

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE SELÊNIO - MÉTODO COLORIMÉTRICO DA DIAMINOBENZIDINA	L5.159
	Método de ensaio	AGO/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 selênio em amostras de água natural e de abastecimento, e de efluentes industriais e domésticos.

1.2 Este método se aplica à determinação do selênio em concentrações de 0,002 mg/L a 0,010 mg/L. Concentrações maiores ou menores podem ser determinadas diluindo ou concentrando a amostra.

2 DOCUMENTO COMPLEMENTAR

- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, CETESB, 1988.

3 APARELHAGEM

3.1 Béqueres de vidro borossilicato, 2000 mL.

3.2 Frasco Erlenmeyer, de vidro borossilicato, 500 mL.

3.3 Provetas, 1000 mL e 50 mL.

3.4 Pipetas volumétricas, de volumes diversos.

3.5 Pipetas graduadas, de volumes diversos.

3.6 Funis de separação, 250 mL, tampa e torneira de teflon.

3.7 Medidor de pH, equipado com eletrodos de vidro e referência ou eletrodo combinado, com pressão de, no mínimo, 0,1 unidade de pH.

3.8 Banho-maria.

3.9 Espectrofotômetro, para uso a 420 nm, com cubetas de 10 mm,

ou mais, de percurso óptico, providos de cubetas calibradas.

4 EXECUÇÃO DO ENSAIO

4.1 Princípio do método

4.1.1 O selênio na forma de selenito reage com a diaminobenzidina em pH 1,5, formando-se um complexo amarelo de piasselenol; o complexo é extraído em tolueno e a intensidade da cor do extrato, proporcional à concentração de selênio, é medida em espectrofotômetro a 420 nm e comparada com a intensidade da cor de soluções-padrão.

4.1.2 O selênio presente na amostra é previamente oxidado a selenato com permanganato de potássio em meio ácido, e posteriormente é feita uma redução do selenato a selenito, com ácido clorídrico, sendo a concentração de ácido, temperatura e tempo de redução definidos para obter-se redução quantitativa.

4.2 Interferentes

4.2.1 Matéria orgânica presente não interfere na oxidação do selênio.

4.2.2 Selênio na forma de selenato de sódio pode perder-se na evaporação; essa perda é evitada pela adição de íons de cálcio.

4.2.3 Compostos oxidantes e redutores fortes interferem.

4.2.4 Íons de Fe^{+3} interferem, e a interferência de até 2,5 mg é eliminada pela adição de EDTA.

4.2.5 Compostos orgânicos coloridos que não forem oxidados pelo permanganato de potássio podem ser extraídos pelo tolueno.

4.2.6 Compostos que oxidam a diaminobenzidina constituem interferência negativa.

4.2.7 Iodeto e brometo levam a resultados de selênio mais baixos.

4.3 Reagentes

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

4.3.1 Sulfato de sódio, Na_2SO_4 , anidro.

4.3.2 Tolueno.

4.3.3 Ácido clorídrico, HCl, concentrado.

4.3.4 Solução de ácido clorídrico 0,1 N

Diluir 8 mL HCl concentrado a 1000 mL com água destilada e desionizada, e aferir o volume.

4.3.5 Solução de hidróxido de sódio 0,1 N

Dissolver 4 g NaOH em 1000 mL de água destilada e desionizada, e aferir o volume.

4.3.6 Solução de hidróxido de amônio 5 N

Diluir uma porção de NH_4OH concentrado com duas porções de água destilada e desionizada.

4.3.7 Solução de cloreto de amônio

Dissolver 250 g NH_4Cl em 1000 mL de água destilada e desionizada, e aferir o volume.

4.3.8 Solução de cloreto de cálcio

Dissolver 30 g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em água destilada e desionizada e diluir a 1000 mL.

4.3.9 Solução de permanganato de potássio 0,1 N

Dissolver 3,2 g KMnO_4 em 1000 mL de água destilada e desionizada, e aferir o volume.

4.3.10 Reagente EDTA-sulfato

Dissolver 100 g de etilenodiaminatetracético de sódio diidratado, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{NO}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, e 200 g de sulfato de sódio, Na_2SO_4 , em 1 litro de água destilada e desionizada; adicionar NH_4OH concentrado, gota a gota e com agitação, até dissolução completa.

4.3.11 Solução-estoque de selênio

Colocar num béquer de 100 mL uma porção de selênio metálico com cerca de 1 g, pesada com exatidão; adicionar 5 mL de HNO_3 concentrado, aquecer até completar a reação e, com cuidado, evaporar apenas até a secura. Diluir a 1000 mL com água destilada e desionizada, em balão volumétrico.

4.3.12 Solução-padrão de selênio

Diluir um volume apropriado da solução-estoque (4.3.11) a 1000 mL com água destilada e desionizada.

Nota: 1,00 mL = 1,00 μg Se.

4.3.13 Solução de diaminobenzidina

Dissolver 100 mg de tetracloreto de 3,3-diaminobenzidina em 10 mL de água destilada e desionizada, e aferir o volume.

Nota: Estabilidade de oito horas.

4.3.14 Solução indicadora de alaranjado de metila
Dissolver 0,5 g de alaranjado de metila, $C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$, em água destilada e desionizada, e diluir a 100 mL.

4.4 Coleta de amostras

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

4.5 Procedimento

4.5.1 Processamento da amostra

4.5.1.1 Num béquer de 2000 mL, colocar 1000 mL de amostra e 10 gotas de solução indicadora de alaranjado de metila (4.3.14); adicionar solução de ácido clorídrico 0,1 N (4.3.4) até a viragem do indicador, e mais um excesso de 2 mL.

4.5.1.2 Adicionar 3 mL de solução de permanganato de potássio (4.3.9), 5 mL de solução de cloreto de cálcio (4.3.8) e pérolas de ebulição; aquecer até a ebulição, adicionando solução de permanganato de potássio conforme necessário para manter sempre a coloração roxa. Proceder assim até reduzir o volume a 250 mL, e transferir o volume quantitativamente para um frasco Erlenmeyer de 500 mL.

4.5.1.3 Adicionar 5 mL de solução de hidróxido de sódio 0,1 N e evaporar exatamente até o início da secura. Evaporação além deste ponto pode causar perda de selênio.

4.5.1.4 Esfriar o frasco, adicionar 5 mL de ácido clorídrico concentrado (4.3.3) e 10 mL de solução de cloreto de amônio (4.3.7). Aquecer em banho-maria fervente por $(10 \pm 0,5)$ minutos.

4.5.1.5 Transferir a mistura quente e o precipitado de cloreto de amônio, se houver, para um béquer; lavar o frasco com 5 mL de reagente EDTA-sulfato (4.3.10) e com 5 mL de solução de hidróxido de amônio 5 N (4.3.6); ajustar o pH em $1,5 \pm 0,3$ com solução de hidróxido de amônio (4.3.6), empregando medidor de pH; adicionar 1 mL de solução de diaminobenzidina (4.3.13) e aquecer em banho-maria fervente por 30 minutos, até desenvolver uma cor amarelo-avermelhada.

4.5.1.6 Esfriar e ajustar o pH em (8 ± 1) com hidróxido de amônio; o precipitado de EDTA se dissolverá; transferir todo o volume para uma proveta de 50 mL, e acertar o volume em (50 ± 1) mL com lavagens do béquer.

4.5.1.7 Transferir o volume da proveta para um funil de separação de 250 mL, adicionar 10 mL de tolueno (4.3.2) e agitar durante (30 ± 5) segundos; descartar a camada aquosa e filtrar a fase orgânica por papel de filtro seco contendo 1 g de sulfato de sódio anidro.

4.5.1.8 Em paralelo, efetuar uma prova em branco, procedendo com 1000 mL de água destilada e desionizada, conforme 4.5.1.1 a 4.5.1.7.

4.5.1.9 Ler a transmitância do extrato orgânico a 420 nm em tubo de 18 mm, utilizando o branco como referência, para ajustar a transmitância em 100% T.

4.5.2 Construção da curva de calibração

4.5.2.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de selênio, fazendo diluições da solução-padrão (4.3.12) em balão volumétrico, conforme a Tabela.

TABELA - Preparo de soluções-padrão

Concentração de Se mg/L	Volume de solução 4.3.12 a elevar a 1000 mL com água destilada em balão volumétrico, mL
0,005	5
0,010	10
0,020	20
0,040	40

4.5.2.2 Colocar 1000 mL de cada solução-padrão em béqueres de 2000 mL, e prosseguir com cada solução-padrão, conforme 4.5.1.1 a 4.5.1.7, e ler a transmitância dos extratos orgânicos a 420 nm, utilizando o branco como líquido de referência para ajustar o aparelho em 100% T.

4.5.2.3 Construir uma curva % transmitância x mg Se, utilizando papel monolog, ou absorvância x mg Se, utilizando papel milimetrado.

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

5 RESULTADOS

A concentração de Se é dada por:

$$\text{mg/L Se} = \frac{\text{mg Se} \times 1000}{V_{AM}}$$

onde:

mg Se é obtido da curva de calibração

V_{AM} = volume de amostra original

RENOVOGADA