

|        |   |                      |
|--------|---|----------------------|
| CETESB | <b>ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE CHUMBO –<br/>MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE<br/>ABSORÇÃO ATÔMICA</b><br>Método de ensaio | L5.111<br><br>JUN/89 |
|--------|---|----------------------|

| SUMÁRIO                                 | Pág. |
|---|------|
| 1 Objetivo.....                         | 1    |
| 2 Norma e documento complementares..... | 1    |
| 3 Definições.....                       | 1    |
| 4 Aparelhagem.....                      | 1    |
| 5 Execução do ensaio.....               | 2    |
| 6 Resultados.....                       | 8    |

## 1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método de determinação de chumbo em amostras 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, 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

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 da seção 3.1 da Norma L5.012.

4.1.2 Espectrofotômetro de absorção atômica, constituído essencialmente de:

- a) fonte de energia radiante, que emite o espectro discreto do chumbo (lâmpada de catodo oco de chumbo);
- b) sistema atomizador-queimador, para produzir vapor atômico de solução da amostra, em chama de ar-acetileno, 2 200°C;
- c) monocromador ou filtro com fenda, para isolar a linha de absorção; e
- d) detector para medir a absorção ocorrida na chama, associada 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, de comprimento de onda característico do elemento, 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 e atomizá-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 característico, igual ao 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 recursos 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, 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 chumbo, a amostra ou amostra pré-tratada é vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno, em condições de operação específicas. A quantidade de energia radiante, emitida por uma lâmpada de catodo oco de chumbo de comprimento de onda 283,3 nm e absorvida na chama, é proporcional à concentração de chumbo na amostra.

## 5.3 Reagentes

Todos os reagentes devem ser p.a.-A.C.S.

5.3.1 Reagentes constantes da seção 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. Reencher quando a pressão estiver abaixo de 686,6 kPa (7 kgf/cm<sup>2</sup>) para evitar contaminação pela acetona.

5.3.4 Solução-estoque de chumbo.

Dissolver 1,598 g de nitrato de chumbo, Pb (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, em 200 mL de HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) e diluir a 1 000 mL com HNO<sub>3</sub> 1% (v/v).

1,00 mL desta solução contém 1,00 mg Pb.

## 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 a técnica de extração do metal neste tipo de amostra.

5.4.2 Chama de temperatura suficientemente elevada pode causar a ionização de parte dos átomos a serem determinados, o que leva a uma redução da absorção. Este tipo de interferência se controla adicionando à amostra e aos padrões um excesso de elemento facilmente ionizável.

5.4.3 A 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 chama interferência química, que se controla adicionando à amostra uma substância que impede a formação de um composto entre o íon interferente e o elemento a ser determinado.

## 5.5 Coleta de amostras

As amostras para a determinação das várias formas de chumbo são co

letadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

## 5.6 Procedimento para determinação do chumbo 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 aparelho.

### 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 chumbo, fazendo diluições da solução-estoque (5.3.4) em balão volumétrico, com solução de  $\text{HNO}_3$  0,15%, de modo a obterem-se soluções-padrão numa faixa de concentração que inclua a concentração de chumbo esperada.

Notas: a) Quando se tratar de amostras de baixa concentração de chumbo, extrair as soluções-padrão pelo mesmo processo com que se extrai a amostra e a prova em branco, ou seja, conforme a norma CETESB L5.012, seção 4.4.7 (extração com APDC/MIBC).

b) Quando se tratar de amostras de água do mar, construir a curva de calibração usando a técnica da adição-padrão (5.6.4).

5.6.2.3 Queimar cada solução na chama e ler a absorvância.

Notas: a) Quando se tratar de amostras com baixa concentração de chumbo, queimar na chama o branco e os padrões extraídos, utilizando solvente saturado com água destilada e desionizada para zerar o aparelho.

b) A média de valores de absorvância obtidos para cada solução-padrão é mais confiável que um valor isolado.

5.6.2.4 Construir uma curva de calibração absorvância x mg Pb/L; em papel milimetrado, tomando a origem como ponto da curva.

5.6.2.5 Descartar as soluções-padrão após o uso.

Notas: a) Opcionalmente pode-se determinar a equação da reta que melhor se adapte aos pontos obtidos por meio da regressão linear.

b) A curva de calibração vale para um determinado aparelho e deve ser feita nova curva a cada lote de amostras.

### 5.6.3 Processamento da amostra

5.6.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.2. No caso de amostras de água natural e de abastecimento, pode-se usar uma alíquota homogênea sem pré-tratamento ou apenas decantada.

Notas: a) Quando se tratar de amostras de baixa concentração de chumbo, extrair em seguida a amostra, bem como a prova em branco, conforme a norma L5.012, seção 4.4.7 (Extração com APDC/MIBC). Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5 da norma L5.012.

b) Quando se tratar de amostras de água do mar, é recomendado utilizar uma amostra homogênea sem pré-tratamento ou apenas decantada. A digestão e a concentração por evaporação não são adequadas devido ao alto teor de sólidos dissolvidos na água do mar. Usar a técnica da adição-padrão (5.6.4).

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

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

5.6.3.3 Preparar uma prova em branco, diluindo  $\text{HNO}_3$  conc., de modo a obter-se uma solução de concentração equivalente à concentração desse ácido na amostra. Usar ácido de um mesmo lote em todas as operações.

5.6.3.4 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 de amostra e tornar a queimá-la.

5.6.3.5 Queimar a prova em branco e ler a absorvância ( $A_B$ ).

5.6.3.6 Correr um ou mais padrões com cada lote de amostras, desde o pré-tratamento.

5.6.3.7 Desligar a chama, fechando primeiro o fornecimento de acetileno e, em seguida, o de ar.

#### 5.6.4 Adição-padrão

Quando a amostra matriz é tão complexa que a viscosidade, a tensão superficial e os próprios componentes da amostra não são comparáveis com a viscosidade, a tensão superficial e os 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:

- a) em 3 (três) balões volumétricos de capacidades iguais, 200 mL por exemplo, colocar respectivamente 3 (três) porções de volumes diferentes de solução-padrão (concentrada, para evitar diluição excessiva da amostra) e completar até a marca com a amostra.

Nota: A solução-padrão menos diluída deverá ter, aproximadamente, 10% da concentração da própria solução-padrão.

- b) extrair estas misturas e um branco da própria amostra conforme norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.7 (Extração com APDC/MICB);
- c) zerar o espectrofotômetro com solvente saturado de água destilada e desionizada, e ler as absorvâncias do branco e das misturas;
- d) construir um gráfico absorvância x concentração conhecida e dele extrapolar a concentração da amostra (Ver Figura).

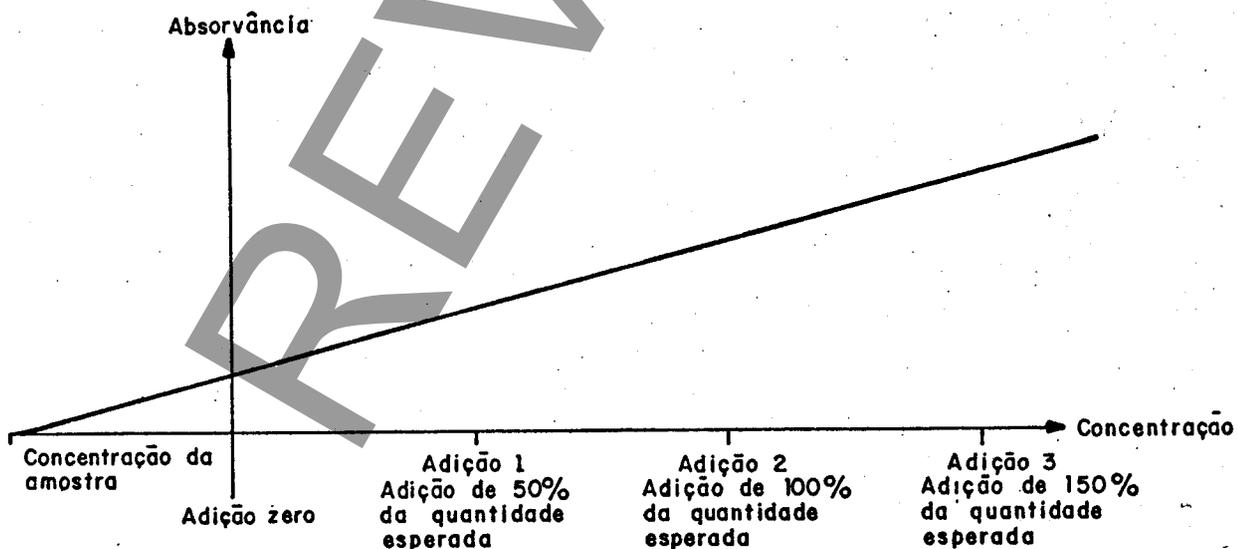


FIGURA - Gráfico da adição-padrão

## 5.7 Procedimento para determinação do chumbo dissolvido

### 5.7.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme 5.6.1.

### 5.7.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme 5.6.2.

### 5.7.3 Processamento da amostra

5.7.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.1, e conforme a seção 4.4.7, da mesma norma, se for o caso. Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

Nota: Quando se tratar de amostras de água do mar, a concentração por evaporação não é adequada.

5.7.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3.2 até 5.6.3.7. Considerar também 5.6.4.

## 5.8 Procedimento para determinação do chumbo em suspensão

### 5.8.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme 5.6.1.

### 5.8.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme 5.6.2.

### 5.8.3 Processamento da amostra

5.8.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma L5.012, em sua seção 4.4.3 e conforme a seção 4.4.7 da mesma norma, se for o caso. Considerar as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

5.8.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3.2 até 5.6.3.7. Considerar também 5.6.4.

## 5.9 Procedimento para determinação do chumbo extraível

### 5.9.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme 5.6.1.

### 5.9.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme 5.6.2.

### 5.9.3 Processamento da amostra

5.9.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.4 e conforme a seção 4.4.7 da mesma norma, se for o caso. Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5, da mesma norma.

Nota: Quando se tratar de amostras de água do mar, a concentração por evaporação não é adequada.

5.9.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3, 5.6.3.2 até 5.6.3.7. Considerar também 5.6.4.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 Para cada forma de chumbo a concentração de Pb é dada por:

$$C = B \times F$$

onde:

C = concentração de chumbo na amostra, em 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 e 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 elevada a alíquota, em balão volumétrico

$l$  = volume da alíquota a ser diluída.

### 6.2 Precisão e exatidão

Um estudo interlaboratorial, feito pela Environmental Protection Agency, sobre determinação de metais em água por espectrofotometria de absorção atômica, para seis amostras de água natural a que se acrescentaram quantidades variadas de alumínio, cádmio, cromo, ferro, manganês, chumbo e zinco, apresentou os resultados constantes da Tabela, com relação ao chumbo.

/TABELA

TABELA - Dados de precisão e exatidão

| Nº de laboratórios | Valores reais<br>µg/L | Valor médio<br>µg/L | Desvio-padrão<br>µg/L | Afastamento<br>% |
|--------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| 74                 | 367                   | 377                 | 128                   | 2,9              |
| 74                 | 334                   | 340                 | 111                   | 1,8              |
| 64                 | 101                   | 101                 | 46                    | -0,2             |
| 64                 | 84                    | 85                  | 40                    | 1,1              |
| 61                 | 37                    | 41                  | 25                    | 9,6              |
| 60                 | 25                    | 31                  | 22                    | 25,7             |

/ANEXO

RENOVAGADA

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 ELWELL, W.T. & GIDLEY, J.A.F. - Atomic Absorption Spectrophotometry. 2ed., London, Pergamon Press, 1966. (International Series of Monographs in Analytical Chemistry, vol. 6).
- A-3 ENVIRONMENTAL CANADA - Analytical Methods Manual. Ottawa, Water Quality Branch, 1974.
- A-4 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Washington, EPA, Office of Technology Transfer, 1974.
- A-5 Instrumental Analysis of Chemical Pollutants Training Manual. Cincinnati, Ohio, EPA, Training Programs, 1974.
- A-6 HALLBACH, Paul F. - An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy. Cincinnati, Ohio, EPA, Training Programs, s.d.
- A-7 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy. Springvale, Australia, Varian Techtron, 1972.
-