

CETESB	ÁGUA - DETERMINAÇÃO DE CÁLCIO - MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA Método de ensaio	L5.109 JUN/89
--------	---	------------------

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 - Referências bibliográficas	11

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de cálcio 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

Devem ser consultados os seguintes documentos:

- 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 L5.012.

4.1.2 Espectrofotômetro de absorção atômica, constituído essencialmente de:

- a) fonte de energia radiante, que emite o espectro discreto do cálcio (lâmpada de cátodo óco de cálcio);
- 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;
- 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 na 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 emitido 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 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 expandida 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 concentradas.

5.2 Princípio do método

Para a determinação das várias formas de cálcio, a amostra ou amostra pré-tratada é vaporizada e atomizada em chama de ar-acetileno, em condições de operação específicas. A quantidade de energia radiante, emitida por uma lâmpada de cátodo ôco de cálcio, de comprimento de onda 422,7 nm e absorvida na chama, é proporcional à concentração de cálcio 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 7 kgf/cm², para evitar contaminação pela acetona.

5.3.4 Solução de lantânio: Dissolver 58,65 g de óxido de lantânio La₂O₃, em 250 mL HCl conc., adicionando o ácido ao óxido. Diluir a 1 000 mL com água destilada e desionizada.

5.3.5 Solução - estoque de cálcio: A 2,4972 g de carbonato de cálcio, CaCO₃, adicionar 50 mL de água destilada e desionizada. Adicionar, gota a gota, um volume mínimo de HCl conc., cerca de 10 mL, para completar a dissolução. Diluir a 1 000 mL com água destilada e desionizada. 1,00 mL desta solução contém 1,00 mg Ca.

5.4 Interferentes

5.4.1 Em amostras com teor elevado de sólidos dissolvidos pode ocorrer absorção não atômica. Este tipo de interferência se controla utilizando-se a técnica de extração 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-se 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.

5.4.4 Na determinação do cálcio causam interferência química os silicatos, os fosfatos, os sulfatos, o alumínio e o ferro. A interferência é controlada adicionando-se cloreto de lantânio aos padrões e à amostra.

5.5 Coleta de amostras

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

5.6 Procedimento para determinação de cálcio 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 cálcio, fazendo diluições da solução-estoque (5.3.5) em balão volumétrico, com solução de HNO_3 0,15%, de modo a se obter soluções-padrão numa faixa de concentração que inclua a concentração de cálcio esperada.

Nota: Quando se tratar de amostras de água do mar, construir a curva de calibração usando a técnica de adição-padrão (5.6.1.4).

5.6.2.3 Adicionar a 100 mL de cada solução-padrão, 0,2 mL de solução de lantânio (5.3.4).

5.6.2.4 Queimar cada solução na chama, ler a absorvância.

Nota: A média de valores de absorvância obtidos para cada solução-padrão é mais confiável que um valor isolado.

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

5.6.2.6 Descartar as soluções-padrão após o uso.

Notas: 1) Opcionalmente, pode-se determinar a equação da reta que melhor se adapte aos pontos obtidos, por meio da regressão linear.

2) A curva de calibração vale para um determinado aparelho, e deve ser feita nova curva para cada lote de amostras.

5.6.3 Processamento da amostra

5.6.3.1 Pré-tratar as amostras, conforme Norma CETESB L5.012, seção 4.4.2. No caso de amostras de águas naturais e de abastecimento, pode-se usar uma alíquota homogênea sem pré-tratamento ou apenas decantada.

Notas: 1) Em geral, a quantidade de cálcio presente nas amostras não requer concentração. Se necessário, considerar as seções 4.2.4 e 4.4.5, da Norma L5.012.

2) No caso de amostras de água do mar, em geral são necessários uma diluição da amostra e o uso do queimador a 90° . Concentração por evaporação não é necessária nem recomendada. Usar a técnica de adição-padrão (5.6.1.4).

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

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

5.6.3.3 Preparar uma prova em branco, diluindo HNO_3 conc. de modo a obter 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 Adicionar à amostra, ou à amostra pré-tratada, bem como à prova em branco, solução de lantânio (5.3.4) na proporção de 50 mL de amostra: 0,1 mL de solução de lantânio.

5.6.3.5 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.

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

5.6.3.7 Correr um padrão com cada lote de amostras, desde o pré-tratamento.

5.6.3.8 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:

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

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

5.6.4.2 Extrair estas misturas e um branco da própria amostra conforme Norma CETESB L5.012, seção 4.4.7 (Extração com APDC/MIBC).

5.6.4.3 Zerar o espectrofotômetro com solvente saturado de água, e ler as absorvâncias do branco e das misturas.

5.6.4.4 Construir um gráfico absorvância x concentração conhecida, e dele extrapolar a concentração da amostra.

5.7 Procedimento para determinação do cálcio dissolvido

5.7.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme a seção 5.6.1.1.

5.7.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme seção 5.6.2.

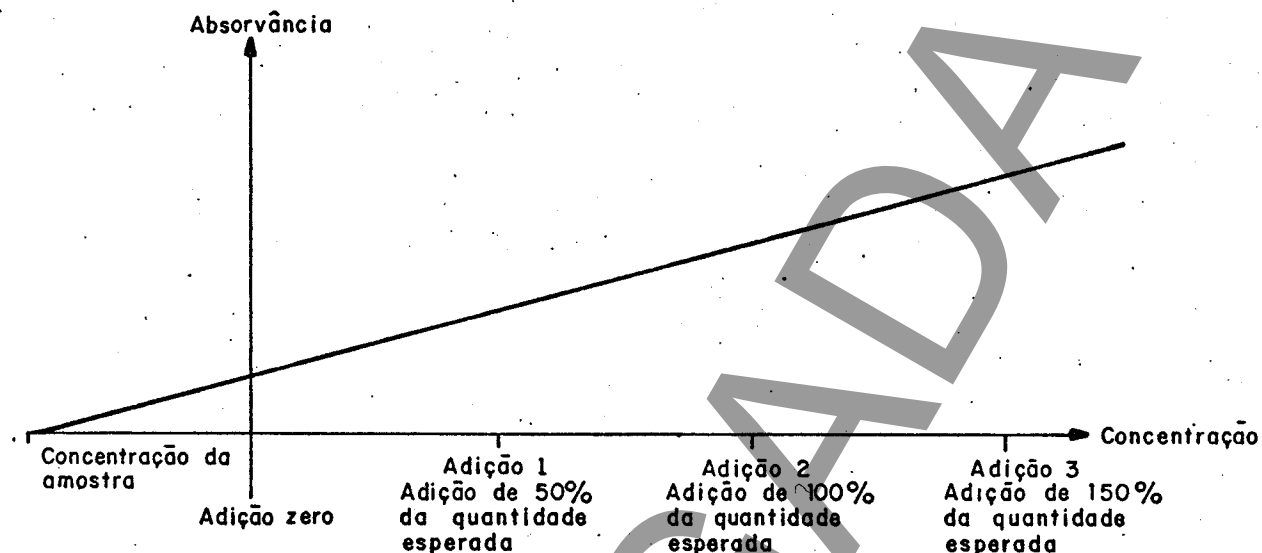


FIGURA - Gráfico da adição-padrão

5.7.3 Processamento da amostra

5.7.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a Norma CETESB L5.012, seção 4.4.1. Em geral a quantidade de cálcio presente nas amostras não requer concentração. Se necessário, considerar as seções 4.2.4 e 4.4.5 da Norma L5.012.

Nota: No caso de amostras de água do mar, em geral são necessárias diluições da amostra e o uso do queimador a 90°. Concentração por evaporação não é necessária nem recomendada.

5.7.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada conforme a seção 5.6.3, 5.6.3.2 a 5.6.3.8. Considerar também a seção 5.6.4.

5.8 Procedimento para determinação do cálcio em suspensão

5.8.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme a seção 5.6.1.

5.8.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme a seção 5.6.2.

5.8.3 Processamento da amostra

5.8.3.1 Pré-tratar a amostra conforme na Norma L5.012, seção 4.4.3

5.8.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada conforme a seção 5.6.3 de 5.6.3.2 a 5.6.3.8. Considerar também a seção 5.6.4.

5.9 Determinação do cálcio extraível

5.9.1 Ajuste do aparelho

Proceder conforme a seção 5.6.1.1.

5.9.2 Construção da curva de calibração

Proceder conforme a seção 5.6.2.

5.9.3 Processamento da amostra

5.9.3.1 Pré-tratar a amostra conforme a Norma L5.012, seção 4.4.4. Em geral a quantidade de cálcio presente nas amostras não requer concentração. Se necessário, considerar as seções 4.2.4 e 4.4.5, da Norma L5.012.

Nota: No caso de amostras de água do mar, em geral são necessários uma diluição da amostra e o uso do queimador a 90°. Concentração por evaporação não é necessária nem recomendada.

5.9.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada conforme a seção 5.6.3 de 5.6.3.2 a 5.6.3.8. Considerar também a seção 5.6.4.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 Para cada forma de cálcio, a concentração de Ca é dada por:

$$C = B \times F$$

onde:

C = concentração de Ca, mg/L, na amostra

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:

$$F = \frac{V_c \times d_1 \times d_2 \times \dots \times d_n}{V_o \times 1_1 \times 1_2 \times \dots \times 1_n}$$

onde:

V_c = volume a que a amostra original foi concentrada

V_o = volume original de amostra

d = volume a que foi elevada a alíquota em balão volumétrico

1 = volume da alíquota a ser diluída

6.2 Precisão e exatidão

Num só laboratório da Environmental Protection Agency, para concentrações de cálcio de 9 mg/L e de 36 mg/L os desvios-padrão foram $\pm 0,3$ e $\pm 0,6$, respectivamente. Nessas concentrações e recuperação é de 99%.

/ANEXO

REVOGADA

ANEXO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 14 ed., New York, APHA, AWWA, WPCF, 1975.
- 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 Instrumental Analysis of Chemical Pollutants training manual. Cincinnati, Ohio, EPA, Training Programs, 1974.
- A-6 HALLBACH, Paul F. - An Introduction to Atomic Absorption spectroscopy. Cincinnati, Ohio, EPA, Training Programs, s.d.
- A-7 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Absorption Spectroscopy. Springvale, Australia, Varian techtron, 1972.
-