



NORMA TÉCNICA

L5.137

Jan/1978
10 PÁGINAS

Determinação de nitrato em águas: método de ácido
fenoldissulfônico: 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>

CETESB

L5.137

DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS
MÉTODO DO ÁCIDO FENOLDISULFÔNICO

SUMÁRIO

| | <i>Páginas</i> |
|-----------------------------------|----------------|
| <i>Introdução</i> | 1 |
| 1 <i>Objetivo</i> | 1/2 |
| 2 <i>Aparelhagem</i> | 2/3 |
| 3 <i>Execução do Ensaio</i> | 3/6 |
| 4 <i>Resultados</i> | 6/7 |
| Anexo A..... | a1/a2 |
| Anexo B..... | b1 |

INTRODUÇÃO

Das formas bioquimicamente interconvertíveis do ciclo do nitrogênio, as que tem maior interesse no estudo de águas e de águas residuárias são o nitrato, o nitrito, a amônia e o nitrogênio orgânico.

O nitrato ocorre em quantidades pequenas em águas superficiais, e pode atingir níveis elevados em águas subterrâneas. Nas águas residuárias em geral é encontrado pouco nitrato, exceção feita aos efluentes do tratamento biológico, em que se encontra até 50 mg/l de nitrato. Águas de abastecimento contendo quantidades excessivas de nitrato podem ser causadoras de metahemoglobinemia nas crianças, por isso o limite estabelecido para nitratos neste tipo de água é de 45mg/l sob forma de NO_3^- , ou 10 mg/l sob forma de Nitrogênio.

Antes do desenvolvimento das análises bacteriológicas, as determinações das várias formas de nitrogênio eram feitas para verificar a qualidade sanitária das águas, em conjunto com a determinação de cloretos. Concentrações elevadas de nitrogênio orgânico e de amônia são indicativas de poluição recente, enquanto que concentração elevada de nitrato considera-se devida a poluição mais antiga.

O conhecimento da concentração de nitratos, bem como das outras formas de nitrogênio, é empregado na verificação do grau de oxidação em rios e estuários e na avaliação dos níveis de purificação obtidos em processos biológicos de tratamento.

Análiticamente os nitratos podem ser determinados pelo método do eletrodo ou por métodos espectrofotométricos, como, por exemplo, o espectrofotométrico no ultravioleta, redução prévia com zinco, redução prévia com cádmio, brucina, ácido cromotrópico e ácido fenoldisulfônico. O método do eletrodo e o método espectrofotométrico no ultravioleta em geral são empregados para estimar a quantidade de nitratos, e escolher o método mais adequado.

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de nitratos em águas naturais em geral e de efluentes industriais e domésticos.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de nitratos em concentrações a partir de 10 µg/l de nitrato em N.

2 APARELHAGEM

2.1 Vidraria, Materiais e Equipamentos

2.1.1 Erlenmeyers, 300 ml.

2.1.2 Baguetas de vidro.

2.1.3 Funís, vidro ou plástico, diâmetro 10 cm.

2.1.4 Cápsulas de porcelana, capacidade 150 ml.

2.1.5 Balões volumétricos, classe A, 100 ml, com tampa.

2.1.6 Espectrofotômetro, para uso a 410 e a 480 nm.

2.1.7 Acessórios do espectrofotômetro

- tubos calibrados, 20 mm (ou 3/4");
- tubos calibrados, 25 mm (ou 1");
- adaptador para tubos.

Ver em anexo, cuidados com o espectrofotômetro.

2.2 Reagentes

2.2.1 Hidróxido de amônio, NH_4OH , conc., p.a.

2.2.2 Suspensão de hidróxido de alumínio

- Dissolver 125 g sulfato de alumínio e potássio, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, p.a., ou sulfato de alumínio e amônio, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ p.a., em 1 litro de água destilada.
- Aquecer a 60°C e adicionar 55 ml NH_4OH conc., lentamente e com agitação. Deixar a mistura em repouso por 1 hora, transferi-la para um becher de 2 litros, e lavar o precipitado várias vezes por adição de água destilada e decantação, até que os testes indiquem ausência de amônia, cloreto, nitrito e nitrato. Remover o máximo de sobrenadante possível, restando a solução concentrada.

2.2.3 Solução de hidróxido de sódio 1N

- Dissolver 40 g NaOH , p.a., em água destilada e diluir a 1 litro.

2.2.4 Solução ácido sulfúrico 1N

- Diluir 28 ml H_2SO_4 , conc., p.a., densidade 1,84, a 1 litro com água

destilada.

2.2.5 Solução-padrão de sulfato de prata

- Dissolver 4,40 g Ag_2SO_4 , p.a., em água destilada e diluir a 1000 ml. 1,00 ml é equivalente a 1,00 mg Cl.

2.2.6 Reagente ácido fenoldisulfônico

- Dissolver 25 g fenol branco, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, p.a., em 150 ml H_2SO_4 conc. Adicionar cuidadosamente 75 ml H_2SO_4 fumegante (15% SO_3 livre), misturar bem com uma bagueta de vidro e aquecer em banho-maria durante 2 horas.

2.2.7 Solução estoque de nitrato

- Dissolver 721,8 mg nitrato de potássio anidro, KNO_3 , p.a., em água destilada e diluir a 1000 ml com água destilada. A solução assim preparada contém 100 mg/l em N.

2.2.8 Solução-padrão de nitrato

- Diluir 20 ml da solução-estoque de nitrato (2.2.7) a 1000 ml com água destilada, em balão volumétrico.

2.2.9 Solução permanganato de potássio 0,1N

- Dissolver 316 mg KMnO_4 , p.a., em água destilada e diluir a 100 ml.

2.2.10 Solução peróxido de hidrogênio

- Elevar 10 ml H_2O_2 , 30%, p.a., a 100 ml com água destilada.

2.2.11 Papel de filtro, Whatman 41 ou similar, diâmetro 11 cm.

3 EXECUÇÃO DO ENSAIO

3.1 Princípio do método

Os nitratos reagem com ácido fenoldisulfônico, formando-se um composto que em solução alcalina adquire coloração amarela; lê-se a absorvância da solução a 410 nm ou a 480 nm, conforme as concentrações de nitrato em Nitrogênio sejam de até 2 mg/l ou de até 12 mg/l respectivamente.

3.2 Interferentes

3.2.1 O presente método se aplica para a determinação de nitratos em concentrações de até 12 mg/l ou 12.000 $\mu\text{g/l}$ de nitrato em Nitrogênio. Para concentrações superiores a 12 mg/l, deverá ser feita a diluição da amostra.

3.2.2 A cor interfere quando superior a 10, e é eliminada tratando a amostra com suspensão de hidróxido de alumínio.

3.2.3 Os nitritos interferem quando em concentração superior a 0,2 mg/l. São

eliminados por oxidação por permanganato de potássio ou por água oxigenada e de terminados como nitratos em Nitrogênio. A concentração de nitritos em Nitrogênio é determinada em alíquota separada e deduzida do valor encontrado para nitratos em Nitrogênio. No caso de águas naturais a concentração de nitritos é pequena, e não é comum oxidá-los.

3.2.4 A interferência dos cloretos é minimizada precipitando-os com sulfato de prata, reduzindo a sua concentração para valores inferiores a 10 mg/l.

3.2.5 O presente método não se aplica para a determinação de nitratos em água de mar.

3.3 Coleta de amostras

3.3.1 As amostras para determinação de nitratos são coletadas em frasco tipo pyrex ou plástico. O volume necessário é de 300 ml.

3.3.2 As amostras não analisadas imediatamente se preservam por 24 horas pela adição de ácido sulfúrico até $\text{pH} < 2$ e refrigeração a 4°C .

3.4 Procedimento

3.4.1 Ajuste do espectrofotômetro.

3.4.1.1 Ligar o aparelho e permitir um aquecimento durante 20 minutos.

3.4.1.2 Ajustar o comprimento de onda desejado (410 nm ou 480 nm).

3.4.1.3 Ajustar o zero, colocando o ponteiro em transmitância zero, sem tubo no instrumento e com a tampa fechada.

3.4.1.4 Encher um tubo calibrado com líquido de referência (ver 3.4.2.10 e 3.4.3.2) até a metade, colocá-lo no aparelho e fechar a tampa.

3.4.1.5 Ajustar a transmitância em 100%.

3.4.2 Processamento da amostra.

3.4.2.1 Se a amostra tem coloração superior a 10, adicionar 3 ml de suspensão de hidróxido de alumínio (ver 2.2.2) a 150 ml de amostra, misturar muito bem, deixar em repouso por alguns minutos e filtrar, descartando a primeira porção de filtrado.

3.4.2.2 Se a amostra contiver nitritos, adicionar a 100 ml de amostra (ou de amostra clarificada) 1 ml de solução ácido sulfúrico 1N, e misturar. Adicionar então, gota a gota e misturando sempre, solução permanganato de potássio (2.2.9) e esperar 15 min. A quantidade de permanganato será suficiente quando permanecer uma ligeira coloração rosa após 15 minutos.

3.4.2.3 Se a amostra contiver mais de 10 mg/l de cloretos, acrescentar à amostra uma quantidade suficiente de solução de sulfato de prata (2.2.5). Determinar a quantidade suficiente testando uma porção de amostra em separado (Ver L5.113 Cloroeto, Método do nitrato mercúrico).

Acrescentar a 100 ml de amostra (ou de amostra clarificada, ou a todo o volume

de amostra tratada para oxidação de nitritos), solução de sulfato de prata em quantidade indicada pelo teste. Remover o cloreto precipitado por centrifugação ou filtração.

3.4.2.4 Ajustar o pH de 100 ml de amostra (ou de amostra clarificada, ou a todo o volume de amostra pretratada) em torno de 7.

3.4.2.5 Transferir todo o volume para uma cápsula de porcelana, e evaporar até a secura em banho-maria.

3.4.2.6 Adicionar sobre o resíduo da evaporação 2 ml de ácido fenoldisulfônico (2.2.6) atritar com uma bagueta de vidro, para misturar bem o resíduo com o reagente e dissolver todo o resíduo.

3.4.2.7 Adicionar então 10-20 ml de água destilada e, com agitação e lentamente, 6-7 ml hidróxido de amônio (2.2.1).

3.4.2.8 Transferir todo o volume frio para um balão volumétrico de 100 ml, filtrando se necessário, diluir até a marca com água destilada, tampar e misturar.

3.4.2.9 Transferir um pouco da mistura para o tubo de 1" e ler a transmitância no espectrofotômetro a 410 nm, ou a 480 nm utilizando tubo de 3/4" (ver item 3.1, Princípio do Método).

3.4.2.10 Efetuar uma prova em branco, tratando 100 ml de água destilada segundo os itens 3.4.2.4, 3.4.2.5, 3.4.2.6, 3.4.2.7 e 3.4.2.8 e utilizando-a como líquido de referência para ajustar o aparelho em transmitância 100%. (Ver 3.4.1.4. e 3.4.1.5).

3.4.2.11 Correr 2 padrões diariamente, para verificação da validade da curva-padrão.

3.4.3 Construção da curva-padrão.

3.4.3.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de nitrato, fazendo diluições da solução-padrão (2.2.8 ou 2.2.7) em balão volumétrico, conforme as tabelas 1 e 2.:

a) 410 nm TABELA 1 - Preparo de soluções-padrão

| Concentração de NO_3^- em N mg/l | Volume de solução 2.2.8 (ml) a elevar a 100 ml com água destilada |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 0 (branco) | 0 |
| 0,05 | 2,5 |
| 0,10 | 5,0 |
| 0,20 | 10,0 |
| 0,40 | 20,0 |
| 0,60 | 30,0 |
| 0,80 | 40,0 |
| 1,00 | 50,0 |

b) 480 nm

TABELA 2 - Preparo de soluções-padrão

| Concentração de NO ₃ ⁻ em N mg/l | Volume de solução 2.2.7 a elevar a 100 ml com água destilada |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| 0 (branco) | 0 |
| 1 | 1 |
| 2 | 2 |
| 4 | 4 |
| 6 | 6 |
| 8 | 8 |
| 10 | 10 |

3.4.3.2 Tratar cada uma destas soluções-padrão conforme os itens 3.4.2.4, 3.4.2.5, 3.4.2.6, 3.4.2.7, 3.4.2.8, e 3.4.2.9, ajustando 100% T com a prova em branco (Ver 3.4.1.4 e 3.4.1.5)

3.4.3.3 Construir uma curva: % transmitância x mg NO₃⁻ em N/1000 ml, utilizando papel monolog. A partir da curva-padrão, elaborar uma tabela % transmitância x mg NO₃⁻ em N/1000 ml.

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

Nota 2: Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância/concentração, e com a equação obtida elaborar uma tabela.

4. RESULTADOS

4.1 Expressão do Resultado

4.1.1 $\text{mg/l NO}_3^- \text{ em N} = \frac{\text{mg NO}_3^- \text{ em N} \times 100}{\text{ml amostra}}$, onde:

mg NO₃⁻ em Nitrogênio é o valor correspondente a transmitância lida (obtida da curva ou da tabela).

4.1.2 O resultado é expresso com duas casas decimais, no máximo com 3 algarismos significativos.

4.2 Precisão e Exatidão

4.2.1 Segundo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 13ª edição, precisão da ordem de ± 0,1 mg/l NO₃⁻ em Nitrogênio só se obtém pela eliminação adequada de cloratos e nitritos.

4.2.2. Segundo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 13ª edição, uma amostra sintética contendo 1,0 mg/l nitrato em Nitrogênio, 10mg/l cloreto, 200 µg/l amônia em Nitrogênio, 1,5 mg/l Nitrogênio orgânico, 10,0 mg/l fosfato e 5,0 mg/l sílica em água destilada foi analisada pelo método do ácido fenoldisulfônico, com um desvio-padrão relativo de 74,4% e um erro relativo de 38,0% em 46 laboratórios.

4.2.3 Ainda segundo "Standard Methods for the Examination of Water and Waste water", 13ª edição, uma segunda amostra sintética contendo 10,0 mg/l nitrato em Nitrogênio, 200 mg/l cloreto, 800 µg/l amônia em Nitrogênio, 800 µg/l, Nitrogênio orgânico, 5,0 mg/l fosfato e 15,0 mg/l sílica em água destilada, foi analisada pelo método do ácido fenoldisulfônico, com um desvio-padrão relativo de 57,9% e um erro relativo de 31,0% em 46 laboratórios.

/Anexo A

ANEXO A
USO E VERIFICAÇÃO DO ESPECTROFOTÔMETRO

A-1 Uso adequado e cuidados com o espectrofotômetro.

A-1.1 Reajustar a Transmitância 100% cada vez que for mudado o comprimento de onda.

A-1.2 Antes de passar para outro comprimento de onda, girar o botão controle de luz em sentido anti-horário.

A-1.3 Quando se operar a um comprimento de onda fixo durante um longo período, verificar ocasionalmente o ajuste em 100%.

A-1.4 Os tubos calibrados devem ser manuseados com cuidado para não riscá-los.

A-1.5 Os tubos calibrados devem ser lavados com detergente comum, enxaguados com água e água destilada e secos na estufa. Tubos em uso há muito tempo podem ser limpos com mistura sulfocrômica.

A-2 Verificação do desempenho do espectrofotômetro.

A-2.1 Verificar ocasionalmente o seletor de comprimentos de onda, procedendo conforme instruções constantes do manual do aparelho, a saber:

- Colocar o seletor em 500 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.
- Ajustar o zero.
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a Transmitância em 100%.
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto, e ler a % Transmitância.
Solução de cobalto - Dissolver 22-23 g CoCl_2 p.a. em ácido clorídrico 1% e completar o volume até 1000 ml, em balão volumétrico, com ácido clorídrico 1%.
- Repetir os itens anteriores para 505, 515 e 520 nm.
O seletor está em ordem se a % Transmitância for menor entre 505 e 515 nm.

A-2.2 Verificar ocasionalmente a escala.

- Colocar o seletor em 510 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.
- Ajustar o zero.
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a Transmitância em 100%.
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto e ler a absorbância (A_1).
- Diluir a amostra com igual volume de água destilada e ler a absorbância.

cia (A_2).

- Diluir a amostra diluída com igual volume de água destilada e ler a absorvância (A_4).

A escala está correta se $A_4 = \frac{A_2}{2} = \frac{A_1}{4}$

/Anexo B

REVOGADA

ANEXO BREFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

B-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 13 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1971.

B-2 SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L. - Chemistry for sanitary engineers. 2 ed. New York, McGraw-Hill Book Co., c 1967 (Series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).

B-3 BAUSCH & LOMB - spectronic 20; Colorimeter/spectrophotometer, instructions. 3 ed. New York, s.d.

B-4 EWING, G.W. - Instrumental methods of chemical analysis. 2 ed. New York, McGraw-Hill Book Co., c 1960 .(International Student Edition).

B-5 BOLTZ, D.F. - Colorimetric determination of nonmetals. New York, Interscience Publishers, 1958.