

CETESB

L5.012

TRATAMENTO PRELIMINAR DE AMOSTRAS DE ÁGUA PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA/EMIÇÃO DE CHAMA

SUMÁRIO

	Páginas
Introdução.....	1
1 Objetivo.....	1
2 Definições.....	1/2
3 Aparelhagem.....	2/3
4 Execução dos ensaios.....	3/9
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 destes materiais. Eles afetam os consumidores, os sistemas de tratamento de águas residuárias e o sistema biológico de águas brutas.

Dentre os métodos de determinação de metais, os mais comumente empregados são os colorimétricos, os eletroquímicos e os espectrofotométricos de chama e de absorção atômica.

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve os métodos de tratamentos preliminares de amostras de águas naturais e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais, lodos e sedimentos e, em alguns casos, de água de mar, para que possam ser determinados os metais por espectrofotometria de absorção atômica.

2 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as seguintes definições:

2.1 Metal total

É a concentração do metal determinada numa porção não filtrada da amostra, após digestão da mesma; pode também ser definido como a soma das concentrações do metal nas formas dissolvida e em suspensão.

## 2.2 Metal dissolvido

É a porção do metal que passa por um filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade.

## 2.3 Metal em suspensão

É a porção do metal que fica retida num filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$  de porosidade.

## 2.4 Metal extraível

É a concentração do metal determinada numa porção não filtrada de amostra, após tratamento com ácido diluído, com aquecimento; pode também ser definido como a soma das concentrações do metal nas formas dissolvida e levemente adsorvida no material em suspensão.

# 3 APARELHAGEM

## 3.1 Vidraria, materiais e equipamento

3.1.1 Todo e qualquer material que entre em contato direto ou indireto com a amostra só pode ser de vidro ou de plástico, e deve ter sido lavado com mistura sulfocrômica, enxaguado com muita água, e em seguida enxaguado com solução de ácido nítrico 1:1 e com água destilada isenta de metais.

3.1.2 Vidros de relógio, vidro tipo pyrex, diâmetro 10 cm.

3.1.3 Bechers, vidro tipo pyrex, 250 e 400 ml.

3.1.4 Funil comum, vidro tipo pyrex, diâmetro 50 mm.

3.1.5 Provetas comuns, vidro tipo pyrex, 50 - 100 - 250 ml.

3.1.6 Pipetas graduadas, 5 - 10 ml, com subdivisões de 1 ml.

3.1.7 Pipetas volumétricas, classe A, volumes diversos.

3.1.8 Balões volumétricos, classe A, 50 - 100 - 250 ml, tipo pyrex, tampa de polietileno.

3.1.9 Papel de filtro, Whatman 41 ou similar, diâmetro apropriado.

3.1.10 Membranas filtrantes, facilmente digeríveis, 0,45  $\mu\text{m}$ , com equipamento para filtração de vidro ou de plástico.

3.1.11 Chapa de aquecimento.

3.1.12 Potenciômetro.

## 3.2 Reagentes

### 3.2.1 Água destilada e deionizada:

- Deve ser isenta de íons metálicos, com condutividade inferior a  $0,2 \mu\text{s}/\text{cm}$ . Deve ser empregada no preparo de soluções, nas diluições das amostras e nas lavagens finais de vidrarias e materiais.

### 3.2.2 Ácido clorídrico, $\text{HCl}$ , conc., p.a., isento de metais.

### 3.2.3 Ácido nítrico, $\text{HNO}_3$ , conc., p.a., isento de metais.

### 3.2.4 Ácido perclórico, $\text{HClO}_4$ , conc., p.a.

### 3.2.5 Metil-isobutil-cetona (MIBC), p.a.

### 3.2.6 Solução de ácido nítrico 1N:

- Diluir 70 ml de  $\text{HNO}_3$  conc., p.a.,  $D = 1,4$  a 1000 ml em água destilada (3.2.1).

### 3.2.7 Solução de hidróxido de sódio 1N:

- Dissolver 40 g  $\text{NaOH}$ , p.a., em água destilada (3.2.1) e diluir a 1000 ml.

### 3.2.8 Solução tampão de amônio:

- Dissolver 300 g de acetato de amônio,  $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , p.a., e 105 ml de hidróxido de amônio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , conc., p.a., em água destilada (3.2.1) e diluir a 1000 ml.

### 3.2.9 Solução de 8-hidroxiquinolina:

- Dissolver 2,0 g de 8-hidroxiquinolina (Merck nº 7098, Carlo Erba nº 467353 ou similar) em 20 ml de água destilada (3.2.1). Adicionar 6,0 ml de ácido acético glacial,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ , e diluir a 100 ml com água destilada (3.2.1).

### 3.2.10 Solução de APDC 1%:

- Dissolver 1,0 g de "Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate", APDC, (Eastman Kodak nº 9279, Fisher A-182 ou similar) em 100 ml de água destilada (3.2.1).

## 4 EXECUÇÃO DOS ENSAIOS

### 4.1 Princípios gerais

A espectrometria de absorção atômica se aplica a metais em solução, numa dada concentração, característica de cada metal e dos recursos do espectrofotômetro ou do método. Por isso, conforme a natureza da amostra e a forma do metal a ser determinada (total, dissolvido, em suspensão ou extraível), as amostras são analisadas diretamente ou podem ser submetidas a tratamentos preliminares para solubi-

lizar matéria em suspensão e digerir matéria orgânica. Podem também ser previamente concentradas, caso algum componente esteja presente em concentração muito baixa para ser determinado com a precisão requerida. Sendo assim, os tratamentos preliminares podem ser classificados em dois grupos, conforme a sua finalidade principal:

4.1.1 Tratamentos preliminares com finalidade de solubilização do metal, na forma a ser determinada:

- a) filtração preliminar;
- b) digestão ácida;
- c) tratamento com ácido diluído, a quente.

NOTA: Estes tratamentos podem incluir certa concentração da amostra.

4.1.2 Tratamentos preliminares com finalidade de concentração da amostra e/ou separação do metal:

- a) evaporação;
- b) extração de um complexo do metal em solvente orgânico. Os sistemas com complexante/solvente muito comumente empregados são 8-hidroxiquinolina/MIBC e APDC/MIBC.

NOTA: Existem outros sistemas complexante/solvente, bem como outras técnicas preliminares de concentração.

## 4.2 Princípios dos métodos de tratamento preliminar

4.2.1 A filtração preliminar consiste em filtrar a amostra por filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , para separar os metais na forma dissolvida dos metais na forma suspensa.

4.2.2 A digestão ácida consiste em tratar com ácido nítrico e aquecimento uma porção homogênea de amostra, ou o resíduo retirado na membrana em conjunto com a membrana, até que se forme um resíduo de coloração clara, que se dissolve em ácido.

4.2.3 O tratamento com ácido diluído quente consiste em aquecer uma porção homogênea de amostra com um dado ácido a uma dada concentração, durante um tempo determinado.

4.2.4 A evaporação consiste em aquecer um volume grande de amostra acidificada sem ferver, até que reste um volume bem reduzido de amostra.

NOTA 1: A evaporação não se aplica para amostras de alto teor de sólidos dissolvidos, porque poderá resultar uma amostra com este teor inadequado para análise por absorção atômica.

NOTA 2: A evaporação muitas vezes resulta em perda de algum componente por precipitação, quando é excedida a solubilidade do componente.

NOTA 3: A evaporação não deve ser efetuada em casos de elementos voláteis ou de elementos que formam compostos voláteis.

4.2.5 A extração de composto complexo do metal consiste em formar, a partir do metal e de um ligante orgânico, um complexo de baixa solubilidade em água, que se extrai num solvente orgânico pouco solúvel em água e adequado para queima no processo da absorção atômica.

A distribuição do complexo entre as fases orgânica e aquosa é afetada pelo pH, pela concentração de reagente orgânico, pela solubilidade do complexo nas duas fases, pela força iônica da fase aquosa e por fatores cinéticos; por isso as extrações em cada caso são efetuadas em condições específicas.

### 4.3 Coleta de amostras

#### 4.3.1 Cuidados gerais na coleta de amostras.

4.3.1.1 Todo material que entra em contato com as amostras, desde a sua coleta, só pode ser de vidro ou de plástico, e deve ter sido lavado com mistura sulfocrômica, muito bem enxaguado com água, e em seguida enxaguado com solução de ácido nítrico 1:1 e com água destilada isenta de metais, para evitar erros devidos a contaminação das amostras pelos dispositivos de coleta e à desadsorção de resíduos metálicos de amostras coletadas anteriormente com os mesmos dispositivos.

NOTA: Frascos de coleta descartáveis são recomendados.

4.3.1.2 As amostras são acidificadas até  $\text{pH} < 2$  para minimizar a adsorção de íons metálicos nas paredes do frasco de coleta, e o pH é medido numa porção em separado, que se descarta.

4.3.1.3 Deve-se empregar ácido de um mesmo lote na preservação e na execução da análise.

#### 4.3.2 Metais totais e metais extraíveis.

4.3.2.1 As amostras para determinação de metais totais e/ou metais extraíveis são coletadas em frasco de vidro ou de plástico, e o volume necessário é de 500 ml por metal, ou 20 g de lodo por metal.

NOTA: No caso de não ser necessária a extração, 1000 ml são suficientes para todos os metais.

4.3.2.2 As amostras são submetidas aos seguintes tratamentos que, no caso de amostras não analisadas imediatamente, servem de preservação em geral por 6 meses, após conclusão do tratamento preliminar.

- a) acidular a amostra com ácido nítrico concentrado até  $\text{pH} < 2$ .

#### 4.3.3 Metais dissolvidos.

4.3.3.1 As amostras para determinação de metais dissolvidos são coletados em frasco de vidro ou de plástico, e o volume necessário é de 500 ml por metal.

NOTA: No caso de não ser necessária a extração, 1000 ml são suficientes para todos os metais.

4.3.3.2 As amostras para determinação de metais dissolvidos são submetidas aos seguintes tratamentos que, no caso de amostras não analisadas imediatamente, ser

vem de preservação em geral por 6 meses, após conclusão do tratamento preliminar.

- a) filtrar um volume de cerca de 400 ml através de filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , usando equipamento de vidro ou de plástico para filtração. Utilizar os primeiros 50 - 100 ml do filtrado para lavar o frasco de coleta e descartá-los, antes de recolher uma porção de filtrado de cerca de 250 ml;

NOTA: Pode ser necessário efetuar uma pre-filtração.

- b) acidular o filtrado com ácido nítrico concentrado até  $\text{pH} < 2$ .

#### 4.3.4 Metais em suspensão.

4.3.4.1 As amostras para determinação de metais em suspensão são coletadas em frasco de vidro ou de plástico, e em geral 100 ml de amostra são suficientes.

4.3.4.2 As amostras são submetidas ao seguinte tratamento, que, no caso de amostras não analisadas imediatamente; serve de preservação da amostra:

- a) filtrar um volume apropriado e conhecido de amostra homogênea e não acidulada por um filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , facilmente digerível (100 ml são suficientes se o teor de sólidos da amostra for elevado).

#### 4.4 Procedimentos para os métodos de tratamento preliminar

##### 4.4.1 Metais dissolvidos - Filtração preliminar.

4.4.1.1 Filtrar um volume de cerca de 400 ml através de filtro de membrana de 0,45  $\mu\text{m}$ , usando equipamento de vidro ou de plástico para filtração. Utilizar os primeiros 50 - 100 ml do filtrado para lavar o frasco de coleta e descartá-los, antes de recolher uma porção de filtrado de cerca de 250 ml.

NOTA: Omitir se já foi efetuado no momento da coleta.

4.4.1.2 Acidular o filtrado com ácido nítrico concentrado até  $\text{pH} < 2$ .

NOTA: Omitir se já foi efetuado no momento da coleta.

4.4.1.3 Tomar uma alíquota de 250 ml (ou de outro volume adequado) de filtrado em um bequer de 400 ml, adicionar 5 ml de ácido nítrico concentrado e concentrar em chapa de aquecimento até um volume de 20 ml.

4.4.1.4 Esfriar, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 50 ml (ou de outra capacidade adequada) e diluir até a marca com água destilada e deionizada isenta de metais.

4.4.1.5 Se for necessário, a amostra assim tratada deverá ser estocada em frasco pyrex.

##### 4.4.2 Metais totais - Digestão ácida:

###### 4.4.2.1 Amostras líquidas:

- a) acidular a amostra com ácido nítrico concentrado até  $\text{pH} < 2$ ;

NOTA: Omitir se já foi efetuado no momento da coleta.

- b) transferir 250 ml (ou um outro volume adequado) da amostra para um bequer de 400 ml, e adicionar 5 ml de ácido nítrico concentrado;
- c) evaporar em chapa de aquecimento, sem ferver, até quase a secagem completa;
- d) Esfriar, adicionar mais 5 ml de ácido nítrico concentrado, cobrir o bequer com um vidro de relógio, e aumentar a temperatura da chapa de modo a manter um pequeno refluxo;
- e) continuar o processo, adicionando ácido nítrico até que a digestão se complete, o que é indicado por um resíduo límpido.
- f) adicionar mais 1 a 2 ml de ácido nítrico para dissolver o resíduo;
- g) lavar as paredes do bequer com água destilada, e filtrar a solução por filtro de membrana de 0,45 µm, para separar compostos insolúveis;
- h) diluir a solução filtrada até a marca em balão volumétrico de 50 ml (ou de outra capacidade adequada) com água destilada e deionizada isenta de metais;
- i) se for necessário, a amostra assim tratada deverá ser estocada em frasco pyrex.

#### 4.4.2.2 Amostras de lodos:

- a) acidular a amostra com ácido nítrico concentrado até pH < 2;

NOTA: Omitir se já foi efetuado no momento da coleta.

- b) pesar uma porção de cerca de 5 g de lodo num bequer;
- c) adicionar 20 ml de ácido nítrico concentrado, cobrir o bequer com um vidro de relógio e aquecer ligeiramente;
- d) evaporar até quase a secura, sem ferver. ESFRIAR, adicionar 20 ml de ácido nítrico concentrado e 10 ml de ácido perclórico. Evaporar lentamente até fumos brancos densos de ácido perclórico. Se a solução não estiver límpida, repetir as adições de ácido nítrico e os aquecimentos leves até a digestão da matéria orgânica, o que é indicado pela formação de uma solução límpida, ligeiramente colorida;
- e) adicionar em seguida uma pequena quantidade de ácido nítrico, aquecendo se for necessário;
- f) transferir a solução quantitativamente para um balão volumétrico de 100 ml, lavar o bequer com ácido nítrico diluído e quente, adicionando as lavagens ao balão e diluir até a marca com água destilada e deionizada isenta de metais;
- g) se for necessário, a amostra assim tratada deverá ser estocada em frascos pyrex.

NOTA: Esgotos e efluentes industriais muitas vezes são completamente digeridos se forem evaporados até que reste um lodo, que é então digerido conforme 4.4.2.2.

#### 4.4.3 Metais em suspensão - Digestão ácida.

4.4.3.1 Filtrar um volume apropriado e conhecido de amostra homogênea e não acidulada por um filtro de membrana de 0,45 µm, facilmente digerível (100 ml são suficientes se o teor de sólidos da amostra for elevado).

NOTA: Omitir se a amostra já foi filtrada no momento da coleta.

4.4.3.2 Transferir o filtro de membrana com o material retido para um bequer, adicionar 5 ml de ácido nítrico concentrado, e prosseguir conforme 4.4.2.1, "c" até "i".

4.4.3.3 Fazer uma prova em branco, utilizando outra membrana

4.4.4 Metais extraíveis - Tratamento com ácido diluído e quente.

4.4.4.1 Acidular a amostra com ácido nítrico concentrado até pH < 2.

NOTA: Omitir se já foi efetuado na coleta.

4.4.4.2 Transferir 100 ml (ou outro volume adequado) de amostra homogênea para um bequer, e adicionar 5 ml de ácido nítrico concentrado.

4.4.4.3 Aquecer em banho-maria ou em chapa de aquecimento durante 15 minutos.

4.4.4.4 Filtrar por membrana filtrante de 0,45 µm, para um balão volumétrico de 100 ml, (ou de outra capacidade adequada) e diluir até a marca com água destilada e deionizada, isenta de metais.

NOTA: Pode ser necessário efetuar uma pre-filtração.

4.4.4.5 Se necessário, a amostra assim tratada deverá ser estocada em frasco pyrex.

4.4.5 Evaporação.

4.4.5.1 Num becher de 600 ml colocar 500 ml (ou outro volume adequado) de amostra acidificada (4.4.2.1, "a") ou de amostra tratada conforme os itens 4.4.1.1 e 4.4.1.2.

4.4.5.2 Adicionar ácido nítrico concentrado (10 ml por 500 ml a evaporar).

4.4.5.3 Evaporar em chapa de aquecimento, sem ferver, até que restem 10 ml (ou outro volume adequado).

4.4.5.4 Adicionar 1 ml de ácido nítrico, transferir quantitativamente para um balão volumétrico de capacidade adequada e completar até a marca com água destilada e deionizada.

4.4.5.5 Se necessário, a amostra assim tratada poderá ser estocada em frasco plástico ou pyrex.

4.4.6 Extração com 8-hidroxiquinolina/MIBC.

4.4.6.1 Tomar 100 ml de amostra, ou uma alíquota adequada de amostra diluída a 100 ml, ou ainda uma alíquota adequada de amostra pre-tratada conforme 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3 ou 4.4.4 diluída a 100 ml.

4.4.6.2 Transferir para um balão volumétrico de 250 ml, que tenha a marca baixa.

4.4.6.3 Adicionar 2 ml de solução de 8-hidroxiquinolina (3.2.9) e agitar bem. Adicionar ainda 10,0 ml de tampão de amônia (3.2.8) e agitar novamente.

4.4.6.4 Adicionar 10 ml de MIBC e agitar vigorosamente por 2 minutos.



4.4.6.5 Deixar em repouso por 15 minutos, em banho de gelo, até que as fases se separem.

4.4.6.6 Completar o volume até a marca com água destilada saturada de solvente.

4.4.7 Extração com APDC/MIBC.

4.4.7.1 Tomar 250 ml de amostra, ou uma alíquota adequada de amostra diluída a 250 ml, ou ainda uma alíquota adequada de amostra pretratada conforme 4.4.1, 4.4.2, 4.4.3, ou 4.4.4 diluída a 250 ml, e ajustar o pH em  $2,5 \pm 0,2$  com  $\text{HNO}_3$  1N (3.2.6) ou NaOH 1N (3.2.7).

4.4.7.2 Transferir 200 ml para um balão volumétrico de 250 ml, que tenha a marca baixa.

4.4.7.3 Adicionar 5 ml de solução APDC (3.2.10), agitar e adicionar 10,0 ml de MIBC (3.2.5) e agitar vigorosamente por 2 minutos.

4.4.7.4 Deixar a solução em banho de gelo por 15 minutos, aguardando a separação das fases.

4.4.7.5 Completar o volume até a marca com água destilada saturada de MIBC.

/Anexo A

ANEXO AREFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ORGANIZATION - 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. 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.