

CETESB	ÁGUA – DETERMINAÇÃO DE TITÂNIO – MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA	L5.194
	Método de ensaio	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.....	6
Anexo - Referências bibliográficas.....	9

1 OBJETIVO

1.1 A presente Norma prescreve o método de determinação de titânio em amostras de água natural e de abastecimento, efluentes domésticos e industriais, 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 titânio (lâmpada de catodo oco de titânio);
- b) sistema atomizador-queimador, para produzir vapor atômico de solução da amostra, em chama de ácido nitroso-acetileno, a cerca de 3 000°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 específica, 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 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 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 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 muito concentradas.

5.2 Princípio do método

Para a determinação das várias formas de titânio, a amostra, ou amostra pré-tratada, é vaporizada em chama de ácido nitroso-acetileno, em condições de operação específicas. A quantidade de energia radiante, emitida por uma lâmpada de catodo oco de titânio, de comprimento de onda 365,2 nm e absorvida na chama, é proporcional à concentração de titânio na amostra.

5.3 Reagentes

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

5.3.1 Reagentes constantes das seções 3.2.1 a 3.2.4 da norma CETESB 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 o cilindro quando a pressão estiver abaixo de 686,5 kPa (7 kgf/cm²), para evitar contaminação pela acetona.

5.3.4 Óxido nitroso (N₂O), em cilindros à pressão de 4,9 MPa (50 kgf/cm²), providos de válvula reguladora de dois estágios, com manta de aquecimento para evitar congelamento do regulador durante a operação, o que pode ocasionar leituras erradas ou retorno da chama.

5.3.5 Solução-estoque de titânio

Dissolver 3,960 g de cloreto de titânio (IV), (TiCl₄ 99,8 ou 99,9%), em uma mistura de volumes iguais de HCL 1N e HF 1N; diluir a 1.000 mL com esta mistura ácida;

$$1,00 \text{ mL} = 1,00 \text{ mg Ti.}$$

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 do metal neste tipo de amostra.

5.4.2 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 denomina interferência química, que se controla adicionando à amostra

tra e padrões uma substância que impede a formação de um composto entre o íon interferente e o elemento a ser determinado.

5.4.3 Chama de temperatura suficientemente elevada para causar a ionização de parte dos átomos a serem determinados leva a uma redução da absorção. Este tipo de interferência se controla adicionando à amostra, aos padrões e ao branco um excesso de um elemento facilmente ionizável.

5.5 Coleta de amostras

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

5.6 Procedimento para determinação de titânio total

5.6.1 Ajuste do aparelho

Em vista da grande variedade de marcas e de 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 aparelho.

5.6.2 Construção da curva de calibração

5.6.2.1 Deve ser empregado ácido de um mesmo lote na preservação, nos 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 titânio, fazendo diluições da solução-estoque (5.3.5) em balão volumétrico, de modo a obter soluções-padrão na faixa de concentração em que a curva de calibração apresenta linearidade.

5.6.2.3 Queimar cada solução na chama e ler a absorvância, utilizando o branco para zerar o aparelho.

5.6.2.4 Construir uma curva de calibração absorvância x mg Ti/L, em papel milimetrado.

5.6.2.5 Descartar as soluções-padrão após o uso.

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

b) 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 a amostra conforme a norma CETESB L5.012, em sua 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.

Nota: Para determinação de titânio total e em suspensão, adicionar 2 mL de H_2SO_4 conc. (para um volume final de 100 mL) além do HNO_3 conc. já adicionado. Quando a solubilização estiver completa, aquecer até o aparecimento de fumos brancos de SO_3 . Esfriar e adicionar HNO_3 conc. até que a diluição final contenha 0,5% (v/v) HNO_3 .

5.6.3.2 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.

5.6.3.3 Lavar o atomizador, aspirando soluções de HNO_3 0,15%, e zerar o aparelho.

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 da 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 padrão com cada lote de amostras, desde o pré-tratamento.

5.6.3.7 Desligar a chama, colocando a válvula em posição de entrada de ar e fechando a seguir o fornecimento de acetileno.

5.7 Titânio 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. Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

5.7.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.7.

5.8 Determinação do titânio 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.

5.8.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.7.

5.9 Determinação do titânio 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. Considerar também as seções 4.2.4 e 4.4.5 da mesma norma.

5.9.3.2 Prosseguir com a amostra assim pré-tratada, conforme 5.6.3, de 5.6.3.2 a 5.6.3.7.

6 RESULTADOS

6.1 Expressão dos resultados

6.1.1 Para cada amostra de Ti, a concentração de Ti é dada por:

$$C = B \times F$$

onde:

C = concentração de Ti, 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 doméstico e industrial com adição de concentrações de 2:0; 10 e 50 mg Ti/L, o desvio-padrão encontrado foi de $\pm 0,07$; $\pm 0,1$ e $\pm 0,4$, respectivamente. As recuperações destes níveis foram de 97%; 91% e 88%, respectivamente.

/ANEXO

REVOGADA

ANEXO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A-1 AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 16 ed., New, York, APHA, AWWA, WPCF, 1975.
- A-2 ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Manual of Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Washington, EPA, Office of Technology Transfer, 1979.
- A-3 ENVIRONMENTAL CANADA - Water Quality Branch - Analytical Methods Manual. Ottawa, 1974.
- A-4 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-5 HALLBACH, Paul F. - An Introduction to Atomic Absorption Spectroscopy. Cincinnati, Ohio, Environmental Protection Agency, Training Programs, s.d.
- A-6 INSTRUMENTAL Analysis of Chemical Pollutants Training Manual. Cincinnati, Ohio, Environmental Protection Agency, Training Programs, 1974.
- A-7 PARKER, C.R. - Water Analysis by Atomic Spectroscopy. Springvale, Australia, Varian Techtron, 1972.
-