

1 OBJETIVO

Estabelecer a metodologia utilizada no SERVAQ para a determinação de cloretos por titulometria com nitrato de prata (argentimetria – método de Mohr), definindo seu controle e a forma de registro dos resultados obtidos.

2 CAMPO DE APLICAÇÃO E VIGÊNCIA

A determinação de cloretos pelo método argentimétrico se aplica a amostras de água, esgotos sanitários e amostras líquidas de despejos industriais. O teor de cloretos na alíquota de ensaio da amostra deve estar entre 0,15 e 10 mg, equivalentes a concentrações de cloretos entre 3 e 200 mg/L e passa a vigorar a partir da data de aprovação.

3 DEFINIÇÕES E ABREVIATURAS

TERMO / SIGLA		DEFINIÇÃO
3.1	Branco do Método	Água purificada grau 2 ou superior, analisada no lugar da amostra. Usada para verificar a contaminação com o analito de interesse nos reagentes, na água purificada e no processo de análise e sua contribuição para o erro do resultado.
3.2	MRC	Material de Referência Certificado, é um material suficientemente homogêneo e estável que foi estabelecido como sendo adequado para seu uso pretendido. As propriedades especificadas foram caracterizadas por um procedimento metrologicamente válido. Vem acompanhado de um certificado que fornece o valor das propriedades, a incerteza associada e uma declaração de rastreabilidade metrológica.
3.3	Padrão de Verificação Inicial	Solução Padrão contendo os analitos de interesse em uma concentração igual ao ponto médio da curva de calibração. Afim de fazer uma verificação inicial diária da exatidão da curva. O Padrão de Verificação deve ser diferente do utilizado para o preparo da curva de calibração.
3.4	SERVAQ	Serviço de Análises Químicas.
3.5	RBC	Rede Brasileira de Calibração.

4 REFERÊNCIAS

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 24^a ed., EUA. 2022.

INMETRO – Avaliação de Dados da Medição: Guia para Expressão da Incerteza de Medição – GUM 2008. 1^a ed., Rio de Janeiro, 2012;

ABNT NBR 5891: Regras de arredondamento na numeração decimal. Rio de Janeiro, 2014;

NBR 9898 – Preservação e Técnicas de Amostragem de Efluentes Líquidos e Corpos Receptores. Rio de Janeiro: ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), 1987;

DOQ-CGCRC-022, Orientações para aplicação dos requisitos técnicos da ABNT NBR ISO/IEC 17025 na acreditação de laboratórios de calibração para o grupo de serviço de físico-química. Rev. 03 – JUL / 2019;

DOQ-CGCRC-08 - Orientação sobre validação de métodos analíticos. Rev. 09 – JUN / 2020;

POP-INEA-GERLAB-204 – Garantia da Qualidade dos Resultados;

Código: ME-INEA-GERLAB-607	Data de aprovação: 13/12/2024	Revisão: 02	Paginação: 1 de 5
-------------------------------	----------------------------------	----------------	----------------------

POP-INEA-GERLAB-205 – Validação de Métodos de Ensaios;

POP-INEA-GERLAB-209 – Estimativa da Incerteza da Medição;

POP-INEA-GERLAB-601 – Medidas Gerais de Segurança e Prevenção de Acidentes;

POP-INEA-GERLAB-602 – Preparo, Identificação e Controle de Soluções e Reagentes;

POP-INEA-GERLAB-604 – Limpeza e Descontaminação de Vidraria e Materiais Diversos de Laboratórios;

POP-INEA-GERLAB-635 – Incerteza de Medição Labwin UNC;

POP-INEA-GERLAB-218 – Controle de Qualidade das Frascarias;

POP-INEA-GERLAB-800 – Água reagente.

5 RESPONSABILIDADES GERAIS

FUNÇÃO	RESPONSABILIDADES
Q e TL	<ul style="list-style-type: none">• Executar o ensaio cumprindo rigorosamente os itens estabelecidos neste procedimento e fazer todos os registros pertinentes.

6 ASPECTOS DE SEGURANÇA

6.1 Observar rigorosamente o estabelecido no POP-INEA-DIMFIS-GERLAB-601.

6.2 Utilizar luvas de látex natural ou de borracha nitrílica ao manusear ácidos concentrados. Somente manipular tais ácidos em capela química.

6.3 Na análise de amostras de esgotos, despejos industriais ou águas contaminadas, somente manipular as mesmas utilizando luvas.

6.4 Caso as amostras apresentem odor forte ou contaminação por produtos voláteis usar máscaras durante o ensaio e/ou manipular as mesmas em capela.

7 EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS

7.1 Bureta de 5,00 mL ou 10,00 mL;

7.2 Pipetas volumétricas de 50,00 mL;

7.3 Erlenmeyers de 250 mL.

8 REAGENTES, SOLUÇÕES E PADRÓES

8.1 Nitrato de Prata 0,0141 mol/L (0,0141N) – solução padronizada.

8.2 Água purificada grau 3 ou grau 2 (destilada, deionizada etc.).

8.3 Cromato de Potássio 5%:p/v.

8.4 Suspensão de Hidróxido de Alumínio.

8.5 Peróxido de Hidrogênio 30%.

8.6 Ácido sulfúrico. 0,5 mol/L (1N).

Código: ME-INEA-GERLAB-607	Data de aprovação: 13/12/2024	Revisão: 02	Paginação: 2 de 5
--------------------------------------	---	-----------------------	-----------------------------

8.7 Hidróxido de sódio 1 mol/L (1N).

Nota: Preparar e, quando necessário, padronizar os reagentes e soluções conforme as instruções do POP-INEA-GERLAB-602.

9 METODOLOGIA DO ENSAIO

9.1 Princípio do Método

Em solução neutra ou levemente alcalina, o íon cloreto é precipitado quantitativamente pelo nitrato de prata na presença de cromato de potássio. A formação de uma coloração alaranjada de cromato de prata indica o ponto final da titulação. O pH da amostra deve estar entre 7 e 10. Se o pH for mais alto que 10, os íons Ag^+ podem precipitar como hidróxido de prata, Ag(OH) . Se o pH for mais baixo que 7, o íon CrO_4^{2-} é convertido a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dicromato) impossibilitando o ponto de virada.

9.2 Interferências

9.2.1 Brometo, iodeto e cianeto são determinados e expressos como cloreto.

9.2.2 Águas turvas ou coradas interferem na visualização do ponto de virada. Neste caso, deve-se adicionar à amostra cerca de 3 mL de uma suspensão de hidróxido de alumínio. Em seguida, a amostra deve ser filtrada e lavada com água purificada, recolhendo-se o líquido de lavagem, que é utilizado para executar o ensaio.

9.2.3 Sulfeto e tiossulfato interferem, consumindo nitrato de prata e produzindo pontos de virada indistintos. Para eliminá-los adicionar à amostra cerca de 1 mL de peróxido de hidrogênio 30% em meio alcalino.

9.2.4 Sulfito também causa interferência e deve ser eliminado pela adição de 1 mL peróxido de hidrogênio 30% em meio neutro.

9.2.5 Ortofosfatos e polifosfatos em concentrações superiores a 25 mg/L, precipitam a prata. Para eliminá-los faz-se a diluição da amostra de modo minimizar a interferência.

9.2.6 Ferro em concentração acima de 20 mg/L mascara o ponto final da titulação. Para inibir a sua ação, adicionar citrato de amônia.

Observação: Na água potável as concentrações normalmente encontradas dos interferentes citados acima não causam nenhum problema.

9.3 Considerações gerais

9.3.1 A determinação do teor de cloretos deve ser efetuada o mais rápido possível após a entrada das amostras no SERVAQ. Em princípio as amostras para determinação de cloretos se mantêm inalteradas por até 28 dias, não necessitando de nenhum cuidado especial para seu armazenamento.

9.3.2 As amostras devem ser coletadas de acordo com procedimentos específicos do serviço de coleta e mantidas em frascos de vidro (borosilicato) ou de plástico (polietileno ou equivalente), sem adição de preservantes.

9.4 Determinação de cloretos da amostra

9.4.1 Verificar se o pH da amostra está entre 7,0 e 10,0 e, se necessário, ajustar com NaOH 1 mol/L (1N) ou H_2SO_4 0,5 mol/L (1N), conforme o caso.

9.4.2 Tomar exatamente uma alíquota de 50,00 mL da amostra e transferir para um erlenmeyer de 250 mL. Caso a amostra apresente uma alta concentração de cloretos (acima de 200 mg/L) fazer as diluições necessárias e tomar a alíquota de 50,00 mL da amostra diluída.

Código: ME-INEA-GERLAB-607	Data de aprovação: 13/12/2024	Revisão: 02	Paginação: 3 de 5
-------------------------------	----------------------------------	----------------	----------------------

9.4.3 Adicionar cerca de 1 mL de cromato de potássio 0,5% e agitar.

9.4.4 Titular com nitrato de prata 0,0141 mol/L (0,0141N), gota a gota, até o aparecimento de coloração alaranjada.

9.4.5 Registrar o fator e o volume em mililitros (mL) de nitrato de prata 0,0141 mol/L (0,0141N) gasto na titulação, no Anexo 01 - Memória de Análises e Cálculos SERVAQ – Cloretoes (FRM-ME-607-01).

9.4.6 Executar um branco substituindo a amostra por água purificada (destilada, deionizada, etc) e fazer as correções necessárias. Registrar volume em mililitros (mL) de nitrato de prata 0,0141 mol/L (0,0141N) gasto no branco, no Anexo 01 - Memória de Análises e Cálculos SERVAQ – Cloretoes (FRM-ME-607-01).

9.4.7 Executar os cálculos e expressar os resultados conforme estabelecido no item 11.

9.5 Validação

9.5.1 De acordo com os critérios definidos no POP-INEA-GELAB-205 – Validação de métodos de ensaios, o referido método não necessita de validação, pois segue método normatizado definido pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 24^a ed., 2022.

9.5.2 Alguns parâmetros (linearidade, repetitividade, reproduzibilidade intermediária) foram estudados para demonstrar que laboratório opera o método de maneira adequada. Estes estudos de verificação foram realizados com o auxílio de padrões certificados de cloreto (MRC). Os resultados obtidos encontram-se registrados no módulo de Validação do Sistema Labwin e no relatório de validação emitido.

9.5.3 De acordo com os critérios definidos no POP-INEA-GERLAB-205 – Validação de métodos de ensaios, uma das técnicas adotadas para determinação do desempenho de um método é através de comparações interlaboratoriais. O laboratório participa de programas de ensaios de proficiência para este método regularmente, conforme definido no POP-INEA-GERLAB-208 – Participação em programas interlaboratoriais.

10 CONTROLE DE QUALIDADE / CRITÉRIOS DE ACEITAÇÃO

10.1 Conforme POP-INEA-DIMFIS-GERLAB-204 – Controle de qualidade analítica, abaixo se encontram os critérios utilizados para validação de dados e o consequente controle da qualidade dos resultados analíticos deste método:

10.2 Avaliar mensalmente a precisão do método determinando o teor de cloretoes de uma solução padrão certificada.

10.3 Os valores do teor de cloretoes obtidos para a solução padrão certificada não devem diferir em mais que 5% do valor tabelado para a solução. Estes valores podem ser lançados em uma carta de controle de média.

10.4 Executar uma análise em duplicata de amostras para cada batelada. Os valores individuais de cada amostra devem estar situados dentro de uma faixa de $\pm 5\%$ do valor médio encontrado na determinação. Se o valor obtido nas amostras ficar fora do limite estabelecido, reanalisar as amostras ou indicar este fato junto com os resultados das amostras daquela batelada. Os valores das duplicatas das amostras também podem ser utilizados para execução de uma Carta de Controle de Duplicata.

Nota: Considerar como batelada uma quantidade de até 20 amostras analisadas nas mesmas condições, em um mesmo dia e utilizando os mesmos reagentes.

11 CÁLCULOS E EXPRESSÃO DOS RESULTADOS

11.1 Registrar todos os volumes gastos de nitrato de prata 0,0141 mol/L e calcular os teores de cloretos utilizando as equações a seguir:

$$\text{Teor de cloretos (mg Cl/L)} = \frac{(A \times D - B) \times N \times f \times 35.450}{V}$$

onde:

A = volume em mililitros de AgNO₃ gasto na titulação da amostra;

B = volume em mililitros de AgNO₃ gasto na titulação o branco;

N = número de equivalentes por litro do AgNO₃ utilizado

f = fator do AgNO₃ utilizado;

V = volume em mililitros utilizados de amostra;

D = fator de diluição da amostra.

Nota: 35.450 = equivalente grama do Cloreto (35,45) x fator de conversão de g para mg (1.000).

11.2 Expressar os resultados finais em mg Cl/L, conforme a tabela a seguir:

Faixa de teor de cloretos encontrada (mg Cl/L)	Expressar o resultado
Menor que e 1,0	Como menor que 1,0 mg Cl/L
Igual ou maior que 1,0	Somente com números inteiros

11.3 Caso esteja disponível no laboratório um sistema informatizado para lançamento dos dados (por exemplo, o *LabWin*), os volumes utilizados de amostras, volumes gastos e fator do titulante obtidos nas análises devem ser lançados no sistema para que ele execute os cálculos e expresse os resultados diretamente, conforme os critérios estabelecidos.

11.4 Quando solicitado pelo cliente, calcular e expressar a incerteza de medição associada à determinação.

12 REGISTROS

- **FRM-ME-607-01** - MEMÓRIA DE ANÁLISES E CÁLCULOS SERVAQ DETERMINAÇÃO DE CLORETO (MÉTODO ARGENTIMÉTRICO);
- **FRM-POP-602-01**- CONTROLE INTERNO DE SOLUÇÕES SERVAQ;
- **FRM-POP-602-03**- REGISTRO DE PREPARO DE SOLUÇÕES E REAGENTES ESTOQUE SERVAQ.

13 ANEXOS

Não aplicável.

14 HISTÓRICO DA ÚLTIMA REVISÃO

Atualização para adequação ao POP-INEA-GERLAB-104, NOI-INEA-01-R1 e *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 24^a ed., EUA, 2022.