

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS - MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA Método de ensaio	L5.133 NOV/90
--------	---	------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Norma e documento complementares.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	1
5 Execução do ensaio.....	2
6 Resultados.....	6
Anexo - Referências bibliográficas.....	9

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de manganês em amostras de água natural e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais, 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
- Guia de Coleta e Preservação de amostras de Água, da CETESB.

3 DEFINIÇÕES

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

3.1 Sensibilidade

É a 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 da seção 3.1 da Norma L5.012.

4.1.2 Espectrofotômetro de absorção atômica, constituído essencialmente de:

- fonte de energia radiante, que emite o espectro discreto do manganês (lâmpada de catodo oco de manganês);
- sistema atomizador-queimador, para produzir vapor atômico de solução da amostra, em chama de ar-acetileno, à cerca de 2.200°C;
- monocromador, ou filtro com fenda, para isolar a linha de absorção;
- detector, para medir a absorção ocorrida na chama, associada a um 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 vaporizada 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 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 (límites) 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; 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 do manganês, 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 cátodo oco de manganês, de comprimento de onda 279,5 nm e absorvida na chama é proporcional à concentração de manganês na amostra.

5.3 Reagentes

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

5.3.1 Reagentes constantes das seções 3.2.1 a 3.2.4 e 3.2.6 da Norma CETESB 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 o cilindro quando a pressão estiver abaixo de 7 kgf/cm², para evitar contaminação pela acetona.

5.3.4 Solução de cálcio

- Dissolver 0,630 g de CaCO₃ em 10 mL de HCl conc. Adicionar 200 mL de água destilada, aquecer para dissolver, esfriar e diluir a 1 000 mL com água destilada e desionizada.

5.3.5 Solução-estoque de manganês

- Dissolver 3,076 g de sulfato manganoso monohidratado, MnSO₄.H₂O, em cerca de 200 mL de água destilada e desionizada. Diluir a 1 000 mL em balão volumétrico, com água destilada e desionizada contendo 1,5 mL de HNO₃ conc. por litro.

1,00 mL = 1,00 mg Mn.

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 Chama de temperatura suficientemente elevada para 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, aos padrões e ao branco, um excesso de um elemento facilmente ionizável.

5.4.4 Na determinação de manganês, a sílica-gel causa interferência química. Essa interferência é controlada adicionando-se solução de cálcio (5.3.4) aos padrões e amostra.

5.5 Coleta de amostras

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

5.6 Procedimento para determinação de manganês total

5.6.1 Ajuste do aparelho

Em vista da grande variedade de marcas e de modelos de espectrofotômetro 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 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 manganês, fazendo diluições da solução-estoque (5.3.5) em balão volumétrico, de modo a obter soluções-padrão na faixa de concentração em que a curva de calibração apresenta linearidade.

5.6.2.3 Adicionar a cada solução-padrão, solução de cálcio (5.3.4) na proporção de 1 mL para cada 4 mL da solução.

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

5.6.2.5 Construir uma curva de calibração absorvância x mg Mn/L, em papel milimetrado.

5.6.2.6 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 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, seção 4.4.2. No caso de amostras de águas naturais e de abastecimento, pode-se usar uma alíquota homogênea sem pré-tratamento, ou apenas de cantada.

5.6.3.2 Preparar uma prova em branco, diluindo HNO_3 conc. 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.

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

5.6.3.4 Adicionar à amostra, bem como à prova em branco, solução de cálcio (5.3.4), na proporção 4 mL de amostra: 1 mL de solução de cálcio (5.3.4).

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, fechando primeira o fornecimento de acetileno e, em seguida, o de ar.

5.7 Manganês 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, seção 4.4.1. Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

5.7.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme seção 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.8.

5.8 Determinação do manganês 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 CETESB L5.012, seção 4.4.3.

5.8.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme a seção 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.8.

5.9 Determinação do manganês 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, seção 4.4.4. Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

5.9.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme a seção 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.8.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

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

$$C = B \times F$$

onde:

C = concentração de Mn 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 calibrada

V_o = volume original da amostra

d = volume a que foi elevada a alíquota, em balão volumétrico

λ = volume da alíquota a ser diluída.

6.1.2 Precisão e exatidão

Nos laboratórios da Environmental Protection Agency, seis concentrações sintéticas contendo concentrações diversas de alumínio, cádmio, ferro, cromo, manganês, chumbo e zinco foram adicionados a amostras de águas naturais. Os resultados obtidos para manganês determinado por espectrofotometria de absorção atômica foram os da Tabela 1.

TABELA 1 - Dados de precisão e exatidão

Nº de Laboratórios	Valores reais µg/L	Valor médio µg/L	Desvio-padrão µg/L	Afastamento %
77	426	432	70	1,5
78	469	474	97	1,2
71	84	86	26	2,1
70	106	104	31	- 2,1
55	11	21	27	93
55	17	21	20	22

/ANEXO

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 Tecnology Transfer, 1974.
- A-3 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy. Springvale, Australia, Varian Tectron, 1972.
- 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 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 ENVIRONMENTAL CANADA - Water Quality Branch - Analytical Methods. Ottawa, 1974.
-