

CETESB	ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL – MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA Método de ensaio	L5.135 JUL/90
--------	---	------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Norma e documento complementares.....	1
3 Definições.....	1
4 Aparelhagem.....	1
5 Execução do ensaio.....	2
6 Resultados.....	8
Anexo A - Interferência de outros metais na determinação de níquel...	9
Anexo B - Referências bibliográficas.....	11

1 OBJETIVO

Esta Norma prescreve o método de determinação de níquel em amostras de água natural e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais e água do mar, por espectrofotometria de absorção atômica.

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 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 CETESB L5.012.

4.1.2 Espectrofotômetro de absorção atômica, constituído essencialmente de:

- a) fonte de energia radiante, que emite o espectro discreto do níquel (lâmpada de cátodo de níquel);
- 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; e
- 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 da 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 emitida 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 ex

pandida 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 de níquel, a amostra, ou amostra pré-tratada, é vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno, em condições específicas. A quantidade de energia radiante, emitida por uma lâmpada de cátodo oco de níquel, de comprimento de onda 231,6 nm e absorvida na chama, é proporcional à concentração de níquel na amostra.

5.3 Reagentes

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

5.3.1 Reagentes constantes da seção 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 quando a pressão estiver abaixo de 686,5 kPa (7kgf/cm²) para evitar contaminação pela acetona.

5.3.4 Solução-estoque de níquel

Dissolver 1,273 g de óxido de níquel, NiO, em um volume mínimo de HCl a 10% (v/v). Diluir a 1 000 mL em um balão volumétrico, com água destilada e desionizada. 1,0 mL desta solução contém 1,00 mg Ni.

5.4 Interferentes

5.4.1 Em amostra com teor elevado de sólidos dissolvidos, pode ocorrer absorção não atômica. Este tipo de interferência se controla utilizando a técnica de extração do metal 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 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 à amostra uma substância que impede a formação de um composto entre o íon

interferente e o elemento a ser determinado.

5.5 Coleta de amostra

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

5.6 Procedimento para determinação do níquel 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 níquel, fazendo diluições da solução-estoque (5.3.4) em balão volumétrico, com solução HNO_3 0,15%, de modo a obterem-se soluções-padrão numa faixa de concentração que inclua a concentração de níquel esperada na amostra.

- Notas:
- Quando se tratar de amostras de baixa concentração de níquel, extrair as soluções-padrão pelo mesmo processo com que se extraem a amostra e a prova em branco, ou seja, conforme a norma CETESB L5.012, seção 4.4.7 (Extração com APDC/MIBC).
 - Quando se tratar de amostras de água do mar, construir a curva de calibração, usando a técnica da adição-padrão (5.6.4).

5.6.2.3 Queimar cada solução na chama e ler a absorvância.

- Notas:
- Quando se tratar de amostras com baixa concentração de níquel, queimar na chama o branco e os padrões extraídos, utilizando solvente saturado com água destilada e desionizada para zerar o aparelho.
 - A média de valores de absorvância obtidos para cada solução-padrão é mais confiável que um valor isolado.

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

5.6.2.5 Descartar as soluções-padrão após o uso.

- Notas:
- Opcionalmente pode-se determinar a equação da reta que melhor se adapte aos pontos obtidos, por meio da regressão linear.
 - A curva de calibração vale para um determinado aparelho e deve ser feita nova curva a cada lote de amostras.

5.6.3 Processamento da amostra

5.6.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.2. No caso de amostras de água natural e de abastecimento, pode-se usar uma alíquota homogênea sem tratamento ou apenas decantada.

- Notas:
- Quando se tratar de amostras de baixa concentração de níquel, extrair em seguida a amostra, bem como a prova em branco, conforme a Norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.7 (Extração com APDC/MIBC). Considerar também 4.2.4 e 4.4.5 da Norma L5.012.
 - Quando se tratar de amostras de água do mar, é recomendado utilizar uma amostra homogênea sem pré-tratamento ou apenas decantada. A digestão e a concentração por evaporação não são adequadas, devido ao alto teor de sólidos dissolvidos da água do mar. Usar a técnica de adição-padrão (5.6.4).

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

Nota: No caso de ter-se feito extração, zerar o aparelho com solvente saturado de água destilada e desionizada (MIBC).

5.6.3.3 Preparar uma prova em branco, diluindo HNO_3 conc. de modo a obter-se 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 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.

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

5.6.3.6 Correr um ou mais padrões com cada lote de amostras, desde o pré-tratamento.

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

5.6.4 Adição-padrão

Quando a amostra matriz é tão complexa que a viscosidade, a tensão superficial e os próprios componentes da amostra não são comparáveis com a viscosidade, a tensão superficial e os componentes dos padrões, como é, por exemplo, o caso de amostras de água do mar, emprega-se o método da adição-padrão, também separando interferentes e, ao mesmo tempo, concentrando a amostra, por extração. O procedimento usual é:

- a) em 3 (três) balões volumétricos de capacidades iguais, 200 mL por exemplo, colocar respectivamente 3 (três) porções de volumes diferentes de solução-padrão (concentrada, para evitar diluição excessiva da amostra) e completar até a marca com a amostra;

Nota: A solução-padrão menos diluída deverá ter, aproximadamente, 10% da concentração da própria solução-padrão.

- b) extrair estas misturas e um branco da própria amostra conforme norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.7 (Extração com APDC/MIBC);
- c) zerar o espectrototômetro com solvente saturado de água destilada e desionizada, e ler as absorvâncias do branco e das misturas;
- c) construir um gráfico absorvância x concentração conhecida e dele extrapolar a concentração da amostra (Ver Figura).

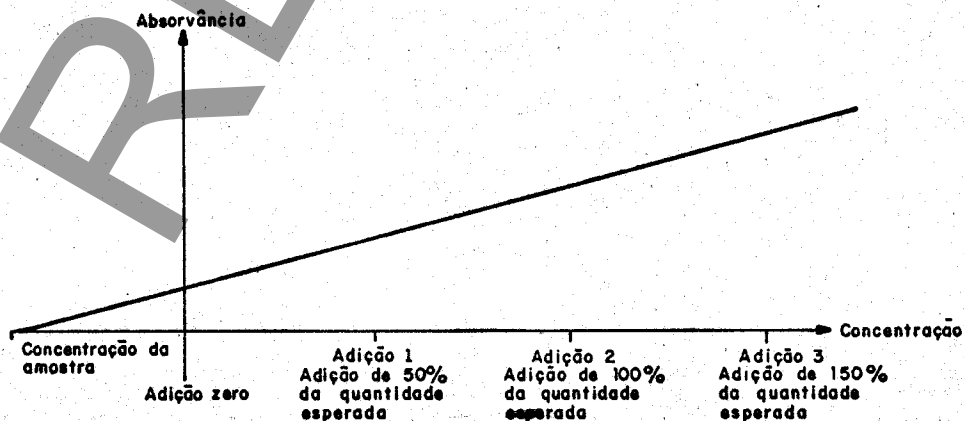


FIGURA - Gráfico da adição-padrão

5.7 Procedimento para determinação do níquel 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, em sua seção 4.4.1, e conforme a seção 4.4.7 da mesma norma, se for o caso. Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

Nota: Quando se tratar de amostras de água do mar, a concentração por evaporação não é adequada.

5.7.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3.2 até 5.6.3.7. Considerar também 5.6.4.

5.8 Procedimento para determinação do níquel em suspensão

5.8.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme 5.6.1.

5.8.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme 5.6.2.

5.8.3 Processamento da amostra

5.8.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.3, e conforme a seção 4.4.7 da mesma norma, se for o caso. Considerar as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

5.8.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3.2 até 5.6.3.7. Considerar também 5.6.4.

5.9 Procedimento para determinação do níquel extraível

5.9.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme 5.6.1.

5.9.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme 5.6.2.

5.9.3 Processamento da amostra

5.9.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a norma CETESB L5.012, em sua seção 4.4.4, e conforme a seção 4.4.7 da mesma norma, se for o caso.

Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

Nota: Quando se tratar de amostras de água do mar, a concentração por evaporação não é adequada.

5.9.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3, 5.6.3.2 até 5.6.3.7. Considerar também 5.6.4.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

Para cada forma de níquel, a concentração de Ni é dada por:

$$C = B \times F$$

onde:

C = concentração de Ni na amostra, em 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:

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

onde:

V_c = volume a que a amostra original foi concentrada

V_o = volume original 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

Em um único laboratório da Environmental Protection Agency, usando uma mistura de efluente de esgoto doméstico e industrial com adição de concentrações de 0,20; 1,0 e 5,0 mg/L Ni. O desvio-padrão foi de $\pm 0,011$; $\pm 0,02$ e $\pm 0,04$, respectivamente. As recuperações destes níveis foram 100%; 97% e 93%, respectivamente.

ANEXO A - INTERFERÊNCIA DE OUTROS METAIS NA DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL

Metal	Concentração mg/L	Desvio-padrão relativo %	Erro relativo %
Ba	500	10,0	8,6
Cd	50	21,6	8,2
Cr	50	26,4	2,3
Cu	1 000	11,2	3,4
Fe	300	16,5	0,6
Mg	200	10,5	6,3
Mn	50	13,6	6,0
Ag	550	17,5	10,6
Zn	500	8,2	0,4

/ANEXO B

REVOGADA

ANEXO B - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- B-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16 ed., New York, APHA, AWWA, APCF, 1975.
- B-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).
- B-3 ENVIRONMENTAL CANADA - Analytical Methods Manual. Ottawa, Water Quality Branch, 1974.
- B-4 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Waste. Washington, EPA, Office of Technology Transfer. 1979.
- B-5 Instrumental Analysis of Chemical Pollutants Training Manual. Cincinnati, Ohio, EPA, Training Programs, 1974.
- B-6 HALLBACH, Paul F. - An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy. Cincinnati, Ohio, EPA, Training Programs, s.d.
- B-7 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy. Springvale, Australia, Varian Techtron, 1972.