

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BAIXOS
NÍVEIS DE CHUMBO EM ÁGUAS NATURAIS E EXTRATOS
VEGETAIS USANDO EXTRAÇÃO COM SOLVENTES
EM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO**

JEFFERSON MORTATTI

Orientador: HENRIQUE BERGAMIN F.º

**Dissertação apresentada à Escola Superior de
Agricultura "Luiz de Queiróz", da Universidade
de São Paulo, para obtenção do título de Mestre
em Energia Nuclear na Agricultura.**

PIRACICABA

Estado de São Paulo - Brasil

Junho, 1981

*Aos meus pais, .
Antonio Carlos e Maria
Aparecida, que não mediram
esforços para que eu pudesse
estudar,*

O F E R E Ç O

Aos verdadeiros

amigos

D E D I C O

AGRADECIMENTOS

Agradeço

- ao *Dr. Henrique Bergamin Filho*, pela orientação, amizade e estímulos constantes, durante a realização deste trabalho.
- ao *Dr. Francisco José Krug*, amigo e irmão, pela ajuda inestimável na execução deste trabalho.
- ao *Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA)*, pelas facilidades oferecidas para a realização deste trabalho.
- ao *Dr. Epaminondas Sansigolo de Barros Ferraz*, pela confiança, apoio e amizade.
- ao *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico*, pela concessão de uma bolsa de mestrado.
- aos professores *Antonio Otávio Jacintho, Elias Ayres Guidetti Zagatto, Boaventura Freire dos Reis e Maria Fernanda Georgina Giné Rosias*, pela ajuda na preparação deste trabalho.
- aos colegas *Josemar Xavier de Medeiros, Luiz Carlos Ruiz Pessenda, Nelson Nepomuceno, Silvana Moreira e José Roberto Ferreira*, pela ajuda e amizade.
- aos técnicos de laboratório *Oscar Bahia FQ, Nelson Della Valle FQ, Renato Eugenio Oliveira Diniz, Neusa Maria Men*

.ii.

des Tonin e Iolanda Aparecida Rufini, pela constante co laboração e amizade.

- às Bibliotecárias *Janete L. Bombini de Moura e Rosa V.B. Oliveira*, do CENA, pela atenção a mim dispensada.

- à *Sra. Neusa Maria Costa Pereira*, pela datilografia dos originais deste trabalho e pela amizade sempre demonstra da.

- aos colegas *Benedito Herculano Davanzo e Celso de Aguiar*, responsáveis pela gráfica do CENA, pela ajuda na confecção deste trabalho.

- aos demais *funcionários* do CENA, pelo convívio, amizade e apoio a mim proporcionados.

- à *todos que, de uma forma ou outra contribuíram para a realização deste trabalho.*

ÍNDICE

	Página
RESUMO	viii
SUMMARY	xi
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	03
2.1. Métodos convencionais	03
2.1.1. Colorimétricos	03
2.1.2. Espectrométricos de absorção atômica	06
2.2. Sistemas automáticos de injeção em fluxo	09
3. MATERIAL	11
3.1. Instrumentos e acessórios	11
3.2. Reagentes	12
3.3. Soluções	12
3.4. Amostras	14
3.4.1. Plantas	14
3.4.2. Águas naturais	14
4. MÉTODO	15
4.1. Escolha do método	15
4.2. Características do reagente colorimétrico	16
4.3. Projeto do sistema de injeção em fluxo	17
4.3.1. Efeito da razão entre as fases aquosa e orgânica	24
4.3.2. Influência do comprimento da bobina de extração	26

4.3.3. Influência do volume de amostra injetado	28
4.3.4. Influência da concentração da ditizona	28
4.3.5. Efeito da acidez das amostras	28
4.3.6. Efeito dos íons interferentes	29
4.3.7. Características analíticas	30
4.3.7.1. Exatidão	30
4.3.7.2. Precisão	31
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1. Efeito da razão entre as fases aquosa e orgânica	33
5.2. Influência do comprimento da bobina de extração	35
5.3. Influência do volume de amostra injetado	37
5.4. Influência da concentração da ditizona	40
5.5. Efeito da acidez das amostras	40
5.6. Efeito dos íons interferentes	40
5.7. Características analíticas	43
5.7.1. Exatidão	43
5.7.2. Precisão	45
6. CONCLUSÕES	47
7. LITERATURA CITADA	50

LISTA DAS TABELAS

<i>Tabela</i>		<i>Página</i>
1	Dados referentes as condições de extração com ditizona em CCl_4 para vários metais	17
2	Agentes complexantes mais utilizados na formação de ditizonatos metálicos	18
3	Máximos de absorção de alguns ditizonatos metálicos em CCl_4	18
4	Padrões de chumbo preparados na presença dos principais íons metálicos interferentes	30
5	Interferências de Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Sn e Zn em presença e ausência de KCN sobre a determinação de chumbo	42
6	Comparação de metodologia na determinação de chumbo em águas naturais e extratos vegetais	43
7	Teste de recuperação com padronização interna	45

LISTA DE FIGURAS

<i>Figuras</i>	<i>Página</i>
1 Diagrama geral de fluxos	20
2 Câmara separadora de fases	22
3 Injetor de amostras do tipo proporcional	23
4 Diagrama de fluxos utilizado para a verificação da <u>in</u> fluência da relação entre as fases aquosa e orgânica . .	25
5 Diagrama de fluxos utilizado para fins experimentais . .	27
6 Diagrama de fluxos utilizado para a determinação de chum <u>bo</u> em águas naturais e extratos vegetais	32
7 Efeito da <u>razão</u> entre as fases aquosa e orgânica sobre a sensibilidade do método proposto	34
8 Influência do comprimento da bobina de extração sobre a sensibilidade do método proposto	36
9 Influência do volume da amostra injetado no sistema de fluxo proposto para a determinação de chumbo	38
10 Absorção do complexo metálico ditizonato de chumbo para a injeção de diferentes volumes	39

Figuras

Página

11	Influência da concentração da ditizona sobre a sensibilidade do método proposto	41
12	Resultado gráfico da determinação de chumbo em águas naturais através de extração com solventes em sistema de injeção em fluxo	46

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE BAIXOS NÍVEIS DE CUMBO EM ÁGUAS NATU
RAIS E EXTRATOS VEGETAIS USANDO EXTRAÇÃO COM
SOLVENTES EM SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO

Jefferson Mortatti

Dr. Henrique Bergamin Fº

- Orientador -

RESUMO

Desenvolveu-se um método para a determinação de chumbo em águas naturais e extratos vegetais, através da reação com ditizona, empregando extração com tetracloreto de carbono em sistema analítico de injeção em fluxo.

Foram estudados inicialmente, os fatores que incidiam diretamente sobre a sensibilidade do método proposto, como os efeitos da razão entre as fases aquosa e orgânica, tempo de extração, volume de amostra, concentração dos reagentes e acidez das amostras.

Com o sistema de fluxo estabelecido, conseguiu-se uma velocidade analítica de 50 determinações por hora, podendo-se determinar até 20 partes por bilhão de Pb, com uma precisão de 98%. A média de recuperação obtida pelo teste de padronização interna foi da ordem de 94%.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICROGRAM AMOUNT OF LEAD IN NATURAL
WATERS AND PLANT TISSUE USING THE SOLVENT EXTRACTION
TECHNIQUE IN FLOW INJECTION SYSTEM

Jefferson Mortatti

Dr. Henrique Bergamin Fº

- Adviser -

SUMMARY

An analytical method for the determination of lead in natural waters and plant tissue was developed using the dithizone reaction in carbon tetrachloride, and the flow injection system.

The influence of organic-water phase ratio, the extraction time, the sample volume and acidity, the reagents concentration, were discussed, in relation with the sensitivity of the proposed methodology.

An analytical speed of 50 samples per hour, and a sensitivity until 20 parts per billion of Pb was achieved, with a precision of 98%. The recovery by standard addition padronization, was around 94%.

1. INTRODUÇÃO

A presença de metais pesados e sua influência no meio ambiente, tem sido discutida por toxicologistas do mundo inteiro por serem agentes contaminadores. Embora, para o caso do chumbo nenhuma função particular seja observada, baixas concentrações estão presentes na maioria dos tecidos humanos bem como dos animais. Em 1970, *CHRISTIAN e FELDMAN* verificaram os efeitos tóxicos do chumbo; quando pequenas quantidades do metal eram transportadas constantemente para o organismo humano, acarretando um envenenamento cumulativo.

Muitos métodos tem sido descritos para a determinação de chumbo a vários níveis de concentração, mas devido ao recente interesse sobre problemas toxicológicos, a metodologia deve ser investigada no sentido de proporcionar análises ao nível de partes por bilhão e tendo em vista o grande número de análises que são exigidas para tal processo, a possibilidade de automação do sistema de análise deve ser investigada. Considerando que os métodos analíticos existentes para a determinação de chumbo são de certa forma estruturados sobre aparelhagens sofisticadas exigindo um maior custo, pretende-se desenvolver um método mais simples,

que atenda as necessidades de pequenos e médios laboratórios e que confronte os principais parâmetros como sensibilidade, velocidade analítica, exatidão, precisão e consumo de reagentes, de uma forma lógica e direta.

Baseado nos propósitos anteriores e na possibilidade de automação de sistemas com extração por solventes, verificada por *KARLBERG e THELANDER (1978)*, *MEDEIROS (1979)* e *KLINGHOFFER et alii (1979)*, a utilização do método tradicional da ditizona para a determinação de chumbo ao nível de partes por bilhão (ppb) em sistema de injeção em fluxo será investigada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão, tem por finalidade destacar os métodos principais utilizados na determinação de baixos níveis de chumbo, bem como os sistemas analíticos automáticos que empregam a técnica de injeção em fluxo.

2.1. Métodos convencionais

2.1.1. Colorimétricos

SNYDER (1947), desenvolveu um método colorimétrico para a determinação de chumbo ao nível de 0,5 ppm, utilizando o reagente orgânico ditizona em clorofórmio. Através de soluções padrão de chumbo verificou a estabilidade do ditizonato metálico formado a várias temperaturas e, demonstrou que a extração do chumbo na fase orgânica em presença de cianeto era praticamente completa à pH 11,5. O complexo colorido foi analisado a 510 nm.

Em 1953, *IRVING e BUTLER* usaram o método colorimétrico da ditizona para a determinação de chumbo em materiais biológicos. Após a decomposição das amostras por via úmida, era promovida uma extração preli

minar do chumbo, à pH 8,5, usando-se tetracloreto de carbono como solvente orgânico. A eliminação dos metais interferentes era feita através da agitação da fase orgânica com ácido nítrico diluído. O chumbo na fase aquosa era novamente extraído com ditizona em tetracloreto de carbono e as fases orgânicas, antes e depois da reversão eram analisadas à 620 nm. Amostras com chumbo na faixa de 0 a 2 ppm foram determinadas.

McCORD e ZEMP (1955), determinaram chumbo em urina usando o método colorimétrico da ditizona. As amostras eram decompostas por via úmida e o chumbo era extraído de uma solução ácida sob a forma de iodeto com a utilização de metil-isopropil-cetona. Após a sua remoção da fase orgânica, era então determinado pelo método da ditizona, segundo o procedimento de *SNYDER (1947)*.

Dois métodos foram desenvolvidos por *GRIFPING et alii (1957)*, para a determinação de chumbo em amostras de gasolina e nafta, através de modificações do método colorimétrico tradicional da ditizona. As amostras foram decompostas através da reação com bromo e posterior ataque com ácido nítrico diluído. Com a utilização de clorofórmio como solvente orgânico e o pH de extração em 10,5, o teor de chumbo foi determinado à 510 nm. A primeira modificação era concernente a análise da amostra em relação a prova em branco e a segunda utilizava-se de um comparador de cõres, o qual relacionava a concentração de chumbo da amostra com uma série de padrões de ditizonato de chumbo de diferentes concentrações. Em ambos os métodos, cerca de 100 ppb. de chumbo puderam ser determinadas.

VOUK e WEBER (1960) determinaram através do método colorimétrico

métrico da ditizona, com a utilização de soluções padrões de chumbo, os valores da constante de extração do ditizonato de chumbo em CCl_4 , em presença de citrato, cianeto, e citrato com nitrato de sódio, na faixa de pH de 5 a 11. Verificou-se que em presença de cianeto, a constante de extração é dez vezes menor do que em presença de citrato, sendo a quantidade extraída de chumbo menor, quando ocorrer um excesso de cianeto na fase aquosa.

Em 1962, *ABBOTT e HARRIS* utilizaram o método colorimétrico da ditizona na determinação de chumbo em água potável. o pH de extração foi fixado em 9,5 e o reagente preparado em clorofórmio. Para que fossem evitadas a formação de precipitados e possível oxidação do reagente orgânico, foram utilizadas respectivamente soluções de hexametáfosfato de sódio e cloridrato de hidroxilamina. Através dessa metodologia, de 0 a 25 ppm de chumbo puderam ser determinadas.

TRINDER (1966) empregou o método colorimétrico da ditizona na determinação de baixos níveis de chumbo. Com a utilização de padrões de Pb, foram feitas investigações sobre as condições de extração do ditizonato metálico bem como a sua estabilidade quando xileno era usado como solvente orgânico. O pH de extração foi fixado em 9,9, sendo a leitura feita a 525 nm. Os efeitos da presença de cianeto e amônia na fase aquosa foram estudados, verificando-se uma progressiva redução de cor, quando a fase aquosa atingia um pH acima de 10,4. A determinação de 2 μg de chumbo, usando este método, pode ser concretizada.

VOLODER et alii (1971), aplicaram o método colorimétrico da

ditizona na determinação de chumbo em amostras de sangue. Para evitar uma possível precipitação do íon férrico, foi utilizada uma solução aquosa de sal de amônio n-nitroso-n-fenilhidroxilamina (cupferrom) em presença de cianeto e citrato. Após a extração do chumbo com ditizona em tetracloreto de carbono à pH 10,5, a fase orgânica era agitada com uma solução tampão acetato (pH 4,5 - 5,0), promovendo o rompimento do ditizonato formado. O chumbo era então reextraído da fase aquosa, segundo o procedimento normal. Através dessa metodologia de reversão, 10 à 100 µg de Pb, em 1 - 2 ml de sangue, puderam ser determinados.

2.1.2. Espectrométricos de absorção atômica

ROOSELS e VANDERKEEL (1968) determinaram chumbo em urina, aspirando diretamente as amostras sobre chama de ar-acetileno. A linha de absorção utilizada foi a de 283,3 nm e concentrações maiores que 5 ppm podiam ser assim determinadas. Quando uma sensibilidade maior era requerida, o chumbo da amostra era extraído com ditizona em clorofórmio e a fase orgânica era analisada por espectrometria de absorção atômica.

Em 1970, *KAHN e SEBESTYEN* desenvolveram um sistema de amostragem em cápsulas abertas tipo naveta ("sampling boat system"), para a determinação de chumbo em amostras de sangue e urina. As cápsulas, contendo 1 ml de amostra, eram colocadas diretamente sobre a chama de ar-acetileno do espectrômetro de absorção atômica e então vaporizadas. As leituras eram feitas à 283,3 nm e 10 ppb de chumbo puderam ser determinadas.

DELVES (1970), empregou um método de micro-amostragem para a determinação de chumbo em amostras de sangue, utilizando recipientes de

níquel na forma cilíndrica, com 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura. Apenas 10 µl das amostras eram pipetadas nas cápsulas e então, parcialmente oxidadas com peróxido de hidrogênio. Em seguida, eram volatilizadas diretamente na chama de ar-acetileno. A análise era feita a 283,3 nm, permitindo uma sensibilidade de 10 ppb.

Em 1971, *HWANG et alii* fizeram a determinação de chumbo em amostras de sangue, através de um método micro-analítico, utilizando a técnica de absorção atômica sem chama. O chumbo era complexado pelo reagente APDC (pirrolidinacarboditioato de amônio) e extraído com MIBK (metil isobutil-cetona). Uma alíquota da fase orgânica era aquecida eletrotermicamente e atomizada em uma célula de absorção, numa atmosfera de argônio. Obtiveram sensibilidade ao nível de ppb.

LUECKE e EMMERMANN (1971), analisaram Pb, Zn, Ag e Cd em amostras de solo, utilizando-se da técnica de micro-amostragem desenvolvida por *DELVES (1970)*. Uma avaliação das principais fontes de erros do método em questão foi realizada e aplicada, resultando em um aumento da sensibilidade para 1 ppb.

HAUSER et alii (1972) determinaram as concentrações de cádmio e chumbo em amostras de sangue, usando a metodologia da micro-amostragem. A amostra era inicialmente seca em estufa e depois incinerada à baixa temperatura. Os recipientes que continham as amostras eram levados à chama de ar-acetileno e analisados a 283,3 nm. O tratamento preliminar da amostra permitiu a determinação de 2 ppb de chumbo e 0,2 ppb de cádmio.

KAHN et alii (1972), aplicando as técnicas de absorção atômica

mica, determinaram cádmio e chumbo em material vegetal e solos. As amostras foram coletadas próximas a rodovias e posteriormente decompostas por via úmida (caso do material vegetal) e extrações com ácidos e com acetato (solos). Como os teores de Pb encontrados eram altos, os extratos foram diretamente aspiradas na chama de ar-acetileno. Para a determinação de Cd houve a necessidade do emprego do sistema Delves de micro-amostragem.

KOIRTYOHANN e WEN (1973) realizaram um estudo crítico na determinação de chumbo, através de extração com solventes e consequente análise por espectrometria de absorção atômica. O reagente utilizado foi o pirrolidinacarboditiopato de amônio e metil isobutil cetona como solvente orgânico.

AMORE (1974), com a utilização do solvente orgânico MIBK, promoveu uma extração simultânea de cádmio, chumbo, tálio e níquel, após complexação com o reagente APDC em amostras de sangue. As respectivas fases orgânicas foram levadas à aspiração na chama de ar-acetileno, variando-se apenas as linhas de absorção para os diferentes elementos. Sensibilidade ao nível de ppb, foram obtidas através dessa metodologia.

LAU e LI (1975), usando a técnica da micro-amostragem desenvolvida por *DELVES (1970)*, determinaram chumbo e cádmio em amostras (sólidas e líquidas) de tinta. O método envolvendo amostras líquidas consistia na suspensão da amostra em tolueno e posterior aspiração na chama de ar-acetileno. As amostras sólidas foram incineradas em mufla a 500°C e depois colocadas na chama de ar-acetileno.

Em 1976, *TWEETEN e KNOECK* determinaram traços de zinco, cobre, ferro, chumbo, cádmio e manganês em águas naturais através de extracções com solventes usando dietilditiocarbamato de sódio e álcool isoamílico. As leituras foram feitas através da aspiração das amostras na chama de ar-acetileno de um espectrômetro de absorção atômica. O método não é recomendado para baixas concentrações de chumbo (< 5 ppm).

2.2. Sistemas automáticos de injeção em fluxo

Em 1975, *RUZICKA e HANSEN* introduziram um novo conceito de automação, denominado sistema de análise por injeção em fluxo (FIA). Volumes definidos de amostras líquidas, eram injetadas em um fluxo contínuo, não segmentado, de reagente com posterior detecção do sinal por espectrofotometria ou potenciometria, após um tempo definido de interação entre a amostra e o reagente. Esse sistema permite vantagens em relação aos métodos convencionais de análises, no tocante à exatidão, precisão, velocidade analítica e menor consumo de reagentes.

Uma série de trabalhos foram desenvolvidos a partir de 1975, empregando essa técnica, os quais resultaram em imediata aplicação para as análises de rotina de diversas espécies químicas em extratos vegetais, solos e águas naturais *CRUZICKA et alii, 1976; RUZICKA et alii, 1977; KRUG et alii, 1977; HANSEN et alii, 1977; BERGAMIN Fº et alii, 1978a, 1978c; REIS, 1978; REIS et alii, 1979; GINÉ et alii, 1979; ZAGATTO et alii, 1979a, 1979b; GINÉ et alii, 1980; ZAGATTO et alii, 1980; REIS et alii, 1980.*

Apenas três trabalhos foram publicados, envolvendo o empre

go da técnica de extração com solventes em sistemas de injeção em fluxo (KARLBERT e THELANDER, 1978; BERGAMIN *Fº et alii*, 1978b e KLINGHOFFER *et alii*, 1979).

Em 1978, KARLBERT e THELANDER desenvolveram uma técnica de extração com solventes, usando os princípios de injeção em fluxo, na de terminação de cafeína em ácido acetilsalicílico. O fluxo aquoso era divi dido em pequenos segmentos pelo fluxo orgânico e as duas fases eram sepa radas por uma câmara especialmente construída (Technicon, Tarrytown, USA). Com a injeção de 25 µl de amostra, a velocidade de 75 análises por hora foi obtida.

BERGAMIN Fº et alii (1978b) verificaram a possibilidade da aplicação da técnica de extração com solventes em sistemas de análises au tomáticas por injeção em fluxo, desenvolvendo uma metodologia para a de terminação de molibdênio em extratos vegetais através da reação tiociana- to-cloreto estanhoso e conseqüente extração com álcool isoamílico, conse guindo uma velocidade analítica de 60 amostras por hora.

KLINGHOFFER et alii (1979) utilizaram-se da técnica de in jeção em fluxo para a determinação de traços de chumbo e cádmio, utilizan do o método colorimétrico da ditizona. Fixando a razão entre fases, 1:1, um aumento na sensibilidade era dado pelo aumento do ganho do ampli ficador eletrônico do registrador de sinais. Toda a operação de neutrali zação das amostras e mascaramento dos íons interferentes eram realizados manualmente, para posterior injeção da amostra no sistema FIA, tornando-se dessa forma um método automatizado parcialmente. Uma velocidade de 80 a mostradas por hora e sensibilidade ao nível de ppb, puderam ser obtidas.

3. MATERIAL

3.1. Instrumentos e acessórios

- Espectrofotômetro Beckman modelo 25, equipado com cubeta de fluxo Hellma modelo 178 OS, com passo ótico de 10 mm e volume de 80 μl.
- Registrador Beckman modelo 24-25 ACC.
- Cubetas de vidro com passo ótico de 10 mm, e volume de 4 ml.
- Bomba peristáltica Technicon modelo AA II.
- Bomba peristáltica Holter modelo P 11.10.
- Injetor de amostras do tipo proporcional, construído em acrílico.
- Junções de vidro para conexões de confluências.
- Junções de vidro Technicon modelo A 4.
- Tubos de Tygon, com diferentes diâmetros internos, próprios para bombeamento.

- Tubos de Acidiflex com diferentes diâmetros internos, es peciais para condução de solventes orgânicos.
- Tubos de polipropileno, com diâmetro interno de 0,7 mm, para a construção do sistema de fluxo.
- Câmara separadora de fases feita em vidro.

3.2. Reagentes

Todos os reagentes foram de qualidade pró-análise, marca Merck, Carlo Erba ou Baker.

- Ácido clorídrico.
- Ácido nítrico.
- Ácido sulfúrico.
- Cloridrato de hidróxilamina.
- Cianeto de potássio.
- Difeniltiocarbazona (ditizona).
- Hidróxido de amônio.
- Nitrato de chumbo.
- Tartarato de sódio e potássio.
- Tetracloreto de carbono.

3.3. Soluções

Todas as soluções foram preparadas em água destilada-deionizada.

Solução estoque de ditizona 0,01% m/v. Dissolver 50 mg de

ditizona em 100 ml de tetracloreto de carbono. Filtrar a solução, para um funil de separação de 500-ml. A solução verde deve ser agitada com 100 ml de uma solução aquosa de amônia (1 + 50). Descartar a fase orgânica marrom, que contém os produtos de oxidação da ditizona e acidificar a fase aquosa amoniacal alaranjada, com uma solução de ácido clorídrico 1 M, e agitar o funil de separação com 200 ml de CCl_4 até a descoloração total da fase aquosa. Diluir a fase orgânica verde para 500 ml com CCl_4 . Guardar a solução em frasco âmbar e sob uma camada de H_2SO_4 1 M em geladeira. Esta solução é estável por uma semana.

Solução de ditizona 0,001% m/v. Foi preparada diariamente através de diluição apropriada da solução estoque.

Solução de cloridrato de hidróxilamina 20% m/v.

Solução de cianeto de potássio 10% m/v.

Solução de tartarato de sódio e potássio 20% m/v.

Purificação dos reagentes:

As três soluções acima descritas, foram purificadas segundo o processo descrito por *MARCZENKO (1976)*.

Solução estoque padrão de chumbo 1000 ppm. Dissolver 1,598 g de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ previamente seco a 110°C , em água bidestilada contendo 1 ml de ácido nítrico concentrado e diluir a solução para 1000 ml. Diluições apropriadas do padrão de 1000 ppm foram utilizadas como soluções de trabalho.

Solução reguladora do pH e mascaradora de íons. Foi preparada em hidróxido de amônio 0,2 M, contendo 1,5% de tartarato de sódio e potássio, 1,0% de cianeto de potássio e 0,5% de cloridrato de hidróxilamina e o pH ajustado em 9,8.

3.4. Amostras

3.4.1. Plantas

As amostras pertencentes de um estudo sobre dispersão de chumbo em culturas próximas às rodovias, foram obtidas na Seção de Radioquímica e Química Analítica do CENA.

Os extratos foram preparados através da incineração de 1-10g de amostra seca, dependendo do teor de chumbo nas amostras, em mufla à 420°C durante 16 horas. Caso não haja a total remoção do carbono, deve-se adicionar lentamente HNO₃ (1 + 2), aquecendo em banho-maria ou placa aquecedora. Volta-se novamente para a mufla até que as cinzas fiquem brancas, então toma-se com 10 ml de HNO₃ 0,1 N, filtrando-se caso seja necessário, conforme recomendação da *ANALYTICAL METHODS COMMITTEE (1960)*.

3.4.2. Águas naturais

As amostras de águas foram obtidas na Seção de Radioquímica e Química Analítica do CENA, provenientes da bacia do rio Piracicaba, e de 52 represas do Estado de São Paulo. As águas foram preservadas com 1 ml de HNO₃ concentrado, por litro de amostra coletada (*APHA/AWWA/WPCF, 1975*).

4. MÉTODO

4.1. Escolha do método

A metodologia de análise colorimétrica foi a escolhida para a determinação de baixos níveis de chumbo em águas naturais e extratos vegetais, devido:

- à possível utilização da técnica de separação por extração com solventes.
- à fácil adaptação para sistemas automáticos.
- aos resultados satisfatórios dos experimentos preliminares.
- a simplicidade de operação.
- ao custo relativamente baixo do equipamento a ser utilizado.

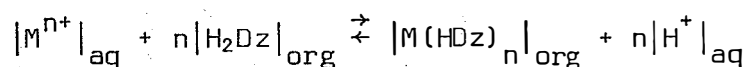
A espectrometria de absorção atômica em algumas de suas técnicas, foram preliminarmente testadas e seus resultados não foram satisfatórios com relação a sensibilidade de detecção e com reprodutibilidade dos

dados, tornando-se inviável a sua utilização como metodologia rotineira.

4.2. Características do reagente colorimétrico

Difeniltiocarbazona ou ditizona, como também é conhecido, é um dos reagentes orgânicos mais utilizados em análises espectrofotométricas, devido a sua versatilidade na formação de complexos com grande número de metais (WELCHER, 1947).

Os ditizonatos metálicos são formados de acordo com a reação abaixo (MORRISSON e FREISER, 1957):



onde:

$|M^{n+}|_{aq}$ corresponde ao metal na fase aquosa; $n|H_2Dz|_{org}$ o reagente na fase orgânica; $|M(HDz)_n|_{org}$ o ditizonato metálico na fase orgânica; $n|H^+|_{aq}$ a liberação de íons hidrogênio na fase aquosa.

Para obter-se alta seletividade nas reações com ditizona, não somente o ajuste de pH deve ser feito, como também o uso de agentes mascarantes devem ser empregados (Tabelas 1 e 2).

O espectro de absorção da ditizona exibe um mínimo a 510nm, mais ou menos próximo dos máximos de absorção da maioria dos ditizonatos metálicos. No seu máximo a 620 nm, a maioria dos ditizonatos metálicos formados pouco absorvem (WELCHER, 1947). Os máximos de absorção de alguns ditizonatos metálicos são mostrados na Tabela 3.

TABELA 1. Dados referentes as condições de extração com ditizona em CCl_4 para vários metais. (extraída de *OHLWEILER, 1976, p. 317*).

Metal	Coloração (CCl_4)	pH para extração
Bismuto	Alaranjado-amarelo Alaranjado-vermelho	> 2 (CCl_4) Solução básica
Cádmio	Vermelho	Solução básica
Chumbo	Vermelho-cinábrio	8,5-11 (ótimo em CHCl_3)
Cobalto	Violeta-vermelho Marrom	8-9 (ótimo em CCl_4) Solução fortemente básica
Cobre (II)	Amarelo-marrom	Solução alcalina
Estanho (II)	Vermelho	> 4 (ótimo 6-9 em CCl_4)
Ferro (II)	Violeta-vermelho	> 7 (CCl_4)
Mercúrio (II)	Vermelho-purpúreo	Solução básica
Níquel	Marrom	Solução fracamente básica
Prata	Vermelho-violeta	Solução básica
Tálio (I)	Vermelho	9-12 (CCl_4)
Zinco	Vermelho-purpúreo	Solução neutra ou fracamente básica (ótimo 8,3 em tampão com citrato com CHCl_3)

TABELA 2. Agentes complexantes mais utilizados na formação de ditizonatos metálicos. (extraída de *OHLWEILER, 1976, p. 318*).

Condições	Metais que reagem
Solução básica contendo cianeto	Pb, Sn(II), Tl(I), Bi, In
Solução levemente ácida contendo cianeto	Pd, Hg, Ag, Cu
Solução ácida diluída contendo tiocianato	Hg, Au, Cu
Solução ácida diluída contendo tiocianato + cianeto	Hg, Cu
Solução ácida contendo brometo ou iodeto	Pd, Au, Cu
Solução levemente ácida (pH 5) contendo tiosulfato (sol. de ditizona em CCl ₄)	Pd Sn(II), Zn (Cd, Co, Ni)
Solução levemente ácida (pH 4-5) contendo tiosulfato + cianeto	Sn(II), Zn
EDTA, pH = 4,5	Au, Ag, Hg

TABELA 3. Máximos de absorção de alguns ditizonatos metálicos em CCl₄. (extraída de *OHLWEILER, 1976, p. 319*).

Metal	Máximo de absorção, nm
Ditizona	620, 450 (secundário)
Bismuto	500
Cádmio	520
Chumbo	520
Cobre(III)	545
Índio	510
Mercúrio (II)	490
Prata	460
Zinco	535

4.3. Projeto do sistema de injeção em fluxo

O projeto do sistema para a determinação de chumbo através de extração com solventes em sistema de fluxo, baseou-se no método colorimétrico da ditizona, no qual o chumbo de uma solução fracamente alcalina, quando agitada com ditizona, forma um complexo róseo, ditizonato de chumbo, o qual absorve a 520 nm. O reagente orgânico utilizado (ditizona) é solúvel em uma série de solventes orgânicos, apresentando coloração verde bastante intensa (MARCZENKO, 1976). Visando uma automação analítica, foi proposto, como base experimental, um diagrama geral de fluxos (Figura 1). A operação do sistema é realizada da seguinte forma: a amostra A é injetada, através da utilização de um injetor proporcional, sobre uma solução carregadora C_A , a qual é impulsionada por uma bomba peristáltica BP. No ponto de confluência X, a amostra entra em contato com a solução reguladora de pH e mascaradora de íons T, da mesma forma impulsionada. Depois de passar pela bobina de mistura BM, a amostra recebe o reagente R, em solvente orgânico, no ponto Y. As fases aquosa e orgânica, então, entram em contato e assim percorrem toda a bobina de extração BE, na qual a formação do complexo colorido ocorre. A seguir, com a utilização de uma câmara separadora de fases SF, a fase aquosa e a fase orgânica são isoladas, indo respectivamente para o descarte W e para o detector D. A condução da fase orgânica para o sistema de detecção é feita através de uma aspiração controlada da respectiva fase na câmara de separação. Após passagem pelo detector, a fase orgânica é armazenada para posterior purificação P, e recuperação do solvente.

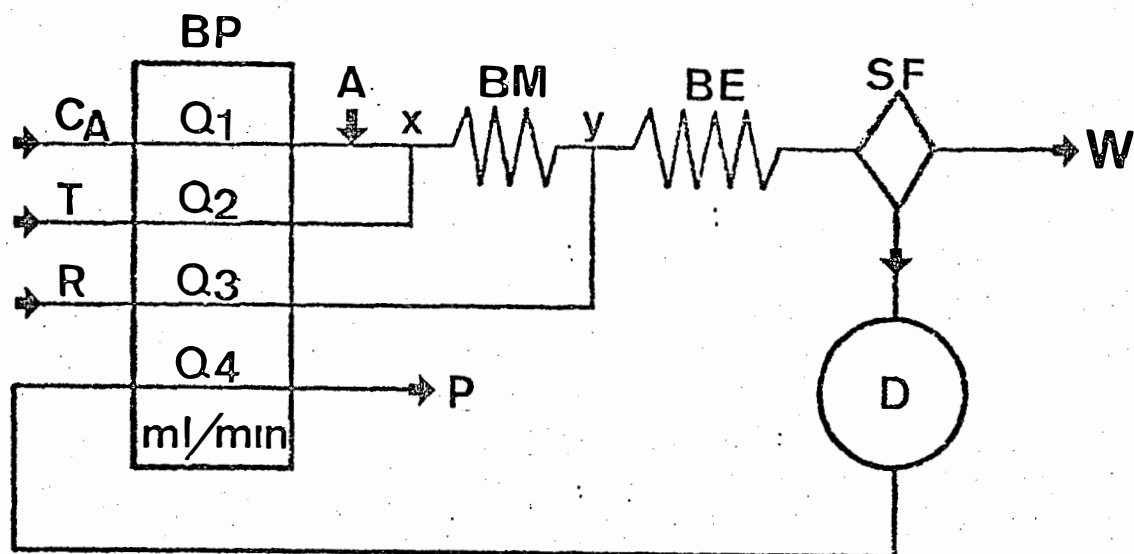


FIGURA 1. Diagrama geral de fluxos.

BP - bomba peristáltica.

C_A - solução carregadora da amostra.

T - solução reguladora do pH e mascaradora de íons.

R - reagente orgânico.

A - amostra injetada.

BM - bobina de mistura.

EE - bobina de extração.

SF - câmara separadora de fases.

D - detector.

W - descarte.

P - purificação do solvente.

x e y - pontos de confluência.

Q_1 , Q_2 , Q_3 e Q_4 - vazões.

A câmara de separação de fases foi construída em vidro, similar ao modelo descrito por *KARLBERG e THELANDER (1978)* (Figura 2).

O injetor de amostras utilizado, semelhante ao desenvolvido por *BERGAMIN F^o et alii (1978c)*, permite a introdução da amostra no sistema sem que qualquer alteração no fluxo carregador ocorra (Figura 3).

Após a montagem do sistema, o diagrama de fluxos (Figura 1) foi colocado em termos experimentais e a sensibilidade do método proposto foi o primeiro ponto a ser observado. Inicialmente estudou-se a influência da razão entre as fases aquosa e orgânica. Posteriormente, foram verificados os seguintes efeitos: comprimento da bobina de extração na formação do complexo metálico, volume de amostra injetada no sistema, concentração dos reagentes e acidez das amostras.

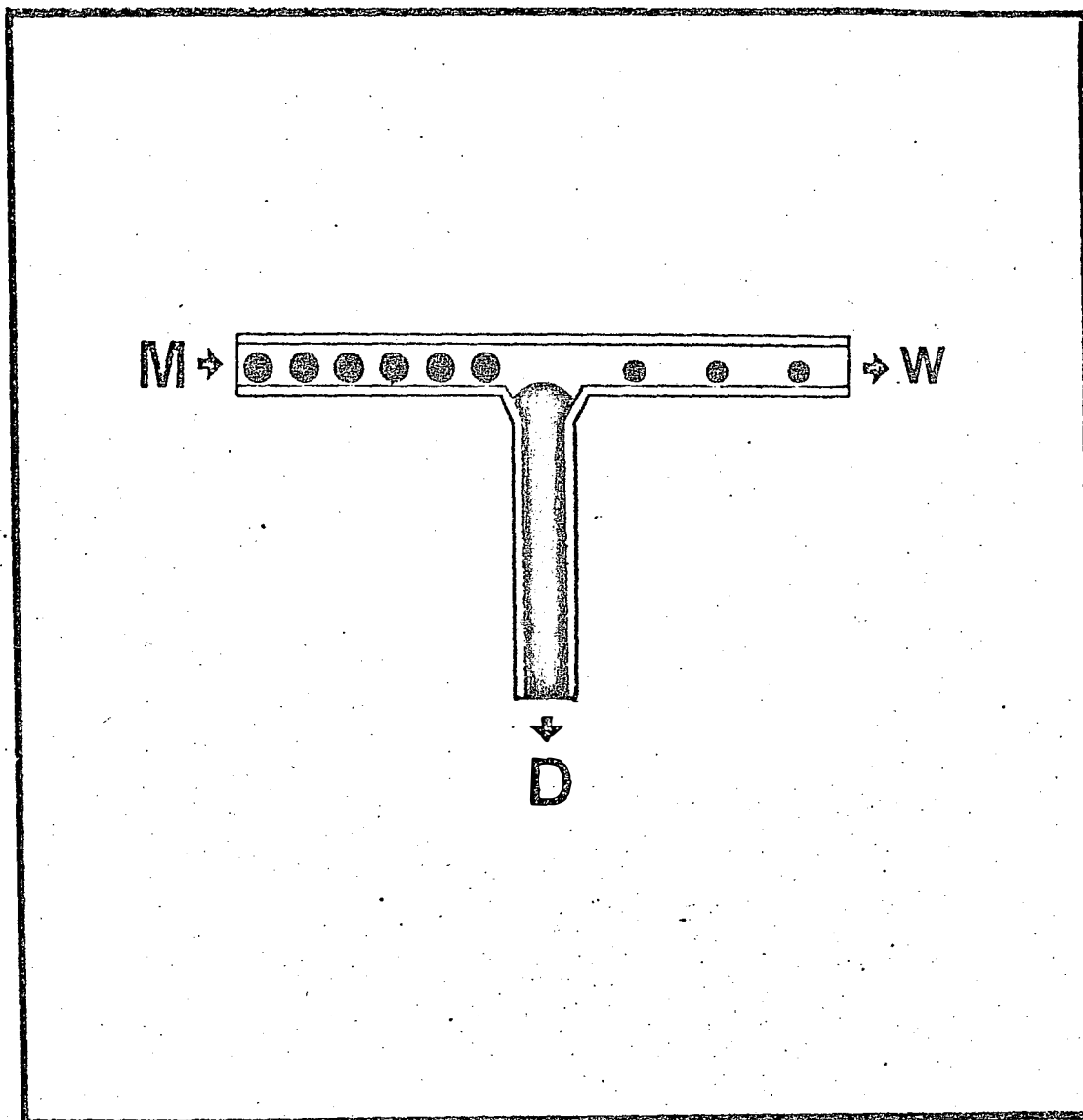


FIGURA 2. Câmara separadora de fases.

M - entrada das fases aquosa e orgânica.

D - retirada da fase orgânica em direção ao detector.

W - saída para o descarte.

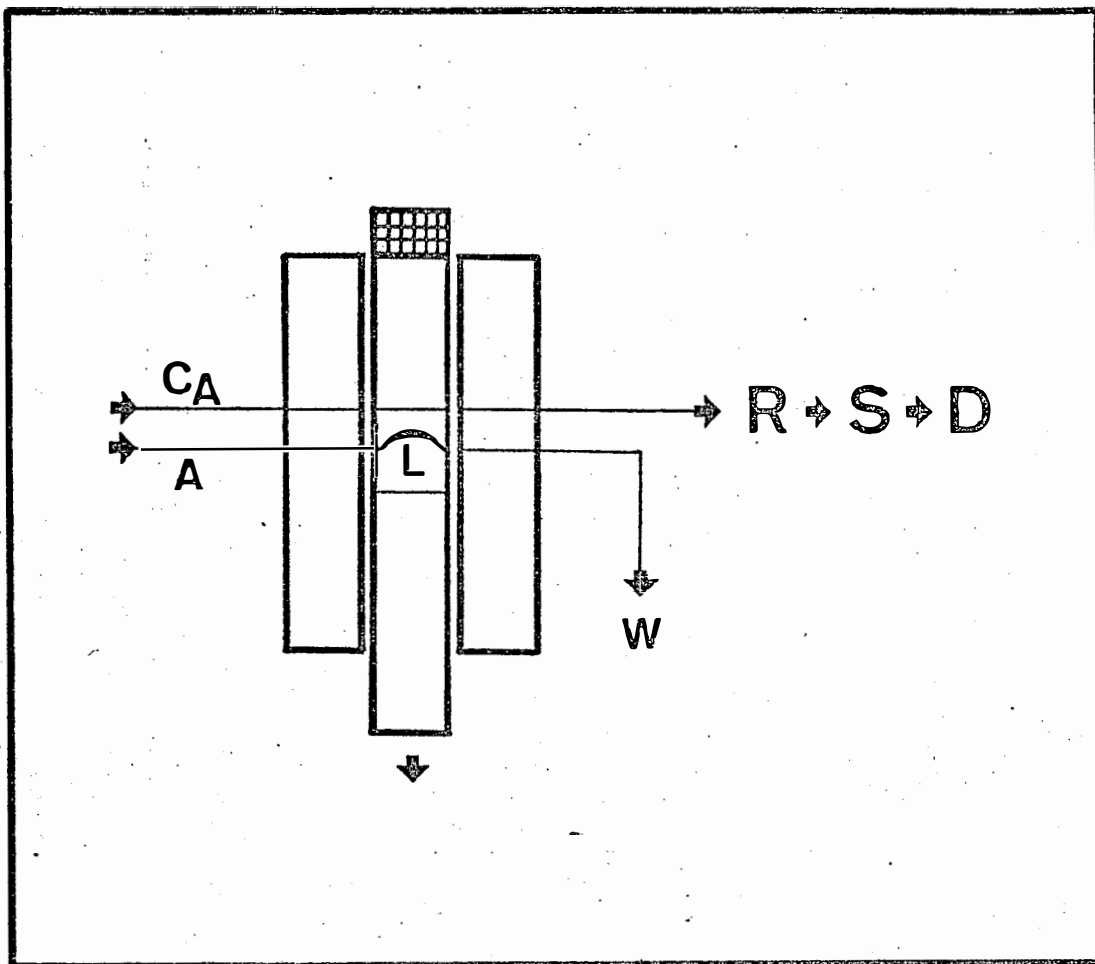


FIGURA 3. Injetor de amostras do tipo proporcional.

A área hachuriada indica a comutação do injetor, a qual permite a introdução do volume L de amostra A no sistema, conduzida pelo fluxo carregador C_A no sentido de proporcionar uma possível reação R , separação S e consequente detecção D .

W - representa a saída para o descarte.

4.3.1. Efeito da razão entre as fases aquosa e orgânica

A influência das razão entre as fases aquosa e orgânica sobre a sensibilidade, foi verificada experimentalmente com a utilização do diagrama de fluxos mostrado na Figura 4.

Tanto a amostra A como a solução reguladora do pH e mascaradora de íons T (fase aquosa), foram introduzidas no sistema de uma forma contínua, com a utilização de uma bomba peristáltica de fluxo variável BP_v , evitando assim uma possível dispersão da zona da amostra, que ocorre quando esta é injetado no sistema (MEDEIROS, 1978).

As intensidades de bombeamento foram estabelecidas de tal forma que a razão entre os fluxos A e T, Φ_1 e Φ_2 respectivamente, com $\Phi_1 > \Phi_2$, fosse mantida constante e igual a 5 em todas as situações experimentais, evitando uma diluição significativa da amostra.

A fase orgânica R (ditizona em CCl_4) foi introduzida no sistema com a utilização de uma bomba peristáltica BP, com fluxo constante previamente definido. Após a passagem pelo detector, a fase orgânica é retirada do sistema com a utilização da bomba peristáltica. O fluxo de saída da fase orgânica é menor que o de entrada, proporcionando assim um melhor efeito sobre a separação das fases.

As razões entre as fases aquosa e orgânica foram testadas na faixa de 1 a 12, mantendo-se o tempo de reação constante, através de alterações no comprimento da bobina de extração BE.

Uma bobina de mistura BM, com 20 cm de comprimento, foi uti

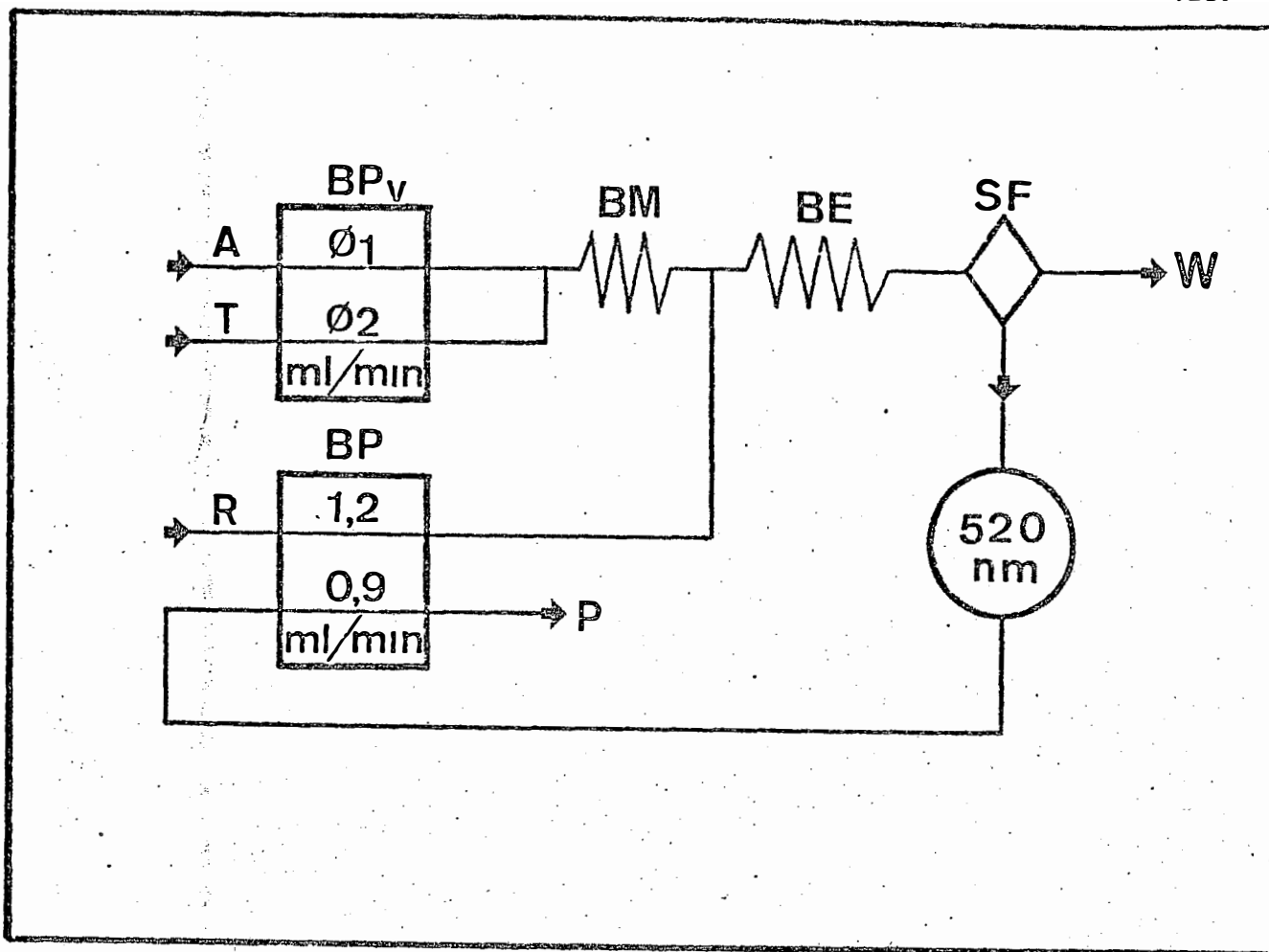


FIGURA 4. Diagrama de fluxos utilizado para a verificação da influência da relação entre as fases aquosa e orgânica.

BP_v - bomba peristáltica de fluxo variável.

BP - bomba peristáltica de fluxo constante.

Ø₁ - fluxo da amostra A.

Ø₂ - fluxo da solução reguladora do pH e mascaradora de íons T.

R - reagente orgânico ditizona.

BM - bobina de mistura com 20 cm de comprimento.

BE - bobina de extração.

SF - câmara separadora de fases.

W - saída para o descarte.

P - saída da fase orgânica do sistema de detecção, para posteriores purificação.

lizada para promover uma boa mistura dos constituintes de fase aquosa.

Padrões de chumbo foram preparados em água, na faixa de 0,05 - 0,5 ppm. A solução reguladora do pH e mascaradora de íons T, foi preparada em hidróxido de amônio 0,2 M contendo 1,5% de tartarato de sódio e potássio e 0,5% de cloridrato de hidróxilamina e o pH foi ajustado em 9,8. Uma solução de ditizona a 0,001% em tetracloreto de carbono foi empregada.

4.3.2. Influência do comprimento da bobina de extração

Mantendo-se a razão entre as fases aquosa e orgânica constante e igual a 10, delineou-se um experimento baseado no diagrama de fluxos da Figura 5, que permitisse uma variação de 1 a 10 segundos no tempo de permanência da amostra na bobina de extração BE.

As intensidades dos fluxos da solução carregadora da amostra, C_A , e da solução reguladora do pH e mascaradora de íons, T, foram estabelecidas de tal modo que evitassem uma significativa perda de sinal por possível diluição e dispersão da amostra injetada, no ponto de confluência x .

Neste experimento, foram testadas bobinas de extração na faixa de 25 a 425 cm de comprimento. O volume de amostra injetado no sistema foi de 2,5 ml e os padrões de chumbo foram preparados em água na faixa de 0,1 a 0,3 ppm. A solução de ditizona em CCl_4 e a solução reguladora do pH e mascaradora de íons, foram as mesmas que aquelas descritas no item 4.3.1.

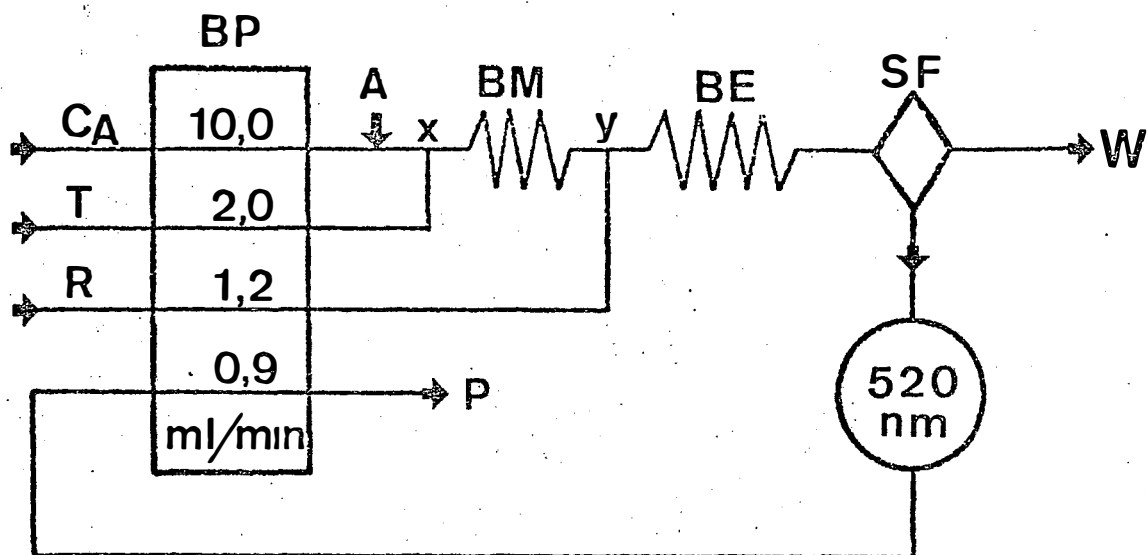


FIGURA 5. Diagrama de fluxos utilizado para fins experimentais.

BP - bomba peristáltica.

C_A - carregador da amostra A.

T - solução reguladora do pH e mascaradora de íons.

R - reagente orgânico ditizona.

x e y - pontos confluentes.

BM - bobina de mistura com 20 cm de comprimento.

BE - bobina de extração.

SF - câmara separadora de fases.

W - saída para o descarte.

P - saída da fase orgânica do sistema de detecção, para posteriores purificação.

4.3.3. Influência do volume de amostra injetado

O efeito do volume de amostra injetado no sistema sobre a sensibilidade do método proposto, foi verificado com a utilização do diagrama de fluxos da Figura 5, fixando-se o comprimento da bobina de extração em 200 cm e mantendo-se constante os demais parâmetros do experimento anteriormente descrito. Água destilada e deionizada foi utilizada como solução carregadora da amostra, C_A . Os padrões de chumbo foram preparados em água, na faixa de 0,1 a 0,3 ppm e os volumes de amostra testados foram de 0,5 a 3,5 ml. O relacionamento entre a sensibilidade e a velocidade analítica foi avaliado promovendo-se injeções de 0,25 ppm de Pb no sistema acima descrito, sendo a absorvância regulada em alta velocidade. O ponto de injeção foi sempre o mesmo para cada volume injetado.

4.3.4. Influência da concentração da ditizona

Com base no diagrama de fluxos da Figura 5, foram testadas concentrações de ditizona na faixa de $10^{-4}\%$ a $5 \times 10^{-3}\%$. Os padrões de chumbo foram preparados em água, com teores de 0,05 a 0,25 ppm e foram introduzidos no sistema através de um bombeamento contínuo e uniforme, com figuração idêntica àquela utilizada no item 4.3.1.. Os demais parâmetros permaneceram inalterados.

4.3.5. Efeito da acidez das amostras

Com a utilização do diagrama de fluxos da Figura 5, verificou-se experimentalmente a influência da acidez das amostras sobre a sensibilidade do método proposto. Água destilada-deionizada foi utilizada co

mo solução carregadora da amostra e a solução reguladora do pH e mascaradora de íons foi preparada em NH_4OH 0,2 M, conforme descrito no item 4.3.1. Amostras preparadas em HNO_3 de 0,001 a 0,1 M foram injetadas no sistema . O volume de injeção utilizado foi 2 ml e a bobina de extração 300 cm. A solução de ditizona em CCl_4 empregada, foi a mesma descrita no item 4.3.1.

4.3.6. Efeito dos íons interferentes

Tomando-se por base as Tabelas 1 e 2, que exprimem respectivamente as condições de formações dos ditizonatos metálicos e os principais agentes mascarantes utilizados, quando do emprego de ditizona como reagente colorimétrico, verificou-se experimentalmente a interferência de íon metálicos sobre a sensibilidade no método proposto para a determinação de chumbo, utilizando-se o diagrama de fluxo da Figura 5.

Os padrões de chumbo contendo os íons interferentes foram preparados em HNO_3 0,01 M, com concentrações dez vezes superior às concentrações máximas encontradas em águas naturais e extratos vegetais (BOWEN, 1966), e podem ser vistos na Tabela 4: A solução reguladora do pH e mascaradora de íons foi preparada segundo o item 4.3.1., incluindo KCN nas concentrações de 0,0 a 1,0%. Os demais parâmetros foram os mesmos descritos no item 4.3.5.

TABELA 4. Padrões de chumbo preparados na presença dos principais íons metálicos interferentes.

Chumbo + Interferentes (ppm)	Composto utilizado
0,2 Pb	
0,2 Pb + 5 Ag	AgNO ₃
0,2 Pb + 0,5 Bi	(BiO) ₂ CO ₃
0,2 Pb + 5 Cd	Cd(NO ₃) ₂
0,2 Pb + 5 Co	CoSO ₄
0,2 Pb + 50 Cu	CuSO ₄
0,2 Pb + 5 Hg	HgCl ₂
0,2 Pb + 5 Ni	NiSO ₄
0,2 Pb + 0,5 Sn	SnCl ₂
0,2 Pb + 50 Zn	ZnSO ₄

4.3.7. Características analíticas

4.3.7.1. Exatidão

Os testes de exatidão foram realizados de acordo com os procedimentos recomendados por *FRITZ e SCHENK (1976)* através da:

- a. comparação do método proposto com outro método analítico recomendado.
- b. utilização da técnica do padrão interno.

O método analítico utilizado foi o de espectrometria de emissão atômica com fonte plasma de argônio.

De acordo com os experimentos anteriores, o diagrama de fluxos da Figura 5 foi redimensionado e pode ser observado na Figura 6. Com a utilização desse diagrama, foram realizados os testes de padronização interna adicionando-se 0,25 μg de Pb a amostras de águas naturais e extratos vegetais, preparadas conforme descrito nos itens 3.4.1. e 3.4.2. As amostras foram injetadas em triplicata no sistema, cujos parâmetros foram os mesmos do experimento descrito no item 4.3.5.

4.3.7.2. Precisão

Duas amostras de águas naturais e extratos vegetais com respectivamente 0,05 e 0,50 ppm Pb, foram analisadas, com a utilização do diagrama de fluxos da Figura 6, através de dez injeções consecutivas sobre a solução carregadora da amostra, cujas especificações seguem o descrito no item 4.3.5. Os demais parâmetros seguem o mesmo item. A precisão foi avaliada em termos do desvio padrão percentual das medidas obtidas.

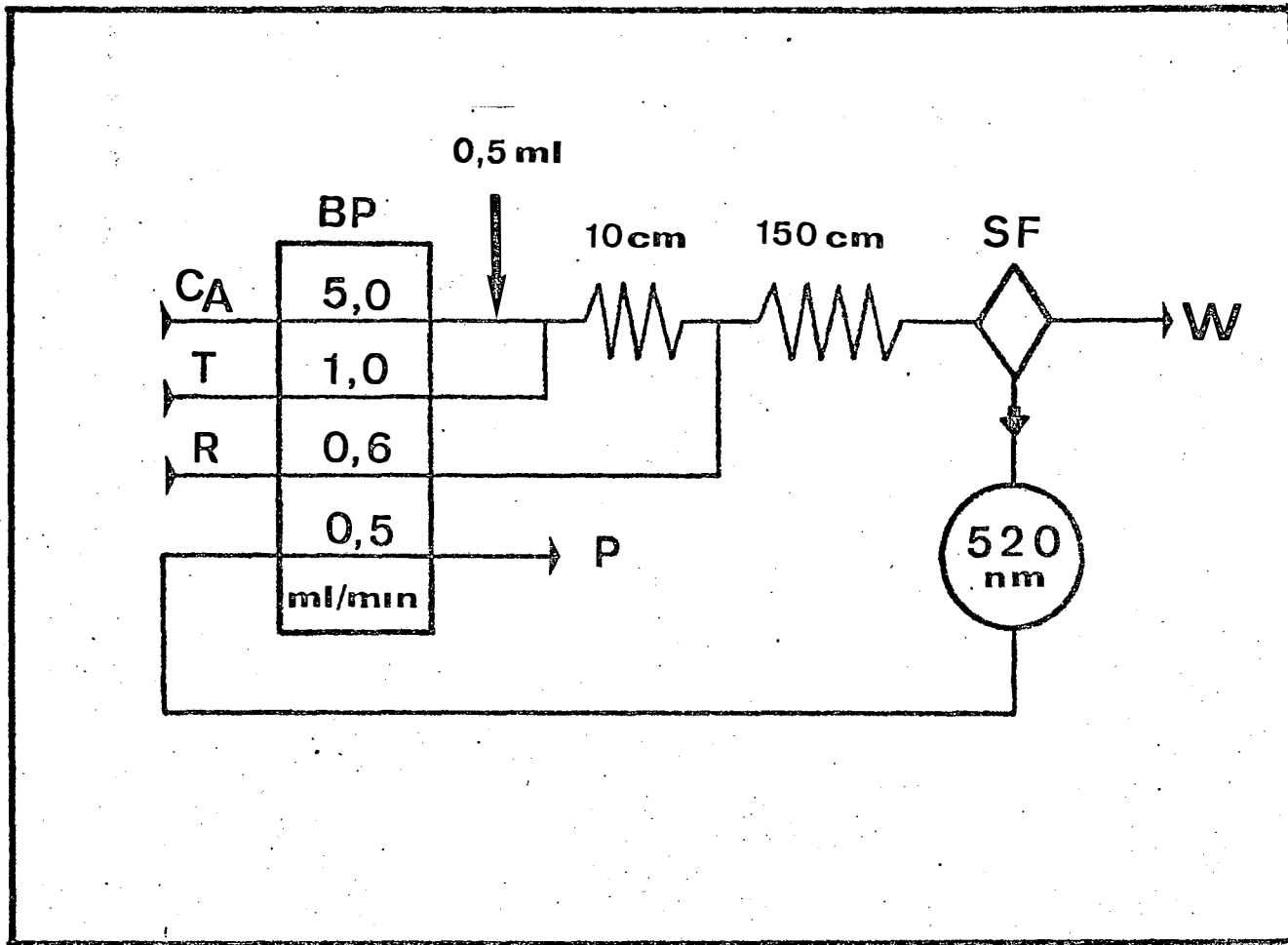


FIGURA 6. Diagrama de fluxos utilizado para a determinação de chumbo em águas naturais e extratos vegetais.

C_A - água destilada - deionizada.

T - solução de hidróxido de amônio 0,2 M com 1,5% de tartarato de sódio e potássio, 0,5% de cloridrato de hidroxilamina e 1,0% KCN.

R - solução de ditizona $10^{-3}\%$ em CCl_4 .

SF - separador de fases.

W - saída para o descarte.

P - saída da fase orgânica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Efeito da relação entre as fases aquosa e orgânica

De acordo com o procedimento descrito em 4.3.1., o efeito da razão entre as fases aquosa e orgânica sobre a sensibilidade do método proposto pode ser observado pelo exame das curvas de isoconcentração da Figura 7. Um aumento significativo na absorbância do complexo colorido com o aumento da razão fase aquosa-fase orgânica é observado, pois uma maior concentração de chumbo por unidade de tempo é ocorrida no ponto de confluência das fases. Outra importante observação está relacionada com a linearidade das curvas de isoconcentração, o que acontece quando a razão de fases está próxima de 5. A partir desse ponto a sensibilidade do complexo colorido aumenta não de forma linear mas tendendo a um patamar subestequiométrico, representado entre as razões de fase 8 e 10. Isso pode ser explicado por uma possível limitação da câmara com respeito a extração e separação das fases, pois, nessas condições, o sistema de extração começa ser prejudicado, mas mantendo uma linearidade com respeito as concentrações de chumbo. Para a determinação de altos teores de chumbo, a relação entre as fases poderia ser escolhida em torno de 5, mas para

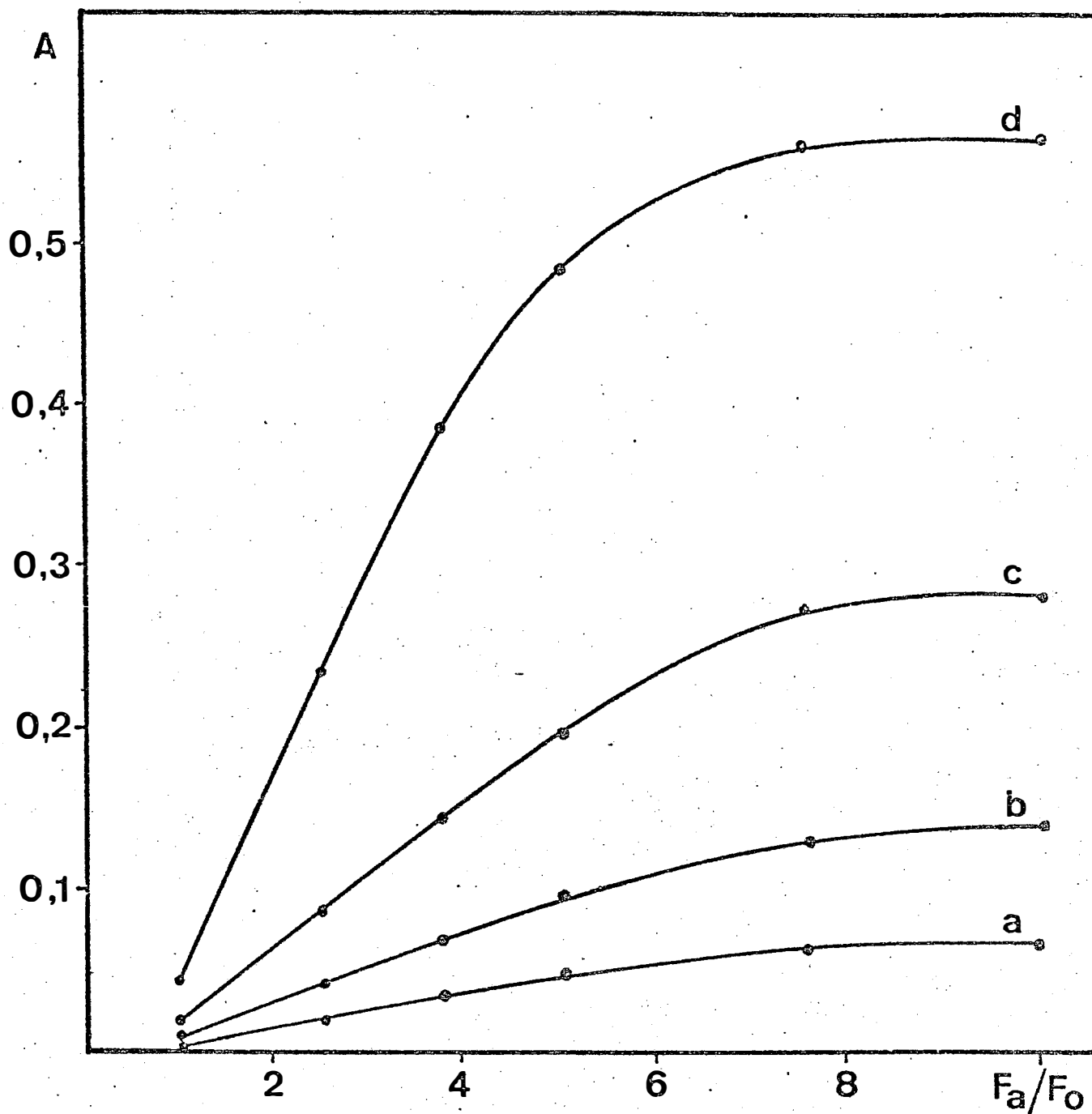


FIGURA 7. Efeito da razão entre as fases aquosa e orgânica F_a/F_o sobre a sensibilidade do método (A = absorvância).

a - 0,05 ppm Pb.

b - 0,10 ppm Pb.

c - 0,20 ppm Pb.

d - 0,50 ppm Pb.

baixos teores, um aumento na razão entre as fases aquosa e orgânica torna-se importante, pois uma maior sensibilidade é requerida. Por este motivo definiu-se como sendo 10 a relação entre as fases a ser utilizada no sistema proposto.

O resultado desse experimento mostra que a sensibilidade obtida para o método proposto é cerca de 10 vezes superior a obtida por *KLINGHOFFER et alii (1972)* em trabalho análogo, usando razão de fases igual a 1.

5.2. Influência do comprimento da bobina de extração

Seguindo o procedimento descrito no item 4.3.2., observou-se a influência do comprimento da bobina de extração na formação do complexo colorido. Pelo exame das curvas de isoconcentração (Figura 8), nota-se um significativo aumento na absorbância do complexo colorido com o aumento do comprimento da bobina de extração até aproximadamente 300 cm. A partir desse ponto, nenhum aumento significativo de sinal é verificado, pois uma máxima extração é evidente. Os efeitos da dispersão da zona da amostra na bobina de extração foram desprezíveis, pois com a introdução de grandes volumes de amostras, uma configuração aproximadamente igual à aquela descrita no item 4.3.1. foi obtida. O tempo de extração foi definido em torno de 15 segundos utilizando-se uma bobina com 300 cm de comprimento.

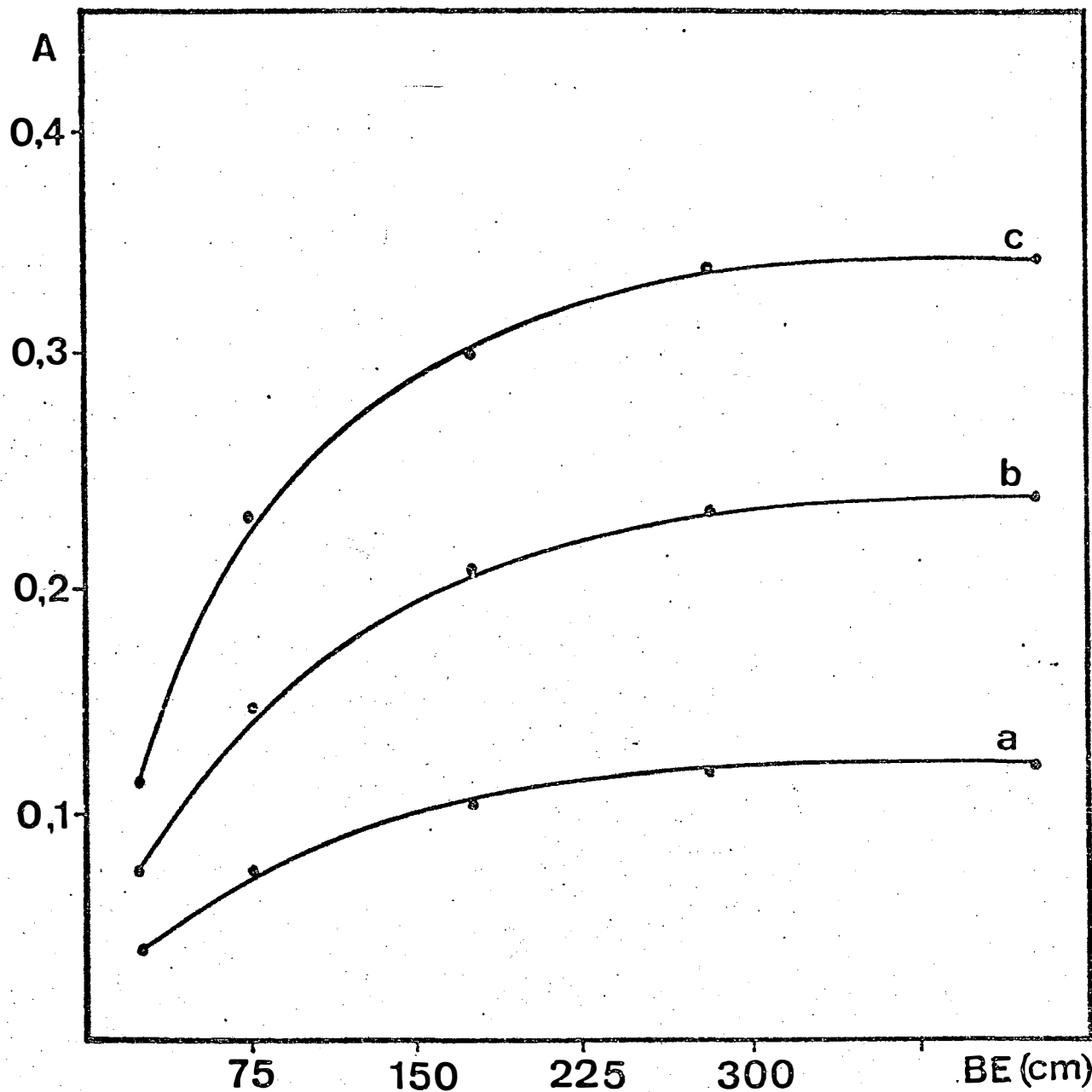


FIGURA 8. Influência do comprimento da bobina de extração BE sobre a sensibilidade do método. (A = absorvância).

a - 0,1 ppm Pb.

b - 0,2 ppm Pb.

c - 0,3 ppm Pb.

5.3. Influência do volume de amostra injetado

De acordo com o procedimento descrito em 4.3.3., verificou-se o efeito do volume de amostra injetado no sistema sobre a sensibilidade do método proposto. Observa-se pelo exame das curvas da Figura 9 o significativo aumento na absorvância do complexo colorido com o aumento do volume injetado no sistema. Esse volume foi definido em função da sensibilidade e velocidade analítica desejadas. O relacionamento entre sensibilidade e velocidade analítica pode ser observado na Figura 10. Pela análise das curvas verifica-se o intervalo de tempo correspondente entre o máximo de absorção do sinal registrado e o retorno à linha de base (tempo de limpeza) varia com o volume injetado. Quanto maior esse volume, maior a sensibilidade e maior será o tempo de limpeza, o que comprometerá sobre maneira a velocidade analítica. Dessa forma, com a escolha de volumes de amostra na faixa de 1,0 a 2,0 ml, velocidades analíticas de 60 a 40 amostras por hora, podendo-se obter como limite de detecção, 20 ppb de chumbo.

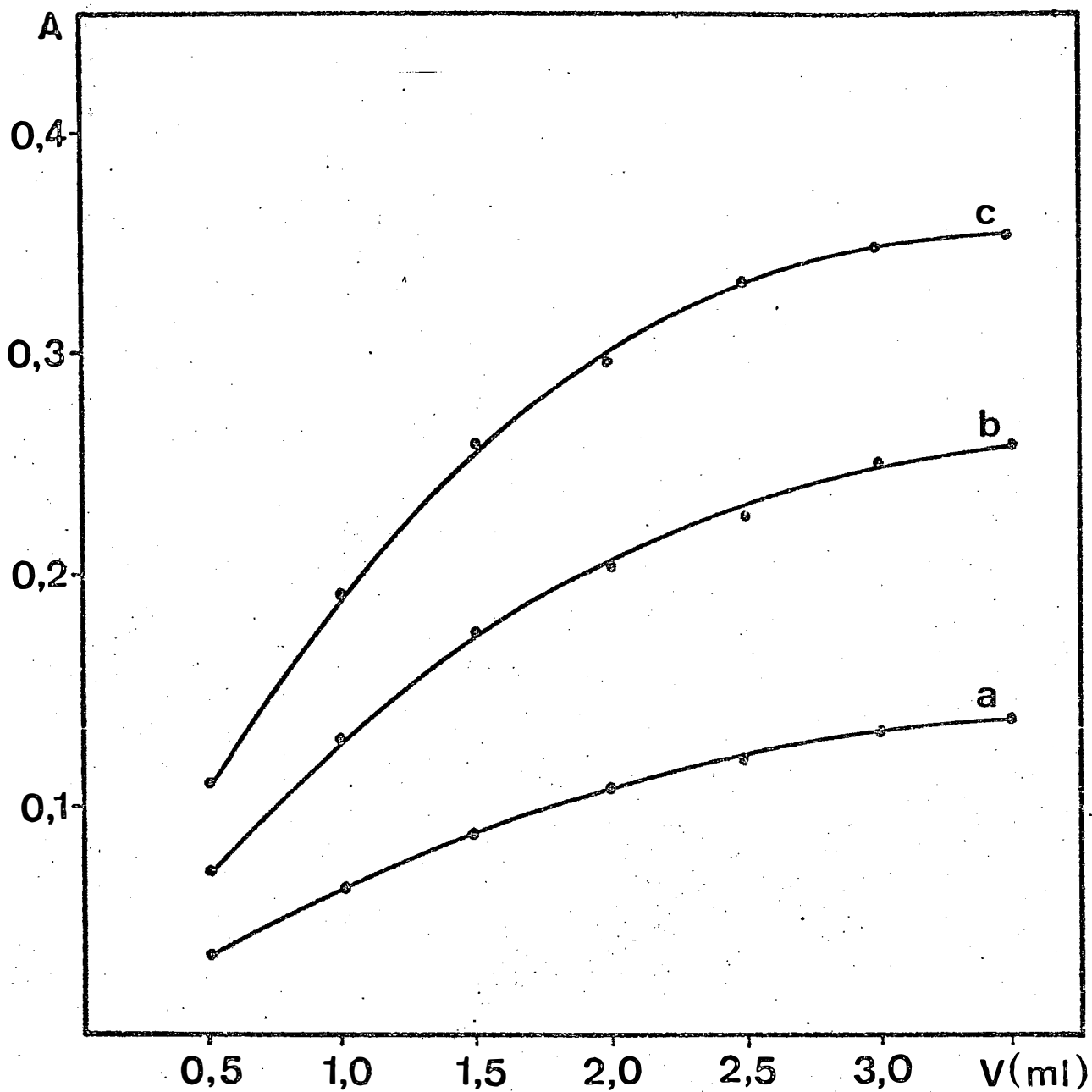


FIGURA 9. Influência do volume de amostra V, injetado no sistema de fluxo. (A = absorvância).

a - 0,1 ppm Pb.

b - 0,2 ppm Pb.

c - 0,3 ppm Pb.

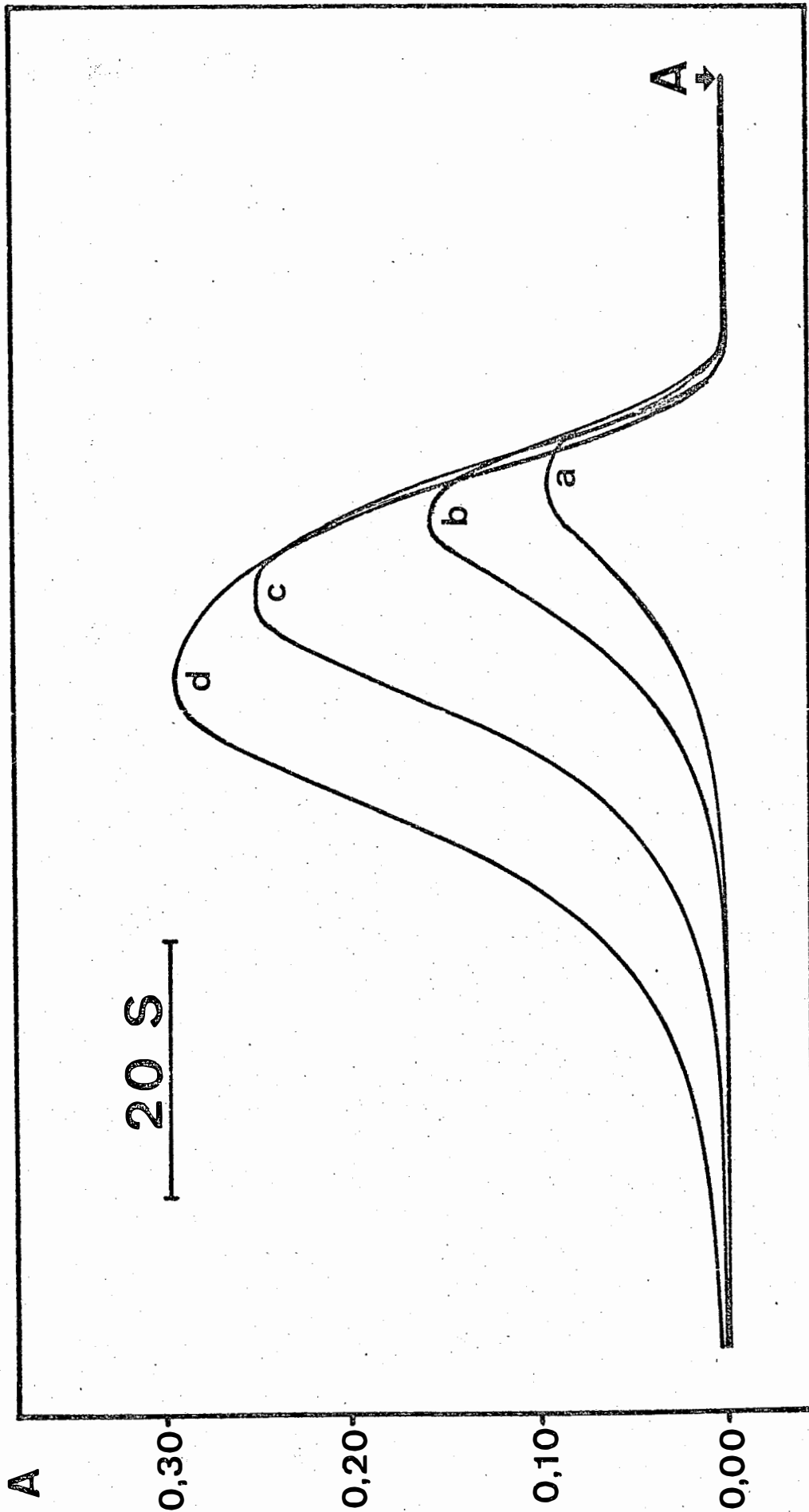


FIGURA 10. Absorção do complexo metálico ditizonato de chumbo para a injeção de diferentes volumes.

A - instante de cada injeção.

a - 0,5 ml

b - 1,0 ml

c - 2,0 ml

d - 3,0 ml

Conc. da amostra = 0,25 ppm Pb.

5.4. Influência da concentração da ditizona

Conforme o procedimento descrito em 4.3.4., foram obtidas curvas de padronização para diferentes concentrações de ditizona, que podem ser observadas na Figura 11. Vê-se que, para as condições do sistema proposto, o aumento da concentração da ditizona tende a promover uma linearização das curvas de isoconcentração, fato relacionado com a quantidade do reagente disponível para a extração do chumbo. Um deslocamento positivo da linha de base é verificado quando do aumento da concentração de ditizona, fato explicado pelo aumento da coloração do reagente conferindo uma maior absorção de luz para o comprimento de onda definido para o sistema proposto, fato também verificado por *MARCZENKO (1976)*. Dessa forma definiu-se a concentração de ditizona como sendo $10^{-3}\%$.

5.5. Efeito da acidez das amostras

Verificou-se através do experimento descrito no item 4.3.5, a não influência da acidez das amostras de águas naturais e extratos vegetais, na faixa de 0,001 a 0,1 M de HNO_3 , sobre a sensibilidade do método proposto. Isso já era esperado pois um excesso de NH_4OH é suficiente para a neutralização e proporcionamento do pH ideal para a extração.

5.6. Efeito dos íons interferentes

De acordo com o procedimento descrito em 4.3.6., são apresentados na Tabela 5 os resultados obtidos do estudo das interferências de Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Sn e Zn sobre a determinação de chumbo. A análise desses resultados mostra que na ausência de KCN ocorrem interferências significativas de Cd e Zn, que se manifestam perante as demais inter

A

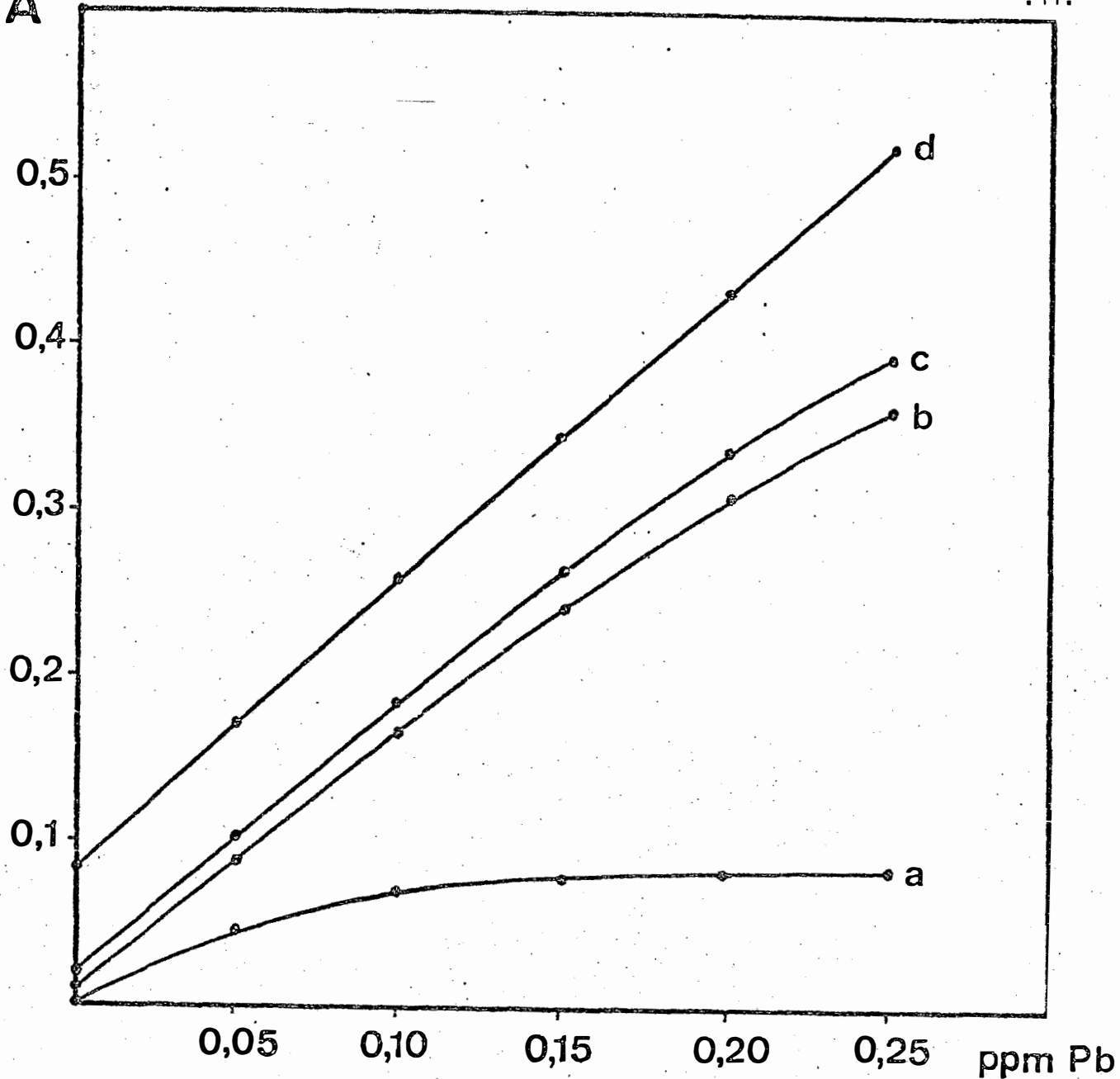


FIGURA 11. Influência da concentração da ditizona sobre a sensibilidade do método proposto. (A = absorvância).

- a - $10^{-4}\%$
- b - $5 \times 10^{-4}\%$
- c - $10^{-3}\%$
- d - $5 \times 10^{-3}\%$

ferências segundo a ordem: Zn>Cd>Bi>Co>Hg>Sn>Ni>Ag>Cu. Em presença de KCN 1,0%, essas interferências são eliminadas, restando apenas a presença de bismuto, que é isolado simultaneamente com o chumbo sob as mesmas condições de extração, verificação semelhante à obtida por *MARCZENKO (1976)*. Essa interferência não chega a ser um problema, devido ao fato de que as matrizes a serem analisadas (águas naturais e extratos vegetais) apresentam baixíssimos teores de bismuto (*BOWEN, 1966*). Quando a presença de bismuto for inevitável, recomenda-se uma extração preliminar com ditizona à pH 3 e posterior reextração do chumbo sob as condições normais (*MARCZENKO, 1976*).

TABELA 5. Interferências de Ag, Bi, Cd, Co, Cu, Hg, Ni, Sn, e Zn em presença e ausência de KCN sobre a determinação de chumbo.

Interferentes (ppm)	Concentração de KCN (%)			
	0,0	0,05	0,5	1,0
0,2 Pb	0,194	0,195	0,195	0,197 ^{a/}
0,2 Pb + 5 Ag	0,080	0,226	0,196	0,195
0,2 Pb + 0,5 Bi	0,340	0,315	0,304	0,296
0,2 Pb + 5 Cd	0,744	0,660	0,300	0,196
0,2 Pb + 5 Co	0,320	0,236	0,196	0,196
0,2 Pb + 50 Cu	0,172	0,190	0,196	0,200
0,2 Pb + 5 Hg	0,296	0,340	0,260	0,198
0,2 Pb + 5 Ni	0,208	0,226	0,192	0,196
0,2 Pb + 0,5 Sn	0,236	0,208	0,194	0,196
0,2 Pb + 50 Zn	0,780	0,664	0,272	0,196

a/ Dados expressos em unidade de absorvância.

5.7. Características analíticas

5.7.1. Exatidão

Os testes de exatidão foram realizados de acordo com o procedimento descrito no item 4.3.7.1.. Os resultados da comparação entre o método proposto e o método de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido em argônio, para a determinação de chumbo em águas naturais e extratos vegetais, apresentaram boa concordância e podem ser observados na Tabela 6.

TABELA 6. Comparação de metodologia na determinação de chumbo em águas naturais e extratos vegetais.

AMOSTRA	ppm de Pb em águas naturais (1-6) e extratos vegetais (7 - 12)	
	Método 1 ^{a/}	Método 2 ^{b/}
1	0,56	0,50
2	0,84	0,83
3	0,67	0,62
4	0,50	0,56
5	0,60	0,67
6	0,56	0,56
7	0,06	0,05
8	0,42	0,37
9	0,50	0,43
10	0,34	0,36
11	0,40	0,38
12	0,30	0,32

^{a/} Determinação pelo método espectrofotométrico através de extração com solventes em sistema de injeção em fluxo.

^{b/} Determinação pelo método de espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido em argônio.

Os resultados da análise estatística dos dados apresentados na Tabela 6 foram os seguintes:

Causa da variação	Graus de liberdade	Soma dos quadrados médios	Teste F
regressão	1	0,41745	186,025755**
resíduo	10	0,00224	
total	11		

coeficiente de correlação: $r = 0,9742^{**}$

coeficiente da reta: $a = -0,001$

$b = 0,9829$

equação da reta: $M_2 = -0,001 + 0,9829 M_1$

Pode ser observado pelos resultados apresentados, a boa exatidão do método proposto, pois foi encontrada uma correlação altamente significativa entre os valores obtidos pelo método em discussão e os valores obtidos pelo método espectrofotométrico de emissão atômica com fonte de plasma induzido em argônio.

Os resultados do teste de recuperação, usando a técnica de padronização interna, são apresentados na Tabela 7 e revelaram uma porcentagem de recuperação média em torno de 94%.

TABELA 7. Teste de recuperação com padronização interna.

Amostra	a/ ppm de Pb em águas naturais(13-18) e extratos vegetais(19-24)		
	antes da adição	após a adição	recuperação (%)
13	0,14	0,36	92,3
14	0,21	0,44	95,6
15	0,17	0,40	95,2
16	0,11	0,35	97,2
17	0,15	0,37	92,5
18	0,13	0,36	94,7
19	0,03	0,25	89,2
20	0,21	0,42	91,3
21	0,25	0,48	96,0
22	0,17	0,40	95,2
23	0,20	0,40	88,8
24	0,15	0,38	95,0
\hat{m}	-	-	93,6

a/ Foram adicionados às amostras 0,25 μg Pb.

A velocidade analítica do método proposto pode ser observado na Figura 12, girando em torno de 50 determinações por hora, na faixa de 0,02 a 0,50 ppm de chumbo. Esta velocidade poderá ser aumentada caso não haja um compromisso com a sensibilidade do método, levando-se em consideração as argumentações apresentadas no item 5.3..

5.7.2. Precisão

A precisão do método proposto foi avaliada seguindo o procedimento descrito em 4.3.7.2. e apresentou um desvio padrão relativo menor que 2%.

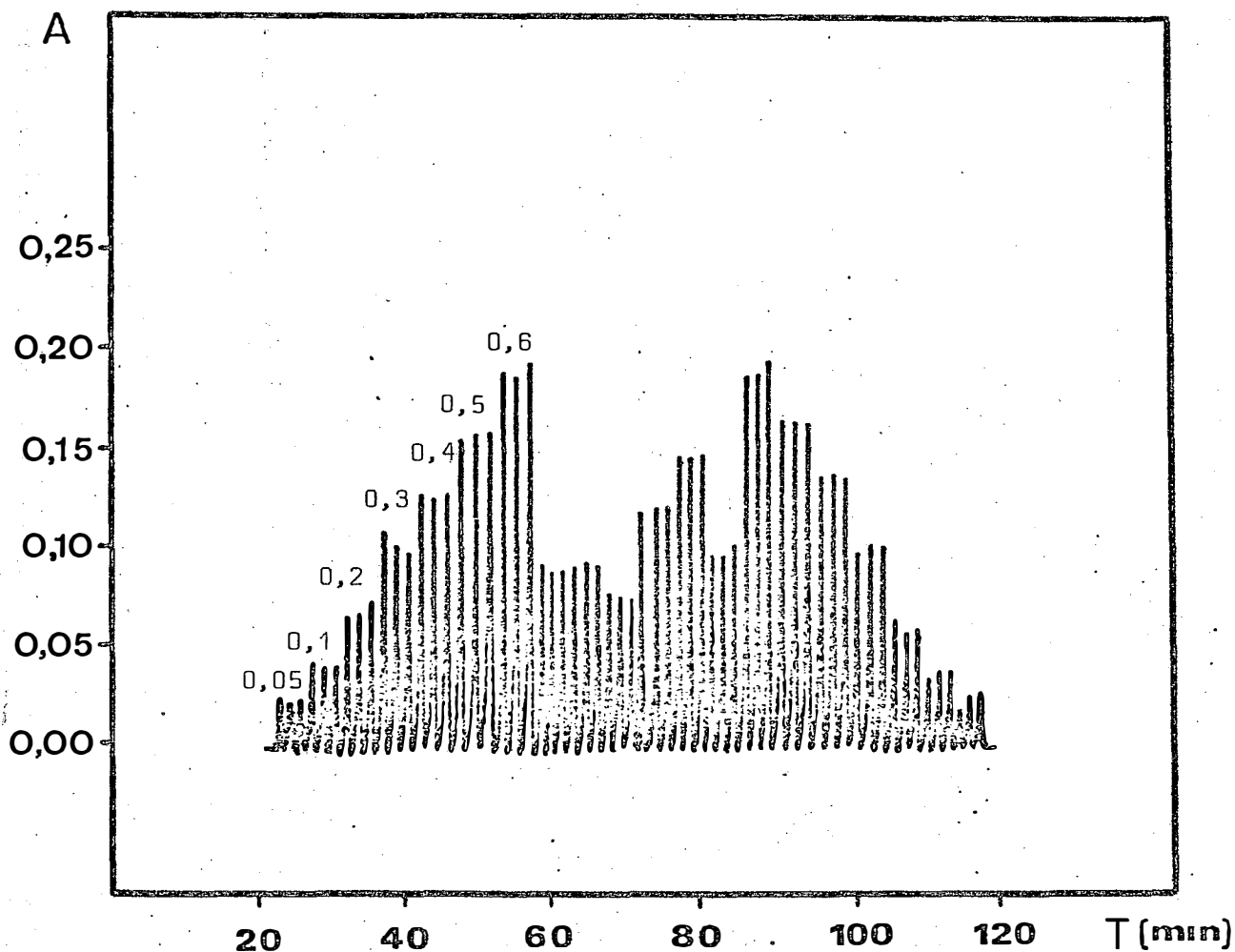


FIGURA 12. Resultado gráfico da determinação de chumbo em águas naturais através de extração com solventes em sistema de injeção em fluxo. Da esquerda para a direita, padrões de Pb na faixa de 0,05 à 0,6 ppm, todos analisados em triplicata, amostras de água e novamente a série de padrões. (A = absorbância).

6. CONCLUSÕES

- a. O método de extração com solventes em sistema de injeção em fluxo pode ser utilizado para a determinação de chumbo em águas naturais e extratos vegetais, apresentando vantagens com relação aos métodos convencionais de extração com solventes, métodos espectrofotométricos de absorção atômica, assim como alguns métodos de extração por solventes automatizados parcialmente.
- b. As principais vantagens apresentadas pelo método proposto, em relação as metodologias comentadas no item a, são as seguintes:
 - dispensa o uso de funis de separação e outras vidrarias.
 - automatização do sistema analítico.
 - menor consumo de reagentes.

- possibilidade de trabalho em sistema fechado.
 - velocidade analítica de até 60 determinações por hora.
- c. O limite de sensibilidade em torno de 0,02 ppm de Pb foi obtido quando o sistema de fluxo foi otimizado.
- d. Possibilidade do aumento da velocidade analítica quando determinações de altos teores de chumbo forem requeridas.
- e. O emprego do sistema de fluxo para a análise de chumbo em águas naturais e extratos vegetais, permite uma precisão de 98% com uma recuperação média em torno de 94%.
- f. A dispersão da zona da amostra na bobina de extração foi praticamente desprezível pois em todas as situações experimentais foram utilizados grandes volumes de amostra.
- g. A câmara de separação de fases utilizada no método proposto tem a capacidade limite de separar as fases até de razão 15:1, enquanto que a câmara utilizada por *KLINGHOFFER et alii (1979)* apresenta um limite de separação em 4:1.

h. As interferências significativas causadas por Zn e Cd sobre o método proposto, quando da ausência de KCN, sugere o desenvolvimento de uma nova metodologia para a análise simultânea de metais, usando extração com solventes em sistema de injeção em fluxo.

7. LITERATURA CITADA

ABBOTT, D.C. e J.R. HARRIS, 1962. The determination of traces of lead in drinking water. Analyst, London, 87:387-389.

ANALYTICAL METHODS COMMITTEE, 1960. Determination of small amounts of lead in organic matter by atomic-absorption spectrometry. Analyst, London, 100:899-902.

AMORE, F., 1974. Determination of cadmium, lead, thallium and nickel in blood by atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., Washington, 46(11):1597-1599.

APHA/AWWA/WPCF, 1975. Standard methods for the examination of water and wastewater. 14.^a ed. New York. 496p.

BERGAMIN F^o, H.; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978a. A new device for improving sensitivity and stabilization in flow injection analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 97:427-431.

BERGAMIN F^o, H.; J.X. MEDEIROS; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978b. Solvent extraction in continuous flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 101:9-16.

BERGAMIN F^o, H.; E.A.G. ZAGATTO; F.J. KRUG e B.F. REIS, 1978c. Merging -zones in flow injection analysis. Part 1. Double proportional injector and reagent consumption. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 101:17-23.

BOWEN, H.J.M., 1966. Trace elements in biochemistry. London, Academic Press, 241 p.

CHRISTIAN, G.D. e F.J. FELDMAN, 1970. "Atomic absorption spectroscopy". Application in agriculture, biology and medicine. New York, Wiley Interscience, p. 407-415.

DELVES, H.T., 1970. A micro-sampling method for the rapid determination of lead in blood by atomic absorption spectrophotometry. Analyst, London, 95:431-438.

FRITZ, J.S. e G.H. SCHENK, 1976. Quantitative analytical chemistry. Boston, Allyn and Bacon, 506 p.

GINÉ, M.F.; E.A.G. ZAGATTO e H. BERGAMIN F^o, 1979. Semi-automatic determination of manganese in natural waters and plant digests by flow injection analysis. Analyst, London, 104:371-375.

- GINÉ, M.F.; H. BERGAMIN FÓ; E.A.G. ZAGATTO e B.F. REIS, 1980.* Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 114:191-197.
- GRIFFING, M.E.; A. ROZEK; L.J. SNYDER e S.R. HENDERSON, 1957.* Determination of trace amounts of lead in gasolines and naphthas. Anal. Chem., Washington, 29(2):190-195.
- HANSEN, E.H.; R.J. KRUG; A.K. GHOSE e J. RUZICKA, 1977.* Rapid determination of nitrogen, phosphorus and potassium in fertilizers by flow injection analysis. Analyst, London, 102:714-722.
- HAUSER, T.R.; T.A. HINNERS e J.L. KENT, 1972.* Atomic absorption determination of cadmium and lead in whole blood by reagent-free method. Anal. Chem., Washington, 44(11):1815-1821.
- HWANG, J.Y.; P.A. ULUCCI; S.B. SMITH e A.L. MALEFANT, 1974.* Micro-determination of lead in blood by flameless atomic absorption spectrometry. Anal. Chem., Washington, 43(10):1319-1321.
- IRVING, H.M. e E.J. BUTLER, 1953.* A reversion method for the absorptiometric determination of traces of lead with dethizone. Analyst, London, 78:571-580.
- KAHN, H.L. e J.S. SEBESTYEN, 1970.* The determination of lead in blood and urine by atomic absorption spectrophotometry with the sampling boat system. Atomic Absorption Newsletter, Norwalk, 9(2):33-38.

- KAHN, H.L.; F.J. FERNANDEZ e S. SLAVIN, 1972.* The determination of lead and cadmium in soils and leaves by atomic absorption spectroscopy. Atomic Absorption Newsletter, Norwalk, 11(2):42-45.
- KARLBERG, B. e S. THELANDER, 1978.* Extraction based on the flow injection principle. Part I. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 98:1-7.
- KLINGHOFFER, O.; J. RUZICKA e E.H. HANSEN, 1979.* Flow injection analysis of traces of lead and cadmium by solvent extraction with dithizone. Talanta, London, 27:169-175.
- KOIRTYOHANN, S.R. e J.W. WEN, 1973.* Critical study of the APDC-MIBK extraction system for atomic absorption. Anal. Chem., Washington, 45(12):1988-1989.
- KRUG, F.J.; H. BERGAMIN FÓ; E.A.G. ZAGATTO e S.S. JØRGENSEN, 1977.* Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by continuous flow injection turbidimetry. Analyst, London, 102:503-508.
- LAU, O.W. e K.L. LI, 1975.* The determination of lead and cadmium in paint by atomic absorption spectrophotometry utilizing the Delves macro-sampling technique. Analyst, London, 100:430-437.
- LUECKE, W. e R. EMMERMANN, 1971.* The application of the boat technique for lead, zinc, silver and cadmium in soil samples. Atomic Absorption Newsletter, Norwalk, 21(2):45-49.
- MARCZENKO, Z., 1976.* Spectrophotometric determination of elements. Chichester, Ellis Horwood. 643 p.

- McCord, W.M. e J.W. ZEMP, 1955.* Determination of lead in urine. Anal. Chem., Washington, 27:1171-1172.
- MEDEIROS, J.X., 1979.* Determinação de molibdênio em material de plantas por extração com solventes em fluxo contínuo. Piracicaba, ESALQ/USP, 100 p. (Dissertação de Mestrado).
- MORRISSON, G.H. e H. FREISER, 1957.* Solvent extraction in analytical chemistry. London, John Wiley, 269 p.
- OHLWEILER, O.A., 1976.* Química analítica quantitativa. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, p. 317-319.
- REIS, B.F., 1978.* Determinação colorimétrica de alumínio em águas naturais, plantas e solos por injeção em fluxo contínuo. Piracicaba, ESALQ/USP, 64 p. (Dissertação de Mestrado).
- REIS, B.F.; H. BERGAMIN Fº; E.A.G. ZAGATTO e F.J. KRUG, 1979.* Merging-zones in flow injection analysis. Part 3. Spectrophotometric determination of aluminum in plant and soil materials with sequential addition of pulsed reagents. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 107:309-312.
- REIS, B.F.; A.O. JACINTHO; J. MORTATTI; F.J. KRUG; E.A.G. ZAGATTO; H. BERGAMIN Fº e L.C.R. PESSEDA, 1980.* Zone-sampling processes in flow injection analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 123:221-228.
- ROOSELS, D. e J.V. VANDERKEEL, 1968.* An atomic absorption determination of lead in urine after extraction with dithizone. Atomic absorption Newsletter, Norwalk, 7(1):9-10.

- RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1975.* Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 78:145-157.
- RUZICKA, J.; J.W.B. STEWART e E.A.G. ZAGATTO, 1976.* Flow injection analysis. Part IV. Stream sample splitting an its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackesh waters. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 81:387-396.
- RUZICKA, J.; E.H. HANSEN e E.A.G. ZAGATTO, 1977.* Flow injection analysis. Part VII. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soils extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 88:1-16.
- RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1978.* Flow injection analysis. Part X. Theory, techniques and trends. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 99:37-76.
- SNYDER, L.J., 1947.* Improved dethizone method for determination of lead. Anal. Chem., Washington, 19(9):684-687.
- TRINDER, N., 1966.* The use of diphenylcarbazone for detemination of microgram amounts of lead. Analyst, London, 91:587-590.
- TWEENTEN, T.N. e J.W. KNOECK, 1976.* Solvent extraction study for simultaneous determination of six trace metals in river water. Anal. Chem., Washington, 48(1):64-69.
- VOLODER, K.; N. IVICIC e B. SVIGIR, 1971.* Determination of lead in a minute blood sample by the spectrophotometric method. Mikrochim. Acta, Wien, p. 341-347.

VOUK, V.B. e O.A. WEBER, 1960. The extraction constant of lead dethizanate. Analyst, London, 85:46-51.

WELCHER, F.J., 1947. Organic analytical reagents. 2^a ed. New York, D. Van Nostrand. 593 p.

ZAGATTO, E.A.G.; B.F. REIS; H. BERGAMIN F^o e F.J. KRUG, 1979a. Isothermal distillation in flow injection analysis. Determination of total nitrogen in plant material. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 109:45-54.

ZAGATTO, E.A.G.; F.J. KRUG; H. BERGAMIN F^o; S.S. JØRGENSEN e B.F. REIS, 1979b. Merging-zones in flow injection analysis. Part 2. Determination of calcium, magnesium and potassium in plant material by continuous flow injection atomic absorption and flame emission spectrometry. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 104:279-289.

ZAGATTO, E.A.G.; A.O. JACINTHO; J. MORTATTI e H. BERGAMIN F^o, 1980. An Improved flow injection determination of nitrite in waters by using intermittent flow. Anal. Chim. Acta, Amsterdam, 120:399-403.