



# NORMA TÉCNICA

L5.126

Dez/1989  
11 PÁGINAS

Água - determinação de ferro, método colorimétrico da orto-  
fenantrolina: método de ensaio

RENOVADA

**Companhia Ambiental do Estado de São Paulo**  
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345  
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP  
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

[http: // www.cetesb . sp . gov . br](http://www.cetesb.sp.gov.br)

CETESB	<b>ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE FERRO MÉTODO COLORIMÉTRICO DA ORTO-FENANTROLINA</b> Método de ensaio	L5.126 DEZ/89
--------	---	------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Documento complementar.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	2
5 Execução do ensaio.....	2
6 Resultados.....	9
Anexo - Referências bibliográficas.....	11

## 1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de ferro total, ferro solúvel, ferro ferroso e ferro férrico em amostras de águas naturais e de abastecimento, e de águas residuárias domésticas e industriais.

1.2 O presente método se aplica para a determinação das diversas formas de ferro em concentrações de 0,02 a 4,0 mg/L, empregando-se a cuba de medida adequada para cada concentração. Para valores superiores a 4,0 mg/L é feita a diluição da amostra.

## 2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

## 3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as seguintes definições:

### 3.1 Ferro total

É a quantidade total de ferro presente, nas formas solúvel, ou insolúvel nos estados bivalente ou trivalente.

### 3.2 Ferro solúvel

É a porção de ferro presente na amostra após filtração por membrana de 0,45 µm.

### 3.3 Ferro ferroso

É a porção de ferro presente na amostra no estado bivalente.

### 3.4 Ferro férrico

É a porção de ferro presente na amostra no estado trivalente.

#### 4 APARELHAGEM

##### 4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

Nota: A vidraria empregada para a determinação de ferro deve ser lavada com solução de ácido nítrico 1:1 e com água destilada e desionizada.

4.1.1 Frasco Erlenmeyer, vidro borossilicato, 125 mL.

4.1.2 Funis de separação, 125 mL, vidro borossilicato, tampa e torneira de teflon.

4.1.3 Pipetas graduadas, capacidades diversas.

4.1.4 Proveta comum, 50 mL.

4.1.5 Balões volumétricos, vidro borossilicato, classe A, volumes diversos.

4.1.6 Cápsula de evaporação 70 mL, de preferência de platina.

4.1.7 Pipetas volumétricas, classe A, volumes diversos.

4.1.8 Filtro de vidro sinterizado.

4.1.9 Vidro de relógio.

4.1.10 Pérolas de ebulição.

4.1.11 Espectrofotômetro, para uso a 510 nm, e acessórios:

- tubos calibrados, 10 mm (ou de 1/2");
- tubos calibrados de outras medidas;
- adaptador para tubos.

4.1.12 Chapa de aquecimento para evaporação.

4.1.13 Banho-maria

#### 5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

##### 5.1 Princípio do método

O ferro é dissolvido, reduzido a ferro ferroso com hidroxilamina em meio ácido e, em seguida, tratado com 1:10 fenantrolina em pH 3,2 a 3,3. A intensidade da coloração do complexo vermelho-alaranjado formado independe do pH na faixa de 3 a 9. A pH entre 2,9 e 3,5, entretanto, o desenvolvimento da cor é rápido em presença de excesso de fenantrolina. A intensidade é lida em espectrofotômetro a 510 nm.

## 5.2 Interferentes

5.2.1 Cor e turbidez em quantidades consideráveis interferem e seus efeitos são reduzidos, evaporando a amostra. Em seguida submetendo o resíduo a ignição e redissolvendo o material restante em ácido clorídrico.

5.2.2 Quantidade excessiva de matéria orgânica interfere e seu efeito é reduzido, digerindo a amostra com ácido sulfúrico conc. para destruir complexos orgânicos e solubilizar todo o ferro, que é então extraído em éter isopropílico e reextraído em água.

5.2.3 Agentes oxidantes fortes interferem e são eliminados por adição de excesso de hidroxilamina.

5.2.4 Cianetos e nitritos interferem e são eliminados por fervura inicial com ácido.

5.2.5 Fosfatos interferem, mais os polifosfatos que os ortofosfatos; a interferência é reduzida transformando os polifosfatos em ortofosfato, por fervura inicial com ácido.

5.2.6 Cromo e zinco em concentrações superiores a 10 vezes a concentração de ferro, cobalto e cobre em concentrações superiores a 5 mg/L e níquel em concentrações superiores a 2 mg/L interferem; são eliminados adicionando quantidades maiores de fenantrolina, uma vez que a fenantrolina também se complexa com outros metais além do ferro. Pode-se também extrair o ferro para separá-lo dos interferentes.

5.2.7 Bismuto, cádmio, mercúrio, prata e molidato interferem porque precipitam com a fenantrolina.

5.2.8 O método não se aplica para águas do mar, dada à baixa concentração de ferro e de outros metais normalmente encontrada.

## 5.3 Reagentes

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

5.3.1 Água destilada e desionizada isenta de ferro: Utilizar água destilada e desionizada, armazenar em frasco de vidro borosilicato com tampa esmerilhada.

5.3.2 Ácido clorídrico (HCl) conc.

5.3.3 Éter isopropílico.

5.3.4 Solução de cloridrato de hidroxilamina:

- Dissolver 10 g de cloridrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) em 100 mL de água destilada (5.3.1).
- Guardar em frasco de vidro com tampa esmerilhada.

### 5.3.5 Solução-tampão de acetato de amônio:

- Dissolver 250 g de acetato de amônio ( $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ) em 150 mL de água destilada e desionizada isenta de ferro (5.3.1). Adicionar 700 mL de ácido acético glacial ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ). Guardar em frasco de vidro com tampa esmerilhada.

Nota: Preparar novas soluções-padrão de ferro cada vez que for preparada nova solução-tampão.

5.3.6 Solução de orto-fenantrolina: dissolver 100 mg de orto-fenantrolina ( $1-10 \text{ C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) em 100 mL de água destilada e desionizada (5.3.1) com agitação e aquecimento até  $80^\circ\text{C}$ , sem deixar ferver. O aquecimento não é necessário se forem acrescentadas duas gotas de ácido clorídrico conc. à água destilada e desionizada (5.3.1). Guardar em frasco de vidro com tampa esmerilhada. Descartar, se a solução escurecer.

5.3.7 Solução-estoque de ferro: adicionar lentamente 20 mL de ácido sulfúrico conc., à 50 mL de água destilada e desionizada (5.3.1) e nesta solução dissolver 1,404 g de sulfato ferroso amoniacal, ( $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Adicionar solução de permanganato de potássio 0,1N gota a gota até que persista uma ligeira cor rósea. Transferir a mistura quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada (5.3.1), (1,00 mL contém  $200\mu\text{gFe}$ ). Guardar em frasco de vidro borossilicato com tampa esmerilhada.

5.3.8 Solução-padrão de ferro (preparar no dia do uso): diluir 50,00 mL da solução-estoque de ferro (5.3.7) a 1 000 mL com água destilada e desionizada isenta de ferro (5.3.1); 1,00 mL =  $10,0\mu\text{gFe}$ .

5.3.9 Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) conc.

5.3.10 Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) conc.

## 5.4 Coleta de amostra

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

## 5.5 Método A - ferro total

### 5.5.1 Procedimento

#### 5.5.1.1 Ajuste do aparelho

Em vista da grande variedade de marcas e modelos de espectrofotômetros e colorímetros existentes, é recomendado seguir as instruções pa

ra funcionamento e as condições de operação constantes do manual que acompanha o aparelho.

#### 5.5.1.2 Processamento da amostra com baixo teor de matéria orgânica:

- a) Se a amostra apresentar cor e turbidez consideráveis, evaporar 50 mL da amostra homogênea, submeter o resíduo a ignição (em cápsula de platina previamente limpa), redissolver o material em alguns mililitros de ácido clorídrico (5.3.2), transferir o conteúdo quantitativamente para uma proveta, completar a 50 ml com água destilada e desionizada (5.3.1), e prosseguir conforme os itens b até k;
- b) Num Erlenmeyer colocar 50 mL de amostra (ou de amostra tratada segundo o item anterior) ou um volume menor diluído a 50 mL com água destilada e desionizada (5.3.1);
- c) Acrescentar 2 mL de ácido clorídrico concentrado (5.3.2);
- d) Acrescentar 1 mL de solução de hidroxilamina (5.3.4);
- e) Evaporar em chapa de aquecimento, até que reste aproximadamente um terço do volume inicial;
- f) Transferir quantitativamente o volume restante para uma proveta de 50 mL;
- g) Acrescentar 10 mL de solução-tampão de acetato de amônio (5.3.5) e 2 mL de solução de orto-fenantrolina (5.3.6);
- h) Completar a 50 mL com água destilada e desionizada (5.3.1) e homogeneizar;
- i) Após 15 minutos, ler a % Transmitância da solução colorida em 510 nm.

Nota: Se após 15 minutos a solução se apresentar turva, centrifugá-la e então fazer a leitura a 510 nm.

- j) Efetuar um branco, tratando 50 mL de água destilada e desionizada (5.3.1) conforme os itens c até h, e após quinze minutos utilizá-las para ajustar a Transmitância em 100%;
- k) Correr 2 padrões com cada lote de amostra, para verificar a validade da curva-padrão.

#### 5.5.1.3 Processamento da amostra com quantidade elevada de matéria orgânica.

- a) Medir um volume de amostra homogênea que contenha de 20 a 500  $\mu\text{g}$  Fe, com pipeta ou frasco volumétrico, e colocar numa cápsula de evaporação;
- b) Acrescentar 5 mL de ácido sulfúrico (5.3.9) e 5 mL de ácido nítrico (5.3.10);
- c) Evaporar em banho-maria, para reduzir o volume para 15-20 mL, cobrindo a cápsula com um vidro de relógio;
- d) Transferir quantitativamente o material restante para um Erlenmeyer, lavando a cápsula e o vidro de relógio com 5 mL de ácido nítrico (5.3.10) que se juntam ao Erlenmeyer;
- e) Adicionar 10 mL de ácido sulfúrico (5.3.9) e pérolas de ebulição;
- f) Evaporar em capela, até fumos brancos de  $\text{SO}_3$ . Se a solução não estiver clara, acrescentar 10 mL de ácido nítrico (5.3.10) e aquecer novamente até fumos brancos;
- g) Esfriar até a temperatura ambiente, diluir com 10 mL de água destilada e desionizada (5.3.1) e aquecer quase até a ebulição;
- h) Filtrar quantitativamente por filtro de vidro sinterizado, para um balão volumétrico de 25 mL lavando o filtro algumas vezes com água destilada e desionizada (5.3.1), e completar o volume com água destilada e desionizada (5.3.1);
- i) Transferir os 25 mL para um funil de extração de 125 mL, lavando o balão com 5 mL de ácido clorídrico (5.3.2). Juntar estes 5 mL ao funil e acrescentar mais 25 mL de ácido clorídrico (5.3.2). Misturar e esfriar;
- j) Extrair a solução ácida três vezes, com 25 mL de éter isopropílico (5.3.3) cada vez, juntando os extratos;
- k) Extrair o ferro do solvente, efetuando duas extrações com 25 mL de água destilada e desionizada (5.3.1) cada vez, juntando os extratos aquosos em um balão volumétrico de 100 mL;
- l) Ao extrato aquoso acrescentar 1 mL de solução de hidroxilamina (5.3.4), 10 mL de solução de orto-fenantrolina (5.3.6) e 10 mL de solução-tampão de acetato de amônio (5.3.5);

- m) Completar o volume com água destilada e desionizada (5.3.1), homogeneizar e após 10 minutos ler a intensidade da cor em espectrofotômetro a 510 nm, empregando cela de medida apropriada;
- n) Efetuar uma prova em branco tratando igual volume de água destilada e desionizada (5.3.1) conforme os itens de a até m, utilizando-a para ajustar o aparelho em transmitância 100%.

#### 5.5.1.4 Construção da curva-padrão:

- a) Preparar soluções-padrão de várias concentrações de ferro fazendo diluições da solução-padrão (5.3.8) em balão volumétrico conforme a Tabela:

TABELA - Preparo de soluções-padrão

- a.1) 510 nm; cela de 5 cm

Concentração de Fe mg/L	mL da solução 5.3.8 a elevar a 1 000 mL com água destilada (5.3.1)
0,0 (branco)	0,0
0,2	20,0
0,4	40,0
0,6	60,0
0,8	80,0
1,0	100,0

- a.2) 510 nm; cela de 1 cm

Concentração de Fe mg/L	mL da solução 5.3.8 a elevar a 1 000 mL com água destilada (5.3.1)
0,0 (branco)	0
0,5	50
1,0	100
2,0	200
3,0	300
4,0	400
5,0	500



- b) Tratar cada uma destas soluções conforme os itens 5.5.1.2 de a até i, utilizando o branco para ajustar a transmitância em 100%. Obtém-se assim a curva-padrão para determinação de ferro segundo 5.5.1.2;
- c) Tratar cada uma destas soluções conforme os itens 5.5.1.3 de a até m, utilizando o branco para ajustar a transmitância em 100%. Obtém-se assim a curva-padrão para determinação de ferro segundo 5.5.1.3;
- d) Construir, em cada caso, uma curva % transmitância x mg/L Fe, utilizando papel monolog, e a partir da curva elaborar uma Tabela % transmitância x mg/L Fe.

Nota 1: A curva de calibração vale para um determinado aparelho, e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes, ou for feita alguma alteração no aparelho.

Nota 2: Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorbância x concentração, e com a equação obtida elaborar uma Tabela.

## 5.6 Método B - Ferro solúvel

### 5.6.1 Procedimento

5.6.1.1 Ajuste do aparelho: Proceder conforme 5.5.1.1.

5.6.1.2 Processamento da amostra: Proceder com a amostra, coletada e preservada segundo 5.4. e, conforme 5.5.1.2, itens b até k.

5.6.1.3 Construção de curva-padrão: Proceder conforme 5.5.1.4, itens a até d, e Notas.

## 5.7 Método C - Ferro ferroso

### 5.7.1 Procedimento

5.7.1.1 Ajuste do aparelho: Proceder conforme 5.5.1.1.

5.7.1.2 Processamento da amostra:

- a) Numa proveta de 100 mL colocar 50 mL de amostra, coletada e preservada conforme 5.4.
- b) Adicionar 20 mL de solução de fenantrolina (5.3.6) e 10 mL de solução de acetato de amônio (5.3.5), agitando bem;

Nota: Acrescentar maior volume de solução de fenantrolina (5.3.6) quando a porção de amostra contiver mais que 50 µg de ferro total.

- c) Diluir a 100 mL com água destilada e desionizada (5.3.1);
- d) Dentro de 5 a 10 minutos ler a % transmitância da solução colorida a 510 nm, empregando cela de medida adequada;

Nota: Não expor a solução colorida à luz.

- e) Correr 2 padrões com cada lote de amostras, para verificar a validade da curva-padrão.

#### 5.7.1.3 Construção da curva-padrão:

- a) Preparar soluções-padrão de várias concentrações de ferro, fazendo diluições da solução-padrão (5.3.8) conforme a Tabela 1, em balão volumétrico;
- b) Tratar cada uma destas soluções conforme os itens 5.5.1.2 de a até d e Notas, utilizando o branco para ajustar a transmitância em 100%.
- c) Construir uma curva % transmitância x mg/L Fe, utilizando o papel monolog, e a partir da curva elaborar uma Tabela % transmitância x mg/L Fe.

Nota 1: A curva de calibração vale para um determinado aparelho e deve ser feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes, ou for feita alguma alteração no aparelho.

Nota 2: Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorbância x concentração e com a equação obtida elaborar uma Tabela.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 Expressão de resultados

$$\text{6.1.1 } \text{mg/L Fe total} = \frac{\text{mg Fe} \times 50}{\text{mL amostra}}$$

onde:

mg Fe é o valor correspondente a % transmitância, obtido da curva da Tabela (5.5.1.4).

$$\text{6.1.2 } \text{mg/L Fe solúvel} = \frac{\text{mg Fe} \times 50}{\text{mL de filtrado}}$$

onde:

mg/L Fe é valor correspondente a % transmitância, obtido da curva da

Tabela (5.5.1.4).

$$\text{6.1.3 } \text{mg/L Fe ferroso} = \frac{\text{mg Fe} \times 50}{\text{mL de amostra}}$$

onde:

mg Fe é o valor correspondente a % transmitância, obtido da curva da Tabela (5.7.1.3).

6.1.4 O resultado é expresso com duas casas decimais.

### 6.3 Precisão e exatidão

Conforme "Standard Methods for Examination of Water and Wastewater" 14ª edição, uma amostra sintética contendo 300 µg/L Fe, 500 µg/L Al, 50 µg/L Cd, 110 µg/L Cr, 470 µg/L Cu, 70 µg/L Pb, 120 µg/L Mn, 150 µg/L Ag e 650 µg/L Zn foi analisada por 14 laboratórios pelo método da fe nantrolina, com desvio-padrão relativo de 25,5% e um erro relativo de 13,3%.

/ANEXO

ANEXO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 13 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1971.

A-2 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1975.

A-3 ASTM - Annual Book of Standard. Philadelphia, 1975, vol. 31.

A-4 SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L. - Chemistry for Sanitary Engineers. 2 ed. New York, Mc Graw-Hill Book Co. c 1967. (Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).