



NORMA TÉCNICA

L5.190

Nov/1986
8 PÁGINAS

Água do mar - determinação de mercúrio total: 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	ÁGUA DO MAR	
	DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL	L5.190
	Método de Ensaio	NOV/86

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Aparelhagem.....	1
3 Execução do ensaio.....	2
4 Resultados.....	7

1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método de determinação de mercúrio total (orgânico + inorgânico) em água do mar.

2 APARELHAGEM

2.1 Pipetas volumétricas de 1, 2, 3, 4, 5, 10 e 15 mL.

2.2 Pipeta graduada de 10 mL.

2.3 Balões volumétricos de 100, 500 e 1 000 mL.

2.4 Funis de separação de 125 e 1 000 mL.

2.5 Erlenmeyers de 500 mL.

2.6 Vidros de relógio.

2.7 Tubos de ensaio.

2.8 Proveta graduada de 100 mL.

2.9 Béquer.

2.10 Chapa aquecedora e banho-maria.

2.11 Conjunto para filtração a vácuo.

2.12 Filtros de membrana com porosidade de 0,45 µm.

2.13 Balança analítica.

2.14 Espectrofotômetro de absorção atômica, com os seguintes acessórios (ver Figura):

a) lâmpada de catodo oco de mercúrio;

b) registrador;

c) cela de absorção, caminho óptico de 10 a 18 cm e janelas de quartzo;

- d) bomba de ar com vazão de 1 L/min ou vácuo com medidor de vazão para 1 L/min;
- e) frascos para BOD, com tampa;
- f) aerador de vidro;
- g) tubo de secagem, 150 x 20 mm, contendo 20 g de $Mg(ClO_4)_2$;
- h) dispositivo para absorção de vapores de mercúrio, podendo conter um dos seguintes absorvedores:
 - carvão ativado;
 - solução de $KMnO_4$ 0,1 N e solução de H_2SO_4 10% em partes iguais;
 - iodo 0,25% em solução de KI 3%;
 - conexões de vidro, em T;
 - tubos flexíveis e inertes para conexões.

2.15 Sistema de detecção de mercúrio, operando em 253,6 nm, com caminho óptico de 30 cm, a ser utilizado como alternativa do espectrofotômetro de absorção atômica.

3 EXECUÇÃO DO ENSAIO

3.1 Princípio do método

A amostra é filtrada, o mercúrio é determinado no material particulado e no filtrado. A concentração de mercúrio total é dada pela soma dos dois resultados. A determinação no filtrado é feita após separação e concentração por extração com ditizona. O mercúrio é lixiviado do material particulado com ácidos sulfúrico e nítrico e seu conteúdo é determinado nesse lixiviado.

3.2 Reagentes

3.2.1 Recomenda-se o uso de reagentes especiais, de baixo teor de mercúrio.

3.2.2 Água destilada e desionizada: usar no preparo de reagentes, de padrões e em diluições de amostras.

3.2.3 Ácido nítrico concentrado, com baixo teor de mercúrio.

3.2.4 Ácido sulfúrico concentrado, com baixo teor de mercúrio.

3.2.5 Solução de sal dissódico do ácido etileno diaminotetracético (EDTA) 0,1 M.

Dissolver 3,723 g em água destilada e diluir a 100 mL.

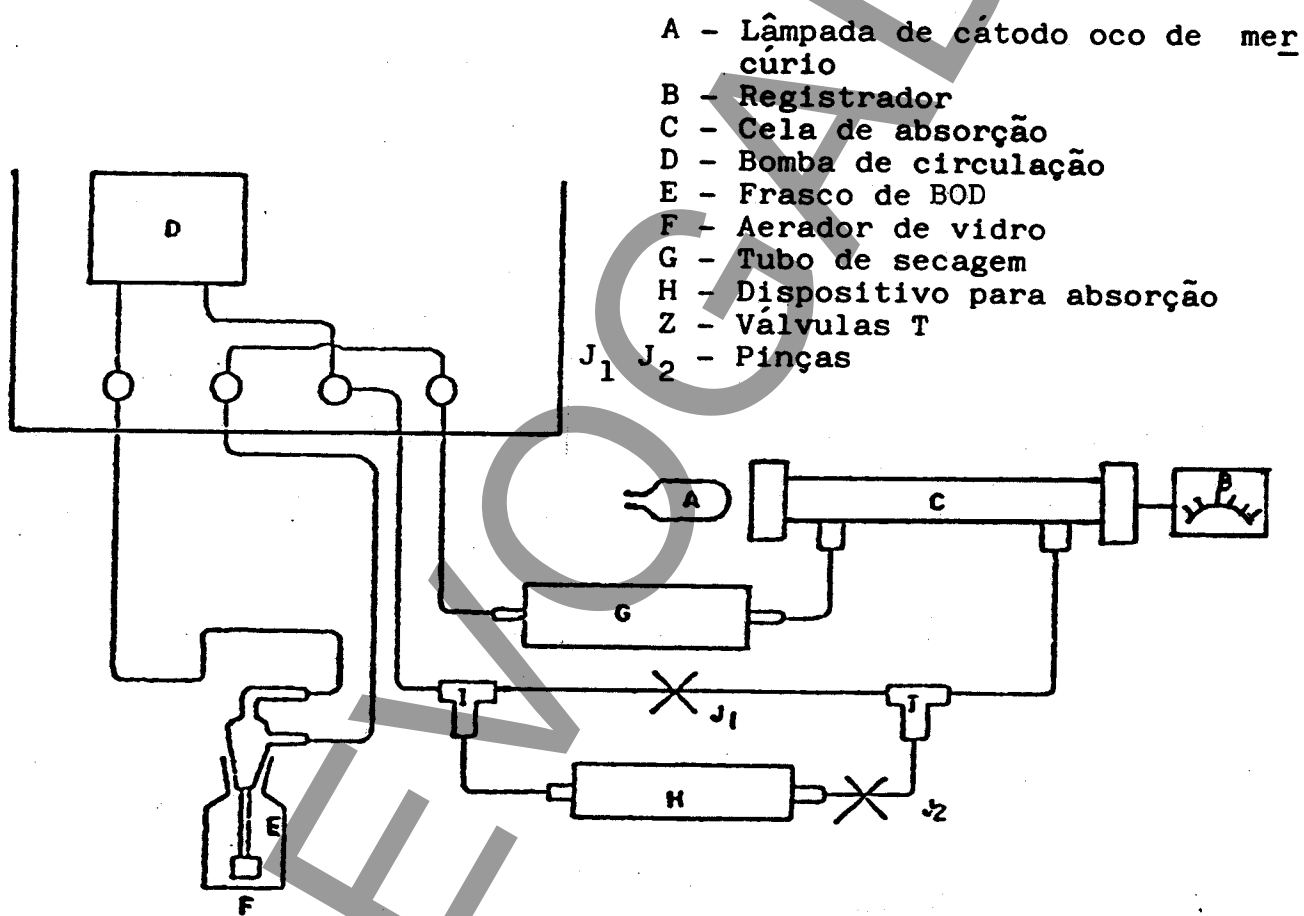


FIGURA - Esquema do equipamento para determinação de mercúrio

3.2.6 Solução de cloreto de hidroxilamônio 50%.

Dissolver 50 g de cloreto de hidroxilamônio com baixo teor de mercúrio em água destilada e diluir a 100 mL.

3.2.7 Solução de cloreto de hidroxilamônio 12%.

Dissolver 120 g de cloreto de hidroxilamônio com baixo teor de mercúrio em 1 litro de água destilada.

Alternativa: Dissolver 120 g de cloreto de sódio e 120 g de sulfato de hidroxilamônio em 1 litro de água destilada.

3.2.8 Solução de ditizona 0,1%.

Dissolver 0,500 g de ditizona em clorofórmio p.a. e diluir a 500 mL. Guardar em refrigerador.

3.2.9 Solução de ditizona 0,001%.

Diluir 5 mL de solução 0,1% a 500 mL com clorofórmio p.a. Preparar diariamente.

3.2.10 Solução de ácido nítrico (1+2), com 60,0 g/L de NaCl.

3.2.11 Solução de hidróxido de sódio 4%.

Dissolver 4 g de hidróxido de sódio p.a. em 100 mL de água destilada.

3.2.12 Solução de persulfato de potássio 5%.

Dissolver 5 g de $K_2S_2O_8$ p.a. em 100 mL de água destilada. Estabilidade: 7 dias.

Nota: Esta solução não pode ser aquecida durante seu preparo.

3.2.13 Solução de permanganato de potássio 5%.

Dissolver 5 g de $KMnO_4$ com baixo teor de mercúrio em 100 mL de água destilada.

3.2.14 Solução de cloreto estanoso 10%.

Dissolver 100 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ com baixo teor de mercúrio em água destilada contendo 12,5 mL de HCl concentrado p.a. e diluir a 1 000 mL. Preparar diariamente.

3.2.15 Solução-estoque de mercúrio.

Em um balão volumétrico de 1 000 mL, colocar cerca de 200 mL de água destilada, 10 mL de H_2SO_4 concentrado e 0,5 g de $K_2Cr_2O_7$. Agitar até dissolver. Em um béquer, dissolver 1,080 de óxido de mercúrio (II), HgO , em 50 mL de solução de HCl 1 + 1 e transferir para o balão que contém dicromato + ácido sulfúrico. Diluir à marca com água destilada. Validade da solução: 6 meses.

Nota: 1,00 mL da solução equivale a 1,00 mg Hg.

3.2.16 Solução-padrão de mercúrio.

Pipetar, para um balão de 1 000 mL, 10,00 mL de solução-estoque de mercúrio (ver 3.2.15) e completar o volume com água destilada. Transferir 10,00 mL desta solução intermediária para um balão volumétrico de 1 000 mL e completar o volume com água destilada. Preparar no momento do uso.

Nota: 1,00 mL da solução equivale a 0,10 µg Hg.

3.3 Procedimento

3.3.1 Preservação das amostras

Adicionar HNO₃ concentrado p.a. (ver 3.2.3) até pH < 2,0. Validade: 2 meses.

3.3.2 Preparação das amostras

Filtrar em duplicata 500 mL da amostra, em filtro de membrana com porosidade de 0,45 µm.

3.3.3 Tratamento do material particulado

3.3.3.1 Transferir o filtro contendo o material particulado para um tubo de ensaio.

3.3.3.2 Adicionar 5 mL de H₂SO₄ concentrado p.a. (ver 3.2.4) e esperar dissolver o filtro.

3.3.3.3 Adicionar 5 mL de HNO₃ concentrado p.a. (ver 3.2.3) e digerir em banho-maria a 65°C por duas horas.

3.3.3.4 Transferir para um frasco de aeração com cerca de 100 mL de água destilada.

3.3.3.5 Adicionar 15 mL de KMnO₄ 5% (ver 3.2.13), agitar os frascos e deixar em repouso por 15 minutos, adicionar 8 mL de K₂S₂O₈ 5% (ver 3.2.12) e digerir em banho-maria a 65°C por duas horas.

3.3.3.6 Deixar resfriar à temperatura ambiente.

3.3.3.7 Adicionar 10 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio 12% (ver 3.2.7) para reduzir o excesso de oxidantes. A solução deverá se descolorir completamente. Agitar e esperar 30 segundos.

3.3.3.8 Adicionar 5 mL de solução de cloreto estânico 10% (ver 3.2.14) e conectar imediatamente o aerador de vidro ao frasco de BOD.

3.3.3.9 Ligar a bomba de circulação, registrando o sinal de absorvância até que se note a formação de um patamar.

3.3.3.10 Desligar a bomba, transferindo o aerador para um frasco de lavagem vazio. Mudar a válvula seletora para a posição de limpeza da linha, ligar a bomba e aguardar a absorvência ir a zero.

3.3.3.11 Proceder com os demais frascos, um a um, conforme 3.3.3.7 a 3.3.3.10, sempre limpando a linha ao mudar de frasco.

3.3.3.12 Proceder à análise de um branco, da mesma maneira que para as amostras, conforme 3.3.3.2 a 3.3.3.10.

3.3.3.13 Subtrair o valor obtido no branco do valor obtido nas amostras.

3.3.3.14 Calcular o teor de mercúrio em μg , utilizando a curva de calibração obtida conforme 3.3.5.7.

3.3.4 Tratamento do filtrado

3.3.4.1 Digerir, em duplicata, 500 mL de filtrado com 15 mL de solução de persulfato de potássio 5% (ver 3.2.12) em banho-maria, a 65°C , por duas horas.

3.3.4.2 Esperar esfriar, acertar o pH em 1 com solução de hidróxido de sódio 4% (ver 3.2.11) e transferir para um funil de separação de 1 litro.

3.3.4.3 Adicionar 1,0 mL de EDTA 0,1 M (ver 3.2.5) e 2,0 mL de cloreto de hidroxilamônio 50% (ver 3.2.6).

3.3.4.4 Extrair com 15 mL de ditizona 0,001 % (ver. 3.2.9). Agitar por 1 minuto.

3.3.4.5 Separar as fases e transferir a fase orgânica para um funil de separação 125 mL.

3.3.4.6 Reextrair o mercúrio da fase orgânica, com 10 mL de ácido nítrico (1+2) (ver 3.2.10).

3.3.4.7 Transferir a fase aquosa (Ver 3.3.4.6) para um frasco de BOD e diluir a aproximadamente 100 mL com água destilada (ver 3.2.2).

3.3.4.8 Adicionar 5 mL de solução de cloreto estano 10% (ver 3.2.14) e conectar imediatamente o aerador de vidro ao frasco de BOD.

3.3.4.9 Proceder conforme 3.3.3.9 a 3.3.3.14.

3.3.5 Construção da curva de calibração

3.3.5.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de mercúrio, fazendo diluições da solução-padrão (ver 3.2.16) em frasco de BOD conforme a Tabela.

3.3.5.2 Adicionar a cada frasco 5 mL de H_2SO_4 concentrado (ver 3.2.4), 2,5 mL de HNO_3 concentrado (ver 3.2.3) e 15 mL de solução de permanganato de potássio 5% (ver 3.2.13).

3.3.5.3 Agitar os frascos e deixar em repouso por 15 minutos.

3.3.5.4 Adicionar a cada frasco 8 mL de solução de persulfato de potássio 5% (ver 3.2.12) e digerir em banho-maria $65^\circ C$ por 2 horas, com agitação ocasional.

3.3.5.5 Retirar os frascos do banho e deixar esfriar à temperatura ambiente.

3.3.5.6 Adicionar 10 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio 12% (ver 3.2.7). A solução deverá descolorir-se completamente. Esperar 30 segundos. Proceder conforme 3.3.3.8 a 3.3.3.11.

TABELA - Preparo de soluções-padrão

Massa de mercúrio (μg)	Volume de solução (3.2.16) a completar para 100 mL com água destilada
0	0 (branco)
0,05	0,50
0,10	1,0
0,20	2,0
0,30	3,0
0,40	4,0
0,50	5,0

3.3.5.7 Construir uma curva de calibração "absorbância x μg Hg" em papel milimetrado, subtraindo o valor do branco em todas as leituras. Opcionalmente, proceder a uma regressão linear, considerando os mesmos pares.

4 RESULTADOS

4.1 A concentração de mercúrio total é dada pela soma das frações particulado e filtrado:

$$C = cp + cf$$

onde:

C = concentração de mercúrio total, em $\mu g/L$

cp = concentração de mercúrio particulado, em $\mu g/L$

cf = concentração de mercúrio no filtrado, em $\mu\text{g/L}$.

4.2 A concentração de mercúrio no material particulado (cp) é numericamente igual à soma das concentrações obtidas em cada uma das alíquotas de 500 mL:

$$cp = p1 + p2$$

onde:

cp = concentração de mercúrio no material particulado, em $\mu\text{g/L}$

p1 = teor de mercúrio no material particulado da primeira alíquota de 500 mL

p2 = teor de mercúrio no material particulado da segunda alíquota de 500 mL

4.3 A concentração de mercúrio no filtrado é numericamente igual à soma das concentrações obtidas em cada uma das alíquotas de 500 mL:

$$cf = f1 + f2$$

onde:

cf = concentração de mercúrio no filtrado, em $\mu\text{g/L}$

f1 = teor de mercúrio na primeira alíquota de 500 mL

f2 = teor de mercúrio na segunda alíquota de 500 mL