

CETESB

L5.165

DETERMINAÇÃO DE PRATA EM ÁGUAS
MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

SUMÁRIO

	Página
Introdução	1
1 Objetivo	1
2 Referências	1
3 Definições	2
4 Aparelhagem	2
5 Execução do Ensaio	3
6 Resultados	7
Anexo A	a/1

INTRODUÇÃO

A presença de metais em águas de abastecimento, águas residuárias domésticas e industriais e em coleções de água receptoras é uma preocupação constante, dadas as propriedades tóxicas desses materiais. Eles afetam os consumidores, os sistemas de tratamento de águas residuárias e o sistema biológico de águas brutas.

A prata ocorre em águas naturais em concentrações baixas, da ordem de zero a 2 µg/l, a não ser em casos do emprego da prata como substância bactericida ou bacteriostática.

O método da absorção atômica é muito empregado na determinação da prata em águas, bem como o método da difusão.

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de prata em amostras de águas naturais e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais, lodos, sedimentos e águas de mar por espectrofotometria de absorção atômica.

2 REFERÊNCIAS

Devem ser consultados os seguintes documentos:

2.1 Norma CETESB L5.012 - Tratamentos preliminares de amostras de água para determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica/emissão de chama.

2.2 PERKIN-ELMER - Analytical methods for atomic absorption spectrophotometry. Norwalk, 1973, 1976.

2.3 PERKIN-ELMER - Atomic absorption newsletter . Norwalk, nº 18, Fev, 1964.

2.4 CURRIE, L. - Analytical chemistry . Washington, 140 (3): 586, 1968.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as seguintes definições:

3.1 Sensibilidade

É a concentração de metal, em mg/l, que produz uma absorção de 1%.

3.2 Limite de detecção

É a menor concentração do elemento em estudo que produz um sinal significativamente maior que o "background" do aparelho. Para sua determinação, consultar as referências 2.2, 2.3 e 2.4.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamento

4.1.1 Vidraria, materiais e equipamento constantes do item 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 da prata (lâmpada de cátodo oco de prata).
- sistema atomizador - queimador, para produzir vapor atômico de solução da amostra, em chama de ar-acetileno, 2200°C.
- monocromador, ou filtro com fenda, para isolar a linha de absorção.
- detector para medir a absorção ocorrida na chama, associado a amplificador do sinal.

4.2 REAGENTES

4.2.1 Reagentes constantes do item 3.2 da Norma L5.012.

4.2.2 Ar comprimido, isento de óleo, água, pó e outras substâncias.

4.2.3 Acetileno para absorção atômica, dissolvido em acetona. Reencher o cilindro quando a pressão estiver abaixo de 7 kg/cm², para evitar contaminação pela acetona.

4.2.4 Solução - estoque de prata

Dissolver 1,575 g Ag NO₃ em cerca de 200 ml de água destilada e deionizada. Di

luir a 1000 ml com água destilada contendo 1,5 ml de HNO_3 conc. por litro; 1,00 ml = 1,00 mg Ag.

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 pretratada, é aspirada 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 (lineares) 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 de prata, a amostra, ou amostra pretratada, é vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno, em condições específicas. A quantidade de energia radiante, emitida por uma lâmpada de catodo oco de prata, de comprimento de onda 328,1 μm , absorvida na chama é proporcional a concentração de prata na amostra.

NOTA: Também são usualmente determinados por aspiração em chama de ar-acetileno, em condições de operação específicas, cálcio, cobalto, cobre, chumbo, cromo, ferro, magnésio, níquel, antimônio, zinco, lítio, cádmio, estanho, manganês entre outros.

5.3 Interferentes

5.3.1 Em amostras de teor elevado de sólidos dissolvidos pode ocorrer absorção não atômica. Este tipo de interferência se controla por extração do metal neste tipo de amostra.

5.3.2 Chama de temperatura suficientemente elevada para causar a ionização de parte dos átomos a serem determinados leva a uma redução da absorção. Este tipo de interferência se controla adicionando a amostra e aos padrões um excesso de um elemento facilmente ionizável.

5.3.3 A 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 a amostra uma substância que impede a formação de um composto entre o íon interferente e o elemento a ser determinado.

5.3.4 A técnica da evaporação para pré-concentração da amostra deve ser usada com reservas, uma vez que em presença de grandes quantidades de cloreto, como no caso de águas naturais, forma-se cloreto de prata, que pode precipitar ou ser absorvido nas paredes do frasco.

5.4 Coleta de amostras

As amostras para a determinação das várias formas de prata, bem como de outros metais, são coletadas conforme a Norma CETESB L5.012 - Tratamentos preliminares de amostras de água para determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica/emissão de chama.

5.5 Procedimento

5.5.1 Prata total

5.5.1.1 Ajuste do aparelho (Instruções gerais)

- a) OBSERVAÇÃO: Em vista da grande variedade de marcas e de modelos de espectrofotômetros de absorção atômica existentes, é recomendado seguir as instruções para funcionamento e as condições de operação constantes do manual que acompanha o instrumento.
Para o aparelho Perkin Elmer 403, da GAFQ da CETESB, as condições de operação para prata são:
chama - ar - acetileno, levemente azul
 λ_1 - 328,1 nm
 λ_2 - 338,3 nm
fenda - 0,7 nm
faixa linear - 0,1 - 1,0 mg/l (máximo 3,0 mg/l).
- b) Colocar a lâmpada de catodo oco de prata no aparelho, e ajustar no monocromador o comprimento de onda 328,1 nm.
- c) De acordo com as instruções do fabricante, alinhar a lâmpada, selecionar a abertura da fenda, ligar o aparelho e aplicar corrente à lâmpada.
- d) Após 15 - 20 minutos de aquecimento, reajustar a corrente, se necessário.
- e) Regular a vazão do ar e do acetileno seguindo a orientação do fabricante, para obter a máxima sensibilidade para o metal em questão.
- f) Ligar a chama.
- g) Ajustar a aspiração em torno de 3 a 5 ml/min., aspirando água destilada e deionizada acidulada com 1,5 ml HNO₃ conc./l durante 1 min.;

- h) Queimar a solução-padrão de 0,5 mg/l e ajustar o queimador até obter resposta máxima.

5.5.1.2 Construção da curva de calibração

- a) **OBSERVAÇÃO:** Deve ser empregado ácido de um mesmo lote na preservação da amostra, na preparação dos reagentes e no processamento da prova em branco, das soluções-padrão e da amostra;
- b) No momento do uso, preparar um branco e 3 a 6 soluções-padrão de várias concentrações de prata, fazendo diluições da solução - estoque (4.2.4) em balão volumétrico, com solução de HNO_3 0,15%, de modo a obter soluções-padrão numa faixa de concentração em que a curva de calibração apresenta linearidade. Descartar as soluções-padrão após o uso, porque concentrações inferiores a 10 mg/l não são estáveis por longos períodos.

NOTA: Quando se tratar de amostras de baixa concentração de prata, extrair as soluções-padrão e o branco pelo mesmo processo que se extrai a amostra, por exemplo, conforme a Norma CETESB L5.012, item 4.4.7 (Extração com APDC/MIBC) em condições apropriadas, ou com outro sistema solvente-quelante apropriado.

- c) Queimar cada solução na chama, e ler a absorbância, utilizando o branco para zerar o aparelho;

NOTA: Quando se tratar de amostras de baixa concentração de prata, queimar na chama o branco extraído e os padrões extraídos, utilizando do água saturada de solvente para zerar o aparelho.

- d) Construir uma curva de calibração absorbância X mg Ag/l em papel milimetrado;

- e) Descartar as soluções-padrão após o uso.

NOTA 1: Opcionalmente pode-se determinar a equação da reta que melhor se adapte aos pontos obtidos, por meio da regressão linear.

NOTA 2: A curva de calibração vale para um determinado aparelho, e para um determinado ajuste de gases, de nebulizador, etc., deve ser feita nova curva cada vez que for feita alguma alteração no aparelho e para cada lote de amostras.

5.5.1.3 Processamento da amostra

- a) Pré-tratar a amostra conforme Norma CETESB L5.012, item 4.4.2. No caso de amostras de águas naturais e de abastecimento, pode-se usar uma alíquota homogênea sem pré-tratamento ou apenas decantada.
- b) 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;

NOTA: Quando se tratar de amostras de baixa concentração de prata, extrair a amostra, bem como a prova em branco, por exemplo, conforme a Norma CETESB L5.012, item 4.4.7 (Extração com APDC/MIBC) em condições apropriadas, ou com outro sistema quelante-solvente apropriado. Considerar também os itens 4.2.4 e 4.4.5 da Norma L5.012, quando não houver grandes quantidades de cloreto na amostra.

- c) Lavar o atomizador aspirando solução de ácido nítrico 0,15% e zerar o aparelho;

NOTA: No caso de se ter feito extração, zerar o aparelho com água destilada saturada de MIBC.

- d) Queimar a amostra, e ler a absorbância (A_A). Caso seu valor seja superior ao valor da absorbância do padrão mais concentrado, diluir nova alíquota de amostra e tornar a queimá-la;

- e) Queimar a prova em branco, e ler a absorvância (A_B);
- f) Correr um padrão com cada lote de amostras, desde o pré-tratamento;
- g) Desligar a chama, fechando primeiro o fornecimento de acetileno, e em seguida, o de ar.

5.5.1.4 Adição-padrão

Quando a amostra matriz é tão complexa que a viscosidade, a tensão superficial, e os próprios componentes da amostra, não são comparáveis com a viscosidade, a tensão superficial e os componentes dos padrões, como é, por exemplo, o caso de amostras de água de mar, emprega-se o método da adição-padrão, separando interferentes e ao mesmo tempo concentrando o elemento, por extração. O procedimento usual é:

- a) Em 3 (três) balões volumétricos de capacidades iguais, 200 ml por exemplo, colocar respectivamente, 3 (três) porções de volumes diferentes de solução-padrão (concentrada para evitar diluição excessiva da amostra), e completar até a marca com amostra;

NOTA: A solução-padrão menos diluída deverá ter, aproximadamente, 10% da concentração da própria solução-padrão.

- b) Extrair as misturas e um branco da própria amostra, conforme a Norma CETESB L5.012;
- c) Zerar o espectrofotômetro com solvente saturado de água, e ler as absorvâncias do branco e das misturas.
- d) Construir um gráfico absorvância X concentração conhecida, e dele extrapolar a concentração da amostra.

5.5.2 Prata dissolvida

5.5.2.1 Ajuste do aparelho (Instruções gerais)

Proceder conforme item 5.5.1.1.

5.5.2.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme item 5.5.1.2.

5.5.2.3 Processamento da amostra

- a) Pré-tratar a amostra, conforme a Norma CETESB L5.012, item 4.4.1, e conforme o item 4.4.7, da mesma Norma em condições específicas, se for o caso. Considerar também os itens 4.2.4 e 4.4.5, da mesma Norma;
- b) Prosseguir com a amostra, assim pré-tratada, conforme o item 5.5.1.3, "b" até "g". Considerar também o item 5.5.1.4.

5.5.3 Prata em suspensão

5.5.3.1 Ajuste do aparelho (Instruções gerais)

Proceder conforme item 5.5.1.1.

5.5.3.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme item 5.5.1.2.

5.5.3.3 Processamento da amostra

- a) Pré-tratar a amostra conforme Norma CETESB L5.012, item 4.4.3, e conforme o item 4.4.7 da mesma Norma, em condições apropriadas específicas, se for o caso. Considerar também os itens 4.2.4 e 4.4.5 da mes

ma Norma;

- b) Prosseguir com a amostra, assim pré-tratada, conforme item 5.5.1.3, "b" até "g". Considerar também o item 5.5.1.4.

5.5.4 Prata extraível

5.5.4.1 Ajuste do aparelho (Instruções gerais)

Proceder conforme item 5.5.1.1.

5.5.4.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme item 5.5.1.2.

5.5.4.3 Processamento da amostra

- a) Pré-tratar a amostra, conforme Norma CETESB L5.012, item 4.4.4, e conforme o item 4.4.7, da mesma Norma, em condições apropriadas específicas, se for o caso. Considerar também os itens 4.2.4 e 4.4.5, da mesma Norma;
- b) Prosseguir com a amostra, assim pré-tratada, conforme item 5.5.1.3, "b" até "g". Considerar também o item 5.5.1.4.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

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

$C_{mg/l} = B \times F$, onde:

C = concentração de Ag na amostra, mg/l

B = concentração do metal na alíquota, obtida subtraindo o valor da absorbância da prova em branco do valor da absorbância 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:

$$F = \frac{V_c \times d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n}{V_o \times l_1 \times l_2 \times \dots \times l_n}, \text{ onde:}$$

V_c = volume a que a amostra original foi concentrada.

V_o = volume original de amostra.

d_i = volume a que foi elevada a alíquota "i", em balão volumétrico.

l_i = volume da alíquota a ser diluída.

6.2 Precisão e exatidão

Conforme o "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14ª ed., são dados típicos de precisão e exatidão que se obtém na determinação de prata por espectrofotometria por absorção atômica, sem extração: desvio - padrão relativo 17,5% e erro relativo 10,6% para uma concentração de prata de 550 µg/l.

ANEXO AREFERÊNCIAS 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 Technology Transfer, 1974.

A-3 PARKER, C.R. - Water analysis by atomic absorption spectroscopy. Springvale, Australia, Varian techtron, 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 to 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 manual. Ottawa, 1974.