



NORMA TÉCNICA

L5.136

Jan/1978
11 PÁGINAS

Determinação de nitrogênio amoniacal em águas: método da nesslerização com destilação prévia: método de ensaio

RENOVADA

Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
Avenida Professor Frederico Hermann Jr., 345
Alto de Pinheiros CEP 05459-900 São Paulo SP
Tel.: (11) 3133 3000 Fax.: (11) 3133 3402

<http://www.cetesb.sp.gov.br>

DETERMINAÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EM ÁGUAS
Método da nesslerização com destilação prévia

SUMÁRIO

| | Páginas |
|--------------------------------|-----------|
| Introdução. | 1 |
| 1 Objetivo | 2 |
| 2 Aparelhagem. | 2/4 |
| 3 Execução do Ensaio | 4/7 |
| 4 Resultados | 7/8 |
| Anexos - A e B. | a/1 e b/1 |

INTRODUÇÃO

Das formas bioquimicamente interconvertíveis do ciclo de nitrogênio, as que tem maior interesse no estudo de águas e de águas residuárias são o nitrato, o nitrito, a amônia e o nitrogênio orgânico.

A amônia ocorre naturalmente nas águas e nas águas residuárias, proveniente da transformação de compostos orgânicos nitrogenados e da redução de nitratos em condições anaeróbicas.

Antes do desenvolvimento das análises bacteriológicas a evidência de contaminação de águas, bem como a idade da mesma, eram demonstrados pela presença do nitrogênio. Quando a poluição é recente, o que equivale a dizer, quando o perigo para a saúde é maior, o nitrogênio em geral está presente na forma de Nitrogênio orgânico ou amoniacal; se houver condições aeróbicas, com o passar do tempo o Nitrogênio orgânico e a amônia passam às formas de nitrito e de nitrato.

As vezes, no tratamento das águas de abastecimento, adiciona-se amônia à mesma na forma de sulfato de amônia ou de gás amoníaco antes da cloração. É a técnica da amoneo-cloração ou cloraminação, que evita o sabor de clorofenol proveniente da formação de compostos por combinação do cloro com substâncias orgânicas capazes de produzir mau gosto ou mau cheiro; adiciona-se amônia a água, e o cloro deixa de se combinar com compostos orgânicos para se combinar com a amônia. Formam-se cloraminas, que são agentes oxidantes mais estáveis, porém de ação mais lenta que o cloro e o hipoclorito.

Nos processos de tratamento biológico de águas residuárias as determinações de amônia e de nitrogênio orgânico são feitas para verificar se a quantidade de nitrogênio presente é suficiente para o bom desenvolvimento dos microrganismos. Ainda, o conhecimento da concentração de nitrogênio é necessário no controle dos processos de aeração.

Os métodos mais empregados para determinar amônia são o da nesslerização e o da reação com fenato, com ou sem destilação prévia, e ainda o do eletrodo íon-específico. A amônia também pode ser determinada por titulação com ácido sulfúrico, após destilação da amostra. O método do eletrodo íon-específico é o menos sujeito a interferentes.

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método para a determinação de nitrogênio amoniacal em amostras de águas naturais e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais e águas de mar e lodos.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de nitrogênio amoniacal em concentrações de 0,02 a 1,00 mg amônia em N/l, por nesslerização após destilação de um volume original de 500 ml, ou em concentrações de 1,00 a 5,00 mg amônia em N/l, por diluição, até 5 vezes, da amostra original ou do destilado, seguida de nesslerização.

2 APARELHAGEM

2.1 Vidraria, materiais e equipamentos.

2.1.1 Provetas, 500 ml, tipo pyrex.

2.1.2 Provetas, 100 ml, com tampa de polietileno, tipo pyrex.

2.1.3 Pipetas volumétricas, classe A, diversos volumes,

2.1.4 Pipetas volumétricas, classe B, volumes diversos.

2.1.5 Balões volumétricos, classe B, 250 ml.

2.1.6 Balões volumétricos, classe A, 1000 ml.

2.1.7 Bechers, 800-1000 ml, tipo pyrex.

2.1.8 Aparelhagem de destilação:

- a) Quando vai ser determinado Nitrogênio orgânico no material restante:
 - balão Kjeldahl, tipo pyrex, 800 ml, fundo redondo, colo longo;
 - conexão Kjeldahl;
 - condensador reto;
- b) Comumente usado:
 - frasco tipo pyrex, 800-2000 ml, com junta esmerilhada;
 - condensador vertical, com ponta longa, conforme figura 1.

2.1.9 Potenciômetro.

2.1.10. Espectrofotômetro, para uso a 420 nm.

2.1.11 Acessórios do espectrofotômetro:

- tubos calibrados 20 mm (ou 3/4")
- adaptador para tubos

NOTA:- Ver em anexo cuidados com o espectrofotômetro.

2.2 Reagentes

2.2.1 Água destilada isenta de amônia

- Preparar passando água recém-destilada por uma coluna de troca iônica contendo resina trocadora de cátions fortemente ácida e resina trocadora de ânions fortemente básica. Empregar resinas que removam com postos orgânicos que podem interferir com a determinação da amônia.
- Preparar acrescentando à água recém-destilada 0,1 ml de H_2SO_4 conc. p. a./l, e redestilando em seguida, descartando a primeira e a última porções de redestilado.

Nota: 1 - É praticamente impossível armazenar água destilada no laboratório sem contaminá-la com amônia. Por isso, preparar sempre uma quantidade que será consumida no mesmo dia.

Nota: 2 - Manter o frasco contendo água destilada isenta de amônia bem fechado e afastado de locais em que se trabalha com hidróxido de amônio, e quando em uso deixá-lo na capela.

2.2.2 Tampão de borato

- Adicionar 88 ml de solução NaOH 0,1 N a 500 ml de solução borato de sódio 0,025 M (5,0 g $Na_2 B_4O_7$, p.a. ou 9,5 g $Na_2 B_4O_7 \cdot 10H_2O$, p.a. diluídos a 1000 ml com água destilada isenta de amônia), e diluir a 1000 ml em balão volumétrico, com água destilada isenta de amônia.

2.2.3 Solução hidróxido de sódio 6 N

- Dissolver 240 g NaOH, p.a., em 1 litro de água destilada isenta de amônia.

2.2.4 Agente decolorizante

Empregar um dos seguintes:

- Dissolver 3,5 g tiosulfato de sódio, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, p.a. em água destilada isenta de amônia, e diluir a 1000 ml com água destilada isenta de amônia; 1 ml de solução elimina 1 mg/l de cloro residual em 500 ml de amostra.
- Dissolver 1,0 g arsenito de sódio, $NaAsO_2$, p.a., em água destilada isenta de amônia, e diluir a 1000 ml com água destilada isenta de amônia. 1 ml de solução elimina, 1 mg/l de cloro residual em 500 ml de amostra.

2.2.5 Solução hidróxido de sódio 1 N

- Dissolver 40 g NaOH, p.a., em 1 litro de água destilada isenta de amônia.

2.2.6 Solução ácido sulfúrico 1N

- Diluir 28 ml de ácido sulfúrico concentrado, H_2SO_4 , p.a., $D = 1,84$, a 1 litro com água destilada isenta de amônia.

2.2.7 Solução absorvedora

- Dissolver 20 g ácido bórico, H_3BO_3 , p.a., em água destilada isenta de amônia e diluir a 1 litro com água destilada isenta de amônia.

2.2.8 Reagente de Nessler

- 1 - Dissolver 61,75 g iodeto de potássio, KI, p.a., em 200 ml de água destilada isenta de amônia.
- 2 - Dissolver 180 g hidróxido de potássio, KOH, p.a., em 250 ml de água destilada isenta de amônia.
- 3 - Preparar uma solução saturada de cloreto mercúrico, $HgCl_2$, p.a., a quente (aproximadamente 30 g/400 ml de água destilada isenta de amônia).
- 4 - Pesar 0,75 g iodeto de potássio, KI, p.a., em separado.
- 5 - Adicionar (3) em (1), vagarosamente e com agitação, até precipitação do HgI_2 vermelho intenso. Dissolver o precipitado com (4).
- 6 - Adicionar (2) quando frio, e completar a 1000 ml com água destilada isenta de amônia.

Guardar em frasco ambar.

2.2.9 Solução - estoque de amônia

- Dissolver 3,819 g de NH_4Cl , anidro, p.a., seco em estufa a $100^\circ C$ por 2 horas, em água destilada isenta de amônia, e diluir a 1000 ml com água destilada isenta de amônia, em balão volumétrico. 1,00 ml = 1,00 mg amônia em N.

2.2.10 Solução - padrão de amônia

- Diluir 10,00 ml da solução 2.2.9 a 1000 ml em balão volumétrico, com água destilada isenta de amônia. 1,00 ml = 10 μg amônia em N.

3 EXECUÇÃO DO ENSAIO

3.1 Princípio do método

A amostra é tamponada em pH 9,5 com tampão de borato para reduzir a hidrólise de cianatos e de compostos orgânicos de nitrogênio, e permitir a evolução total de amônia durante a destilação. Em seguida é destilada, sendo o destilado recolhido em ácido bórico. A amônia no destilado é determinada espectrofotometricamente, após nesslerização.

3.2 Interferentes

3.2.1 Cloro residual interfere, e deve ser eliminado antes da destilação (já no momento da coleta).

3.2.2 Interferem compostos que se hidrolizam liberando NH_3 , tais como glicina, ureia, ácido glutâmico, cianetos, e acetamida.

3.2.3 Interferem glicina, hidrazina e aminas, porque reagem com reagente de Nessler de maneira semelhante à amônia.

3.2.4 Alguns cetonas, aldeídos e alcoois interferem, porque conferem coloração

ou turbidez incomuns à amostra.

3.2.5 Interferem traços de amônia do ambiente ou da vidraria, por isso a vidraria deve ser pretratada.

3.3 Coleta de amostras

3.3.1 As amostras para determinação de amônia podem ser coletadas em frasco de plástico ou de vidro tipo pyrex, e o volume necessário para análise é 1000 ml.

3.3.2 As amostras não analisadas imediatamente podem ser preservadas por até 24 horas, por adição de ácido sulfúrico até pH <2, e refrigeração a 4°C.

3.3.3 Eliminar o cloro residual da amostra no momento da coleta, adicionando, solução de tiosulfato de sódio ou de arsenito de sódio (2.2.4).

3.4 Procedimento

3.4.1 Ajuste do espectrofotômetro

3.4.1.1 Ligar o aparelho e permitir um aquecimento durante 20 minutos.

3.4.1.2 Ajustar o comprimento de onda em 420 nm.

3.4.1.3 Ajustar o zero, colocando o ponteiro em transmitância zero, sem tubo no instrumento e com a tampa fechada.

3.4.1.4 Encher um tubo com líquido de referência (ver 3.4.2.15 e 3.4.3.2).

3.4.1.5 Ajustar a transmitância em 100%.

3.4.2 Processamento da amostra

3.4.2.1 A determinação da amônia deve ser feita de preferência em capela, ou pelo menos em local afastado de locais em que são frequentemente abertos frascos de hidróxido de amônio. Evitar o desprendimento de vapores de amônia no laboratório.

3.4.2.2 Pretratar a vidraria, colocando no balão de destilação 500 ml de água destilada isenta de amônia (2.2.1), 20 ml de tampão borato (2.2.2), hidróxido de sódio 6N (2.2.3) até pH 9,5 e pérolas de ebulição. Conectar o balão ao condensador e destilar a mistura, até que o destilado recolhido em ácido bórico não apresente traços de amônia. Deixar o sistema de destilação montado e com água destilada isenta de amônia no balão, enquanto o sistema não estiver em uso.

3.4.2.3 Medir 500 ml da amostra (ou um volume menor diluído a 500 ml com água destilada isenta de amônia) em proveta de 500 ml, e transferir para o balão. No caso de lodos, colocar no balão uma quantidade equivalente a 1 g de lodo seco, e adicionar cerca de 500 ml de água destilada isenta de amônia.

3.4.2.4 Remover o cloro residual utilizando agente decolorizante (2.2.4).

3.4.2.5 Neutralizar a pH aproximadamente 7, com ácido ou hidróxido diluídos,

verificando o pH com potenciômetro.

3.4.2.6 Adicionar 25 ml de tampão de borato (2.2.2), e ajustar o pH para 9,5 com solução de hidróxido de sódio 6N (2.2.3). Verificar o pH com papel indicador de faixa curta ou com potenciômetro.

3.4.2.7 Retirar o balão usado no pretratamento, e imediatamente conectar o balão ao condensador, rapidamente.

3.4.2.8 Destilar à velocidade de 10 ml/minuto, mantendo a ponta do condensador imersa na solução absorvedora (2.2.7) (50 ml da solução em balão volumétrico de 250 ml).

3.4.2.9 Interromper a destilação quando faltarem 5-10 ml para o volume do destilado atingir a marca de 250 ml.

3.4.2.10 Retirar a ponta do condensador acima do nível da solução, desconectar a conexão Kjeldahl, lavar o condensador com água destilada isenta de amônia até atingir a marca de 250 ml, e tampar o balão.

3.4.2.11 Verificar o pH do destilado com papel indicador; o mesmo deverá estar em torno de 7, caso contrário, repetir a destilação com um volume menor de amostra.

3.4.2.12 Tomar 100 ml do destilado em proveta com tampa de polietileno, neutralizar com solução de hidróxido de sódio 6N (2.2.3) (1 ml em geral é suficiente).

3.4.2.13 Adicionar 2 ml de reagente de nessler (2.2.8) e homogeneizar.

3.4.2.14 Após 30 minutos, transferir um pouco da solução reagida para o tubo de 3/4", e ler a % transmitância no espectrofotômetro a 420 nm, ajustando 100% T com a prova em branco.

3.4.2.15 Efetuar uma prova em branco, procedendo com 500 ml de água destilada isenta de amônia, conforme os itens 3.4.2.1, 3.4.2.2, 3.4.2.3, 3.4.2.5, 3.4.2.6, 3.4.2.7, 3.4.2.8, 3.4.2.9, 3.4.2.10, 3.4.2.11, 3.4.2.12, 3.4.2.13 e 3.4.2.14, e utilizando-a para ajustar o aparelho em transmitância 100%. (Ver 3.4.1.4)

3.4.2.16 Correr diariamente 2 padrões, um em concentração baixa (da ordem de 0,1 mg/l) e outro em concentração elevada (da ordem de 0,8 mg/l), para verificação da validade da curva-padrão.

3.4.3 Construção da curva-padrão

3.4.3.1 Preparar soluções-padrão de várias concentrações de amônia, fazendo diluições da solução-padrão 2.2.10 em balão volumétrico, conforme Tabela 1.

3.4.3.2 Tratar cada uma destas soluções-padrão conforme os itens 3.4.2.1, 3.4.2.2, 3.4.2.3, 3.4.2.5, 3.4.2.6, 3.4.2.7, 3.4.2.8, 3.4.2.9, 3.4.2.10, 3.4.2.11, 3.4.2.12, 3.4.2.13, e 3.4.2.14, ajustando 100% T com a prova em branco (ver 3.4.1.4).

3.4.3.3 Construir uma curva % transmitância x mg/l amônia em Nitrogênio, utilizando papel monolog, e a partir da curva elaborar uma tabela % Transmitância x mg/l amônia em Nitrogênio.

Nota : A curva de calibração vale para um determinado aparelho, e deve ser

feita nova curva cada vez que forem preparados ou utilizados novos reagentes ou for feita alguma alteração no aparelho (troca de lâmpada, de filtro, etc.).

Nota : Opcionalmente pode-se fazer a regressão linear dos pares absorvância/concentração, e com a equação obtida elaborar uma tabela.

TABELA 1
Preparo soluções-padrão

| Concentração de amônia em Nitrogênio mg/T | ml de solução 2.2.10 a elevar a 1000 ml com água destilada isenta de amônia |
|---|---|
| 0 (branco) | 0 |
| 0,2 | 20 |
| 0,3 | 30 |
| 0,5 | 50 |
| 0,8 | 80 |
| 1,0 | 100 |

4 RESULTADOS

4.1 Expressão do resultado

4.1.1 mg/l amônia em Nitrogênio = $\frac{\text{mg/l amônia em N} \times 200 \times V_D}{V_{AM} \times V_N}$, onde:

mg/l amônia em Nitrogênio é obtido da curva

V_D = volume de destilado, em ml

V_{AM} = Volume de amostra, em ml

V_N = volume para nesslerização, em ml

4.1.2 O resultado é expresso com 2 casas decimais e no máximo com 3 algarismos significativos.

4.2 Precisão e exatidão

4.2.1 Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 14ª edição, 6 amostras contendo amônia e outros constituintes dissolvidos em água destilada foram analisadas por diversos laboratórios, pelo método da nesslerização com destilação prévia, e os resultados obtidos foram os da Tabela 2.

TABELA 2

Desvios-padrão e erros relativos na determinação de amônia

| Nº de laboratórios | concentração de amônia em N µg/l | concentração de outros constituintes mg/l | Desvio-padrão relativo % | Erro relativo % |
|--------------------|----------------------------------|--|--------------------------|-----------------|
| 44 | 200 | 10 cloreto 1,0 NO ₃ - N 1,5 N - orgânico 10,0 fosfato 5,0 sílica | 46,3 | 10,0 |
| 42 | 800 | 200 cloreto 1,0 NO ₃ - N 0,8 N - orgânico 5,0 fosfato 15,0 sílica | 21,2 | 8,7 |
| 42 | 1500 | 400 cloreto 1,0 NO ₃ - N 0,2 N - orgânico 0,5 fosfato 30,0 sílica | 18,0 | 4,0 |
| 5 | 200 | 400 cloreto 0,05 NO ₃ - N 0,23 P - orgânico 7,00 P - ortofosfato 3,00 P - polifosfato | 15,7 | 2,0 |
| 6 | 800 | 400 cloreto 5,00 NO ₃ - N 0,09 P - orgânico 0,6 P - ortofosfato 0,3 P - polifosfato | 16,3 | 3,1 |
| 6 | 1500 | 400 cloreto 0,5 NO ₃ - N 0,03 P - orgânico 0,1 P - ortofosfato 0,08 poli-fosfato | 7,5 | 3,6 |

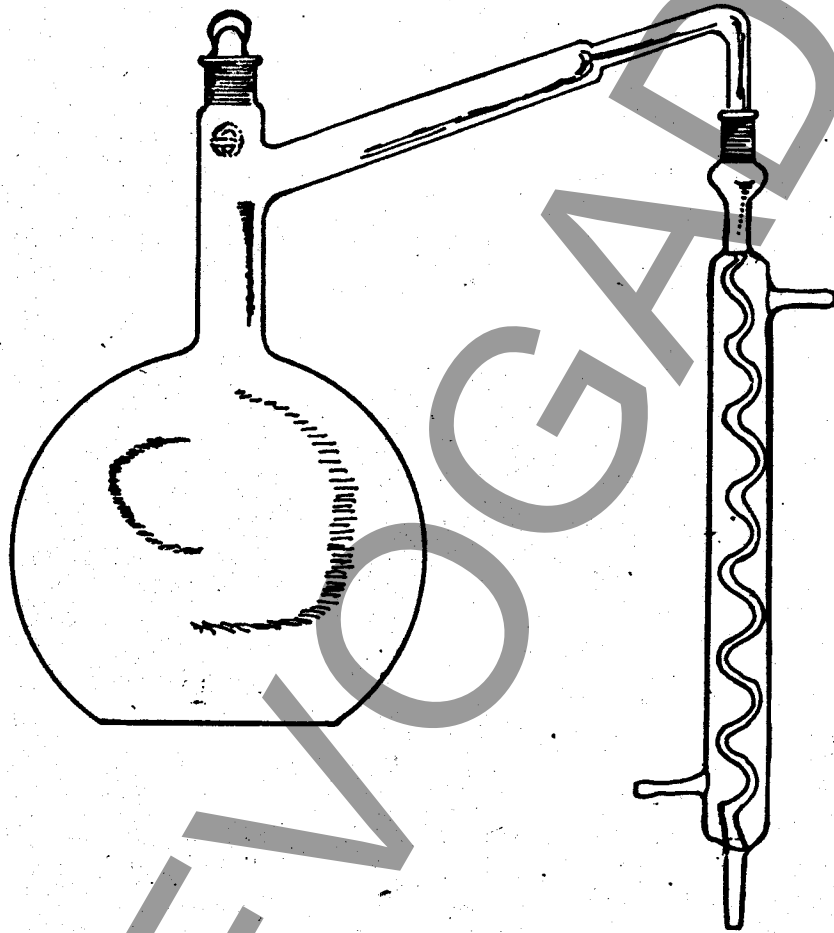


Figura 1 - Aparelhagem para destilação

ANEXO A - Uso e Verificação do Espectrofotômetro

A-1 Uso adequado e cuidados com o espectrofotômetro.

A-1.1 Reajustar a Transmitância 100 % cada vez que for mudado o comprimento de onda.

A-1.2 Antes de passar para outro comprimento de onda, girar o botão controle de luz em sentido anti-horário.

A-1.3 Quando se operar a um comprimento de onda fixo durante um longo período, verificar ocasionalmente o ajuste em 100%.

A-1.4 Os tubos calibrados devem ser manuseados com cuidado para não riscá-los.

A-1.5 Os tubos calibrados devem ser lavados com detergente comum, enxaguados com água e água destilada e secos na estufa. Tubos em uso há muito tempo podem ser limpos com mistura sulfocrômica.

A-2 Verificação do desempenho do espectrofotômetro.

A-2.1 Verificar ocasionalmente o seletor de comprimentos de onda, procedendo conforme instruções constantes do manual do aparelho, a saber:

- Colocar o seletor em 500 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.
- Ajustar o zero.
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a Transmitância em 100%.
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto, e ler a % Transmitância.
Solução de cobalto - Dissolver 22-23 g CoCl_2 p.a. em ácido clorídrico 1% e completar o volume até 1000 ml, em balão volumétrico, com ácido clorídrico 1%.
- Repetir os itens anteriores para 505, 510, 515 e 520 nm.
O seletor está em ordem se a % Transmitância entre 505 e 515 nm for menor.

A-2.2 Verificar ocasionalmente a escala.

- Colocar o seletor em 510 nm, sem tubo no aparelho e com a tampa fechada.
- Ajustar o zero.
- Colocar no aparelho um tubo com água destilada, fechar a tampa e ajustar a Transmitância em 100%.
- Substituir a água destilada por uma solução de cobalto e ler a absorvância (A_1).
- Diluir a amostra com igual volume de água destilada e ler a absorvância (A_2).
- Diluir a amostra diluída com igual volume de água destilada e ler a absorvância (A_4).

A escala está correta se
$$A_4 = \frac{A_2}{2} = \frac{A_1}{4}$$

ANEXO B - Referências Bibliográficas

B-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 13 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1971.

B-2 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard methods for the examination of water and wastewater. 14 ed. New York, APHA, AWWA, WPCF, 1975.

B-3 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of methods for chemical analysis of water and wastes. Washington, EPA, Office of Technology Transfer, 1974. (EPA - 625/6 - 74 - 003).

B-4 SAWYER, C.N. & McCARTY, P.L. - Chemistry for sanitary engineers. 2 ed. New York, McGraw - Hill Book Co., c 1967. (series in Sanitary Science and Water Resources Engineering).

B-5 EWING, G.W. - Instrumental methods of chemical analysis. 2 ed. New York, MacGraw - Hill Book Co., c 1960 (International Student Edition).

B-6 BAUSCH & LOMB - Spectronic 20; colorimeter/spectrophotometer. Instructions. 3 ed. New York, s.d.

B-7 VOGEL, A.I. - A Textbook of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis. 3 ed. London, Longmans, Green and Co. Ltd., c 1961
