



NORMA TÉCNICA

L10.102

Jul/1989
7 PÁGINAS

Sedimentos - determinação de mercúrio total - método da espectrofotometria de absorção atômica - geração de vapor a frio: 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	SEDIMENTOS – DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO TOTAL – MÉTODO DA ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA – GERAÇÃO DE VAPOR À FRIO Método de ensaio	L10.102 JUL/89
--------	---	-----------------------

SUMÁRIO	Pág.
1 Objetivo.....	1
2 Definição.....	1
3 Aparelhagem.....	1
4 Execução de ensaio.....	2
5 Resultados.....	6
Anexo - Referências bibliográficas.....	7

1 OBJETIVO

A presente Norma prescreve o método para a determinação de mercúrio total em sedimentos pelo método da geração de vapor à frio.

2 DEFINIÇÃO

Para os efeitos desta Norma é adotada a seguinte definição:

Mercúrio total

É a medida equivalente a concentração de mercúrio orgânico e inorgânico.

3 APARELHAGEM

3.1 Vidraria, materiais e equipamentos

3.1.1 Pipetas, volumétricas, classe A de diversos volumes.

3.1.2 Pipetas graduadas, de diversos volumes.

3.1.3 Balão volumétricos, classe A de diversos volumes.

3.1.4 Bandeja de vidro neutro.

3.1.5 Frasco de DBO, com tampa.

3.1.6 Almofariz de porcelana.

3.1.7 Estufa para operar a 60°C.

3.1.8 Peneiras com malhas de 20 e 80 mesh.

3.1.9 Balança analítica.

3.1.10 Banho-maria.

3.1.11 Freezer.

3.1.12 Espectrofotômetro de absorção atômica, com os seguintes acessórios:

- lampada de cátodo oco ou EDL de mercúrio;
- registrador;
- cela de absorção, caminho óptico de 10 - 18 cm e janelas de quartzo;
- bomba de ar com vazão de 1 L/min ou vácuo com a mesma vazão;
- aerador de vidro, com junta esmerilhada para ser utilizada em conjunto com o frasco de DBO;
- tubo de secagem, 150 x 20 mm, contendo 20 g de $Mg(ClO_4)_2$;
- dispositivo para absorção de vapores de mercúrio, contendo:
 - carvão ativado, ou
 - solução de $KMnO_4$ 0,1 N e solução de H_2SO_4 10% em partes iguais, ou
 - iodo 0,25% em solução de KI á 3%;
 - conexões de vidro, em T;
 - tubos de Tygon para conexões.

Nota: Poderá ser utilizado um sistema de detecção de mercúrio para operar em 253,6 nm, com caminho óptico de 30 cm, a ser utilizado como alternativa de espectrofotômetro de absorção atômica.

4 EXECUÇÃO DE ENSAIO

4.1 Princípio do método

Uma massa conhecida da amostra, é digerida com água régia, por 2 minutos a 95°C, seguida de oxidação e posterior redução ao estado elementar. O mercúrio é quantificado em espectrofotômetro de absorção atômica, pela técnica de vaporização a frio.

4.2 Regentes

Devem ser empregados reagentes p.a.-A.C.S. de um mesmo lote na preparação de reagentes, no processamento da prova em branco, das soluções padrão e da amostras. É recomendado o uso de reagentes de baixo teor de mercúrio.

4.2.1 Água destilada e desionizada.

4.2.2 Ácido nítrico concentrado.

4.2.3 Ácido clorídrico concentrado.

4.2.4 Ácido sulfúrico concentrado.

4.2.5 Água régia: Preparar no momento do uso. Adicionar, cuidadosamente, 3 volumes de ácido clorídrico concentrado (4.2.3) a um volume de ácido nítrico concentrado (4.2.2).

4.2.6 Solução de cloreto estanoso à 10%: (Preparar diariamente dissolver 100 g de cloreto estanoso ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em água destilada e desionizada (4.2.1) contendo 12,5 mL de HCl conc. (4.2.3) avolumar a 1 000 mL com água destilada e desionizada, (4.2.1).

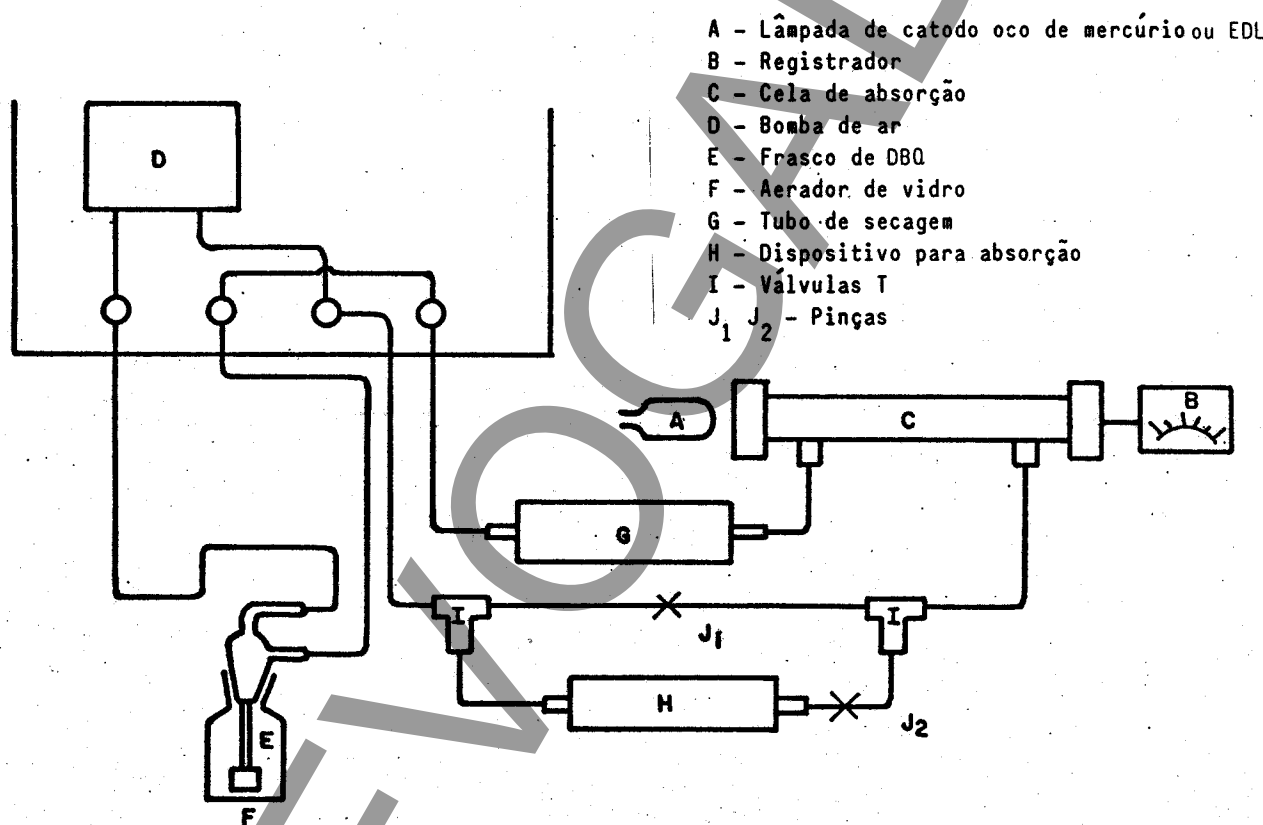


FIGURA 1 Esquema do equipamento para determinação de mercúrio

4.2.7 Solução de permanganato de potássio à 5%: dissolver 5 g de permanganato de potássio (KMnO_4) em 100 mL de água destilada e desionizada, (4.2.1).

4.2.8 Solução de persulfato de potássio à 5% (estabilidade 7 dias) dissolver 5 g de persulfato de potássio ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) em 100 mL de água destilada e desionizada, (4.2.1)

Nota: Esta solução não pode ser aquecida durante seu preparo.

4.2.9 Solução de cloreto de hidroxilamônio à 12%: dissolver 120 g de cloreto de hidroxilamônio (HONH_3Cl) em 1 000 mL de água destilada e desionizada, (4.2.1). Alternativamente, dissolver 120 g de cloreto de sódio (NaCl) e 12 g de sulfato de hidroxilamônio [$(\text{HONH}_3)_2\text{SO}_4$] em 1 000 mL de água destilada e desionizada, 4.2.1).

4.2.10 Solução estoque de mercúrio: em balão volumétrico de 1 000 mL, adicionar cerca de 200 mL de água destilada e desionizada, (4.2.1) 10 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) conc., e 0,5 g de dicromato de potássio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) e dissolver com agitação. Dissolver 1,080 g de óxido de mercúrio II (HgO) em 50 mL de solução de ácido clorídrico (HCl) 1:1 e transferir para o balão que contém a solução de dicromato + ácido sulfúrico. Avolumar para 1 000 mL com água destilada e desionizada (4.2.1) 1,00 mL = 1 mg Hg. esta solução têm validade de 6 meses.

4.2.11 Solução padrão de mercúrio: Em um balão volumétrico de 1 000 mL, colocar 10,0 mL da solução estoque de mercúrio (4.2.10) e avolumar para 1 000 mL com água destilada e desionizada, (4.2.1). Transferir 10,0 mL desta solução intermediária para balão volumétrico de 1 000 mL e avolumar com água destilada e desionizada, (4.2.1) 1,00 mL = 0,10 μg Hg. Esta solução deverá ser preparada no momento do uso.

4.3 Coleta de amostras

As amostras devem ser coletadas em saco plástico ou frasco de boca larga (de polietileno ou polipropileno) e congeladas a -20°C . Esta preservação tem validade de 6 meses.

4.4 Procedimento

4.4.1 Preparação de amostras

4.4.1.1 Degelar a amostra à temperatura ambiente e espalhar em uma bandeja de vidro neutro (3.1.4).

4.4.1.2 Secar à temperatura ambiente.

4.4.1.3 Pulverizar em almofariz de porcelana, tomando o cuidado de não fazê-lo em demasia para não alterar o tamanho natural das partículas.

4.4.1.4 passar por peneira de 20 mesh para separar a fração mais grosseira e em seguida por peneira de 80 mesh. Utilizar a fração que passa pela segunda peneira.

4.4.2 Digestão

4.4.2.1 Pesar, em triplicata, 0,2 g da amostra preparada (4.2.1) e transferir para frascos de DBO (3.1.5).

4.4.2.2 Adicionar 5 mL de água destilada e desionizada,(4.2.1), 5 mL de água régia (4.2.5), aquecer por 2 minutos em banho-maria, a 95°C.

4.4.2.3 Esfriar e adicionar 100 mL de água destilada e desionizada (4.2.1), 25 mL de solução de permanganato de potássio à 5% (4.2.7) e 8 mL de solução de persulfato de potássio à 5% (4.2.8), a cada frasco. Agitar e levar ao banho-maria por 60 minutos, a 65± 70°C. Retirar e esfriar à temperatura.

4.4.2.4 Adicionar 25 mL de solução de cloreto de hidroxilamônio (4.2.9) para reduzir e excesso de oxidantes. A solução deverá descolorir completamente. Agitar e aguardar 30 segundos.

Nota: Se houver formação de gás cloro, retirá-lo através de um sistema de vácuo passando por solução de sulfito de sódio.

4.4.2.5 Adicionar 5 mL de solução de cloreto estânico (4.2.6) e conectar o vidro de DBO imediatamente ao sistema de aeração.

4.4.2.6 Ligar a bomba de ar observar o registro do sinal de absorvância, até que se note a formação de um patamar.

4.4.2.7 Desligar a bomba de ar, transferindo o aerador para um frasco de DBO vazio. Mudar a válvula seletora para a posição de limpeza da linha. Ligar a bomba e aguardar a absorvância retornar a zero.

4.4.2.8 Proceder com os demais frascos, um a um conforme os itens 4.4.2.2. a 4.4.2.7.

4.3 Construção da curva de calibração

4.3.1 preparar soluções-padrão de várias concentrações de mercúrio partindo da solução-padrão (4.2.11), em frascos de DBO, conforme tabela.

4.3.2 Adicionar a cada frasco, 5 mL de água régia (4.2.5); 5 mL de água destilada e desionizada,(4.2.1) e proceder conforme itens 4.4.2.2 a 4.4.2.7.

4.3.3 Construir uma curva de calibração, absorvância x µg Hg em papel milimetrado, subtraindo o valor do branco em todas as leituras.

TABELA - Preparo de soluções-padrão

Massa de Hg (μg)	Volume de solução (4.2.11) a completar para 100 mL com água destilada e desionizada (4.2.1). (mL)
0	0
0,05	0,50
0,10	1,00
0,20	2,00
0,30	3,00
0,50	5,00

Nota: a) Opcionalmente, proceder a uma regressão linear, considerando os mesmos pares.

b) A curva de calibração vale para um determinado ajuste do aparelho; deve ser feita nova curva cada vez que for feito qualquer reajuste no sistema e para cada lote de reagentes.

5 RESULTADOS

A concentração de mercúrio em sedimento é dada por:

$$C = \frac{L}{M}$$

onde: M

C = concentração de Hg na amostra, $\mu\text{g/g}$

L = concentração de mercúrio obtido na curva de calibração, em μg

M = massa da amostra seca a 60°C , utilizada para análise, em gramas.

ANEXO - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental - Norma L5.134 - Águas - Determinação de mercúrio total - Método da espectrofotometria de absorção atômica - Geração de vapor a frio- Método de ensaio. SP jun/89.

ENVIRONMENTAL CANADÁ - Analytical Methods Manual. Ottawa, 1979.

MERCURY Sampling and Analysis Review Committee. Mercury Methods for Preservation and Analysis. Environment Canada, 1977.

U.s. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes. Cincinnati, Ohio, 1979 (EPA-600/4-79-020).