

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE MAGNÉSIO - MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA Método de ensaio	L5.132 NOV/90
--------	---	------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo	1
2 Norma e documentos 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 magnésio em amostras de água natural e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais por espectrofotometria de absorção atômica.

2 NORMA E DOCUMENTO COMPLEMENTARES

Devem ser consultados os seguintes documentos:

- CETESB L5.012 - Tratamento preliminar de amostras de água para determinação de metais por espectrofotometria de absorção atômica/emissão de chama - Método de Ensaio.
- 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

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

3.2 Limite de detecção

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 da seção 3.1 da Norma L5.012.

4.1.2 Espectrofotômetro de absorção atômica, constituído essencialmente de:

- a) fonte de energia radiante, que emite o espectro discreto do magnésio (lâmpada de cátodo ôco de magnésio);
- b) sistema atomizador-queimador, para produzir vapor atômico de solução da amostra, em chama de ar-acetileno, 2 200°C;
- c) monocromador, ou filtro com fenda, para isolar a linha de absorção;
- d) 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, de comprimento de onda característico do elemento, 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 característico, igual ao 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 cursos do espectrofotômetro. Os limites de detecção podem ser melhorados, empregando-se tratamentos preliminares 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 concentradas.

5.2 Princípio do método

Para a determinação das várias formas de magnésio, a amostra ou amostra pré-tratada é vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno, em condições de operação específicas. A quantidade de energia radiante, emitida por uma lâmpada de cátodo ôco de magnésio, de comprimento de onda 285,2 nm e absorvida na chama, é proporcional à concentração de magnésio na amostra.

5.3. Reagentes

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

5.3.1 Reagentes constantes das seções 3.2.1 a 3.2.4 e 3.2.6 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 quando a pressão estiver abaixo de 7 kgf/cm², para evitar contaminação pela acetona.

5.3.4 Solução de lantânio: Dissolver 58,65 g de óxido de lantânio La₂O₃, em 250 mL HCl conc., adicionando o ácido ao óxido. Diluir a 1 000 mL com água destilada e desionizada.

5.3.5 Solução-estoque de magnésio: Dissolver 10,0135 g de sulfato de magnésio heptahidratado, Mg SO₄.7H₂O, em 200 mL de água destilada e desionizada, adicionar 1,5 mL de HNO₃ conc. e completar a 1 000 mL com água destilada e desionizada; 1,00 mL = 1,00 mg Mg.

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 neste tipo de amostra.

5.4.2 Chama de temperatura suficientemente elevada pode causar a ionização de parte dos átomos a serem determinados, o que leva a uma redução da absorção. Este tipo de interferência se controla, adicionando-se à amostra e aos padrões um excesso de elemento facilmente ionizável.

5.4.3 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 chama interferência química, que se controla adicionando-se à amostra uma substância que impede a formação de um composto entre o íon interferente e o elemento a ser determinado.

5.4.4 Na determinação do magnésio causam interferência química os fosfatos. A interferência é controlada adicionando-se solução de lantânio (5.3.4) aos padrões e à amostra.

5.5 Coleta de amostras

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

5.6 Procedimento para determinação de magnésio total

5.6.1 Ajuste do aparelho

Em vista da grande variedade de marcas e 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.

5.6.2 Construção da curva de calibração

5.6.2.1 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.

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 magnésio, fazendo diluições da solução estoque (4.2.5) em balão volumétrico, com solução de HNO_3 0,15%, de modo a se obter soluções-padrão numa faixa de concentração que inclua a concentração de magnésio esperada.

5.6.2.3 Adicionar a 100 mL de cada solução-padrão, 0,2 mL de solução de lantânio (5.3.4).

5.6.2.4 Queimar cada solução na chama, ler a absorvância.

Nota: A média de valores de absorvância obtidos para cada solução-padrão é mais confiável que um valor isolado.

5.6.2.5 Construir uma curva de calibração absorvância x mg Mg/L, em papel milimetrado, tomando a origem como um ponto da curva.

5.6.2.6 Descartar as soluções-padrão após o uso.

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

b) 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 as amostras, conforme norma CETESB L5.012, seção 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.

Nota: Em geral, a quantidade de magnésio presente nas amostras não requer concentração. Se necessário, considerar as seções 4.2.4 e 4.4.5, da norma L5.012.

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

5.6.3.3 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.

5.6.3.4 Adicionar à amostra, ou amostra pré-tratada, bem como à prova em branco, solução de lantânio (5.3.4) na proporção de 50 mL de amostra: 0,1 mL de solução de lantânio.

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 de amostra e tornar a queimá-la.

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

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

5.6.3.8 Desligar a chama, fechando primeiro o fornecimento de acetileno, e em seguida, o de ar.

5.7 Procedimento para determinação do magnésio dissolvido

5.7.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme 5.6.1.

5.7.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme 5.6.2.

5.7.3 Processamento da amostra

5.7.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a Norma CETESB L5.012, seção 4.4.1. Em geral a quantidade de magnésio presente nas amostras não requer concentração. Se necessário, considerar as seções 4.2.4 e 4.4.5 da Norma L5.012.

5.7.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada conforme as seções 5.6.3, 5.6.3.2 a 5.6.3.8.

5.8 Procedimento para determinação do magnésio em suspensão

5.8.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme a seção 5.6.1.

5.8.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme a seção 5.6.2.

5.8.3 Processamento da amostra

5.8.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a Norma L5,012, seção 4.4.3.

5.8.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada conforme a seção 5.6.3 de 5.6.3.2 a 5.6.3.8.

5.9 Determinação do magnésio extraível

5.9.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme a seção 5.6.1.1.

5.9.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme a seção 5.6.2.

5.9.3 Processamento da amostra

5.9.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a Norma CETESB L5.012, seção 4.4.4. Em geral a quantidade de magnésio presente nas amostras não requer concentração. Se necessário, considerar as seções 4.2.4 e 4.4.5, da Norma L5.012.

5.9.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada conforme a seção 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 magnésio, a concentração de Mg é dada por:

$$C = B \times F$$

onde:

C = concentração de Mg, mg/L, na amostra

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:

$$F = \frac{V_c \times d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n}{V_o \times \ell_1 \times \ell_2 \times \dots \times \ell_n}$$

onde:

V_c = volume a que a amostra original foi concentrada

V_o = volume original de 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 só laboratório da Environmental Protection Agency, usando uma amostra de água destilada com 2,1 e 8,2 mg/L de magnésio, os desvios-padrão foram $\pm 0,1$ e $\pm 0,2$ respectivamente. As recuperações em ambos os casos foram de 100%.

/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 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy.
- A-4 ELWELL, W.T., & GIDLEY, J.A.F. - Atomic Absorption Spectroscopy. 2 ed. London, Pergamon Press, 1966 (Internation Series of Monographs in Analytical Chemistry, volume 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.
- A-8 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Environmental Monitoring and support Laboratory. Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, Cincinnati, March 1979.
-