

CETESB	ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE ALUMÍNIO MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA Método de ensaio	L5.103 JUN/89
--------	---	------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo	1
2 Norma e documentos complementares	1
3 Definições	1
4 Aparelhagem	2
5 Execução do ensaio	2
6 Resultados	8
Anexo - Referências bibliográficas	11

1 OBJETIVO

A presente Norma prescreve o método de determinação de alumínio em amostra de água natural e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais, e água do mar, por espectrofotometria de absorção atômica.

2 NORMA E DOCUMENTO COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- CETESB L5.012 - Tratamento preliminar de amostras de água para determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica/emissão de chama - Método de ensaio.
- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB;

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as definições 3.1 e 3.2.

3.1 Sensibilidade

Concentração do metal, em mg/L, que produz uma absorção de 1% (0,0044 unidades de absorvância).

3.2 Limite de detecção

É a menor concentração do elemento em estudo que produz um sinal significativamente maior que o "background" do aparelho.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Vidraria, materiais e equipamentos constantes do item 3.1 da Norma L5.012.

Nota: Os materiais que entram em contato direto ou indireto com a amostra devem ser enxaguados com solução de HCl 1:1, com água destilada e desionizada, isenta de metais.

4.1.2 Espectrofotômetro de absorção atômica, constituído essencialmente de:

- fonte de energia radiante, que emite o espectro discreto do alumínio (lâmpada de cátodo oco de alumínio);
- sistema atomizador-queimador, para produzir vapor atômico de solução da amostra, em chama de óxido nitroso-acetileno, cerca de 3 000°C;
- monocromador ou filtro com fenda, para isolar a linha de absorção;
- detector, para medir a absorção ocorrida na chama, associado a amplificador de sinal.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípios gerais

5.1.1 A concentração de um elemento em uma amostra é determinada por espectrofotometria de absorção atômica, medindo-se a quantidade de radiação específica, absorvida pelos átomos vaporizados desse elemento na amostra. Esta quantidade de radiação absorvida é proporcional à concentração do elemento na amostra.

5.1.2 A amostra, ou amostra pré-tratada, é aspirada numa chama, de temperatura adequada para vaporizá-la. A chama é atravessada por uma radiação característica do elemento, a qual em seguida passa por um monocromador e atinge um detector, que mede a quantidade de radiação absorvida pelo elemento atomizado na chama. Esta quantidade é referida a uma curva de calibração. Em caso de amostras complexas, utiliza-se a técnica da adição-padrão. Como cada elemento absorve num comprimento de onda emitido por ele, usa-se como fonte de radiação uma lâmpada do próprio elemento.

5.1.3 Os limites de detecção, a sensibilidade e as faixas ótimas (lineares) de concentração para cada metal, variam conforme os re

cursos do espectrofotômetro. Os limites de detecção podem ser melhorados, empregando-se tratamentos preliminares de concentração da amostra ou técnicas que não usem a chama como elemento volatilizador, como por exemplo, a microtécnica do forno de grafite. A faixa ótima de concentração, na maioria dos casos, pode ser ampliada, usando-se escala expandida ou reduzida, usando-se comprimento de onda menos sensível, ou diminuindo-se o caminho percorrido pela luz na chama por rotação do queimador, no caso de soluções muito concentradas.

5.2 Princípio do método

Para a determinação das várias formas de alumínio a amostra, ou a mostra pré-tratada, é vaporizada e atomizada em chama de acetileno-óxido nitroso, em condições de operação específicas. A quantidade de energia radiante, emitida por uma lâmpada de catôdo ôco de alumínio, de comprimento de onda 309,3 nm e absorvida na chama é proporcional à concentração de alumínio na amostra.

5.3 Reagentes

Todos os reagentes devem ser p.a., ACS.

5.3.1 Reagentes constantes do item 3.2 da Norma L5.012.

5.3.2 Ar comprimido, isento de óleo, água, pó e outras substâncias,

5.3.3 Acetileno para absorção atômica, dissolvido em acetona. Re encher o cilindro quando a pressão estiver abaixo de 7 kgf/cm², para evitar contaminação pela acetona.

5.3.4 Óxido nitroso (N₂O, protóxido de azoto), em cilindros à pressão de 50 kgf/cm², providos de válvula reguladora de dois estágios, com manta de aquecimento para evitar congelamento do regulador² regulador durante a operação, o que pode ocasionar leituras erradas ou retorno da chama.

5.3.5 Solução de cloreto de potássio: dissolver 95 g de KCl em água destilada e desionizada, completando o volume a 1 000 mL com água destilada e desionizada em balão volumétrico.

5.3.6 Solução-estoque de alumínio: pesar 1,000 g de alumínio metálico; adicionar 15 mL de HCl conc. ao metal num béquer coberto com vidro de relógio e aquecer ligeiramente; quando todo o metal se dissolver, transferir a solução quantitativamente para um balão volumétrico de 1 000 mL e completar até a marca com água destilada e desionizada; 1,00 mL = 1,00 mg Al.

5.4 Interferentes

5.4.1 Em amostras com teor elevado de sólidos dissolvidos, pode ocorrer absorção não-atômica. Este tipo de interferência se controla utilizando-se a técnica de extração do metal neste tipo de amostra.

5.4.2 Chama não suficientemente quente, deixa de dissociar as ligações químicas muito estáveis, o que não permite a absorção pelos átomos. O mesmo ocorre quando os átomos dissociados formam óxidos refratários que não mais se dissociam na temperatura da chama. É o que se denomina interferência química, que se controla, adicionando-se à amostra e padrões, uma substância que impede a formação de um composto entre o íon interferente e o elemento a ser determinado.

5.4.3 Ferro, vanádio, ácido sulfúrico e ácido clorídrico, reduzem a sensibilidade do alumínio, quando estão presentes em concentrações maiores que 0,2%.

5.4.4 A sensibilidade do alumínio aumenta na presença de titânio e de ácido acético.

5.4.5 Chama de temperatura suficientemente elevada para causar a ionização de parte dos átomos a serem determinados, leva a uma redução da absorção. Este tipo de interferência se controla, adicionando-se à amostra, aos padrões e ao branco um excesso de um elemento facilmente ionizável. No caso do alumínio, adiciona-se à amostra, aos padrões e ao branco, 1,0 a 2,0 mg de sal de metal alcalino, cloreto de potássio, por exemplo.

5.5 Coleta de amostras

5.5.1 As amostras para a determinação das várias formas de alumínio são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água da CETESB.

5.6 Procedimento para determinação do alumínio total

5.6.1 Ajuste do aparelho

Em vista da grande variedade de marcas e de modelos de espectrofotômetros de absorção atômica existentes, é recomendado seguir as instruções para funcionamento e as condições de operação constantes do manual que acompanha o instrumento.

5.6.2 Construção da curva de calibração

5.6.2.1 Deve ser empregado ácido de um mesmo lote na preservação

da amostra, na preparação dos reagentes e no processamento da prova em branco, das soluções-padrão e da amostra.

5.6.2.2 No momento do uso, preparar um branco de água destilada e desionizada, 3 a 6 soluções-padrão de várias concentrações de alumínio, fazendo diluições da solução-estoque (5.3.6) em balão volumétrico, com solução de HNO_3 0,15%, de modo a obter soluções-padrão numa faixa de concentração em que a curva apresente linearidade.

Nota 1: Quando se tratar de amostras de baixa concentração de alumínio, extrair as soluções-padrão e o branco pelo mesmo processo que se extrai a amostra, ou seja, por exemplo, conforme a Norma CETESB L5.012 item 4.4.6 (extração com 8-hidroxi quinolina/MIBC).

Nota 2: Quando se tratar de amostras de água do mar, construir a curva de calibração usando a técnica da adição padrão (5.6.1.4).

5.6.2.3 Adicionar a cada solução-padrão e ao branco, solução de cloreto de potássio (5.3.5) na proporção de 2 mL para cada 100 mL de solução.

5.6.2.4 Queimar cada solução na chama, e ler a absorvância, utilizando o branco para zerar o aparelho.

Nota 1: Quando se tratar de amostras com baixa concentração de alumínio, queimar na chama o branco extraído e os padrões extraídos, utilizando solvente saturado com água destilada e desionizada para zerar o aparelho.

Nota 2: A média dos valores de absorvância obtidos para cada solução-padrão é mais confiável que um valor isolado.

5.6.2.5 Construir uma curva de calibração absorvância x mg Al/L em papel milimetrado, tomando a origem como um ponto da curva.

5.6.2.6 Descartar as soluções-padrão após o uso.

Nota 1: Opcionalmente, pode-se determinar a equação da reta que melhor se adapte aos pontos obtidos, por meio de regressão linear.

Nota 2: A curva de calibração vale para um determinado aparelho e deve ser feita nova curva para cada lote de amostras.

5.6.3 Processamento da amostra

5.6.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, item 4.4.2. No caso de amostras de águas naturais e de abastecimento, po

de-se usar uma alíquota homogênea sem tratamento ou apenas decantada.

5.6.3.2 Preparar uma prova em branco, diluindo HNO_3 concentrado, de modo a obter uma solução de concentração equivalente à concentração desse ácido na amostra. Usar ácido de um mesmo lote em todas as operações.

Nota: Quando se tratar de amostras de baixa concentração de alumínio, extrair em seguida a amostra, bem como a prova em branco, conforme a norma CETESB L5.012, item 4.4.6. Considerar também os itens 4.2.4 e 4.4.5 da Norma L5.012.

5.6.3.3 Lavar o atomizador, aspirando solução de ácido nítrico 0,15%, e zerar o aparelho.

Nota: No caso de se ter feito extração, zerar o aparelho com solvente saturado com água destilada e desionizada.

5.6.3.4 Adicionar à amostra, bem como à prova em branco, solução de cloreto de potássio (item 5.3.5), na proporção de 2 mL para cada 100 mL de amostra.

5.6.3.5 Queimar a amostra, e ler a absorvância (A_A). Caso seu valor seja superior ao valor da absorvância do padrão mais concentrado, diluir nova alíquota da amostra e tornar a queimá-la.

5.6.3.6 Queimar a prova em branco, e ler a absorvância (A_B).

5.6.3.7 Correr um padrão com cada lote de amostras, desde o pré-tratamento.

5.6.3.8 Desligar a chama, colocando a válvula em posição de entrada de ar e fechando a seguir o fornecimento de acetileno.

5.6.4 Adição-padrão

Quando a amostra matriz é tão complexa que a viscosidade, a tensão superficial e os próprios componentes dos padrões, como é por exemplo, o caso de amostras de água do mar, emprega-se o método da adição-padrão, também separando interferentes e ao mesmo tempo concentrando a amostra, por extração. O procedimento usual é:

5.6.4.1 Em três balões volumétricos de capacidades iguais, 200 mL por exemplo, colocar respectivamente três porções de volumes diferentes de solução-padrão (concentrada, para evitar diluição excessiva da amostra) e completar até a marca com amostra.

Nota: A solução-padrão menos diluída deverá ter, aproximadamente,

10% da concentração da própria solução-padrão.

5.6.4.2 Extrair estas misturas e um branco da própria amostra conforme norma CETESB L5.012, item 4.4.6 (extração com 8-hidroxiquinolina/MIBC).

5.6.4.3 Zerar o espectrofotômetro com solvente saturado de água destilada e desionizada e ler as absorvâncias do branco e das misturas.

5.6.4.4 Construir um gráfico absorvância x concentração conhecida, e dele extrapolar a concentração da amostra. (Figura 1).

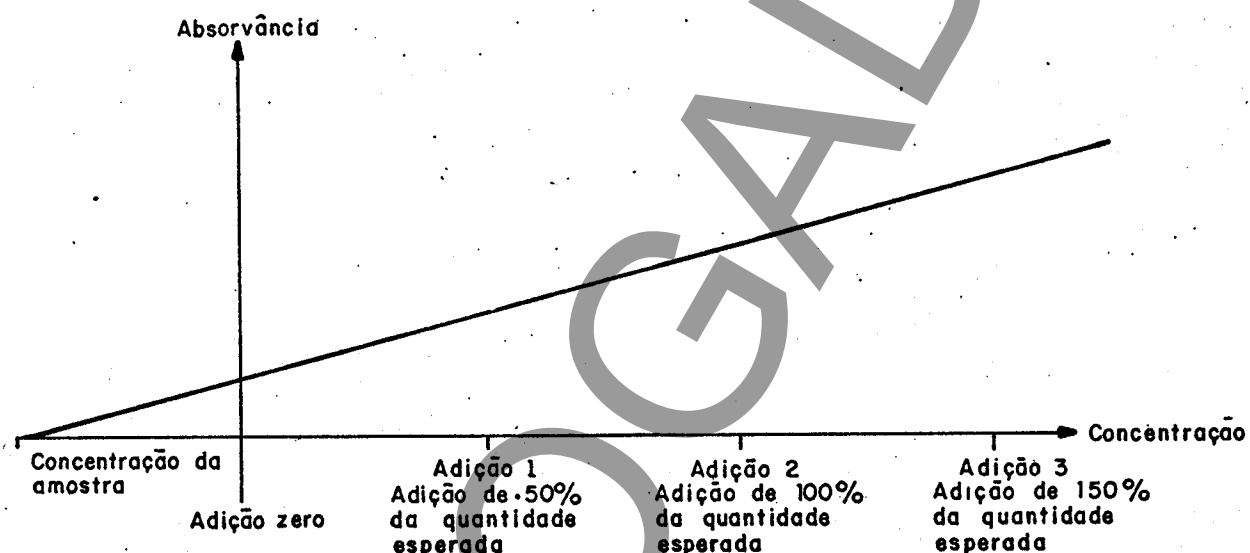


FIGURA 1 - Gráfico da adição-padrão

5.7 Determinação do alumínio dissolvido

5.7.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme item 5.6.1.1.

5.7.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme o item 5.6.1.2.

5.7.3 Processamento da amostra

5.7.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, item 4.4.1. Considerar também os itens 4.2.4, 4.4.5 e 4.4.6, da mesma norma L5.012.

5.7.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme o item 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.8. Considerar também o item 5.6.4.

5.8 Determinação do alumínio em suspensão

5.8.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme o item 5.6.1.

5.8.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme o item 5.6.2.

5.8.3 Processamento da amostra

5.8.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, item 4.4.3, considerar também os itens 4.2.4, 4.4.5 e 4.4.6 da mesma norma L5.012.

5.8.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme o item 5.6.3. Considerar também o item 5.6.4.

5.9 Determinação do alumínio extraível

5.9.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme o item 5.6.1.

5.9.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme o item 5.6.2.

5.9.3 Processamento da amostra

5.9.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, item 4.4.4. Considerar também os itens 4.2.4, 4.4.5 e 4.4.6, da mesma norma L5.012.

5.9.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme o item 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.8. Considerar o item 5.6.1.4.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 Para cada forma de Al, a concentração de Al é dada por:

$C = B \times F$, onde:

C = concentração de Al na amostra, mg/L.

B = concentração do metal na alíquota, obtida subtraindo o valor da absorvância da prova em branco do valor da absorvância da alíquota e entrando com esta diferença na curva de calibração.

F = fator de diluição, que abrange todas as diluições ou concentrações da amostra, desde a tomada da amostra original até a diluição da última alíquota, ou seja:

$$F = \frac{V_c \times d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n}{V_o \times l_1 \times l_2 \times \dots \times l_n}$$

onde:

V_c = volume a que a amostra original foi concentrada;

V_o = volume original de amostra;

d = volume a que foi elevado a alíquota, em balão volumétrico;

l = volume da alíquota a ser diluída.

6.2 Precisão e exatidão

Um estudo inter-laboratórios sobre análise de metais por absorção atômica, feito pela "Environmental Protection Agency", apresentou, para seis amostras de água natural a que se acrescentou quantidades variadas de alumínio, cádmio, cromo, ferro, manganês, chumbo e zinco, os seguintes resultados para alumínio:

Nº de laboratórios	Valores reais µg/L Al	Valor médio µg/L Al	Desvio-padrão µg/L Al	Exatidão % de afastamento
38	1 025	1 281	299	6,3
38	1 004	1 003	391	-0,1
37	500	463	202	-7,4
37	625	582	272	-6,8
22	35	96	108	175
21	15	109	168	626

REVOGADA

ANEXO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14 ed., New York, APHA, AWWA, WPCF, 1975.
- A-2 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Washington, EPA, Office of Technology Transfer, 1974.
- A-3 ENVIRONMENTAL CANADA - Water Quality Branch - Analytical Methods Manual. Ottawa, 1974.
- A-4 ELWELL, W.T. & GIDLEY, J.A.F. - Atomic Absorption Spectrophotometry. 2 ed. London, Pergamon Press, 1966 (International Series of Monographs in Analytical Chemistry, vol. 6).
- A-5 HALLBACH, Paul F. - An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy. Cincinnati, Ohio, Environmental Protection Agency, Training Programs, s.d.
- A-6 INSTRUMENTAL Analysis of Chemical Pollutants Training Manual. Cincinnati, Ohio, Environmental Protection Agency, Training Programs, 1974.
- A-7 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Spectroscopy. Springvale, Australia, Varian techtron, 1972.
-