seringas, amostrador automático (Dionex AS-DV, Dionex AS-DV), bomba distribuidora de amostras de um pistão (bomba auxiliar Dionex AXP)
Dionex IonPac UTAC-ULP2, 5 × 23 mm (P/N 079918)	<30 psi, a 2 mL/min	Frascos pressurizados, seringas, amostradores automáticos (Dionex AS-DV, Dionex AS-AP e Dionex AS-HV), bomba distribuidora de amostras de um pistão (bomba auxiliar Dionex AXP)
Dionex IonPac UTAC-XLP2, 6 × 16 mm (P/N 072781)	<15 psi, a 2 mL/min	Frascos pressurizados, seringas, amostradores automáticos (Dionex AS-DV, Dionex AS-AP e Dionex AS-HV), bomba distribuidora de amostras de um pistão (bomba auxiliar Dionex AXP)

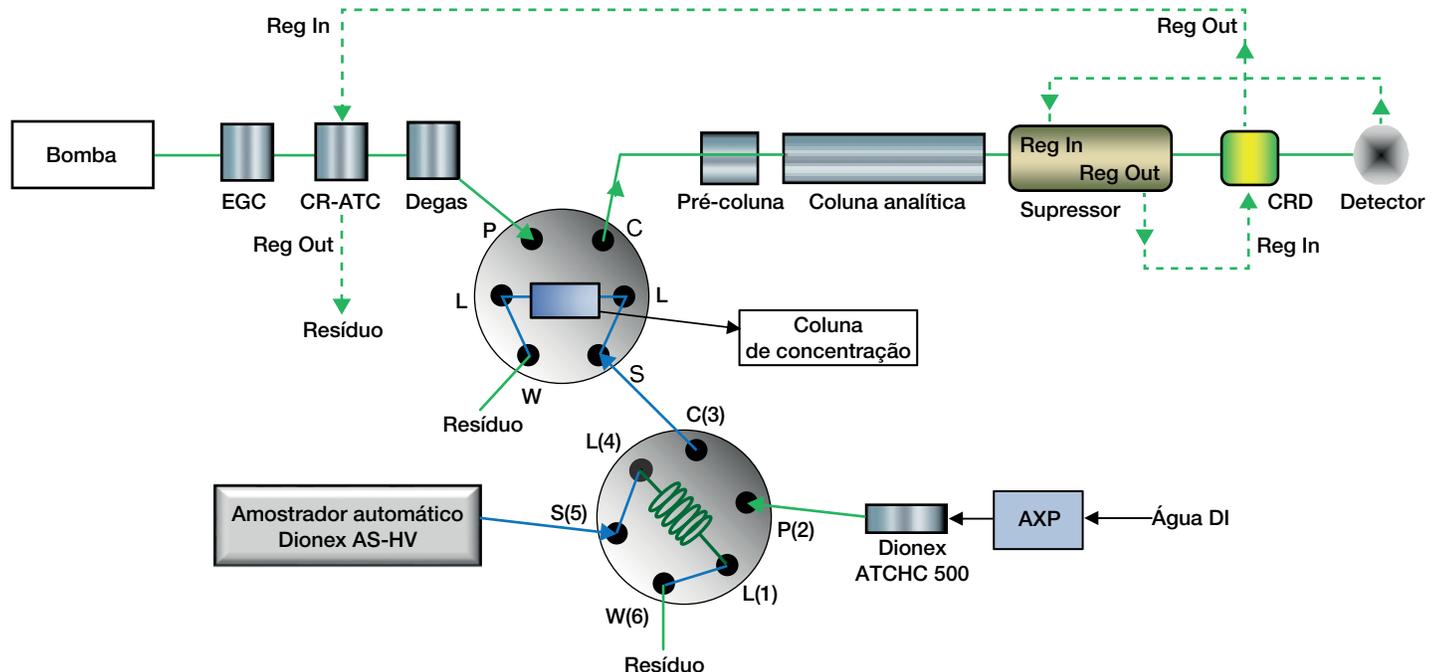
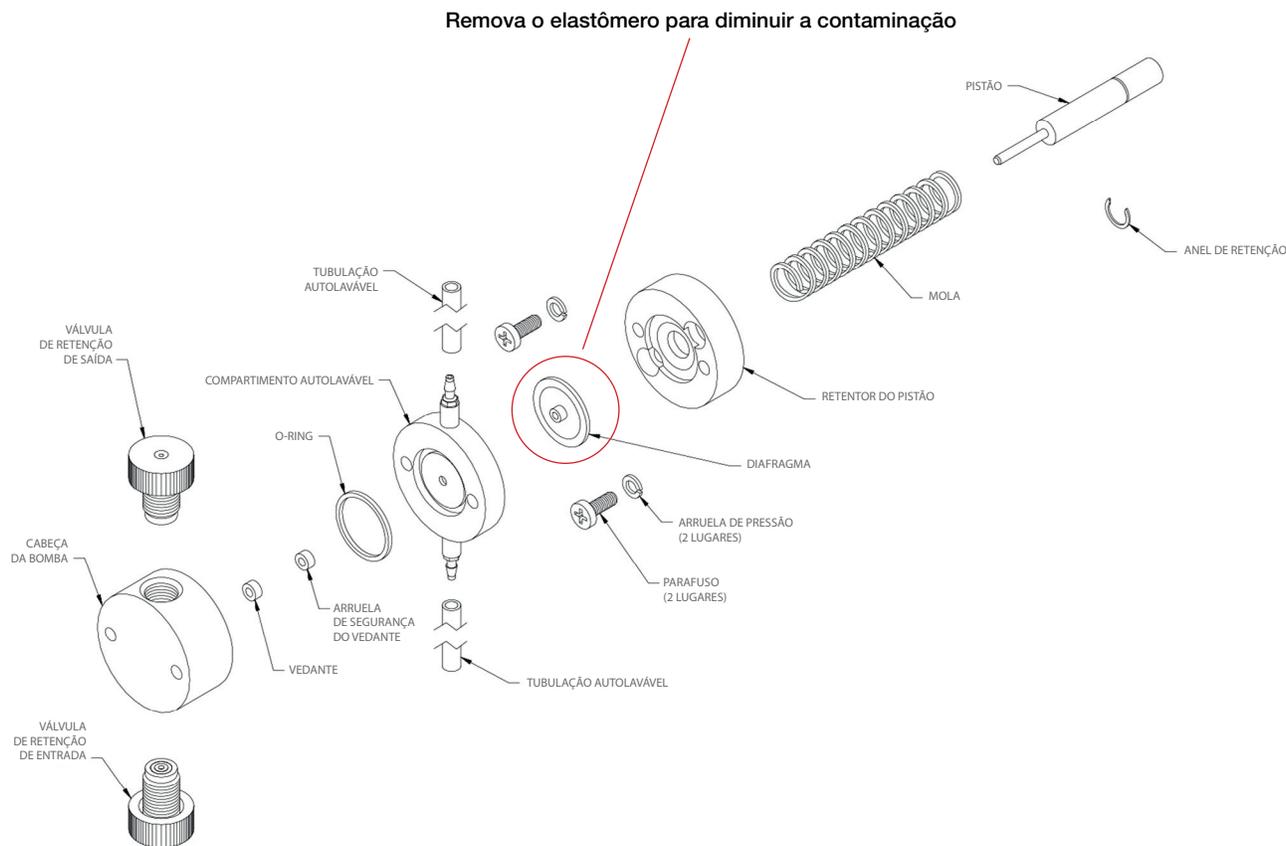
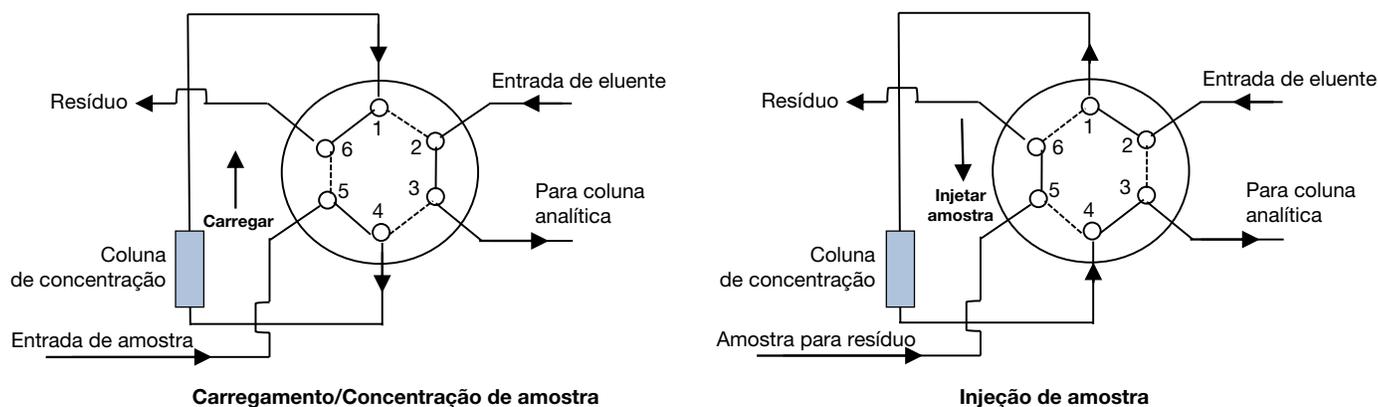


Figura 3. Fluxograma para a pré-concentração usando o amostrador automático Dionex AS-HV



**Figura 4. Remova o diafragma na bomba Dionex AXP para reduzir a contaminação lixiviável**



**Figura 5. Configuração para a válvula de 6 portas e coluna de concentração**

### 5.3 Método Dionex AutoPrep

O AutoPrep é um método automatizado para a análise de traços de íons. O uso da técnica AutoPrep resulta em determinações mais fáceis de concentrações de partes por trilhão (ppt, ng/L) nas amostras ao usar um padrão de concentração de µg/L de fácil preparação. Normalmente, os padrões de concentração de ppt são difíceis de preparar devido à contaminação ambiental. O AutoPrep tem dois loops de amostra, um loop amplo para amostras (geralmente 10 mL) e um loop pequeno para padrões (geralmente 10 µL). A trajetória de fluxo dos dois loops de amostra é gerenciada

pelo Dionex Automation Manager AM que contém uma válvula de 10 portas. A amostra é carregada no loop amplo, transferida por água DI purificada pelo purificador de água eletrolítico Dionex™ EWP-5000 da Thermo Scientific™ para a coluna de concentração no modo de carga e eluída no modo de injeção na pré-coluna e na coluna analítica. Da mesma forma, o padrão de µg/L é carregado no loop pequeno, transferido para a coluna de concentração e eluído na pré-coluna e na coluna analítica. A pré-concentração de alíquotas incrementais do padrão é usada para gerar a curva de calibração.

### 5.3.1 Configuração do sistema para o módulo Dionex AutoPrep

Para configurar esta aplicação, conecte o sistema de HPIC Dionex ICS-6000, o amostrador automático Dionex AS-HV, o módulo Dionex AutoPrep (loop amplo, loop pequeno, P/N 066342), o purificador de água eletrolítico Dionex EWP-5000 (P/N 072629) e o Dionex™ ICS-6000 AM Automation Manager da Thermo Scientific™ com uma

válvula de 10 portas (P/N 075951) conforme mostrado na Figura 6. Observe que a trajetória de fluxo da bomba para o detector de condutividade é semelhante ao da maioria dos sistemas de IC. Instale o Dionex AM Automation Manager com uma válvula de 10 portas no módulo Dionex ICS-6000 DC (enquanto o módulo está desligado). A Tabela 8 lista a configuração do sistema Dionex ICS-6000 com o Dionex AS-HV e o sistema Dionex AutoPrep.

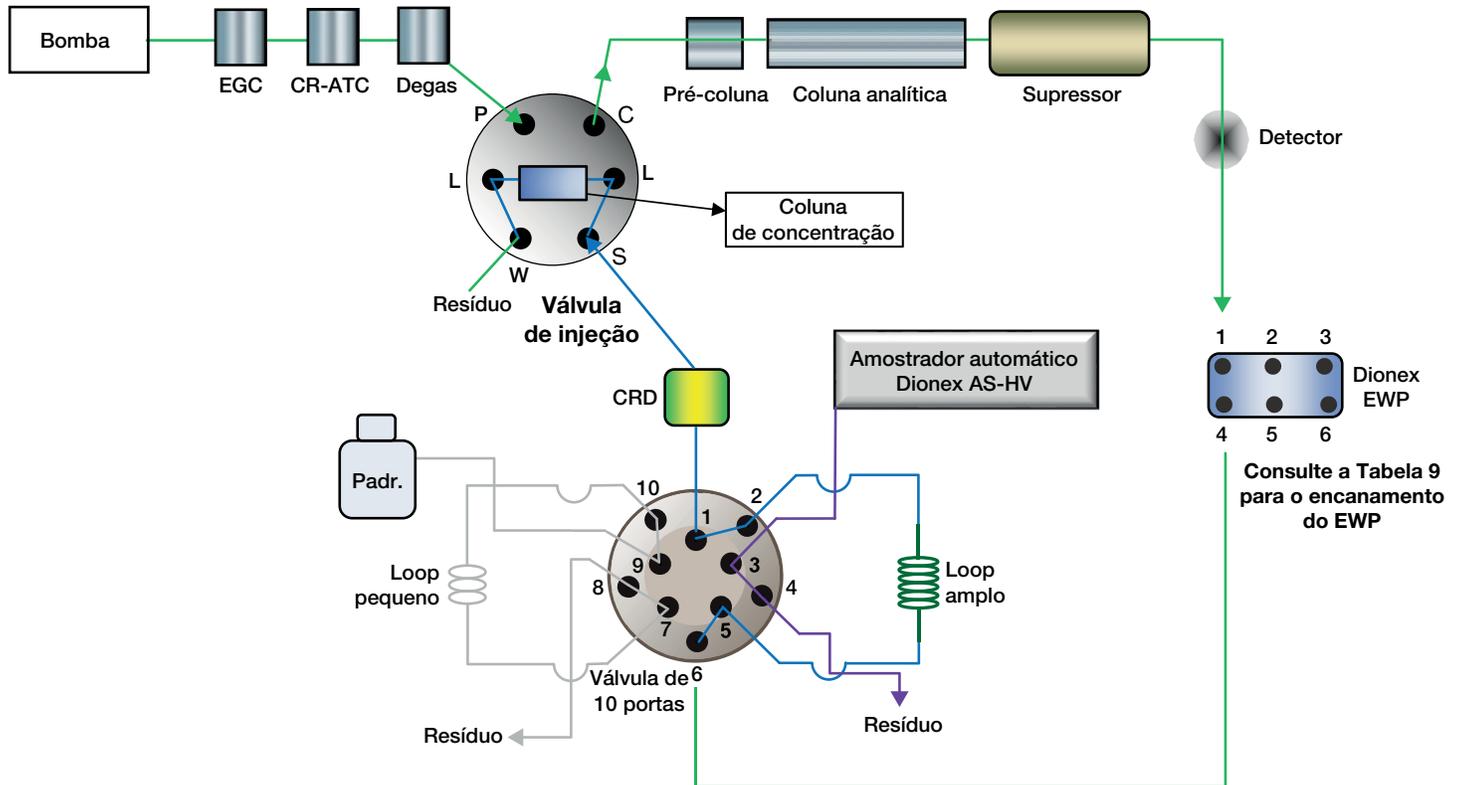


Figura 6. Fluxograma para o Dionex AutoPrep usando um loop amplo e um loop pequeno

Tabela 8. Configuração para o sistema Dionex AutoPrep

Módulo	Aba	Ação
DP Dual Pump (Bomba dupla DP)	General (Geral)	Selecionar o endereço do módulo na caixa de navegação
	Device (Dispositivo)	Conectar Pump_2 (Bomba_2) ao instrumento
EG Eluent Generator (Gerador de eluentes EG)	General (Geral)	Selecionar o número de série do módulo
	Cartridges (Cartuchos)	Conectar ao instrumento, marcar a caixa EGC-2 para um cartucho, conectar a Pump_2 (Bomba_2)
DC Detector / Chromatography (Detecção/cromatografia DC)	General (Geral)	Selecionar o instrumento, selecionar o número de série do módulo
	Detectors (Detectores)	Selecionar CDet1, clicar duas vezes em CDet1, conectar a Pump_2 (Bomba_2), verificar as caixas de sinal CD_1 e CD_1_total
	Thermal controls (Controles térmicos)	Verificar Compartment_TC (Compartimento_TC) e Column_TC (Coluna_TC)
	Suppressors (Supressores)	Clicar duas vezes em Supressor2, conectar Pump_2 (Bomba_2)
	High pressure valves (Válvulas de alta pressão)	Clicar duas vezes em InjectValve_1 (VálvulaInjeção_1), selecionar Controlled by DC (Controlado por DC), clicar duas vezes em AM-HP_1, selecionar Controlled by DC (Controlado por DC)
	Low pressure valves (Válvulas de baixa pressão)	Remove marcas de verificação
AS-HV Autosampler (Amostrador automático AS-HV)	General (Geral)	Selecionar COM7 para comunicação serial
	Options (Opções)	Selecionar Rack Type (Tipo de rack), peristáltico interno como a bomba de carregamento de amostra, modo Pull, loop de amostra
AutoPrep system (Sistema AutoPrep)		Nenhuma entrada necessária

**Tabela 9. Encanamento do purificador de água eletrolítico Dionex EWP**

Porta	Linha de entrada	Função
1	Da saída do eluente CD	Remove a contaminação iônica
2	Da Porta W da válvula de injeção de 6 portas	Fornece uma fonte de água para criar Água Regen limpa
3	De CR-ATC 500 Regen Out	Limpa a Água Regen
Porta	Linha de saída	Função
4	Para a Porta 6 da válvula de 10 portas	Fornece água limpa como portadora para transferir o conteúdo do loop amplo para a concentradora
5	Para Regen in do supressor	Fornece água limpa para os canais de regeneração do supressor, depois CRD 300 e coluna de amostragem CR-ATC 500
6	Para o resíduo	Envia água limpa de Regenerant Out para o resíduo

### 5.3.2 Módulo do purificador de água eletrolítico Dionex EWP

Este dispositivo requer uma fonte de alimentação de corrente constante para alimentar o dispositivo. O sistema de HPIC Dionex ICS-6000 é um sistema duplo com duas portas de alimentação de supressores. A segunda alimentação do supressor pode ser usada para alimentar o módulo do purificador de água eletrolítico Dionex EWP. A Tabela 9 lista o encanamento/conexões para o purificador de água eletrolítico Dionex EWP.

### 5.3.3 Calibração de loop amplo com loop pequeno

O módulo do sistema Dionex AutoPrep carrega várias alíquotas de 10 µL de um padrão de 50 ppb na coluna de concentração. A solução padrão pode ser preparada em mil vezes as concentrações de calibração porque a proporção loop pequeno/loop amplo (10 µL/10 mL) é 1/1.000. Usar um padrão de calibração mais concentrado minimiza os efeitos da contaminação ambiental e diluições manuais imprecisas.

Para determinar a proporção loop amplo/loop pequeno, determine gravimetricamente o volume do loop pequeno pesando o loop vazio e o loop preenchido com água DI em triplicata. Determine a diferença média (mg) entre o loop vazio e o loop pequeno preenchido. Registre o peso médio (mg) como o volume do loop pequeno calibrado (µL). Prepare um padrão de trabalho de brometo de 5 ppb recém-feito. O brometo é usado para determinar a proporção loop amplo/loop pequeno do sistema Dionex AutoPrep, pois geralmente não é encontrado como um contaminante ambiental transportado pelo ar e, portanto, não seria comprometido durante a calibração.

Concentre 10 mL do padrão de trabalho transbordando o loop amplo do sistema Dionex AutoPrep com volume total de ~12 mL. Em seguida, concentre 10 µL no loop pequeno do sistema Dionex AutoPrep transbordando dez vezes mais. Registre as respostas da área de pico repetindo ambas as medições em triplicata. Determine a proporção da área de pico comparando a resposta média da área de pico de cada loop.

Fator de diluição = proporção da área de pico = (área média do pico usando loop amplo)/(área média do pico usando loop pequeno)

Volume do loop amplo = proporção da área de pico × volume do loop pequeno calibrado

Insira o fator de diluição na coluna "Dilution" (Diluição) na sequência do Chromeleon. Conforme descrito acima, o fator de diluição é tipicamente ~1.000 durante o uso de um loop amplo de 10 mL e um loop pequeno de 10 µL.

### 5.3.4 Criação de programas do instrumento Chromeleon usando o amostrador automático Dionex AS-HV e AutoPrep

Programação para uma injeção de alíquota única do loop pequeno:

A injeção do padrão de calibração µg/L é realizada por meio da pré-concentração de uma única alíquota, conforme descrito na Tabela 10.

**Tabela 10. Tempo para carregar, concentrar e injetar uma única alíquota de padrão**

Tempo (min.)	Válvula	Posição	Comando
-11,5	Válvula de injeção	Carregar	DC.InjectValve_2.LoadPosition
-10,5	AM_HP1	B	DC.AM_HP1.B
-10,3	AM_HP1	A	DC.AM_HP1.A
0	AM_HP1	B	DC.AM_HP1.B
	Válvula de injeção	A	DC.InjectValve_2.LoadPosition

Programação para injeções de múltiplas alíquotas do loop pequeno:

Da mesma forma, a pré-concentração de múltiplas alíquotas do padrão de calibração µg/L é realizada da mesma forma que uma alíquota única, conforme descrito na Tabela 11 para quatro alíquotas.

**Tabela 11. Tempo para carregar, concentrar e injetar quatro alíquotas de padrão**

Tempo (min.)	Válvula	Posição	Comando
-11,5	Válvula de injeção	Carregar	DC.InjectValve_2.LoadPosition
-10,5	AM_HP1	B	DC.AM_HP1.B
-10,3	AM_HP1	A	DC.AM_HP1.A
-10,1	AM_HP1	B	DC.AM_HP1.B
-9,9	AM_HP1	A	DC.AM_HP1.A
-9,7	AM_HP1	B	DC.AM_HP1.B
-9,5	AM_HP1	A	DC.AM_HP1.A
-9,3	AM_HP1	B	DC.AM_HP1.B
-9,1	AM_HP1	A	DC.AM_HP1.A
0	AM_HP1	B	DC.AM_HP1.B
	Válvula de injeção	Injetar	DC.InjectValve_2.InjectPosition

Os três métodos/abordagens discutidos acima geralmente requerem amostradores automáticos diferentes. Os amostradores automáticos recomendados para os três métodos estão listados na Tabela 12.

**Tabela 12. Resumo de três métodos/abordagens para a análise de traços de íons**

Abordagem/método	Nível de traço	Amostrador automático	Comentários
Grande volume / injeção direta	Níveis baixos de ppb	Dionex AS-AP (volume de amostra 1 a 2 mL)	Método simples e direto
Pré-concentração	Níveis baixos de ppb	Dionex AS-AP (volume de amostra 1 a 5 mL)	Sensibilidade aumentada em relação ao método de injeção direta de grande volume
	Níveis de ppt	Dionex AS-HV (volume de amostra >5 mL)	Necessita de bomba adicional, válvula adicional e coluna de amostragem Dionex ATC-HC 500
Dionex AutoPrep	Níveis baixos de ppt	Dionex AS-HV (volume de amostra >10 mL)	Necessita do dispositivo Dionex EWP 500, potência adicional na conexão do supressor para o dispositivo EWP, DC Automation Manager com válvula de 10 portas

## 6 Calibração e limite de detecção

### 6.1 Calibração usando injeções diretas de grande volume

A calibração de injeções de loop amplo é feita da maneira usual, usando padrões de diferentes concentrações para criar uma curva de calibração da resposta da área de pico em relação à concentração. Geralmente, esta curva é estabelecida usando injeções únicas ou múltiplas de 3 a 5 padrões que cobrem uma faixa de concentração desde um pouco acima do limite de detecção até um pouco acima da concentração de amostra desconhecida mais alta esperada.

### 6.2 Calibração usando o modo concentrado

Para calibrar usando uma coluna de concentração, concentre volumes diferentes do mesmo padrão de trabalho do mesmo frasco, como 50, 100 e 200 µL do padrão misto de ~0,5 µg/L. Usando este método, a calibração valida a linearidade das respostas de pico e da eficiência da coluna de concentração. Este método elimina os possíveis erros cometidos durante a preparação de vários padrões. No entanto, ele terá um viés sistemático se houver algum erro na concentração do padrão de trabalho. Portanto, deve-se ter muito cuidado para assegurar a exatidão da concentração.

### 6.3 Calibração usando o método Dionex AutoPrep

Para determinar a linearidade, uma a cinco alíquotas de 10 µL do padrão de trabalho são carregadas de forma incremental no loop pequeno do sistema Dionex AutoPrep, concentradas e separadas de acordo com as condições do método.

## 6.4 Limite de detecção do método (MDL)

Existem vários métodos para calcular os limites de detecção. Recomendamos o método baseado em três vezes a relação sinal-ruído (S/R). Neste método, o ruído (R) da linha de base é determinado pela medição do ruído pico a pico em um segmento representativo de um minuto da linha de base no qual não se eluem picos, mas perto do pico do analito. O sinal (S) é determinado a partir da altura média do pico de três injeções do padrão de nível mais baixo (3 a 5 vezes o MDL estimado). Este método de cálculo do MDL nem sempre pode ser usado quando ânions são encontrados como contaminantes nos brancos da água DI. Nesses casos, se a quantidade de contaminação for maior do que o MDL, ela poderá ser considerada efetivamente como o MDL. Os MDLs variam a cada laboratório, dependendo da qualidade da água e do ambiente do laboratório e, em última análise, cada laboratório deve decidir como lidar com os MDLs em caso de contaminação de baixo nível.

Para uma determinação mais rigorosa do limite de detecção, pode ser usado o limite de detecção Hubaux-Vos (H-V LOD). O H-V LOD é um valor que representa a quantidade mínima de um analito que pode ser detectado por meio de um método com um nível de certeza especificado. O H-V LOD é calculado a partir dos dados de calibração usando valores selecionados de  $\alpha$  e  $\beta$ , em que  $\alpha$  representa a probabilidade de um falso-positivo (relatando a detecção na ausência de analitos) e  $\beta$  representa a probabilidade de um falso-negativo (relatando a não detecção no caso da presença de analitos). Os valores  $\alpha$  e  $\beta$  selecionados são usados para calcular os intervalos de predição superior e inferior, respectivamente. A partir dos intervalos de predição, o H-V LOD é determinado pela construção de uma linha horizontal através da interseção do intervalo de predição superior (definido por  $\alpha$ ) e o eixo de resposta, encontrando então a quantidade que corresponde ao ponto em que a linha horizontal construída intersecciona com o intervalo de predição inferior (definido por  $\beta$ ). O H-V LOD pode ser facilmente representado graficamente e calculado no software Chromeleon, versão 7.2 e superior. Para obter mais informações sobre os cálculos de H-V LOD, consulte a Nota de aplicação 1116 da Thermo Scientific.<sup>24</sup>

## 7 Exemplos de aplicação

### 7.1 Determinações de traços de ânions usando injeção direta de grande volume

As notas de aplicação da Thermo Scientific, a recente AN73852<sup>25</sup> e as anteriores AN146<sup>26</sup> e AN153<sup>10</sup> (discutidas na Seção 7.2), descrevem o uso de injeções diretas de grande volume para determinar traços de ânions em água ultrapura (UPW). Na Nota de aplicação 73852, que atualiza a atualização da aplicação 142,<sup>27</sup> os ânions em níveis inferiores a  $\mu\text{g/L}$  foram determinados usando uma injeção direta de grande volume (50% do volume do loop de amostra [0,5 mL]) por meio do amostrador automático Dionex AS-AP e facilitados pelo sistema modular de HPIC Dionex ICS-6000. Este método destaca as determinações de traços de ânions com a seletividade da coluna para resolver glicolato e acetato. A coluna de separação é atualizada a partir da coluna de troca aniônica Dionex IonPac AS15 composta por resina macroporosa para a coluna Dionex IonPac AS28-Fast-4 $\mu\text{m}$  composta por resina supermacroporosa. A geração de eluentes foi atualizada para o formato mais recente. A condutância de fundo total, ~0,4–0,6  $\mu\text{S/cm}$ , foi reduzida consideravelmente em relação ao relatado na AN146 (~1,2  $\mu\text{S/cm}$ ) devido à tecnologia aprimorada da coluna de amostragem Dionex CR-ATC em relação à coluna amostragem de leito fixo e duas gerações de aprimoramento do supressor. A Figura 7 (AN73852, Figura 1) mostra o cromatograma que demonstra a separação de 12 ânions em concentrações inferiores a  $\mu\text{g/L}$  (exceto o fosfato a 1,25  $\mu\text{g/L}$ ) usando uma injeção de direção de loop amplo de 0,5 mL. Os MDLs foram determinados como  $3 \times \text{S/R}$ . O fluoreto, acetato, formiato, cloreto e sulfato foram detectados nos brancos de água DI, limitando a detecção do método. Como a maioria dos picos de contaminantes eram maiores do que  $3 \times \text{S/R}$ , o MDL de cada analito com um pico de contaminação foi definido como a concentração média de cada pico de contaminação (Tabela 13).

**Tabela 13. Limites de detecção do método (da AN73852)**

Analito	MDL ( $\mu\text{g/L}$ )	Analito	MDL ( $\mu\text{g/L}$ )
Fluoreto*	0,030	Sulfato*	0,313
Acetato*	0,271	Oxalato	0,156
Glicolato	0,127	Brometo	0,066
Formato*	0,303	Nitrato	0,044
Cloreto*	0,156	Fosfato	0,085
Nitrito	0,015		

\*Encontrado como contaminantes em brancos de água DI

Coluna: Dionex IonPac AG17,  
Dionex IonPac AS17, 2 mm  
Gradiente de KOH: 7 mM (5–6 min); 7–20 mM (6–8 min);  
20–72 mM (8–13 min); 72 mM (13–25 min)  
Fonte de eluente: Cartucho Dionex EGC-500 KOH com  
coluna de amostragem Dionex CR-ATC 600  
Vazão: 0,5 mL/min  
Volume de inj.: 500 µL  
Temp. da coluna: 30 °C  
Detecção: Condutividade com supressão,  
Dionex ADRS 600, tensão constante de 4 V,  
modo de reciclagem

1. Fluoreto	0,125 µg/L (ppb)	7. Carbonato	-
2. Acetato	0,313	8. Sulfato	0,625
3. Glicolato	0,313	9. Oxalato	0,313
4. Formato	0,313	10. Brometo	0,625
5. Cloreto	0,313	11. Nitrato	0,625
6. Nitrito	0,625	12. Fosfato	1,250

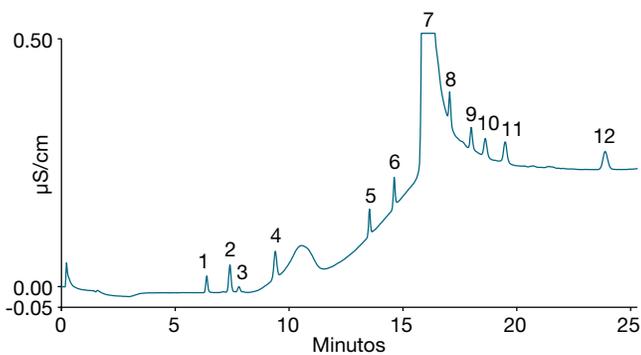


Figura 7. Determinação de traços de ânions em uma coluna Dionex IonPac AS28-Fast-4µm usando injeção direta de grande volume (da AN73852, Figura 1)

Na AN146, uma amostra de 1 mL é injetada diretamente, usando um método de distribuição de recipiente pressurizado, em uma coluna de troca aniônica Dionex IonPac AS17 de diâmetro interno de 2 mm. É usado um recipiente pressurizado no lugar de um amostrador automático para distribuir a amostra e minimizar a contaminação. Os ânions são separados usando um gradiente gerado eletroliticamente de 0,3 mM a 40 mM de KOH ao longo de 36 minutos usando a geração eletrolítica de eluentes e uma coluna de amostragem (usada antes da introdução do Dionex CR-ATC). Os ânions são detectados por condutividade com supressão, usando um supressor eletrolítico de geração anterior. A Figura 8 (AN146, Figura 2) mostra o cromatograma de 15 ânions usando este método. O pico de carbonato domina os picos de ânion de 14 µg/L no cromatograma. A linha de base de condutividade total, cerca de 1,2 µS/cm, é maior do que nos métodos mais novos com supressores recentes. Foram alcançados MDLs de <1 µg/L.

Coluna: Dionex IonPac AG17,  
Dionex IonPac AS17, 2 mm  
Gradiente de KOH: 0,3 mM (6 min); 0,3–1 mM (6–8 min);  
1–10 mM (8–19 min);  
0–40 mM (19–36 min)  
Fonte de eluente: Cartucho Dionex EG40 KOH  
Coluna de amostragem: Coluna de amostragem Dionex IonPac ATC-3  
Vazão: 0,5 mL/min  
Volume de inj.: 1 mL  
Temp. da coluna: 30 °C  
Detecção: Condutividade com supressão,  
Dionex ASRS ULTRA,  
modo de reciclagem assistida por gás

Picos:

1. Fluoreto	0,24 µg/L	9. Nitrato	1,3
2. Acetato	0,82	10. Benzoato	2,5
3. Formato	0,57	11. Carbonato	--
4. Acrilato	1,9	12. Sulfato	1,2
5. Metacrilato	1,9	13. Oxalato	1,0
6. Cloreto	0,72	14. Ftalato	6,3
7. Nitrito	0,90	15. Fosfato	1,6
8. Brometo	1,8		

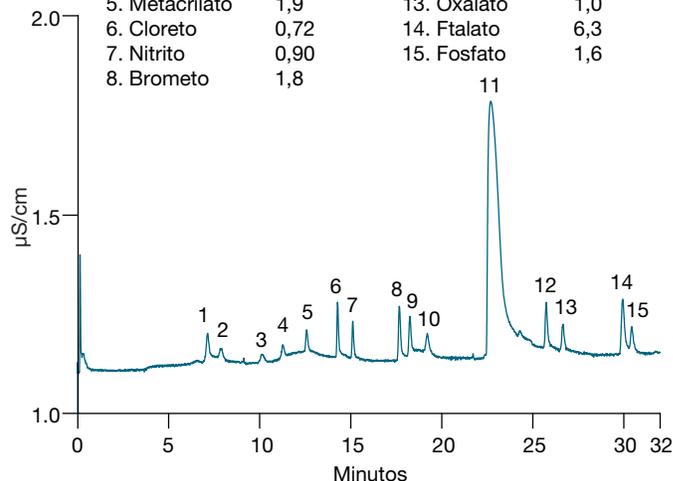


Figura 8. Determinação de traços de ânions usando injeção direta de grande volume (da AN146, Figura 2)

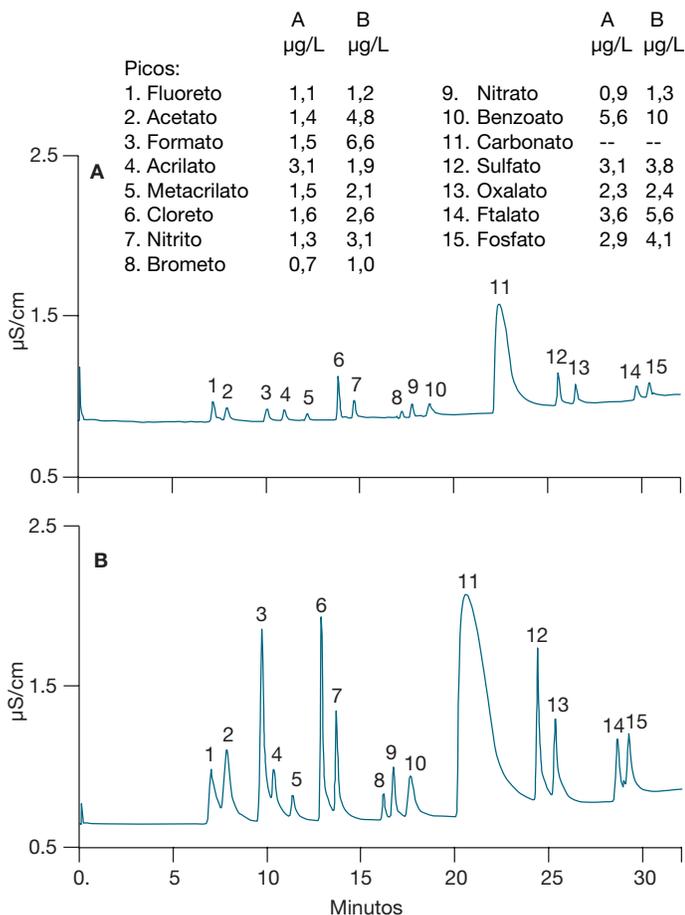
## 7.2 Determinações de traços de ânions usando pré-concentração/injeção direta de grande volume

Na Nota de aplicação 153 da Thermo Scientific, a injeção direta de grande volume e a pré-concentração de grande volume foram comparadas quanto a traços de contaminação em extratos de componentes eletrônicos. Na injeção direta de grande volume, foi injetado 1 mL de amostra diretamente em uma coluna de troca aniônica Dionex IonPac AS17 de diâmetro interno de 2 mm com um gradiente de KOH semelhante ao da AN146. Foram feitos avanços tecnológicos desde as colunas de amostragem convencionais até as colunas de amostragem de regeneração eletrolítica e contínua. Como resultado, a linha de base de condutividade total foi reduzida de 1,2 µS/cm, para ~0,9 µS/cm, o que foi previamente relatado na AN146 e é mostrado no cromatograma A na Figura 9 (AN153, Figura 3). Os ânions são detectados por condutividade com

Coluna: Dionex IonPac AG17,  
 Dionex IonPac AS17, 2 mm  
 Gradiente de KOH: 0,3 mM (6 min); 0,3–1 mM (6–8 min);  
 1–10 mM (8–19 min); 10–40 mM (19–36 min)  
 Fonte de eluente: Cartucho Dionex EG50 KOH  
 Coluna de amostragem Dionex CR-ATC  
 Vazão: 0,5 mL/min  
 Volume de inj.: A: 1 mL de injeção direta  
 B: 5 mL de pré-concentrado  
 Concentradora: B: Dionex IonPac TAC-LP1  
 Temp. da coluna: 30 °C  
 Detecção: Condutividade com supressão,  
 Dionex ASRS ULTRA, modo de reciclagem

supressão, usando o mesmo supressor (o supressor eletrolítico Dionex ASRS ULTRA) usado na AN146, mas no modo de reciclagem para simplificar o método. Outra melhoria na tecnologia foi a introdução de amostras. As amostras foram introduzidas automaticamente por meio do amostrador automático Dionex AS40 (o predecessor do amostrador automático Dionex AS-DV), usando frascos de amostra de HDPE de 10 mL com tampas simples. O cromatograma A na Figura 9 (AN153, Figura 3) mostra a separação de 15 ânions usando injeção direta de grande volume. O pico de carbonato tem uma resposta ligeiramente inferior, mas ainda domina o cromatograma. Os picos de concentração µg/L têm uma resolução de linha de base que é uma melhoria nos resultados da AN146.

A AN153 também demonstra que a pré-concentração permite injetar mais volume de amostra na coluna eliminando grande parte da matriz de amostra (água). Como resultado, são obtidas respostas de pico mais altas usando a pré-concentração da amostra. No método de pré-concentração, os traços de ânions em 5 mL de amostra são capturados na coluna de concentração Dionex™ IonPac™ TAC-LP1 da Thermo Scientific™ (Tabela 14). Os ânions são retidos enquanto a matriz de água flui para os resíduos. A amostra concentrada resultante é eluída em uma coluna de troca aniônica Dionex IonPac AS17 de diâmetro interno de 2 mm. Os resultados mostrados na Figura 9 (AN153, Figura 3) comparando a injeção direta de grande volume (Cromatograma A) e uma pré-concentração de grande volume (Cromatograma B) demonstram uma linha de base de condutividade total reduzida de ~0,9 µS/cm para ~0,7 µS/cm e aumentos significativos nas respostas dos picos, o que melhora a integração e os relatórios dos picos.



**Figura 9. Comparação da determinação de traços de ânions usando injeção direta vs. pré-concentração (da AN153, Figura 3)**

**Tabela 14. MDLs para a análise de extratos de água DI de componentes da unidade de disco (da AN153, Tabela 5)**

Análito	1 mL MDL de injeção direta,* (µg/L)	5 mL MDL de pré-concentração,* (µg/L)
Fluoreto	0,08	0,024
Acetato	0,16	0,072
Formato	0,17	0,038
Acrilato	0,45	0,12
Metacrilato	0,35	0,11
Cloreto	0,05	0,014
Nitrito	0,10	0,031
Brometo	0,16	0,043
Nitrato	0,11	0,028
Benzoato	0,71	0,27
Sulfato	0,13	0,028
Oxalato	0,17	0,035
Ftalato	0,37	0,10
Fosfato	0,28	0,076

\*Calculado com base em três vezes a relação sinal-ruído

Uma ligeira variação do método anterior usando pré-concentração é carregar a amostra de grande volume em um loop de amostra por meio do amostrador automático de alto volume Dionex AS-HV. É usada outra bomba com uma coluna de amostragem de leito fixo para transferir a amostra para a coluna de concentração. Este método é demonstrado na atualização da aplicação 163 do Dionex da Thermo Scientific para determinar traços de ânions em solventes orgânicos.<sup>28</sup>

### 7.3 Determinações de traços de ânions usando AutoPrep, loop amplo/loop pequeno

O ambiente de laboratório, a limpeza do sistema de IC e a preparação do padrão podem influenciar significativamente a contaminação observada no branco do sistema e, desse modo, limitar a sensibilidade analítica nos métodos de análises de traços, especialmente quando as necessidades analíticas se aproximam de ng/L e abaixo de ng/L. A contaminação cruzada ambiental aumenta a linha de base e causa resultados erráticos e não confiáveis. Como resultado, essas amostras podem fornecer resultados enganosos. Em alguns casos, a contaminação pode ser maior do

que as concentrações de analito. Os padrões de calibração em ng/L e abaixo de ng/L são mais facilmente contaminados a partir do ar e difíceis de preparar de maneira exata e precisa sem contaminação.

Para superar esses desafios, é usada uma técnica chamada AutoPrep em conjunto com um sistema de IC de loop fechado usando um purificador de água eletrolítico (EWP) em linha. O método usa duas bombas, incluindo o purificador de água em linha, duas posições de supressor, uma válvula de 10 portas e uma válvula de injeção de 6 portas. Conforme descrito na Nota técnica 72206 da Thermo Scientific, o AutoPrep usa a pré-concentração de um volume de injeção de amostras 1.000 vezes maior (loop amplo) do que o dos padrões (loop pequeno) em um sistema de IC modular HPIC Dionex ICS-6000.<sup>29</sup> Consequentemente, a curva de calibração é gerada por meio da pré-concentração de injeções incrementais de 10 µL de um padrão de µg/L (ppb) único. Os ânions são separados em uma coluna Dionex IonPac AS17-C otimizada para a determinação de traços de ânions.

Este método usa um padrão de µg/L, que é mais fácil de preparar sem contaminação do que um padrão de ng/L. Além disso, as injeções incrementais de loop pequeno reduzem as variações na preparação de padrões diluídos para calibração. Para obter alta sensibilidade, 10 mL da amostra são pré-concentrados, criando uma carga de volume 1.000 vezes maior do que o padrão de calibração. Para reduzir a contaminação ambiental e de fundo, é usado um purificador de água em linha (Purificador de água eletrolítico Dionex EWP-5000) para criar um ciclo fechado. O purificador de água em linha remove o conteúdo iônico, deixando o detector de condutividade CD e retornando a água recém-deionizada para transferir a amostra do loop de amostra para a coluna de concentração.

Este processo minimiza a contribuição da contaminação pela transferência de água DI. Além disso, o purificador de água em linha deioniza o fluxo de resíduos após a coluna de concentração para usar como água Regen para o supressor, reduzindo assim a contaminação da linha de base. A Figura 10 (TN72206, Figura 12) mostra os cromatogramas de brancos e padrões. A Tabela 15 mostra os MDLs.

Coluna: Dionex IonPac AG17-C,  
Dionex IonPac AS17-C, 4 mm

Gradiente de KOH: Lavagem de 50 mM (4,5 min); 1 mM (7–4 min);  
1–12,5 mM (4–10 min); 12,5–20 mM (10–12 min);  
20–35 mM (20 a 30) min

Fonte de eluente: Cartucho Dionex EGC-500 KOH,  
com coluna de amostragem Dionex CR-ATC 500,  
desgaseificador de alta pressão Dionex

Vazão: 1 mL/min

Temp. da coluna: 30 °C

Compart. det.: 15 °C

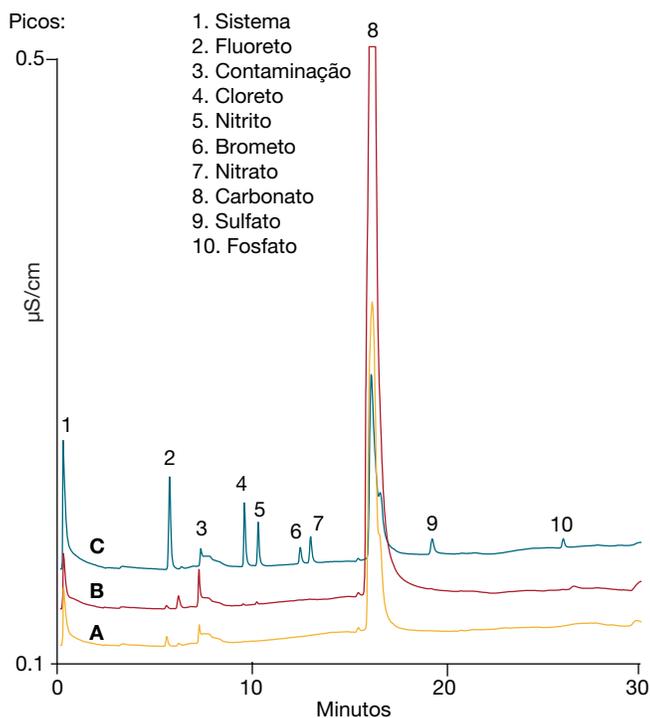
Deteção: Condutividade com supressão,  
Dionex AERS 500e, 4 mm, 109 mA,  
modo de reciclagem

Prep. de amostras: Desgaseificação em linha Dionex CRD 300,  
Dionex AutoPrep, EWP, 20 mA

Concentradora: Dionex UTAC-LP2, 4 mm

Amostra: A: Branco do sistema EWP; B: Branco da amostra\*  
C: Padrões de 50 ppt

Vol.: B: 10 mL para amostra no recipiente,  
C: 10 µL para padrões



\* O tempo de execução da amostra inclui 21,5 minutos para pré-injeção

Figura 10. Comparação da contaminação da linha de base do recipiente e do sistema com o padrão de traços de ânions de 50 ppt (da TN72206, Figura 12)

Tabela 15. Limites de detecção do método estimados (da TN72206, Tabela 10)

Analito	Padrão (ng/L)	MDL, 3× S/R (ng/L)
Fluoreto	8,6*	0,024
Cloreto	6,5*	20
Nitrito	8,0*	24
Brometo	50,0**	7
Nitrato	6,2*	19
Sulfato	51,7**	19
Fosfato	53,1**	43

\*Calculado com base em três vezes a relação sinal-ruído

\*\* Padrão de calibração de 50 ng/L

## 8. Determinações de traços de cátions

### 8.1 Introdução

A contaminação por traços de cátions é uma grande preocupação na indústria de energia. Especificamente, as concentrações de traços de sódio nas soluções arrefecedoras de aminas para caldeiras podem causar corrosão nas caldeiras e turbinas.<sup>30</sup> Os problemas de contaminação por traços de cátions são uma preocupação menos conhecida na indústria de eletrônicos. No entanto, o sódio pode causar grandes falhas de vazamento em dispositivos semicondutores.<sup>31</sup> O amônio e outras aminas podem causar uma neutralização indesejada nos processos de fotolitografia quimicamente assistidos (Deep UV, DUV). Esses processos são usados para criar os padrões do dispositivo. Portanto, qualquer dano ao padrão é inaceitável e oneroso. A contaminação por amônio e amina é considerada tão grave que a sala de fotolitografia costuma ser isolada de outros processos, e a qualidade do ar e da água é monitorada continuamente por meio de monitoramento em linha, em vez de amostragem por lote.<sup>32</sup> Mais comumente, a determinação de traços de cátions, incluindo os metais dissolvidos, são monitorados nos reagentes recebidos para minimizar futuras contaminações.

### 8.2 Preparação e configuração do sistema

Siga as mesmas diretrizes para a configuração e preparação do sistema conforme descrito nas seções para determinações de traços de ânions (Seções 4.1, 4.2 e 4.3).

#### 8.2.1 Instalação de consumíveis RFIC

Cartuchos de geração de eluentes Dionex (Dionex EGC): Os cartuchos de ácido metanossulfônico Dionex™ EGC 500 MSA da Thermo Scientific™ são usados para separações com colunas de troca catiônica.

Instale o cartucho Dionex EGC 500 MSA (N/P 075779) e a coluna de amostragem de cátions de regeneração contínua Dionex™ CR-CTC 600 da Thermo Scientific™ (N/P 088663). Condicione os dispositivos de acordo com as instruções nos manuais do produto<sup>14,15</sup> e no manual do operador do sistema Dionex ICS-6000.<sup>16</sup>

Supressor de regeneração eletrolítica:

O supressor de regeneração eletrolítica de cátions para água externa Dionex™ CERS™ 500e da Thermo Scientific™ e o supressor de cátions de regeneração dinâmica Dionex™ CDRS™ 600 da Thermo Scientific™ são os mais recentes supressores para a análise catiônica. Para a análise de traços, use o supressor Dionex CERS 500e no modo de água externa, pois proporcionar uma baixa condutividade de fundo e baixo ruído. A Tabela 16 lista os números de peça dos supressores.

**Tabela 16. Lista de supressores de cátions com P/Ns**

Supressor	Formato	P/N
Dionex CDRS 600	4 mm	088666
	2 mm	088667
Dionex CERS 500e	4 mm	302663
	2 mm	302664

Siga as mesmas instruções descritas acima na Seção 4.3.2 para a preparação e instalação do supressor Dionex CERS 500e.

### 8.2.2 Colunas de troca catiônica

As colunas listadas na Tabela 17 são recomendadas para a análise de traços de cátions na água de alta pureza.

**Tabela 17. Colunas recomendadas para a análise de traços de cátions**

Coluna	Comentários
Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CS16-4µm (2 × 250 mm, P/N 088582); 4 × 250 mm, P/N 088584)	Maior capacidade de troca catiônica por grama de resina do que a Dionex IonPac CS12A e outras colunas de troca catiônica Dionex.
Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CS16-Fast-4µm (2 × 150 mm, P/N 088601); 4 × 150 mm, P/N 088599)	Tempos de execução mais curtos do que a Dionex IonPac CS16-4µm (250 mm de comprimento) <sup>33</sup>
Thermo Scientific™ Dionex™ IonPac™ CS12A-5µm (3 × 150 mm, P/N 057185)	Baixa capacidade para a análise rápida de cátions inorgânicos comuns usando eluição isocrática. <sup>34</sup>

**Tabela 18. Colunas de concentração recomendadas para a análise de traços de cátions**

Coluna de pré-concentração	Contrapressão	Método de distribuição de amostras recomendado
Dionex IonPac TCC-LP1 (4 × 35 mm) (P/N 046027)	<70 psi, a 0,5 mL/min	Frascos pressurizados, seringas, amostrador automático (Dionex AS-DV)
Dionex IonPac TCC-ULP1 (5 × 23 mm) (P/N 063783)	<45 psi, a 0,5 mL/min	Frascos pressurizados, seringas, amostradores automáticos (Dionex AS-DV e Dionex AS-AP), bomba distribuidora de amostras de um pistão (bomba auxiliar Dionex AXP)
Dionex IonPac TCC-XPL1 (6 × 16 mm) (P/N 063889)	<30 psi, a 0,5 mL/min	Frascos pressurizados, seringas, amostradores automáticos (Dionex AS-DV e Dionex AS-AP), bomba distribuidora de amostras de um pistão (bomba auxiliar Dionex AXP)

### 8.2.3 Colunas de concentração de traços de cátions

A função da concentradora de traços de cátions é retirar os íons de um volume medido de uma matriz de amostra aquosa relativamente limpa. Conforme descrito na Seção 5.2, na pré-concentração de traços de ânions, isso pode ser realizado substituindo o loop de amostra por uma coluna de concentração e, em seguida, bombeando (e concentrando) grandes volumes da amostra em uma coluna de concentração. A amostra deverá ser bombeada para a coluna de concentração na direção oposta ao fluxo do eluente, caso contrário a cromatografia será comprometida. Este processo "concentra" todas as espécies de analitos catiônicos na coluna de concentração de traços de cátions (TCC) Dionex™ IonPac™ da Thermo Scientific™, levando a uma redução dos limites de detecção de 2 a 5 ordens de magnitude. A vantagem exclusiva da coluna de concentração de traços de cátions Dionex IonPac é a capacidade de realizar análises de rotina de traços de íons da matriz da amostra em níveis ng/L sem um pré-tratamento extenso e trabalhoso da amostra. A Tabela 18 lista as colunas de concentração<sup>35</sup> recomendadas para uso com as colunas Dionex IonPac CS12A, Dionex IonPac CS16-4µm e Dionex IonPac CS16-Fast-4µm.

### 8.3 Exemplos de aplicação de traços de cátions

Semelhantemente aos métodos de determinação de traços de ânions (Seção 5 do documento), as determinações de traços de cátions podem ser determinadas usando 1) injeção direta de grande volume, 2) pré-concentração de grandes volumes de amostra e 3) o método AutoPrep que usa a pré-concentração de um volume de loop amplo para amostras e a pré-concentração de um volume de loop pequeno para padrões.

A Atualização da aplicação 155 da Thermo Scientific aplicou a técnica de injeção direta de grande volume para determinar traços de sódio no peróxido de hidrogênio tratado com platina. Foi injetado um volume de amostra de 1 mL em uma coluna de troca catiônica Dionex™ IonPac™ CS17 de diâmetro interno de 4 mm da Thermo Scientific™ otimizada para a resolução de alquilaminas. Os cátions e aminas foram separados usando um gradiente de MSA gerado eletroliticamente.<sup>36</sup> Os sete cátions inorgânicos e o amônio foram detectados na amostra por condutividade com supressão usando um supressor eletrolítico de geração anterior no modo de reciclagem. A Figura 11 mostra o cromatograma de sete cátions µg/L usando essa técnica. Os MDLs foram determinados usando o desvio padrão de sete injeções de um padrão de nível baixo vezes o valor do teste t de Student de 3,14 (Tabela 19). Os MDLs dos cátions inorgânicos, amônio, metilamina, dimetilamina e trimetilamina são <1 µg/L.

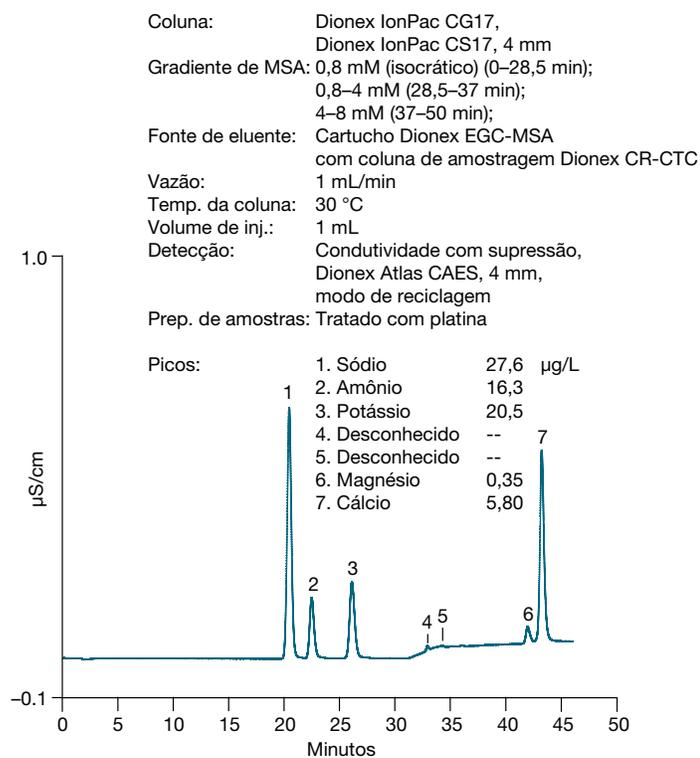


Figura 11. Análise da amostra de peróxido de hidrogênio (da AU155, Figura 2)

Tabela 19. Limites de detecção do método (da AU155)

Analito	MDL <sup>a</sup> (µg/L)	Analito	MDL <sup>a</sup> (µg/L)
Lítio	0,005	Etilamina	0,108
Sódio	0,025	Dimetilamina	0,330
Amônio	0,066	Trimetilamina	0,138
Metilamina	0,105	Magnésio	0,059
Potássio	0,068	Cálcio	0,148

<sup>a</sup> MDL =  $\sigma_{s,99}$  em que  $t_{s,99} = 3,14$  para  $n = 7$

### 8.3.1. Determinação de traços de cátions usando injeção e pré-concentração de grande volume

A Atualização da aplicação 137 (AU137) e as Notas de aplicação 86 (AN86) e 152 (AN152) do Dionex da Thermo Scientific demonstram as vantagens de usar a pré-concentração de um grande volume de amostra.<sup>37-39</sup> Na AU137, 7,5 mL de UPW ou água industrial boratada foram pré-concentrados em uma coluna de concentração de geração anterior, a coluna Dionex IonPac TCC-LP1. Os cátions pré-concentrados foram separados em uma coluna Dionex IonPac CS12A de diâmetro interno de 2 mm selecionada por sua rápida separação de cátions. Os cátions foram separados usando uma alteração de etapa de eluente de ácido sulfúrico preparado manualmente. A recomendação de eluente atual para esta aplicação é o MSA produzido por um gerador de eluente eletrolítico. A Figura 12 mostra que as concentrações inferiores a ppb de lítio foram determinadas.

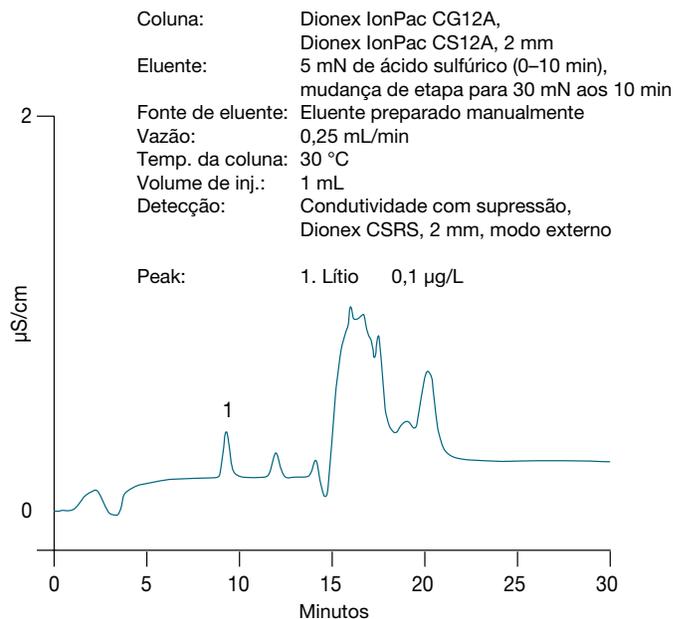


Figura 12. Traços de lítio na água DI de alta pureza (da AU137, Figura 2)

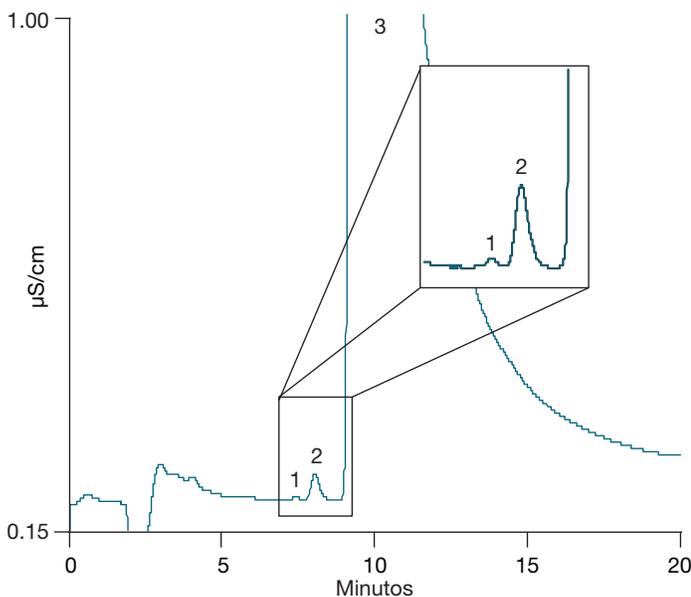
As aplicações na AN152 e AN86<sup>39</sup> foram otimizadas para soluções arrefecedoras para caldeiras de usinas de energia. Na AN152, que atualiza a AN86, o ng/L de sódio foi determinado em 1 g/L de etanolamina usando a eliminação da matriz por pré-concentração. Um volume de 10 mL de etanolamina diluída (1 g/L), carregado por uma bomba auxiliar, é pré-concentrado em uma pré-coluna de troca catiônica Dionex™ IonPac™ CG16 de diâmetro interno de 5 mm da Thermo Scientific™ selecionada para a resolução de concentrações díspares de amônio e sódio. Os cátions são retidos na coluna de concentração e a amostra pré-concentrada foi eluída na mesma química, pré-coluna de troca catiônica Dionex IonPac CG16 de diâmetro interno de 3 mm e coluna analítica Dionex IonPac CS16. Os cátions foram separados usando de 20 mM de MSA gerado eletroliticamente. A Figura 13 mostra 5 ng/L de sódio resolvido a partir de 3.000 µg/L de etanolamina. O MDL de sódio foi determinado usando o desvio padrão de sete injeções de um padrão de nível baixo vezes o valor do teste de t de Student de 3,14. O MDL calculado foi de 3,2 ng/L.

Na AN86, foi concentrado 1 mL de 2.000 mg/L de morfolina diluída com aditivos catiônicos de baixo mg/L em uma pré-coluna Dionex IonPac CG14. Os métodos foram demonstrados usando acetonitrila ou água DI para enxaguar a matriz da pré-coluna. Demonstrou-se que a adição de acetonitrila ao eluente melhora a forma e resolução do pico da morfolina, permitindo a análise quantitativa da morfolina. A Figura 14 mostra a separação de cátions mg/L em 2.000 mg/L de morfolina em uma coluna de troca catiônica Dionex IonPac CS14 usando o eluente MSA a 0,25 mL/min.

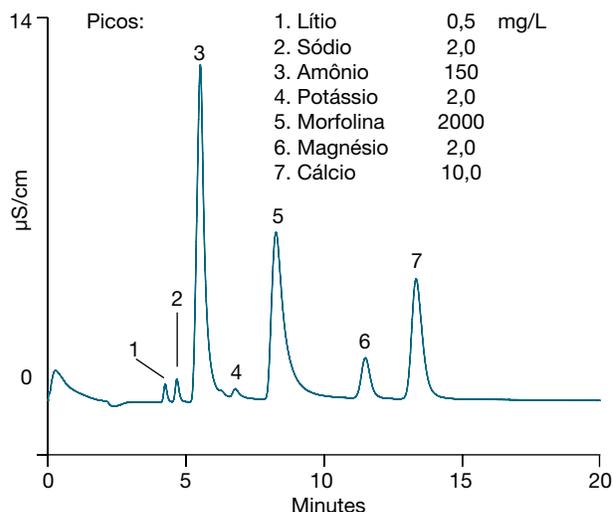
**Coluna:** Dionex IonPac CG14,  
Dionex IonPac CS14, 2 mm  
**Eluente:** 8 mM de MSA  
**Fonte de eluente:** Cartucho Dionex EG40 com  
coluna de amostragem Dionex CR-CTC  
**Vazão de eluente:** 0,25 mL/min  
**Vazão de enxágue:** 1 mL/min, acetonitrila (6–8 min)  
antes da injeção  
**Vol. da amostra:** 1 mL  
**Concentradora:** Dionex IonPac CG14, 2 x 50 mm  
**Deteção:** Condutividade com supressão,  
Dionex CSRS, 2 mm, modo de água externa  
(ao usar acetonitrila)

**Coluna:** Dionex IonPac CG16,  
Dionex IonPac CS16, 3 mm  
**Eluente:** 20 mM de MSA  
**Fonte de eluente:** Cartucho Dionex EG40 com  
coluna de amostragem Dionex CR-CTC  
**Vazão de eluente:** 1 mL/min  
**Temp. da coluna:** 60 °C  
**Vazão de DXP:** 2 mL/min  
**Vol. da amostra:** 10 mL  
**Concentradora:** Dionex IonPac CG16, 5 x 50 mm  
**Deteção:** Condutividade com supressão,  
Dionex Atlas CAES,  
4 mm, 34 mA, modo de reciclagem

**Picos:** 1. Sódio 0,005 µg/L  
2. Desconhecido --  
3. Etanolamina 3000



**Figura 13.** Um cromatograma representativo de 3.000 µg/L de etanolamina (da AN152, Figura 5)



**Figura 14.** Traços de cátions na mistura de morfolina: Método 2 (da AN86, Figura 5)

### 8.3.2 Determinação de traços de cátions usando o Dionex AutoPrep

As concentrações de traços de metais de transição dissolvidos podem causar problemas de contaminação nas bolachas semicondutoras, influenciando os rendimentos e o desempenho do dispositivo. Esses metais dissolvidos podem causar uma interface inadequada ou fraca na deposição resultante das camadas e, por fim, causar um vazamento na junção p-n.<sup>40</sup> Na Nota de aplicação 131 do Dionex da Thermo Scientific, as determinações de traços de metais de transição (baixo ng/L) são demonstradas em soluções de banho de HPW e semicondutores.<sup>41</sup> Uma injeção de grande volume (30 mL) é pré-concentrada em uma coluna de

concentração Dionex™ IonPac™ TCC-LP2 da Thermo Scientific™ usando uma bomba auxiliar. Os metais de transição são eluídos usando um eluente de ácido piridina-2,6-dicarboxílico (PDCA) quelante e separado por cromatografia de troca aniônica na coluna Dionex™ IonPac™ CS5A da Thermo Scientific™. Esta coluna é uma coluna de troca iônica mista otimizada para separações de metais de transição, como ânions ou cátions. À medida que os complexos metálicos eluem da coluna, o PDCA é substituído (após a coluna usando uma bobina de reação tricotada) por 4-(2-piridilazo)resorcinol (PAR) para criar um complexo metálico altamente absorvente e detectado em 520-530 nm. A Figura 15 mostra a determinação das concentrações de ng/L de metais de transição em uma amostra de solução de limpeza de semicondutores (SC2).

## 9. Erros comuns e solução de problemas

Para auxiliar os analistas nas determinações de traços de íons, aqui está uma tabela que resume os sintomas, as causas prováveis, os experimentos e os processos sugeridos para a solução de problemas (Tabela 20).

Coluna: Dionex IonPac CG5A,  
Dionex IonPac CS5A, 2 mm  
Eluente: PDCA  
Vazão de eluente: 0,3 mL/min  
Vol. da amostra: 30 mL  
Concentradora: Dionex IonPac TCC-LP2, 2 x 50 mm  
Amostra carregada: 30 mL, bomba auxiliar a 2,0 mL/min, 15 min  
Prep. de amostras: 1 mL de HCl, 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 494 mL de amostra  
PCR: PAR, bobina de reação tricotada, 0,15 mL/min  
Detecção: VIS, 520 nm

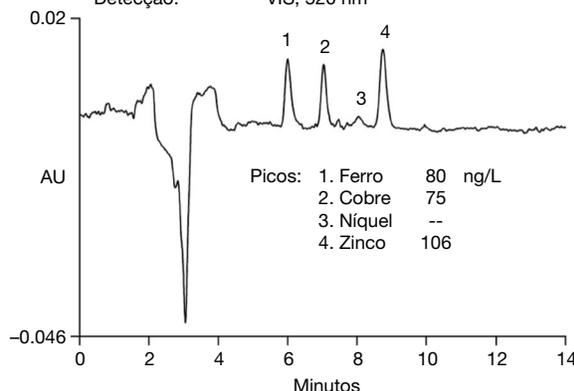


Figura 15. Traços de metais em (30 mL de pré-concentrado) solução em lote SC2 com pH ajustado (1 mL de HCl, 5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> por 494 mL de amostra) (da AN131, Figura 5)

Tabela 20. Resolução dos sintomas mais comuns nas determinações de traços de íons

Sintoma	Causa provável	Experimento de verificação	Processos sugeridos
<b>Picos fantasmas</b>	Contaminação do sistema	Presente em um "branco sem injeção"	Execute a linha de base por 2–3 h na concentração máxima de eluente com rotações periódicas da válvula de injeção. Reequilibre na concentração inicial.
<b>Pico fantasma periódico</b>	Transporte de pico de eluição tardia	Não está presente na primeira injeção de padrão ou amostra	Prolongue a execução ou o tempo na alta concentração no gradiente.
<b>Linha de base alta</b>	Água DI contaminada, frasco de eluente	A linha de base mostra uma mudança dramática após a troca da água DI.	Jogue fora os frascos de eluente DI e reabasteça com água DI nova. Cubra todas as conexões abertas no frasco de eluente com uma pequena folha de papel alumínio de qualidade alimentar para evitar que partículas caiam no frasco.
<b>Branco de água instável</b>	Linha de base instável	Expanda a escala de 0–2 min de tempo de execução dos branco de água para ver a linha de base.	Execute a linha de base por 2–3 h na concentração máxima de eluente com rotações periódicas da válvula de injeção. Reequilibre na concentração inicial.
	Contaminação de frascos de amostras	Prepare um novo branco de água DI usando um recipiente limpo recentemente. Melhora rápida observada.	Use o mesmo frasco para experimentos; enxágue 10x. Evite respingos das luvas ou pia devido à contaminação cruzada. Analise o branco de água DI.
	Loop de tampão	Use o branco de água DI recentemente limpo após a lavagem do loop de tampão. Melhora rápida observada.	Use os comandos F8 manuais: loop de tampão de lavagem, 12 mL.
	Solução de lavagem DI do amostrador automático	Use o branco de água DI recentemente limpo após a lavagem do loop de tampão. Melhora rápida observada. Use o branco de água DI recentemente limpo após a lavagem do loop de tampão. Melhora rápida observada.	Opção 1: Troque o frasco de lavagem do amostrador automático com água DI nova diariamente. Opção 2: Puxe a água do amostrador automático diretamente através da segunda bomba no sistema Dionex ICS-6000 por um T após a válvula de dosagem. (Reconecte a linha de lavagem do amostrador automático.)
	Linha TLV contaminada	Use o branco de água DI recentemente limpo após a lavagem do loop de tampão. Melhora rápida observada.	Remova a linha TLV do amostrador automático da válvula de injeção. Injete 10 x a concentração de eluente nos resíduos, 3 x. Injete água, 3x. Reinstale a tubulação TLV na válvula de injeção.
<b>Má linearidade</b>	Contaminação cruzada de padrões durante a preparação ou armazenamento	Uma rápida melhora é observada após a preparação de novos padrões.	Limpe novamente os frascos de amostras e os recipientes de padrões. Prepare padrões de trabalho usando o método "pesar, despejar e pesar".

## 10. Referências

1. Foresite Laboratories. Three common sources of contamination in electronics assembly [Online]. <https://www.foresiteinc.com/blog/three-common-sources-of-contamination-in-electronics-assembly>
2. Jellesen, M.S.; Verdingovas, V.; Conseil, H.; Piotrowska, K.; Ambat, R. Corrosion in electronics: Overview of failures and countermeasures. DTU 2014. [Online] <http://eurocorr.efcw.org/2014/abstracts/B/7426.pdf>
3. Ehmann, T.; Mantler, C.; Jensen, D.; Neufang, R. Monitoring the quality of ultra-pure water in the semiconductor industry by online ion chromatography. *Microchimica Acta*, **2006**, *154*, 15–20. <https://doi.org/10.1007/s00604-005-0427-3>
4. Pennington, B.; Schoen, S. Minimizing contamination for state-of-the-art sample analysis. Ultra W J., May 2010. [Online] <https://www.balazs.com/sites/default/files/2018-11/PUB0087%20Minimizing%20contamination%20for%20state%20of%20the%20art%20sample%20analysis.pdf>
5. ISO Standard. ISO 14644-1:2015. Cleanrooms and associated controlled environments — Part 1: Classification of air cleanliness by particle concentration. [Online] <https://www.iso.org/standard/53394.html>
6. ISO Standard. Water for analytical laboratory use—specification and test methods. ISO 3696:1987. [Online] <https://www.iso.org/standard/9169.html>
7. ASTM International, ASTM D1193 - 99e1 Standard Specification for Reagent Water. [Online] <https://www.astm.org/DATABASE.CART/HISTORICAL/D1193-99E1.htm>
8. SEMI suggested guidelines for pure water for semiconductor processing, SEMI 1995–1996.
9. Extrand, C.W.; Schafbuch, J.; and Johnson, M.W. The influence of polymer processing on extractables and leachables. *Bio Proc. Intl.*, April 1, 2013. [Online] <https://bioprocessintl.com/upstream-processing/biochemicals-raw-materials/the-influence-of-polymer-processing-on-extractables-and-leachables-341778/>
10. Thermo Scientific Application Note 153 Monitoring for trace anion contamination in the extracts of electronic components. Sunnyvale, CA, USA. 2016. [Online] <https://applab.thermofisher.com/App/1536/trace-anion-contamination-electronic-components>
11. Thermo Scientific, Nalgene Plastic Labware Chemical Resistance Reference Guide. Sunnyvale, CA, USA, 2018. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LCD/posters/LCD-Chemical-Resistance-Guide-GALSPCHEMRESPOSTER-EN.pdf>
12. Thermo Fisher Scientific AS-AP Autosampler Operator's Manual (Document No. 065361) Sunnyvale, CA, 2012. [Online] <https://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/Man-065361-AS-AP-Autosampler-Man065361-EN.pdf>
13. Thermo Fisher Scientific AS-HV Autosampler Operator's Manual (Document No. 065125). Sunnyvale, CA, 2011. [Online] <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/64846-Man-IC-AS-HV-Operators-Dec2011-DOC065125-03.pdf>
14. A Thermo Fisher Scientific. Product Manual for Eluent Generator Cartridges. Doc. No. 065018-05, Sunnyvale, CA, 2018. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-065018-Eluent-Generator-Cartridge-MAN065018-EN.pdf>
15. A Thermo Fisher Scientific. Product Manual for the Continuously Regenerated Trap Column (CR-TC). Doc. No. 079684-02, Sunnyvale, CA, 2019. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-079684-Continuously-Regenerated-Trap-CR-TC-Man079684-EN.pdf>
16. Thermo Fisher Scientific Dionex ICS-6000 Ion Chromatography System Operator's Manual [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/man-22181-97002-ics-6000-man2218197002-en.pdf>
17. A Thermo Fisher Scientific. Product Manual for Dionex ERS 500e Suppressor. Doc. No. 031956-14, Sunnyvale, CA, 2019. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/man-031956-dionex-suppressors-man031956-en.pdf>
18. A Thermo Fisher Scientific. Product Manual for Dionex CRD Carbonate Removal Device. Doc. No. 065068-06, Sunnyvale, CA, 2013. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-065068-CRD-Carbonate-Removal-Device-Man065068-EN.pdf>
19. Thermo Scientific Dionex IonPac AS28-Fast-4µm Columns Product Manual P/N 065675 Revision 02, February 2018. [online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-065675-IC-IonPac-AS28-4um-Man065675-EN.pdf>
20. Thermo Scientific Dionex IonPac AS17-C Columns Product Manual P/N 065176 Revision 03, November 2008. [online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/man-065176-ic-ionpac-ag17-c-as17-c-man065176-en.pdf>
21. Thermo Scientific Dionex IonPac AS15 Columns Product Manual P/N 031362-10, June 2014. [online] <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/Man-031362-IonPac-AS15-Man031362-EN.pdf>
22. A Thermo Fisher Scientific. Product Manual for Dionex AXP/AXP-MS Metering Pump Operator's Manual. Document No. 031897 Revision 05, Sunnyvale, CA, USA. December 2011. [Online] <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/manuals/57760-Man-IC-AXP-Ops-Dec2011-DOC031897-05.pdf>
23. A Thermo Fisher Scientific. Product Manual for Dionex IonPac UTAC2 and AC-ER. Doc. No. 065376-01 Sunnyvale, CA. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LSG/manuals/86549-Man-065376-01-IonPac-UTAC2-AC-ER-Apr10.pdf>
24. Thermo Scientific Application Note 1116: Determination of hexavalent chromium Cr(VI) in drinking water by suppressed conductivity detection using Dionex IonPac AS11-HC-4µm column. Sunnyvale, CA, USA. 2015. [Online] <https://applab.thermofisher.com/App/1855/determination-hexavalent-chromium-crv>
25. Thermo Scientific Application Note 73852: Determination of trace anions in high purity waters using a large-volume direct injection. Sunnyvale, CA, USA. 2020. [Online] <https://applab.thermofisher.com/App/4508/determination-trace-anions-high-purity-water>
26. Thermo Scientific Application Note 146: Determination of trace anions in high-purity waters by ion chromatography with the Dionex IonPac AS17 column using high-volume direct injection. Sunnyvale, CA, USA. 2016. [Online] <https://applab.thermofisher.com/App/1494/trace-anions-highpurity-waters>
27. Thermo Fisher Scientific Application Update 142: Improved determination of trace anions in high purity waters by high-volume direct injection with the Dionex EG40 eluent generator. 2001. Sunnyvale, CA. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/au-142-ic-trace-anions-high-purity-waters-au72539-en.pdf>
28. Thermo Scientific Application Update 163: Determination of trace anions in organic solvents using matrix elimination and preconcentration. Sunnyvale, CA, USA. 2016. [Online] <https://applab.thermofisher.com/App/1672/trace-anions-organic-solvents>
29. Thermo Scientific Technical Note 72206: Configuring the Dionex Modular HPIC system with an inline water purifier and inline calibration for trace anion determinations in ultrapure water. Sunnyvale, CA, USA. 2016. [Online] <https://applab.thermofisher.com/App/3625/trace-anions-using-ewp-autoprep-module>
30. Delateur, M. Semiconductor contamination: Not your usual suspects. *EDN Network*, 2 de abril de 2008. [Online] <https://www.edn.com/semiconductor-contamination-not-your-usual-suspects/>
31. Penn, J. Four boiler contaminants that jeopardize power plant operation and maintenance. *Power Eng.*, **2021**, *118* (2) [Online] <https://www.power-eng.com/2014/02/14/four-boiler-contaminants-that-jeopardize-power-plant-operation-and-maintenance/#gref>
32. Dean, K.; Miller, D.; Carpio, R.; Petersen, J.; Rich, G. Effects of airborne molecular contamination on DUV photoresists. *J. Photopolym Sci Technol.*, **1997**, *10*, 425–443. [Online] [https://www.researchgate.net/publication/244755585\\_Effects\\_of\\_Airborne\\_Molecular\\_Contamination\\_on\\_DUV\\_Photoresists/](https://www.researchgate.net/publication/244755585_Effects_of_Airborne_Molecular_Contamination_on_DUV_Photoresists/)
33. Thermo Scientific Dionex IonPac CS16-4µm and CS16-Fast-4µm IC Columns Product Manual. P/N 065623 Revision 01, September 2015. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/4340-Man-031132-09-IonPac-CS12A-May10.pdf>

34. Thermo Scientific Dionex IonPac CS12A IC Columns Product Manual. P/N 031132 Revision 09, May 2010. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-065623-IC-IonPac-CS16-Fast-4um-Man065623-EN.pdf> ]
35. Thermo Scientific Dionex IonPac TCC Trace Cation Concentrator Columns Product Manual. P/N 034973 Revision 09 September 2010. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/manuals/Man-034973-IonPac-TCC-Trace-Cation-Concentrator-Man034973-EN.pdf>
36. Thermo Scientific Application Update 155: Determination of cations and amines in hydrogen peroxide by ion chromatography using a RFIC (reagent-free) system. Sunnyvale, CA, USA. 2016, 2017. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/au-155-ic-cations-amines-hydrogen-peroxide-au72541-en.pdf>
37. Thermo Fisher Scientific Dionex Application Update 137: Determination of trace lithium in industrial process waters. 2000, Sunnyvale, CA, USA. [Online] [https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LSG/brochures/4239-AU137\\_LPN0952-01.pdf](https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/LSG/brochures/4239-AU137_LPN0952-01.pdf)
38. Thermo Scientific Dionex Application Note 152: Determination of sodium at the parts-per-trillion level in the presence of high concentrations of ethanolamine in power plant waters. Sunnyvale, CA, USA. 2016. [Online] <https://assets.thermofisher.com/TFS-Assets/CMD/Application-Notes/AN-152-IC-Sodium-Ethanolamine-Power-Plant-Waters-LPN1526-EN.pdf>
39. Thermo Scientific Application Note 86: Determination of trace cations in power plant waters containing morpholine. Sunnyvale, CA, USA. 2015. [Online] <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/AN-86-IC-Trace-Cations-Power-Plant-Waters-Morpholine-AN71544-EN.pdf>
40. Gorodokin, V.; Zemlyanov, D. Metallic contamination in silicon processing. *Institute of Electronic or Electrical Engineers (IEEE)*. Proceedings for 23rd IEEE International Symposium on Electronics and the Environment. Scottsdale, AZ 2004.
41. Thermo Scientific Dionex Application Note 131: Determination of transition metals at PPT levels in high-purity water and SC2 (D-clean) baths. Sunnyvale, CA, USA. 2015. [Online] <https://appslab.thermofisher.com/App/1870/an131-determination-transition-metals-at-ppt-levels-highpurity-water-sc2-dclean-baths>

## 11. Apêndice

Esta seção aborda as determinações de traços de íons em matrizes diferentes de água de alta pureza (Tabela A1) e outras colunas que foram usadas anteriormente para a análise de traços de íons (Tabela A2). Algumas dessas aplicações podem exigir supressores diferentes

daqueles especificados nas Tabelas 4 e 16. Para essas aplicações, como a AN1119 – Determinação de borato em cosméticos, use a árvore de decisão do **Guia de seleção de supressores** para determinar o melhor supressor.

**Tabela A1 (parte 1). Análise de traços de íons em outras matrizes**

Matriz	Método	Aplicação	Link AppsLab
<b>Ânions e ácidos orgânicos</b>			
Reagentes cáusticos	Autoneutralização	AN72481	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/3899/single-pass-autoneutralization-anions-di-water">https://appslab.thermofisher.com/App/3899/single-pass-autoneutralization-anions-di-water</a>
Solventes	Eliminação de matriz	AU163	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1672/race-anions-organic-solvents">https://appslab.thermofisher.com/App/1672/race-anions-organic-solvents</a>
		AN85	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/2003/an85-determination-trace-anions-nmethylpyrrolidone-organic-solvents">https://appslab.thermofisher.com/App/2003/an85-determination-trace-anions-nmethylpyrrolidone-organic-solvents</a>
Soluções de extração de água DI	Volumes de injeção padrão	AU157	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/2182/anions-extracts-electronic-components">https://appslab.thermofisher.com/App/2182/anions-extracts-electronic-components</a>
Água boratada com lítio	Volumes de injeção padrão	AU191	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1051/anions-lithiumcontaining-borated-waters">https://appslab.thermofisher.com/App/1051/anions-lithiumcontaining-borated-waters</a>
	Injeção direta de grande volume.	AU175	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/2218/anions-licontaining-boric-acid-treated-water">https://appslab.thermofisher.com/App/2218/anions-licontaining-boric-acid-treated-water</a>
Água boratada	Grande volume/pré-concentração	AN185	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1872/an185-determination-trace-organic-acids-inorganic-anions-boric-acid-treated-power-plant-waters-using-an-automated-reagent-free-ion-chromatography-system">https://appslab.thermofisher.com/App/1872/an185-determination-trace-organic-acids-inorganic-anions-boric-acid-treated-power-plant-waters-using-an-automated-reagent-free-ion-chromatography-system</a>
	Injeção direta de grande volume.	AN166	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1871/an166-application-eluent-generation-for-trace-anion-analysis-borated-waters">https://appslab.thermofisher.com/App/1871/an166-application-eluent-generation-for-trace-anion-analysis-borated-waters</a>
Ácido fosfórico concentrado	Eliminação de matriz (usando a coluna Dionex™)	TN44	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/2289/tn44-determination-trace-anions-concentrated-phosphoric-acid">https://appslab.thermofisher.com/App/2289/tn44-determination-trace-anions-concentrated-phosphoric-acid</a>
Ácido fluorídrico concentrado	IonPac™ ICE-AS6 ou ICE-AS1 da Thermo Scientific™)	TN45	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/2300/tn45-determination-trace-anions-hydrofluoric-acid-ammonium-fluoride-a-buffered-oxide-etchant">https://appslab.thermofisher.com/App/2300/tn45-determination-trace-anions-hydrofluoric-acid-ammonium-fluoride-a-buffered-oxide-etchant</a>
Ácido glicólico concentrado	e pré-concentração	TN46	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/2342/tn46-determination-trace-anions-concentrated-glycolic-acid">https://appslab.thermofisher.com/App/2342/tn46-determination-trace-anions-concentrated-glycolic-acid</a>
Ácido nítrico concentrado	Diluição e injeção direta	AN137	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1414/anions-high-nitrate-samples">https://appslab.thermofisher.com/App/1414/anions-high-nitrate-samples</a>
Ácido sulfúrico concentrado	Diluição e injeção direta	AN72751	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/4163/anions-sulfuric-acid">https://appslab.thermofisher.com/App/4163/anions-sulfuric-acid</a>

Tabela A1 (parte 2). Análise de traços de íons em outras matrizes

Matriz	Método	Aplicação	Link AppsLab
<b>Traços de silicato</b>			
UPW	AutoPrep	AN170	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1615/an170-determination-silicate-highpurity-water-using-ion-chromatography-online-sample-preparation">https://appslab.thermofisher.com/App/1615/an170-determination-silicate-highpurity-water-using-ion-chromatography-online-sample-preparation</a>
<b>Traços de borato</b>			
Extrato de cosméticos	Exclusão de íons usando um eluente de manitol ácido	AN1119	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/4506/boric-acid-cosmetics">https://appslab.thermofisher.com/App/4506/boric-acid-cosmetics</a>
Água ultrapura (UPW)	Pré-concentração de grande volume de amostra no concentrador de borato. Separação por exclusão de íons usando uma coluna Dionex™ IonPac™ ICE-Borate da Thermo Scientific™.	Folha de especificações da coluna Dionex IonPac ICE-Borate	<a href="https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/053945?SID=srch-hj-053945#/053945?SID=srch-hj-053945">https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/053945?SID=srch-hj-053945#/053945?SID=srch-hj-053945</a>
<b>Cátions e metais</b>			
Ácidos concentrados	Autoneutralização	AN94	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/2009/an94-determination-trace-cations-concentrated-acids-phosphoric-acid-using-autoneutralization-pretreatment-ion-chromatography">https://appslab.thermofisher.com/App/2009/an94-determination-trace-cations-concentrated-acids-phosphoric-acid-using-autoneutralization-pretreatment-ion-chromatography</a>
Soluções de amônio e amina	Quelação	AN277	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1485/determination-transition-metals">https://appslab.thermofisher.com/App/1485/determination-transition-metals</a>
Água boratada com lítio	Pré-concentração de grande volume	AN250	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1874/an250-determination-trace-nickel-zinc-borated-power-plant-waters-containing-lithium-hydroxide-using-nonsuppressed-conductivity-detection">https://appslab.thermofisher.com/App/1874/an250-determination-trace-nickel-zinc-borated-power-plant-waters-containing-lithium-hydroxide-using-nonsuppressed-conductivity-detection</a>
HPW, amostra de solução de limpeza de semicondutores (SC2)	Pré-concentração de grande volume	AN131	<a href="https://appslab.thermofisher.com/App/1870/an131-determination-transition-metals-at-ppt-levels-highpurity-water-sc2-dclean-baths">https://appslab.thermofisher.com/App/1870/an131-determination-transition-metals-at-ppt-levels-highpurity-water-sc2-dclean-baths</a>

Tabela A2. Outras colunas usadas para a análise de traços de ânions

Coluna	Método	Descrição	Aplicação
Dionex IonPac AS11	Alto volume/injeção direta	Eluente de hidróxido preparado manualmente para a determinação de traços de ânions em água de alta pureza, bem como em águas de alta pureza de usinas de energia contendo inibidores de corrosão, morfina.	AN113
		KOH gerado eletroliticamente para a determinação de traços de ânions em águas de alta pureza	TN48
Dionex IonPac AS14	Grande volume/injeção direta	Eluente de borato preparado manualmente para a determinação de traços de ânions em águas de alta pureza	AN114
		50 mM de ácido bórico com EGC II KOH para a determinação de traços de ânions em águas boratadas	AN166
		Eluente de borato preparado manualmente para a determinação de traços de ânions em águas boratadas contendo lítio	AU191
		50 mM de ácido bórico com EGC 500 KOH para a determinação de traços de ânions em águas boratadas contendo lítio	AU73866
Dionex IonPac AS15	Injeção direta	Gradiente de KOH gerado eletroliticamente para a determinação de traços de ânions em ácido nítrico a 0,7% (V/V)	AN137
	Eliminação de matriz/pré-concentração	Gradiente de KOH gerado eletroliticamente para a determinação de traços de ânions em água boratada.	AN185
Dionex IonPac AS15-5µm	Grande volume/injeção direta	KOH gerado eletroliticamente para a determinação de traços de ânions em águas de alta pureza	TN48
		KOH gerado eletroliticamente para a determinação de traços de ânions em águas de alta pureza	AU142
Dionex IonPac AS18	Eliminação de matriz e pré-concentração	KOH gerado eletroliticamente para a determinação de traços de ânions em solventes orgânicos	AU163
	Autoneutralização e pré-concentração	KOH gerado eletroliticamente para a determinação de traços de ânions em soluções básicas, como hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH)	AN72481
Dionex IonPac ICE-Borate	Exclusão de íons Pré-concentração de grande volume, exclusão de íons	Determinação de borato em UPW e cosméticos MSA preparado manualmente e eluente de manitol com supressor projetado para a exclusão de íons e regeneração química	AN1119 Documento de especificações, LPN 1001

Saiba mais em [thermofisher.com/ic](https://thermofisher.com/ic)