



NORMA TÉCNICA

L5.400

Set/1987
6 PÁGINAS

Determinação de fluoreto em águas - método do eletrodo de íon seletivo: 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](http://www.cetesb.sp.gov.br)

CETESB	DETERMINAÇÃO DE FLUORETO EM ÁGUAS MÉTODO DO ELETRODO DE ÍON SELETIVO	L5.400
	Método de ensaio	SET/87

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Aparelhagem.....	1
3 Reagentes.....	2
4 Coleta de amostras.....	2
5 Execução do ensaio.....	2
6 Resultados.....	5

1 OBJETIVO

1.1 A presente norma prescreve o método de determinação de fluoreto em amostras de águas naturais e de abastecimento, efluentes industriais e domésticos.

1.2 O presente método se aplica para a determinação de fluoreto em concentrações de 0,10 mg/L até valores acima de 2,00 mg/L.

2 APARELHAGEM

2.1 Vidraria, materiais e equipamentos.

2.1.1 Conjunto para destilação (Figura 1), constituído de:

- balão de destilação, fundo chato, haste longa, vidro borossilicato, 1 000 mL, junta 19/38;
- adaptador para termômetro;
- condensador Graham, 300 mm, junta 19/38; e
- balão volumétrico, 350 mL, para recolhimento do destilado.

2.1.2 Balões volumétricos de vidro borossilicato, classe A, diversos volumes.

2.1.3 Balões volumétricos de vidro borossilicato, classe B, diversos volumes.

2.1.4 Pérolas de ebulição, vidro borossilicato.

2.1.5 Chapa de aquecimento.

2.1.6 Termômetro - 0 a 250°C.

2.1.7 Barras de agitação.

2.1.8 Potenciômetro digital ou medidor de íon seletivo com escala em milivolt expandida.

2.1.9 Eletrodo de fluoreto.

2.1.10 Eletrodo de referência.

3 REAGENTES

3.1 Ácido sulfúrico conc. p.a.

3.2 Solução estoque de fluoreto: dissolver 221,0 mg de fluoreto de sódio anidro, NaF, em água destilada e diluir a 1 000 mL; 1,00 mL = 100 $\mu\text{g F}^-$.

3.3 Solução padrão de fluoreto: diluir 100 mL da solução estoque para 1 000 mL com água destilada; 1,00 mL = 10,0 $\mu\text{g F}^-$.

3.4 Solução tampão de fluoreto: tomar aproximadamente 500 mL de água destilada em um béquer de 1 000 mL e adicionar 57 mL de ácido acético glacial p.a., 58 g de cloreto de sódio p.a., NaCl, e 4,0 g de 1,2 ácido ciclohexilenodiaminotetracético (CDTA)¹. Agitar até dissolução dos sais. Colocar o bequer em um banho de gelo e adicionar vagarosamente hidróxido de sódio 6 N (aproximadamente 125 mL), com agitação constante. O pH da solução deverá estar entre 5,3 e 5,5. Transferir para o balão volumétrico de 1 000 mL e adicionar água destilada até a marca.

4 COLETA DE AMOSTRAS

Utilizar preferivelmente frascos de polietileno para coletar e estocar amostras para análise de fluoreto. Frascos de vidro poderão ser usados, desde que se saiba previamente que a amostra a ser analisada não contenha alta concentração de fluoreto.

5 EXECUÇÃO DO ENSAIO

5.1 Princípio do método

5.1.1 O eletrodo de fluoreto é um sensor ion seletivo. O elemento principal do eletrodo é um cristal de fluoreto de lântânio através do qual estabelece-se uma diferença de potencial com as soluções contendo fluoreto em diferentes concentrações. Uma das faces do cristal entra em contato com a amostra e a outra com a solução interna de referência. A célula pode ser representada da seguinte maneira: Ag/Ag Cl, Cl⁻(0,3 M), F⁻(0,001 M)/LaF₃/amostra/eletrodo de referência.

O eletrodo de fluoreto pode ser usado com um eletrodo de referência de calometano.

O eletrodo de fluoreto mede a atividade do íon fluoreto mais eficien

¹ Também chamado de 1,2 ácido ciclohexilenodinitrilotetracético

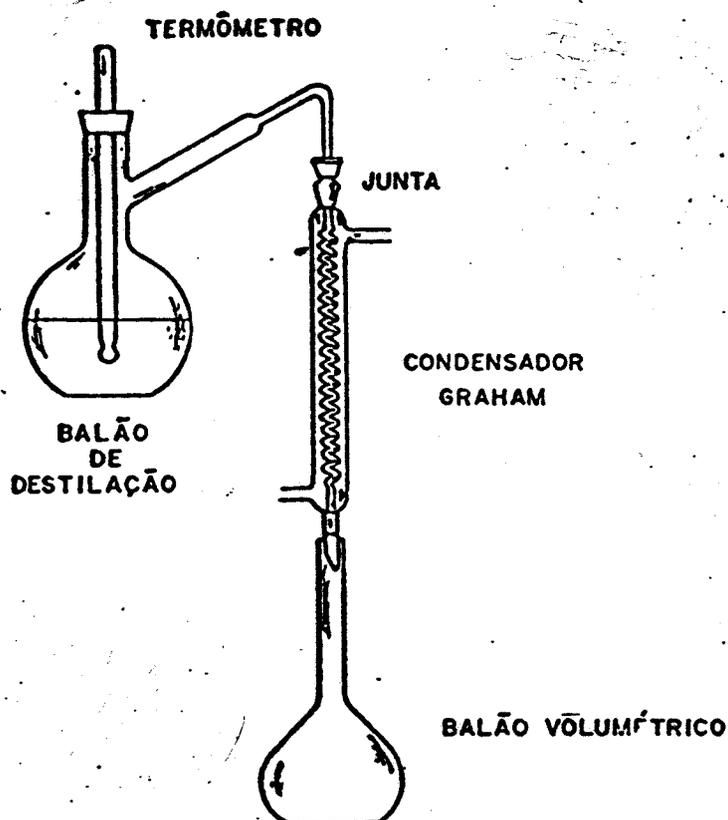


FIGURA 1 - Conjunto para destilação

temente do que a sua concentração. A atividade do íon fluoreto depende da força iônica total da solução do pH e dos complexos de fluor presentes. O eletrodo irá medir a concentração de fluoreto, desde que mantenha através de um tampão apropriado a força iônica do meio uniforme, obedecendo-se a faixa de pH, e mantendo-se o íon fluoreto do complexo na forma iônica.

5.2 Interferentes

O íon fluoreto forma complexos com muitos cátions polivalentes, preferivelmente com alumínio e ferro. Essa complexação é dependente do pH da solução, dos níveis de fluoreto e das espécies complexantes. Contudo, o reagente CDTA (ácido ciclohexilenodiaminotetracético), um dos componentes da solução tampão, irá complexar os cátions interferentes deixando dessa maneira os íons fluoretos livres. Concentrações de alumínio, o interferente mais comum, na faixa de

até 3,0 mg/L pode ser complexado pelo CDTA.

Em meio ácido as formas de fluoreto são pobremente ionizadas no complexo HF.HF, mas a solução tampão mantém o pH acima de 5 minimizando a formação do complexo fluoreto-hidrogênio, em solução alcalina o íon hidroxila pode interferir na resposta do eletrodo sempre que a sua concentração for dez vezes maior do que a concentração do íon fluoreto. A manutenção do pH através do tampão impede essa interferência.

Fluoretos são muito usados em processos industriais. Soluções diluídas de fluoborato e ácido fluobórico hidrolisam liberando íon fluoreto, mas em soluções concentradas como em efluentes de eletrodeposição a hidrólise não ocorre completamente. A destilação destas amostras ou a medida de fluoborato com o eletrodo seletivo de fluoborato é conveniente.

5.3 Procedimento

5.3.1 Destilação preliminar

5.3.1.1 No balão de ebulição colocar 400 mL de água destilada e adicionar cuidadosamente com agitação constante, 200 mL de H₂SO₄ conc. p.a. (item 3.1).

5.3.1.2 Homogeneizar, adicionar 25 a 35 pérolas de ebulição (2.1.4) e conectar o balão ao sistema de destilação (item 2.1.1), aquecê-lo lentamente no início e aumentar gradativamente até atingir a temperatura de 180°C.

5.3.1.3 Descartar o destilado que poderá conter contaminação de fluoreto e utilizar a mistura ácido/água remanescente no balão para destilações subsequentes. A mistura ácido-água pode ser reutilizada enquanto não for prejudicada a recuperação de fluoreto e nem apareçam interferentes no destilado. A validade da reutilização da mistura será ditada por uma boa recuperação de padrão conhecido.

5.3.1.4 Esfriar o conteúdo do balão até uma temperatura inferior a 120°C, adicionar 300 mL da amostra e proceder conforme item 5.3.1.2. Recolher 300 mL do destilado em balão volumétrico de 350 mL e completar a marca com água destilada.

Nota: É importante que a temperatura de destilação não ultrapasse os 180°C para evitar arraste de sulfato para o destilado.

5.3.2 Ajuste do aparelho

Calibrar o aparelho de acordo com a manual de instruções que o acompanha.

5.3.3 Construção da curva padrão

Preparar uma série de padrões pela diluição com água destilada de 5,0; 10,0 e 20,0 mL da solução padrão (item 3.3), respectivamente em balão volumétrico de 100 mL.

Estes padrões são equivalentes a 0,5; 1,0 e 2,0 mg/L F⁻.

5.3.4 Tratamento dos padrões e amostras

Em bequer de 100 mL ou outro frasco conveniente adicionar de 10,0 a 25,0 mL do padrão ou amostra. Adicionar igual volume da solução tampão de fluoreto (item 3.4). O volume final deverá ser suficiente para a imersão dos eletrodos e permitir a operação com a barra agitadora. Manter os padrões e amostras na mesma temperatura, preferivelmente à temperatura ambiente.

5.3.5 Medida com o eletrodo

Mergulhar os eletrodos em um padrão de 0,5 mg/L F⁻ e medir com agitação em agitador magnético, o desenvolvimento do potencial. Cessar a agitação antes de fazer a leitura pois, as bolhas de ar formadas ao redor do eletrodo, poderão causar oscilações de leitura resultando falsos valores. Deixar os eletrodos em contato com a solução durante 3 minutos (ou até estabelecer-se o equilíbrio) antes da leitura final. Um isolamento térmico entre o bequer e o agitador magnético evita o aquecimento da solução. Lavar os eletrodos com água destilada e secá-los entre as leituras. Repetir as leituras com concentrações crescentes de fluoreto para padrões e amostras.

Quando usar um potenciômetro com escala expandida ou medidor de íon seletivo, recalibrar frequentemente o potencial do eletrodo pela leitura do padrão de 1,00 mg/L F⁻ e ajustar o controle de calibração, se necessário, até obter as mesmas leituras anteriores. Recalibrar após cada leitura do padrão para preparação da curva.

Se a leitura direta da concentração não for possível, construir uma curva utilizando os valores de potencial em mv x mg/L F⁻ em papel monolog.

Nota: Para verificação do estado dos eletrodos e do aparelho proceder conforme indicado no manual do equipamento.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

$$\text{6.1.1 } \text{mg/L F}^- = \frac{\mu\text{g F}^-}{\text{mL da amostra}}$$

6.1.2 Precisão e exatidão

Conforme "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 16ª ed., uma amostra sintética contendo 0,850 mg/L F^- em água destilada, foi analisada em 111 laboratórios pelo método do eletrodo, com um desvio padrão relativo de 3,6% e um erro relativo de 0,7%.

Uma segunda amostra sintética contendo 0,750 mg/L F^- , 2,5 mg/L $(NaPO_3)_6$, e 300 mg/L de alcalinidade como $NaHCO_3$ foi analisada em 111 laboratórios pelo método do eletrodo com um desvio padrão relativo de 4,8% e um erro relativo de 0,2%.

Uma terceira amostra sintética contendo 0,900 mg/L F^- , 0,500 mg/L Al, e 200 mg/L SO_4^{--} foi analisada em 13 laboratórios pelo método do eletrodo, com um desvio padrão relativo de 2,9% e um erro relativo de 4,9%.
