

CETESB	ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA – GERAÇÃO DE VAPOR A FRIO Método de ensaio	L5.134 JUN/89
--------	---	----------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Norma e documento complementares.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	2
5 Execução do ensaio.....	4
6 Resultados.....	7
Anexo – Referências bibliográficas.....	9

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método de determinação de mercúrio to tal em amostras de água natural e de abastecimento, e efluentes do mêsticos e industriais, pelo método da espectrofotometria de absorção atômica, empregando a técnica da vaporização a frio.

1.2 Mercúrio na forma orgânica só é determinado após oxidação quí mica enérgica.

1.3 O presente método se aplica para a determinação de mercúrio a partir de concentrações da ordem de 0,2 µg/L.

2 NORMA E DOCUMENTO COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- 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 de 3.1 a 3.6.

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.

3.3 Mercúrio total

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

3.4 Mercúrio dissolvido

Porção do mercúrio, que passa por um filtro de membrana de 0,45 µm de porosidade.

3.5 Mercúrio em suspensão

Porção de mercúrio, que fica retida num filtro de membrana de 0,45 µm de porosidade.

3.6 Mercúrio extraível

Concentração de mercúrio, determinada numa porção não filtrada de amostra, após tratamento da mesma com ácido; pode também ser definido como soma das concentrações de mercúrio nas formas dissolvida e levemente adsorvida no material em suspensão.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

Toda a vidraria que entra em contato direto ou indireto com a amostra deve ser previamente lavada com solução de ácido nítrico 1:1, enxaguada com água destilada e desionizada isenta de mercúrio e seca em estufa a 140°C por 12 horas.

4.1.1 Pipetas graduadas, de vidro borossilicato 5-10 mL.

4.1.2 Balões volumétricos, de vidro borossilicato, com capacidades diversas.

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

- a) fonte de energia radiante, que emite o espectro discreto do mercúrio (lâmpada de cátodo oco de mercúrio);
- b) registrador.
- c) cela de absorção, caminho óptico de 10-18 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) frasco de DBO, com tampa;
- f) aerador de vidro;
- g) tubo de secagem, de 150 x 20 mm, contendo 20 g de $Mg(ClO_4)_2$;
- h) dispositivo para absorção de vapores de mercúrio, podendo conter:
- carvão ativado;
 - solução de $KMnO_4$ 0,1 N e solução de H_2SO_4 10%, em partes iguais; ou
 - iodo 0,25% em solução de KI 3%;
- i) válvulas T;
- j) pinças e tubos de "tygon" para conexões.

Nota: Poderá ser utilizado um sistema de detecção de mercúrio para operar em 253,6 nm, com caminho óptico de 30 cm a ser utilizado como alternativa do espectrofotômetro de absorção atômica.

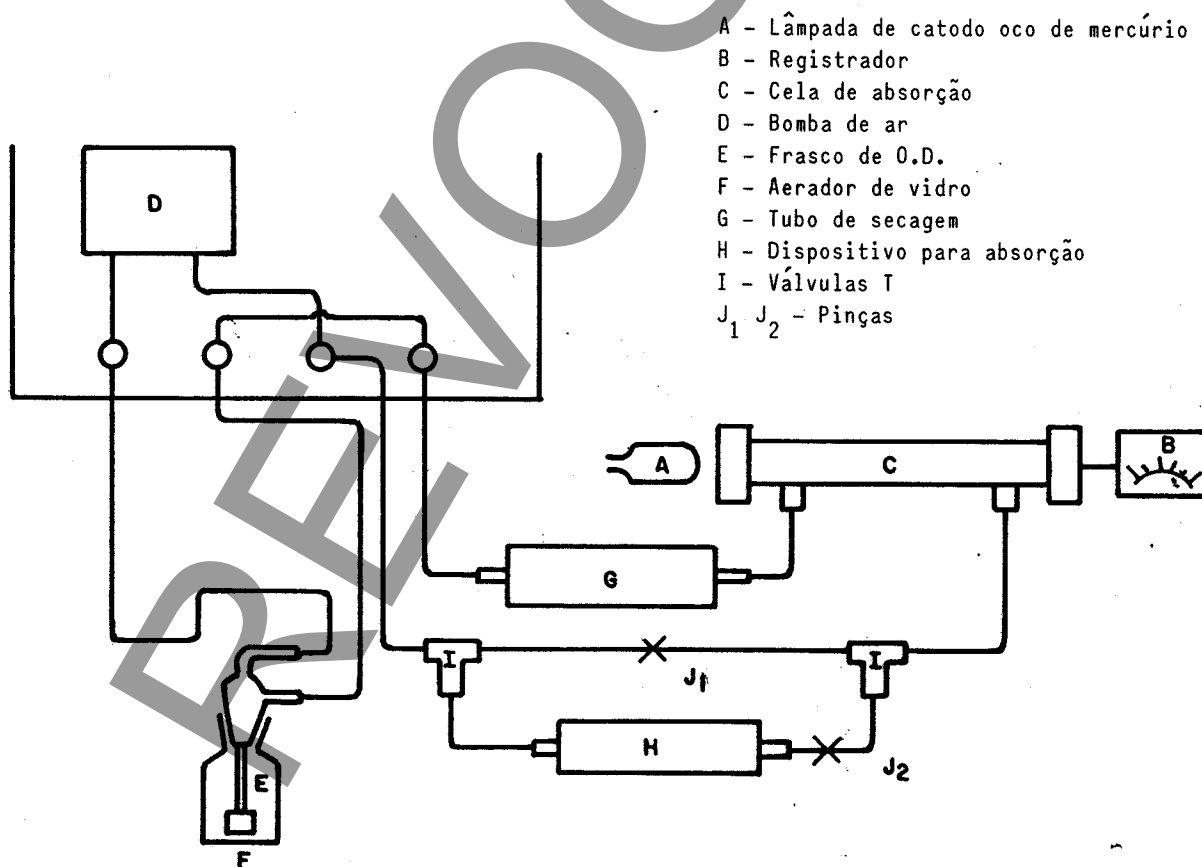


FIGURA - Esquema do equipamento para determinação de mercúrio

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípio do método

5.1.1 O mercúrio é determinado por absorção atômica, empregando-se a técnica da vaporização do mercúrio a frio: o mercúrio reduzido ao estado elementar é vaporizado através da aeração da solução num sistema fechado; o valor do mercúrio passa por uma cela colocada no feixe de luz do espectrofotômetro e absorve em 253,7nm; a absorvância medida é função da concentração do mercúrio na amostra, que se determina por comparação com uma curva de calibração.

5.1.2 Os compostos orgânicos e inorgânicos de mercúrio são previamente oxidados com ácido nítrico, ácido sulfúrico, permanganato de potássio, persulfato de potássio e aquecimento, para que sejam liberados íons mercúricos, e estes são reduzidos ao estado elementar com cloreto estanoso; o excesso de oxidantes é eliminado com cloreto de hidroxilamônio.

5.2 Reagentes

Devem ser empregados reagentes p.a. - A.C.S. 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. É recomendado o uso de reagentes especiais de baixo teor de mercúrio.

5.2.1 Água destilado e desionizada

Usar no preparo de reagentes, de padrões e de diluições de amostras.

5.2.2 Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , conc.

5.2.3 Ácido nítrico, HNO_3 conc.

5.2.4 Ácido clorídrico, HCl , conc.

5.2.5 Dicromato de potássio, $K_2Cr_2O_7$.

5.2.6 Solução de cloreto estanoso à 10% (Preparar diariamente).

Dissolver 100 g de $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ em água destilada e desionizada(5.2.1), contendo 12,5 mL de HCl conc., e diluir a 1 000 mL.

5.2.7 Solução de permanganato de potássio à 5%

Dissolver 5 g de $KMnO_4$, em 100 mL de água destilada e desionizada (5.2.1).

5.2.8 Solução de persulfato de potássio à 5% (estabilidade 7 dias).

Dissolver 5 g de $K_2S_2O_8$, em 100 mL de água destilada e desionizada (5.2.1).

5.2.9 Solução de cloreto de hidroxilamônio à 12%.

Dissolver 120 g de cloreto de hidroxilamônio em 1 000 mL de água destilada e desionizada (5.2.1).

Alternativa: Dissolver 120 g de cloreto de sódio e 120 g de sulfato de hidroxilamônio em 1 000 mL de água destilada e desionizada (5.2.1).

5.2.10 Solução-estoque de mercúrio

Em balão volumétrico de 1 000 mL colocar cerca de 200 mL de água destilada e desionizada (5.2.1), 10 mL de H_2SO_4 conc. (5.2.2) e 0,5 g de dicromato de potássio $K_2Cr_2O_7$ (5.2.5). Agitar até dissolver. Em um béquer, dissolver 1,080 g de óxido de mercúrio (II), HgO , em 50 mL de solução HCl (1 + 1). Transferir para o balão que contém dicromato mais ácido sulfúrico. Diluir à marca com água destilada e desionizada (5.2.1). 1,00 mL desta solução equivale a 1,00 mg de Hg . Validade da solução: 6 meses.

5.2.11 Solução-padrão de mercúrio

Preparar no momento do uso. Em um balão de 1 000 mL, colocar 10 mL da solução-estoque de mercúrio (5.2.10) e 1,00 mL de ácido nítrico conc. (5.2.3) e completar o volume com água destilada e desionizada (5.2.1). Transferir 10 mL desta solução intermediária para um balão volumétrico de 1 000 mL, acrescentar 2 mL de ácido nítrico conc. (5.2.1). 1,00 mL desta solução contém 0,10 μg Hg .

5.3 Interferentes

5.3.1 Sulfetos em concentrações de até 20 mg/L não interferem.

5.3.2 Cobre em concentrações de até 10 mg/L não interfere.

5.3.3 Cloretos são também oxidados pelo permanganato de potássio e o cloro resultante também absorve em 253,7 nm. Por isso o cloro é reduzido com cloreto de hidroxilamônio antes de se reduzir o mercúrio com Sn (II). Quando a amostra contém concentração elevada de cloretos, como é o caso de amostras de água do mar e de certos tipos de efluente, emprega-se um excesso de permanganato de potássio bem como um excesso de cloreto de hidroxilamônio.

5.4 Coleta de amostras

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

5.5 Procedimento para determinação de mercúrio total

5.5.1 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 aparelho.

5.5.2 Construção da curva de calibração

5.5.2.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de mercúrio, fazendo diluições da solução-padrão (5.2.11) em frasco de O.D., conforme a Tabela 1.

TABELA 1 - Preparo de soluções-padrão

Concentração de mercúrio µg/L Hg	Volume de solução (5.2.11) a completar para 100 mL com água destilada e desionizada (5.2.1) mL
0,00	0,0 (branco)
0,50	0,5
1,00	1,0
2,00	2,0
5,00	5,0

5.5.2.2 Adicionar a cada frasco 5 mL de H₂SO₄ conc. (5.2.2), 2,5 mL de HNO₃ conc. (5.2.3) e 15 mL de solução de permanganato de potássio (5.2.7).

5.5.2.3 Agitar os frascos e deixá-los em repouso por 15 minutos.

5.5.2.4 Adicionar a cada frasco 8 mL de solução de persulfato de potássio (5.2.8), transferi-los para um banho-maria (65-70)^oC e mantê-los por 2 horas, agitando-os ocasionalmente.

5.5.2.5 Retirar os frascos do banho e deixá-los esfriar à temperatura ambiente.

5.5.2.6 Adicionar à prova em branco e padrões 6 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio (5.2.9); a solução deverá descolorir-se completamente. Após 30 segundos, adicionar 5 mL da solução de cloreto estano (5.2.6) e imediatamente tampar o frasco com o aerador.

5.5.2.7 Ligar a bomba de ar, registrando o sinal da absorvância

até que se note a formação de um patamar.

5.5.2.8 Desligar a bomba, transferindo o aerador para um frasco vazio de lavagem. Mudar a válvula seletora para a posição de limpeza da linha; ligar a bomba e aguardar que a absorvância vá a zero.

5.5.2.9 Proceder com os demais frascos, um a um, conforme 5.5.2.6 a 5.5.2.8, sempre limpando a linha ao mudar de frasco.

5.5.2.10 Construir uma curva de calibração, absorvância x $\mu\text{g/L}$ Hg, em papel milimetrado, subtraindo o valor do branco em todas as leituras.

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 ajuste do aparelho; deve ser feita nova curva cada vez que for feito qualquer reajuste no sistema.

5.5.3 Processamento da amostra

5.5.3.1 Num frasco de DBO, colocar 100 mL da amostra ou um volume menor diluído a 100 mL.

5.5.3.2 Proceder conforme 5.5.2.2 até 5.5.2.8 ou 5.5.2.9.

5.5.3.3 Correr um ou dois padrões com cada lote de amostras.

5.6 Procedimento para determinação de mercúrio dissolvido

5.6.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme 5.5.1.

5.6.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme 5.5.2.

5.6.3 Processamento da amostra

5.6.3.1 Num frasco de DBO, colocar 100 mL de amostra, coletada conforme a norma CETESB L5.012, em sua seção 4.3.3, ou um volume menor diluído a 100 mL.

5.6.3.2 Proceder conforme 5.5.2.2 até 5.5.2.8 ou 5.5.2.9.

5.6.3.3 Correr um ou dois padrões com cada lote de amostras.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 Para cada forma de mercúrio a concentração em água é dada por:

$$C = B \times F$$

onde:

C = concentração de mercúrio na amostra, em $\mu\text{g/L Hg}$.

B = valor obtido da curva de calibração, correspondente à diferença "leitura da amostra - leitura do branco", em $\mu\text{g/L}$.

F = fator de diluição da amostra.

6.2 Exatidão e precisão

Num estudo conjunto feito pela Environmental Protection Agency e pela ASTM para verificar mercúrio total em água pela técnica do vapor frio, foram adicionadas quantidades de mercúrio orgânico e inorgânico a amostras de água natural, e obtiveram-se os valores da Tabela 2 para expressar a precisão e a exatidão.

TABELA 2 - Dados de precisão e exatidão

Nº de laboratórios	Valores reais $\mu\text{g/L}$	Valores médios $\mu\text{g/L}$	Desvio padrão $\mu\text{g/L}$	Exatidão %
76	0,21	0,349	0,276	+ 66
80	0,27	0,414	0,279	+ 53
82	0,51	0,674	0,541	+ 32
77	0,60	0,709	0,390	+ 18
82	3,4	3,41	1,49	+ 0,34
79	4,1	3,81	1,12	- 7,1
79	8,8	8,77	3,69	- 0,4
78	9,6	9,10	3,57	- 5,2

/ANEXO

ANEXO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1985.
- A-2 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-3 ENVIRONMENTAL CANADA - Analytical Methods Manual. Ottawa, Water Quality Branch, 1974.
- A-4 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Washington, EPA, Office of Technology Transfer, 1974.
- A-5 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy. Springvale, Australia, Varian Techtron, 1972.
-