

Determinação da Amônia na Atmosfera (Método do Indofenol)

Original contido no manual

**Métodos de Amostragem no Ar e Análise
Dr. James P. Lodge
Lewis Publishers, Inc.
3ª Edição – 1989
Seção 401 – p. 379**

Tradução de Glorianita Monteiro Andrade

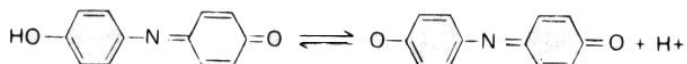
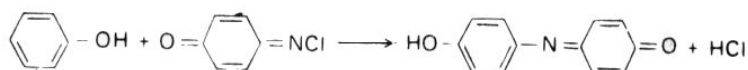
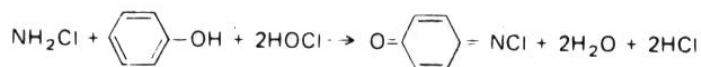
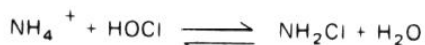
Revisão de José Walderley Coêlho Dias

**Rio de Janeiro
28 de Julho de 2003**

Determinação de Amônia na Atmosfera (Método indofenol)

1. Princípios do Método

- 1.1 A amônia na atmosfera é coletada borbulhando-se um certo volume de ar através de uma solução diluída de ácido sulfúrico, formando sulfato de amônia.
- 1.2 O sulfato de amônia formado na amostra é analisado colorimetricamente pela reação com fenol e hipoclorito de sódio alcalino, produzindo indofenol (1), um corante azul. A reação é acelerada pela adição de nitroprussiato de sódio, um catalisador. A reação é postulada como segue (2).



2. Faixa e Sensibilidade

- 2.1 A uma vazão de amostragem de 1 a 2 ℓ/min, pode-se determinar, no período de 1 hora, concentrações no ar na faixa de 20 a 700 µg/m³ (0,025 a 1 ppm).
- 2.2 O limite de detecção da análise é de 0,02 µg NH₃/mℓ.

3. Interferências

- 3.1 Compostos de amônia em partículas em suspensão serão detectados na amostra caso não sejam removidos por pré-filtragem.
- 3.2 Alguma amônia gasosa poderá ser retida em pré-filtros. Veja seção 7.1.1.
- 3.3 Íons de ferro, cromo e manganês, se presentes em quantidades da ordem de mg, podem causar interferência positiva no procedimento analítico por causa da precipitação. Íons de cobre inibem fortemente o desenvolvimento de coloração e podem causar interferência negativa. A adição de ácido etilenodiaminatetracético (EDTA) ajuda a evitar estes efeitos (1). Nitrito e sulfito podem interferir se presentes em excesso de 100 vezes. Com base em testes com soluções, o formaldeído pode causar uma interferência negativa de 10 a 15 %. Material particulado interferente no ar pode ser removido por filtragem da amostra de ar.

4. Precisão e Exatidão

- 4.1 Amostras replicadas, coletadas com pré-filtros de fibra de vidro e analisadas manualmente, mostraram um coeficiente de variação relativa de 30 % numa faixa de 0,7 a 21 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 a 30 ppb) (3). Este coeficiente varia com a concentração de amônia atmosférica e decresce para uma faixa de 5 % em 700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1 ppm).
- 4.2 Dados de exatidão não estão disponíveis.

5. Aparato

- 5.1 BOMBA DE VÁCUO. Qualquer bomba de vácuo que mantenha um vácuo de 60 kPa (450 mm Hg) com um fluxo de ar de 5 ℓ/min .
- 5.2 MEDIDOR DE FLUXO. Um medidor de fluxo calibrado ou um orifício crítico para medir ou controlar o fluxo de ar de 1 a 2 ℓ/min . O medidor de fluxo deve ser calibrado sob condições de uso.
- 5.3 ABSORVEDOR. Um borbulhador com ponta “fritada” (3), um impinger “midget” ou outro removedor de gás, adequado para uma vazão de 1 a 2 ℓ/min num volume de 10 ml ou mais de solução de absorção.
- 5.4 PORTA-PRÉ-FILTRO. Um porta-filtro de face aberta, de Teflon, “Lexan” ou similar, que possa ser conectado em linha antes do absorvedor. Pode-se usar porta-filtro de metal ou de plástico, contanto que se assegure de que não absorvem amônia.
- 5.5 PRÉ-FILTROS. São satisfatórios os filtros de fibra de vidro livres de orgânicos empregados em amostragem de material particulado em suspensão no ar. Os filtros são lavados com água destilada e secados antes do uso.
- 5.6 ESPECTROFOTÔMETRO. Com capacidade para medir absorbância a 630 nm.
- 5.7 VIDRARIA. Os vidros ou recipientes utilizados nas análises devem conter baixo teor de actínico. A vidraria deve ser enxaguada com HCL 1,2 N e lavada no mínimo seis vezes com reagente antes de sua colocação em uso.

6. Reagentes

- 6.1 PUREZA. Todos os produtos químicos devem atender às especificações de grau Reagente Analítico ACS.
- 6.2 ÁGUA. A água deve atender às especificações de água Reagente ASTM Tipo II e estar livre de amônia.
- 6.3 SOLUÇÃO DE ABSORÇÃO. Dilua 3,0 ml de H_2SO_4 (18 M) concentrado em 1 litro d’água, obtendo H_2SO_4 0,1 N.
- 6.4 REAGENTES ANALÍTICOS.
- 6.4.1 *Nitroprussiato de Sódio [nitrosilpentacianoferrato de sódio(III)]* (4). Dissolva 2 g de nitroprussiato de sódio em 100 ml de água. A solução permanecerá boa por dois meses no refrigerador.
- 6.4.2 *Hidróxido de Sódio 6,75 M*. Dissolva 270 g de hidróxido de sódio em cerca de 1 ℓ de água

- destilada. Deixe ferver até 600 ml a fim de volatilizar a amônia contida no reagente. Esfrie e encha até 1 l. Guarde em recipiente de polietileno. **Cuidado:** *Esta solução é extremamente cáustica. Evite contato com a pele ou olhos.*
- 6.4.3 *Solução de Hipoclorito de Sódio.* Dilua 5 a 6 % do reagente analítico hipoclorito de sódio com água destilada para obter uma solução 0,1 N (3,7 %). A intensidade é determinada antes da diluição por titulação iodimétrica ou por colorimetria após diluição apropriada. Esta solução conserva-se bem por dois meses no refrigerador.
- 6.4.4 *Solução de Fenol a 45% v/v.* Derreta o fenol imergindo uma garrafa com o material num banho de água a 60 °C. Despeje 45 ml (50 g) num cilindro aquecido de 100 ml e avolume com fenol até a marca. Esta solução conserva-se por dois meses no refrigerador.
- 6.4.5 *Solução Tampão.* Dissolva 50 g de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e 74 ml de NaOH 6,75 M em 1 l de água destilada.
- 6.4.6 *Solução de Trabalho de Hipoclorito.* Misture 30 ml de hipoclorito de sódio 0,1 N e 30 ml de hidróxido de sódio 6,75 M e dilua em água destilada, avolumando a 100 ml. Prepare uma solução nova diariamente.
- 6.4.7 *Solução de Trabalho de Fenol.* Misture 20 ml de solução de fenol a 45 % com 1 ml de nitroprussiato de sódio a 2 % e dilua em água destilada, avolumando a 100 ml. Prepare uma solução a cada 4 horas.
- 6.5 SOLUÇÃO PADRÃO DE AMÔNIA.
- 6.5.1. *Solução Estoque de Amônia.* Dissolva 3,18 g de NH_4Cl ou 3,88 g de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ em 1 l de água destilada (1 ml é igual a 1 g NH_3). Adicione uma gota de CHCl_3 para conservar melhor. Esta solução conserva-se por dois meses.
- 6.5.2. *Solução de Trabalho de Amônia.* Num frasco volumétrico, dilua 10 ml da solução estoque em solução de absorção, avolumando a 1 l (1 ml é igual a 10 µg NH_3). Prepare diariamente.
- 6.5.3. *Solução para Limpeza dos Vidros.* Dilua 10 ml de HCL (12 M) concentrado em água destilada, avolumando a 100 ml (molaridade aproximada de 1,2 M).

7. Procedimento

- 7.1 COLETA DAS AMOSTRAS. Coloque 10 ml de solução de absorção em cada borbulhador para amostras e provas em branco para o campo. Tampe os borbulhadores para o transporte. Monte (em ordem) o pré-filtro e porta-filtro, o medidor de fluxo, o borbulhador e a bomba. Amostre a uma vazão de 1 a 2 l/min por um tempo suficiente para obter uma amostra adequada, normalmente 1 hora. Anote o tempo de amostragem e a vazão. Após a coleta das amostras, tampe novamente os borbulhadores.
- 7.1.1 PRÉ-FILTROS. Caso não sejam usados pré-filtros, o método poderá determinar ambos amônia gasosa e amônio contidos no particulado. Em alta umidade o gás ácido poderá promover reação no filtro, causando perda de amônia gasosa na amostra. Na ausência de gases ácidos, a amônia coletada momentaneamente no filtro durante alta umidade poderá ser removida, mesmo em pequena quantidade, durante a amostragem. Deve-se evitar que o filtro seja molhado pela chuva.

- 7.2 ANÁLISE. Se o borbulhador for marcado no nível 25,0 ml, a cor pode desenvolver-se no frasco. Caso contrário, transfira o conteúdo para um frasco graduado de 25,0 ml, dotado de tampa, certificando-se de remover as amostras residuais das pontas “fritadas”, caso sejam usadas. Mantenha todas as soluções e amostras a 25° C. Adicione 2 ml de solução tampão. Adicione 5 ml da solução de trabalho de fenol, agite, encha até 22 ml, e então adicione 2,5 ml da solução de hipoclorito, agitando rapidamente. Dilua até 25 ml, misture e armazene em local escuro a 25 °C por 30 min para desenvolver coloração. Meça a absorbância da solução contra um reagente em branco a 630 nm, usando células de 1 –cm.
- 7.3 PROVAS EM BRANCO PARA O CAMPO. No mínimo um borbulhador com a solução de coleta é carregado para o campo e tratado da mesma maneira que o borbulhador com as amostras reais, exceto que não deverá conter ar. Esta solução deve ser tratada na análise como se fosse uma amostra. Os valores das provas em branco levadas para o campo são comparados com o valor do reagente branco a fim de se verificar se a vidraria de amostragem está introduzindo contaminação considerável.

8. Calibração e Padronização

- 8.1 PREPARAÇÃO DOS PADRÕES. Em frascos graduados de vidro de 25 ml e munidos de tampa, pipete 0,5, 1,0 e 1,5 ml de solução padrão, volumes estes correspondendo a 5, 10 e 15 µg de amônia/25 ml de solução. Avolume com solução de absorção até a marca de 10 ml. Prepare também um reagente em branco com 10 ml de solução de absorção. Adicione reagentes em cada frasco como indicado no procedimento para análise. Leia a absorbância de cada padrão com o reagente em branco.
- 8.2 CURVA PADRÃO. Plote, num papel milimetrado, a absorbância como ordenada versus a concentração como abcissa. Alternativamente, determine a inclinação pelo método dos mínimos quadrados.

9. Cálculos

$$\mu\text{g} / \text{m}^3 \text{NH}_3 = \frac{W}{V_0}$$

onde $W = \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NH}_3$ de 25 ml a partir da curva padrão
 $V_0 =$ volume de amostra de ar em m^3 a 25° C e 101,3 kPa

$$V_0 = \frac{F}{1000} \times t \times \frac{P_s}{101,3} \times \frac{298}{273 + T_s}$$

onde $F =$ vazão (l/min)
 $T =$ tempo decorrido de amostragem, em min
 $P_s =$ pressão atmosférica, em kPa, no local de amostragem
 $T_s =$ temperatura, em °C, no local de amostragem.

10. Efeitos de Armazenamento

- 10.1 Amostras de material particulado podem ser armazenadas indefinidamente se protegidas de contaminação.
- 10.2 Mudanças na precisão do método ocorrem quando do armazenamento por dois dias de amostras líquidas coletadas. Valores significativamente baixos têm sido encontrados em réplicas armazenadas por vários dias.

11. Referências

1. Tetlow, J.A. and A.L. Wilson. "A Absorptionmetric Method for Determining Ammonia in Boiler Feed-Water". Analyst, 89: 453-463 (1964).
2. Rommers, P.J. and J. Visser. "Spectrometry Determination of Micro Amounts of Nitrogen as Indophenol". Analyst, 94: 653-658 (1969).
3. Axelrod, H.D., A.F. Wartburg, R.T. Teck and J.P. Lodge, Jr. "A New Bubbler Design for Atmospheric Sampling". Anal Chem., 43: 1916-1917 (1971).
4. Harwood, J.E. and A.L. Kuhn. "A Colorimetric Method for Ammonia in Natural Waters". Water Res, 4: 305 (1970).