

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE BÁRIO - MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA Método de ensaio	L5.105 JUN/89
--------	--	----------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo	1
2 Norma e Documento Complementares	1
3 Definições	1
4 Aparelhagem	1
5 Execução do ensaio	2
6 Resultados	6
Anexo - Referências bibliográficas	9

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de bário em amostras de água natural e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais, por espectrofotometria de absorção atômica.

2 NORMA E DOCUMENTO COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- CETESB L5.012 - Tratamentos preliminares de amostras de água para determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica.
- Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

3 DEFINIÇÕES

Para os efeitos desta Norma são adotadas as definições 3.1 e 3.2.

3.1 Sensibilidade

É a concentração do metal, em mg/L, que produz uma absorção de 1% (0,0044 unidades de absorvância).

3.2 Limite de detecção

É a menor concentração do elemento em estudo, que produz um sinal significativamente maior que o "background" do aparelho.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Vidraria, materiais e equipamentos 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 do bário (lâmpada de catodo ôco de bário);
- sistema atomizador-queimador, para produzir vapor atômico de solução da amostra, em chama de óxido nitroso - acetileno, à cerca de 3 000°C;
- monocromador, ou filtro com fenda, para isolar a linha de absorção;
- detector, para medir a absorção ocorrida na chama, associado a amplificador de sinal.

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 pré-tratada, 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 do bário, a amostra ou amostra pré-tratada, é vaporizada e atomizada em chama de acetileno-óxido nitroso, em condições de operação específicas. A quantidade de energia radiante, emitida por uma lâmpada de cátodo ôco de bário, de comprimento de onda 553,6 nm e absorvida na chama é proporcional à concentração de bário na amostra.

5.3 Reagentes

Todos os reagentes devem ser p.a ACS.

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

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

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

5.3.4 Óxido nitroso (N₂O, protóxido de azoto), em cilindros à pressão de 50 kgf/cm², providos de válvula reguladora de dois estágios, com manta de aquecimento para evitar congelamento do regulador durante a operação, o que pode ocasionar leituras erradas ou retorno da chama.

5.3.5 Solução de cloreto de sódio: dissolver 250 g NaCl, em água destilada e desionizada, diluir a 1 000 mL.

5.3.6 Solução-estoque de bário: dissolver 1,7787 g de BaCl₂·2H₂O em cerca de 200 mL de água destilada e desionizada; diluir a 1 000 mL com água destilada e desionizada contendo 1,5 mL de HNO₃ conc. por litro.

5.4 Interferentes

5.4.1 Em amostras com teor elevado de sólidos dissolvidos pode ocorrer absorção não-atômica. Este tipo de interferência se controla utilizando-se a técnica de extração do metal neste tipo de amostra.

5.4.2 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-se à amostra e padrões uma substância que impede a formação de um composto entre o íon interferente e o elemento a ser determinado.

5.4.3 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 à amostra, aos padrões e ao branco, um excesso de um elemento facilmente ionizável. No caso do bário, adiciona-se um sal de metal alcalino, solução de cloreto de sódio, por exemplo.

5.5 Coleta de amostras

As amostras para a determinação das várias formas de bário, são coletadas conforme o Guia de Coleta e Preservação de Amostras da CETESB.

5.6 Procedimento para determinação de bário total

5.6.1 Ajuste do aparelho

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 aparelho.

5.6.2 Construção da curva de calibração

5.6.2.1 Deve ser empregado ácido de um mesmo lote na preservação dos reagentes e no processamento da prova em branco, das soluções-padrão e da amostra.

5.6.2.2 No momento do uso, preparar um branco de água destilada e desionizada, 3 a 6 soluções-padrão de várias concentrações de bário, fazendo diluições da solução-estoque (5.3.6) em balão volumétrico, de modo a obter soluções-padrão na faixa de concentração em que a curva de calibração apresenta linearidade.

5.6.2.3 Adicionar a 100 mL de cada solução-padrão e do branco, 2 mL de solução de cloreto de sódio (5.3.5).

5.6.2.4 Queimar cada solução na chama, e ler a absorvância, utilizando o branco para zerar o aparelho.

5.6.2.5 Construir uma curva de calibração absorvância x mg Ba/L, em papel milimetrado.

5.6.2.6 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 deve ser feita nova curva para cada lote de amostras.

5.6.3 Processamento da amostra

5.6.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a 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 de cantada.

5.6.3.2 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.

5.6.3.3 Lavar o atomizador, aspirando solução de ácido nítrico 0,15%, e zerar o aparelho.

5.6.3.4 Adicionar à amostra, bem como à prova em branco, solução de cloreto de sódio (5.3.5), na proporção 50 mL de amostra: 1 mL de solução de cloreto de sódio.

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

5.6.3.6 Queimar a prova em branco, e ler a absorvância (A_P).

5.6.3.7 Correr um padrão com cada lote de amostras, desde o pré-tratamento.

5.6.3.8 Desligar a chama, colocando a válvula em posição de entrada de ar e fechando a seguir o fornecimento de acetileno.

5.7 Bário dissolvido

5.7.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme o item 5.6.1.

5.7.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme o item 5.6.1.2.

5.7.3 Processamento da amostra

5.7.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, item 4.4.1. Considerar também os itens 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma L5.012.

5.7.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme item 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.8.

5.8 Determinação do bário em suspensão

5.8.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme o item 5.6.1.

5.8.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme o item 5.6.2.

5.8.3 Processamento da amostra

5.8.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, item 4.4.3.

5.8.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme o item 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.8.

5.9 Determinação do bário extraível

5.9.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme o item 5.6.1.

5.9.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme o item 5.6.2.

5.9.3 Processamento da amostra

5.9.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, item 4.4.4. Considerar também os itens 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

5.9.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme o item 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.8.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

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

$C = B \times F$, onde:

C = concentração de Ba na amostra, mg/L.

B = concentração do metal na alíquota, obtida subtraindo o

valor da absorvância da prova em branco do valor da absorvância 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 da amostra

d = volume a que foi elevada a alíquota, em balão volumétrico

l = volume da alíquota a ser diluída.

6.2 Precisão e exatidão

Num laboratório da Environmental Protection Agency, utilizando um efluente misto doméstico e industrial de concentração de bário de 0,40 mg Ba/L e 2 mg Ba/L, os desvios-padrão encontrados foram $\pm 0,043$ e $\pm 0,13$ mg respectivamente. As recuperações nestas concentrações foram de 94% e de 113%, respectivamente.

/ANEXO

REVOGADA

ANEXO - REFERÊNCIAS 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 ENVIRONMENTAL CANADA - Water Quality Branch - Analytical Methods manual. Ottawa, 1974.
- 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 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Spectroscopy Springvale, Australia, Varian techtron, 1972.
-