

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE FLUORETO MÉTODO SPADNS, COM DESTILAÇÃO PREVIA	L5.152
	Método de ensaio	FEV/93

SUMÁRIO

- 1 Objetivo
- 2 Documento complementar
- 3 Aparelhagem
- 4 Execução do ensaio
- 5 Resultados

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de fluoreto em amostras de águas naturais e de abastecimento.

1.2 Este método se aplica à determinação de fluoreto em concentrações de 0,05 a 1,4 mg/L.

2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

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

3 APARELHAGEM

3.1 Equipamento para destilação (ver Figura), constituído de:

- a) balão de destilação, fundo chato, haste longa, de vidro borossilicato, 1 litro, junta 24/40;
- b) adaptador para termômetro;
- c) condensador de Graham, 300 mm, junta 24/40, ponta longa;
- d) balão volumétrico, 350 mL, para recolhimento do destilado

3.2 Balões volumétricos, de diversos volumes.

3.3 Provetas, de diversos volumes.

3.4 Pipetas volumétricas, de diversos volumes.

3.5 Pérolas de ebulição.

3.6 Chapa de aquecimento.

3.7 Espectrofotômetro, para uso a 570 nm, com celas de 18 mm de

percurso óptico ou maiores.

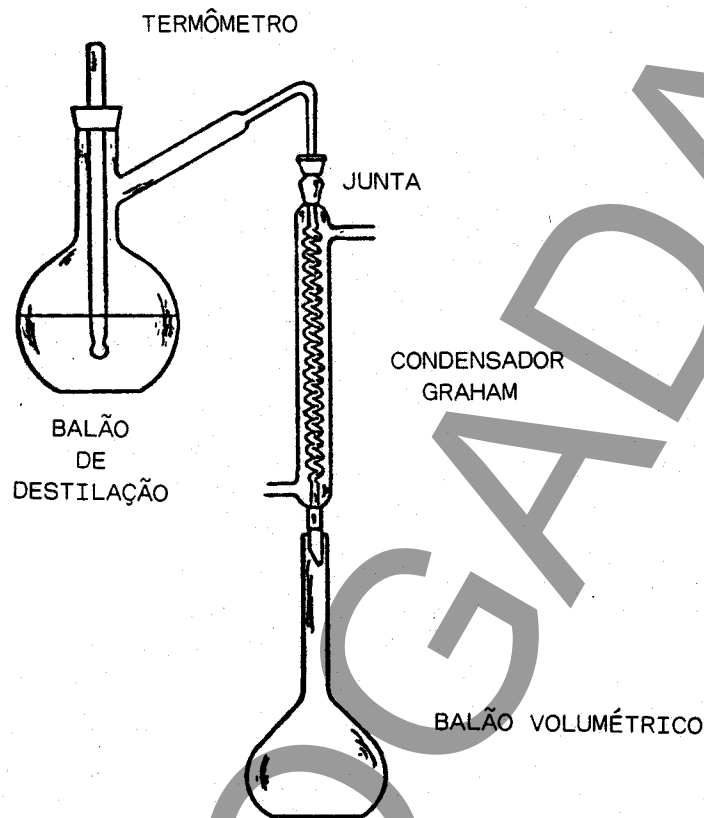


FIGURA - Equipamento para destilação

4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1 Princípio do método

4.1.1 O fluoreto reage com uma goma laca formada de zircônio-corante, o SPADNS zirconilo, dissociando-a em um ânion complexo incolor (ZrF_6^{2-}) e o corante. Quanto maior a concentração de fluoreto, menor a intensidade da coloração resultante, intensidade essa que é medida com espectrofotômetro a 570 nm.

4.1.2 O fluoreto é previamente destilado da amostra para separá-lo dos íons interferentes, na forma de ácido fluorsilícico; a destilação é feita a partir de uma alíquota da amostra em ácido sulfúrico.

4.2 Interferentes

4.2.1 Cor e turbidez interferem na determinação colorimétrica; são separados por destilação preliminar da amostra.

4.2.2 Alcalinidade de carbonatos em concentração da ordem de 5000 mg/L interfere, causando um erro negativo de 0,1 mg/L na determinação de 1 mg F/L. Pode ser eliminada por adição de ácido nítrico ou clorídrico, sempre que for o único interferente presente.

4.2.3 Cloreto em concentração da ordem de 7000 mg/L interfere, causando erro positivo de 0,1 mg/L na determinação de 1 mg F/L. É eliminado por adição de sulfato de prata à amostra, antes da destilação, na proporção de 5 mg $Ag_2SO_4/mgCl$.

4.2.4 Cloro residual interfere e é eliminado por adição de arsenito de sódio à amostra ou ao destilado.

4.2.5 Sulfato em concentração de 200 mg/L causa erro positivo de 0,1 mg/L na determinação de 1 mg F/L. É separado por destilação da amostra numa faixa de temperatura que não ultrapasse 180°C.

4.2.6 O desenvolvimento da cor depende da temperatura; a amostra, o branco, os padrões e os reagentes devem estar na mesma temperatura durante o desenvolvimento da cor, e a curva de calibração vale apenas para uma dada temperatura.

4.3 Reagentes

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

4.3.1 Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , concentrado.

4.3.2 Sulfato de prata, Ag_2SO_4 .

4.3.3 Solução de SPADNS
Dissolver 958 mg de 2-(parassulfofenil-azo)-1,8-di-hidróxi-3,6-naftaleno dissulfonato de sódio em água destilada e desionizada e diluir a 500 mL.

Nota: Guardar em frasco escuro.

4.3.4 Reagente zirconilo-ácido
Dissolver 133 mg de cloreto de zirconilo octaidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, em cerca de 25 mL de água destilada e desionizada; adicionar 350 mL de HCl concentrado e diluir a 500 mL com água destilada e desionizada.

4.3.5 Reagente SPADNS-zirconilo-ácido
Misturar volumes iguais de solução de SPADNS (4.3.3) e de reagen

te zirconilo-ácido (4.3.4).

4.3.6 Solução de arsenito de sódio

Dissolver 5,0 g NaAsO_2 em água destilada e desionizada, e diluir a 1000 mL.

4.3.7 Solução-estoque de fluoreto (100 mg/L F^-)

Dissolver 221,0 mg de fluoreto de sódio anidro, NaF , em água destilada e desionizada, e diluir a 1000 mL.

Nota: 1,00 mL = 100 $\mu\text{g F}$.

4.3.8 Solução padrão de fluoreto

Diluir 100 mL da solução-estoque (4.3.7) a 1000 mL com água destilada e desionizada.

Nota: 1,00 mL = 10,0 $\mu\text{g F}$.

4.4 Coleta de amostras

4.4.1 As amostras para a determinação de fluoreto devem ser coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

4.5 Procedimento

4.5.1 Destilação preliminar

4.5.1.1 No balão de ebulição, colocar 400 mL de água destilada e desionizada, adicionar, CUIDADOSAMENTE, 200 mL de ácido sulfúrico concentrado (4.3.1).

4.5.1.2 Homogeneizar muito bem, adicionar 25-35 pérolas de ebulição, conectar o balão ao sistema de destilação, aquecê-lo lentamente e depois mais rapidamente, até que a temperatura atinja 180°C.

4.5.1.3 Descartar o destilado que possa conter contaminação de fluoreto, e utilizar a mistura água-ácido no balão para destilações subsequentes. A mistura água-ácido pode ser utilizada enquanto não seja prejudicada a recuperação de fluoreto nem apareçam interferentes no destilado. Destilar periodicamente uma solução-padrão de fluoreto para verificar a validade da reutilização.

4.5.1.4 Esfriar o conteúdo do balão até uma temperatura inferior a 120°C, adicionar 300 mL de amostra e proceder conforme 4.5.1.2 até exatamente 180°C; não ultrapassar essa temperatura para evitar o arraste de sulfato para o destilado; recolher 300 mL de destilado num balão volumétrico de 350 mL, e completar o volume

até 350 mL com água destilada e desionizada.

- Notas:**
- Após a destilação de amostra de concentração elevada de fluoretos, destilar uma (ou mais) porções de 300 mL de água destilada e desionizada pelo sistema, combinando todos os destilados de fluoreto.
 - Para amostras com concentração de cloreto acima de 7000 mg/L, acrescentar Ag_2SO_4 à razão de 5 mg/mg Cl antes da destilação.

4.5.2 Ajuste do espectrofotômetro

- Ligar o aparelho e permitir um aquecimento de 20 minutos
- Ajustar o comprimento de onda em 570 nm.
- Ajustar o zero.
- Encher uma cela com líquido de referência (ver 4.5.3.5 e 4.5.4.3 e ajustar a transmitância em 30% T.

4.5.3 Construção da curva de calibração

- Preparar soluções-padrão de várias concentrações de fluoreto, fazendo diluições da solução-padrão (4.3.8) em balão volumétrico, conforme a Tabela.

TABELA - Preparo de soluções-padrão

Concentração de F^- , mg/L	Volume de solução 4.3.8 a elevar a 500 mL com água destilada e desionizada, mL.
0,4	20,0
0,8	40,0
1,0	50,0
1,2	60,0
1,4	70,0
1,5	75,0

- Se a amostra a ser analisada for destilada, destilar 300 mL de cada solução-padrão pelo sistema, conforme 4.5.1.

- Se a amostra a ser analisada contiver cloro residual, adicionar 2 gotas de solução de arsenito de sódio (4.3.6) a 50 mL de cada solução-padrão ou de cada destilado, todos à mesma temperatura.

4.5.3.4 Adicionar, em seguida, 10 mL de reagente SPADNS-zirconilo-ácido (4.3.5), e misturar muito bem.

4.5.3.5 Imediatamente, medir a intensidade da cor a 570 nm, utilizando o branco para ajustar a transmitância em 30% T. A transmitância da solução de 1,5 mg F/L será de 60 a 85% para cela com 18 mm de percurso óptico.

4.5.3.6 Construir uma curva % transmitância x mg F/L, utilizando papel monolog, ou absorvância x mg F/L, usando papel milimetrado. A partir da curva-padrão, elaborar uma tabela % transmitância x mg F/L.

Nota: A curva de calibração vale para determinado aparelho e para uma dada temperatura; deve ser feita nova curva cada vez que sejam preparados ou utilizados novos reagentes, que seja feita alguma alteração no aparelho e para cada lote de amostras que estejam à mesma temperatura.

4.5.4 Processamento da amostra

4.5.4.1 Num tubo de Nessler, colocar 50 mL de destilado (ou de amostra que não necessite destilação), ou um volume menor diluído a 50 mL; se necessário, eliminar cloro residual livre, adicionando uma gota de solução de arsenito de sódio (4.3.6) por 0,1 mg Cl presente, e mais duas gotas em excesso.

4.5.4.2 Adicionar ao tubo Nessler com amostra ou destilado em temperatura igual à das soluções-padrão, 10 mL de reagente SPADNS-zirconilo ácido (4.3.5) e misturar muito bem.

4.5.4.3 Imediatamente, medir a intensidade da cor a 570 nm, utilizando para ajustar o aparelho em 30% T um branco de 50 mL de água destilada e desionizada tratada, conforme 4.5.4.1 e 4.5.4.2.

5 RESULTADOS

A concentração de fluoreto é dada por:

$$C = \frac{A \times 50}{V}$$

Onde:

C = concentração de fluoreto, em mg/L

A = valor correspondente a % transmitância, obtido da Tabela

V = volume de amostra ou de destilado empregado para o desenvolvimento da cor