



NORMA TÉCNICA

L5.186

Dez/1990
9 PÁGINAS

Água - determinação de oxigênio dissolvido - método do eletrodo de membrana: método de ensaio

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>

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE OXIGÊNIO DISSOLVIDO MÉTODO DO ELETRODO DE MEMBRANA Método de ensaio	L5.186 DEZ/90
--------	--	------------------

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

1 OBJETIVO

1.1 Esta Norma prescreve o método do eletrodo de membrana para determinação de oxigênio dissolvido em amostras de água doce e salina, efluentes domésticos e industriais.

1.2 Este método é especialmente recomendado quando as condições forem desfavoráveis para o uso do método iodométrico, ou quando este teste e suas modificações são sujeitas a erros causados por interferentes.

2 NORMA E DOCUMENTO COMPLEMENTARES

Na aplicação desta Norma é necessário consultar:

- L5.169 - Determinação de oxigênio dissolvido - Método de Winkler modificado pela saída sódica
- 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 3.4.

3.1 Oxigênio dissolvido (OD)

Concentração de oxigênio dissolvido na água, normalmente expressa em mg/L_{O₂}.

3.2 Oxigênio de saturação

Concentração de oxigênio na água que está em equilíbrio com a atmosfera, sendo dependente da temperatura e da pressão do ar medidas na superfície da água, expressa em mg/L_{O₂}.

3.3 Índice de saturação de oxigênio

Concentração de oxigênio na água, expressa como percentagem do valor

de saturação de oxigênio.

3.4 Déficit de oxigênio

Diferença entre a concentração de oxigênio na água e o valor de saturação do oxigênio em mg/L_{O₂}, considerando a temperatura da água no momento da coleta.

4 APARELHAGEM

4.1 Vidraria, materiais e equipamentos

4.1.1 Eletrodo de membrana sensível ao oxigênio, polarográfico ou galvânico acoplado a medidor apropriado.

4.1.2 Condutivímetro.

4.1.3 Frasco de DBO, vidro neutro ou borossilicato, boca estreita, volume 250-300 mL, tampa esmerilhada, com selo d'água.

Nota: No uso da aparelhagem, deve-se consultar o manual de operação do equipamento.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípio do método

5.1.1 O método do eletrodo de membrana é baseado na taxa de difusão do oxigênio através da membrana.

5.1.2 Eletrodos de membrana oxigênio-sensíveis, do tipo polarográfico ou galvânico, são compostos de dois eletrodos de metal sólido, em contato com um suporte de eletrólito, separado da solução teste por uma membrana seletiva. A diferença básica entre o sistema galvânico e o polarográfico é que, no primeiro, a reação é espontânea, similar à de uma célula de combustível, enquanto que, no último, uma fonte externa de voltagem aplicada é necessária para polarizar o eletrodo indicador. Membranas de polietileno e fluor-carbono são comumente usadas por serem permeáveis ao oxigênio molecular e relativamente rugosas. Em todos esses instrumentos, a corrente de difusão é linearmente proporcional à concentração de oxigênio molecular. A corrente pode ser facilmente convertida para unidades de concentração (mg/L) por processos de calibração.

5.2 Reagentes e soluções

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

5.2.1 Sulfito de sódio anidro, Na₂SO₃.

5.2.2 Cloreto de cobalto, CoCl₂.

5.2.3 Solução padrão de cloreto de potássio

Dissolver 745,6 mg de cloreto de potássio anidro, em água destilada e desionizada, com condutividade inferior a 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e completar a 1 000 mL. Armazenar em frasco de vidro borossilicato.

- Notas:
- Esta solução padrão, a 25°C, tem uma condutividade de 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$;
 - A Tabela 1 fornece a condutividade das soluções de cloreto de potássio em diferentes normalidades, a 25°C.

TABELA 1 - Condutividade das soluções de cloreto de potássio

Concentração KCl (N)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	mg KCl/1000 mL de solução
0,0001	14,94	7,456
0,0005	73,90	37,28
0,001	147,0	74,56
0,005	717,8	372,8
0,01	1413	745,6
0,02	2767	1481,2
0,05	6668	3728
0,1	12900	7436
0,2	14820	14912
0,5	58640	37280
1,0	111900	74560

5.3 Interferentes

5.3.1 Os eletrodos de membrana de polietileno são permeáveis a uma variedade de gases, além do oxigênio, embora não sejam facilmente des polarizados no eletrodo indicador. O uso prolongado desses eletrodos em água contendo gases, como gás sulfídrico, H_2S , tende a diminuir sua sensibilidade. Esta interferência pode ser eliminada pela mudança freqüente da membrana e calibração do equipamento.

5.3.2 O eletrodo de membrana apresenta coeficiente de temperatura relativamente alto, previsto para trocas ou permeabilidade da membrana. O efeito da temperatura na sensibilidade do eletrodo (microampères por miligrama por litro), pode ser expresso pela seguinte relação simplificada:

$$\log \phi = -0,43 mt + b$$

onde:

t = temperatura, em °C

m = constante que depende do material da membrana

b = constante que depende da espessura da membrana.

Se os valores de " ϕ " e "m" são determinados para uma temperatura (ϕ^0 e t^0), é possível calcular a sensibilidade em qualquer temperatura desejada (ϕ e t), como segue:

$$\log \phi = \log \phi^0 + 0,43 m (t - t^0)$$

Cartas nomográficas para correção de temperatura podem ser facilmente construídas, sendo encontradas nos catálogos de instruções dos fabricantes. Um exemplo é mostrado na Figura 1, onde a sensibilidade é plotada versus temperatura em coordenadas semilogarítmicas. Verificar um ou dois pontos, freqüentemente, para confirmar a calibração original. Quando for observada alguma modificação, a nova curva de calibração deve ser paralela à original, desde que seja mantido o mesmo tipo de membrana.

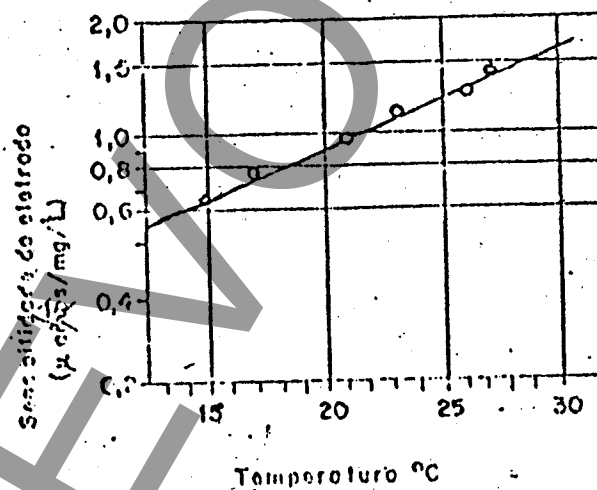


FIGURA 1 - Efeito da temperatura na sensibilidade do eletrodo

A compensação da temperatura pode ser feita automaticamente pelo uso de termostatos no circuito do eletrodo. Porém, os termostatos podem não compensar completamente sobre uma larga faixa de temperatura. Em certas aplicações, onde a alta exatidão é necessária, devem ser usadas as cartas nomográficas calibradas para corrigir o efeito da temperatura.

5.3.3 A medida do oxigênio dissolvido, em águas estuarinas ou em despejos com forte variação iônica, deve ser corrigida pelo efeito da salinidade, de acordo com a sensibilidade do eletrodo. Este tipo é particularmente significativo para grandes modificações da concentração de sais. A sensibilidade do eletrodo varia com a concentração de sal, de acordo com a seguinte relação:

$$\log \phi_s = 0,43 m_s C_s + \log \phi^0$$

onde:

ϕ_s e ϕ^0 = sensibilidade na solução salina e água destilada, respectivamente

C_s = concentração do sal (de preferência fortemente iônico)

m_s = coeficiente de salinidade (constante)

Quando ϕ_s e m_s são conhecidos, é possível calcular a sensibilidade para qualquer valor do C_s . A medida da condutividade pode ser usada para fornecer a concentração salina (C_s). Isto é particularmente aplicável para águas estuarinas. A Figura 2 mostra curvas de calibração para sensibilidade do eletrodo em função da concentração salina a diferentes temperaturas.

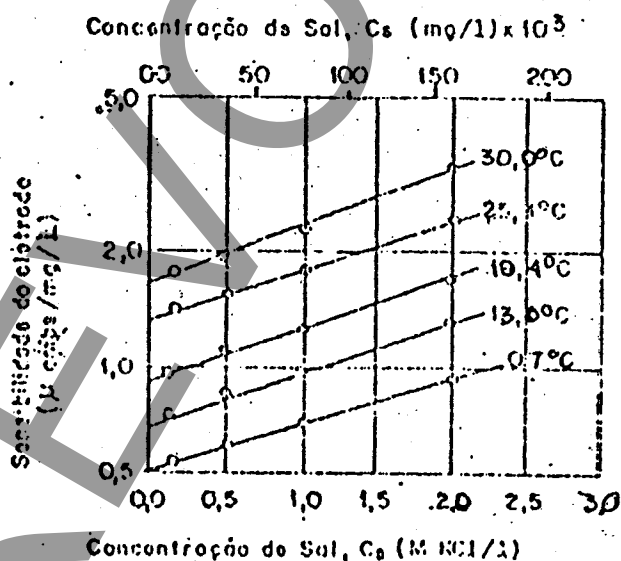


FIGURA 2 - Efeito da salinidade em diferentes temperaturas

5.4 Procedimento

5.4.1 Amostragem

A coleta e preservação da amostra para análise de oxigênio devem ser

executadas conforme Guia de Coleta e Preservação de Amostras de Água, da CETESB.

5.4.2 Calibração do aparelho.

5.4.2.1 Para calibração do aparelho, seguir as instruções do fabricante.

5.4.2.2 Normalmente, a calibração dos eletrodos de membrana é feito no ar, ou utilizando uma amostra de concentração de oxigênio dissolvido conhecida, determinada pelo método iodométrico (ver Norma L5.169 ou uma amostra isenta de oxigênio dissolvido, pela adição de excesso de sulfito de sódio (5.2.1), e alguns cristais de cloreto de cobalto (5.2.2).

Notas: a) A calibração deve ser feita, previamente, com amostras da água em teste;
b) Evitar uma calibração iodométrica quando substâncias interferentes estão presentes.

5.4.2.3 Para análise de água doce, não poluída, com ausência de substâncias interferentes, calibrar o aparelho com água destilada ou com a amostra em teste.

5.4.2.4 Para análise de água salina, calibrar o aparelho com amostras de água marinha ou água contendo uma concentração de sal constante e superior a 1 000 mg/L.

5.4.2.5 Para análise de água doce contendo substâncias poluentes ou interferentes, calibrar o aparelho com água destilada.

5.4.2.6 Para análise de água salina contendo poluentes ou interferentes, calibrar o aparelho com uma amostra de água destilada contendo a mesma concentração de sal da amostra. Adicionar à água destilada, cloreto de potássio (5.2.3), para produzir a mesma condutividade da amostra. No caso de água marinha poluída, usar na calibração uma amostra de água marinha não poluída.

5.4.2.7 Para análise de água estuarina com concentração variável de sal, calibrar o aparelho com amostras de água marinha não poluída, destilada ou de torneira. Determinar o teor de cloreto ou a concentração de sal da amostra e revisar a calibração, considerando a mudança da sensibilidade do oxigênio em água estuarina (5.3.3).

5.4.3 Medida do oxigênio dissolvido na amostra

5.4.3.1 Na execução da análise do oxigênio dissolvido, seguir todas as precauções recomendadas pelo fabricante a fim de garantir resul

tados aceitáveis.

5.4.3.2 Na operação de mudança de membrana, ter cuidados especiais para evitar contaminação por elementos sensíveis e a oclusão de bolhas de ar, o que pode conduzir a resultados mais baixos.

5.4.3.3 Utilizar um volume de amostra suficiente para recobrir a superfície da membrana e evitar bolhas de ar no frasco.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 A concentração do oxigênio dissolvido, expressa em mg/L_{O₂}, é lida diretamente no aparelho.

6.1.2 O índice de saturação do oxigênio expresso em percentagem é dado por:

$$\% \text{SAT}_{t, P_L} = \frac{(\text{OD}) (101\,325) (100)}{(\text{OD}_s) (P_L)}$$

onde:

t = temperatura no momento da coleta, °C

P_L = pressão barométrica no local, em Pa

OD = oxigênio dissolvido na temperatura t (°C) e na pressão P_L (Pa)

OD_s = oxigênio dissolvido na saturação a t (°C) e a 101 325 Pa (Tabela 2)

Nota: Para determinar a solubilidade do oxigênio na água, a uma pressão barométrica, P_L, diferente de 101 325 Pa, utilizar a seguinte equação:

$$\text{OD}'_s = \text{OD}_s \frac{P_L - P_V}{101\,325 - P_V}$$

onde:

OD'_s = solubilidade do oxigênio a ser determinada, em mg/L, a uma dada pressão

OD_s = oxigênio dissolvido na saturação a 101 325 Pa, em mg/L, (obtido na Tabela 2)

P_L = pressão barométrica no local, em Pa

P_V = pressão do vapor de água saturado à temperatura da água e expressa em Pa.

Nota: Para altitudes menores que 1 000 m e temperatura inferior

a 25°C, ignorar o valor de P_V . A equação é simplificada para:

$$OD'_s = OD_s \frac{P_L}{101.325}$$

6.1.4 Citar a temperatura da amostra no momento da coleta.

6.2 Precisão e exatidão

Segundo o APHA/AWWA/WPCF, a maioria dos sistemas de eletrodos de membrana, comercialmente disponíveis, possuem uma exatidão de $\pm 0,1 \text{ mg/LO}_2$ e uma precisão de $\pm 0,05 \text{ mg/LO}_2$.

/TABELA 2

RENOVAGADA

TABELA 2 - Solubilidade do oxigênio na água em presença de água saturada com ar a 101 325 Pa (mg O₂/L)

Concentração de cloreto na água (mg/L)	0	5000	10000	15000	20000
0	14,60	13,72	12,00	12,13	11,41
1	14,19	13,35	12,56	11,81	11,11
2	13,81	12,99	12,23	11,51	10,83
3	13,44	12,65	11,91	11,22	10,56
4	13,09	12,33	11,61	10,94	10,30
5	12,75	12,02	11,32	10,67	10,05
6	12,43	11,72	11,05	10,41	9,82
7	12,12	11,43	10,78	10,17	9,59
8	11,83	11,16	10,53	9,93	9,37
9	11,55	10,90	10,29	9,71	9,16
10	11,27	10,65	10,05	9,49	8,96
11	11,01	10,40	9,83	9,28	8,77
12	10,76	10,17	9,61	9,08	8,58
13	10,52	9,95	9,41	8,89	8,41
14	10,29	9,73	9,21	8,71	8,24
15	10,07	9,53	9,04	8,53	8,07
16	9,85	9,33	8,83	8,36	7,91
17	9,65	9,14	8,65	8,19	7,78
18	9,45	8,95	8,48	8,03	7,61
19	9,26	8,77	8,32	7,88	7,47
20	9,07	8,60	8,16	7,73	7,33
21	8,90	8,44	8,00	7,59	7,20
22	8,72	8,28	7,85	7,45	7,07
23	8,56	8,12	7,71	7,32	6,95
24	8,40	7,97	7,57	7,19	6,83
25	8,24	7,83	7,44	7,06	6,71
26	8,09	7,69	7,31	6,94	6,60
27	7,95	7,55	7,18	6,83	6,49
28	7,81	7,42	7,06	6,71	6,38
29	7,67	7,30	6,94	6,68	6,28
30	7,54	7,17	6,83	6,49	6,18
31	7,41	7,05	6,71	6,39	6,08
32	7,28	6,94	6,61	6,29	5,99
33	7,16	6,82	6,50	6,19	5,90
34	7,05	6,71	6,40	6,10	5,81
35	6,93	6,61	6,30	6,01	5,72
36	6,82	6,51	6,20	5,92	5,64
37	6,71	6,40	6,11	5,83	5,56
38	6,61	6,31	6,02	5,74	5,48
39	6,51	6,21	5,93	5,66	5,40
40	6,41	6,17	5,84	5,58	5,33
41	6,31	6,03	5,76	5,50	5,25
42	6,22	5,94	5,68	5,42	5,18
43	6,13	5,85	5,60	5,35	5,11
44	6,04	5,77	5,52	5,27	5,04
45	5,95	5,69	5,44	5,20	4,98
46	5,86	5,61	5,37	5,13	4,91
47	5,78	5,53	5,29	5,06	4,85
48	5,70	5,45	5,22	5,00	4,78
49	5,62	5,38	5,15	4,93	4,72
50	5,54	5,31	5,08	4,87	4,66