

DETERMINAÇÃO AUTOMATIZADA DE ZINCO EM AGUAS, SOLOS E
PLANTAS POR ESPECTROFOTOMETRIA E ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATOMICA INCLUINDO TROCA-IONICA

JOSE ROBERTO FERREIRA

Tese apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luiz
de Queiróz", da Universidade de
S. Paulo, para obtenção do
título de Doutor em Agronomia.
Area de concentração: Solos e
Nutrição de Plantas.

P I R A C I C A B A

Estado de S. Paulo - BRASIL

Dezembro - 1988

F383d Ferreira, José Roberto
 Determinação automatizada de zinco em águas,
 solos e plantas por espectrofotometria e espec-
 trometria de absorção atômica incluindo troca-
 iônica. Piracicaba, 1988.
 109p.

Tese - ESALQ
Bibliografia.

1. Água - Análise 2. Análise por injeção em
fluxo contínuo 3. Espectrofotometria 4. Espec-
tometria de absorção atômica 5. Planta - Análi-
se 6. Resina de troca iônica 7. Solo - Análise
8. Zinco - Determinação automatizada I. Escola
Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Piraci-
caba

CDD 545.83

Aos meus pais e irmãos, pelo
respeito que sempre tiveram
pelo meu trabalho.

A minha esposa Marli e aos meus
filhos Murillo e Luiza, pelas
alegrias e fortalecimento de
ânimo que me proporcionaram
durante a realização desta
Tese,

DEDICO

Agradeço a Deus todo poderoso por ter-me permitido chegar até aqui.

Agradeço ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura, à Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" da Universidade de São Paulo e ao Instituto de Pesca da Secretaria da Agricultura do Estado de São Paulo, por me concederem esta oportunidade.

Agradeço a todas as pessoas que, ao folhearem este exemplar, sintam em seu íntimo o prazer de terem ajudado de alguma forma a realização deste trabalho.

Eu creio invencivelmente que a ciência e a
fé triunfarão sobre a ignorância e a guerra e que os
homens se entenderão não por destruir mas por edificar.

(Louis Pasteur)

Este espaço é reservado aos valorosos pós-
graduandos da Seção de Radioquímica e Química Analítica do
CENA como uma prece para que continuem firmes em suas
carreiras, pois o País precisa de mestres e doutores .

INDICE

	- PG. -
RESUMO.	vii
SUMMARY	x
1. INTRODUÇÃO	01
2. REVISÃO DA LITERATURA.	05
3. MATERIAL	20
3.1. Instrumentos e acessórios	20
3.2. Reagentes	21
3.3. Soluções.	22
3.4. Amostras.	23
3.5. Resinas	23
4. METODO	25
4.1. Preparo de amostras	26
4.2. Determinação de zinco por AAS	27
4.2.1. Monossegmentação.	27
4.2.2. Troca-iônica	32
4.3. Determinação de zinco por espectrofotometria.	37
4.3.1. Dimensionamento do sistema FIA	37
4.3.2. Troca-iônica	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Determinação de zinco por AAS	46
5.1.1. Monossegmentação	46
5.1.2. Troca-iônica	55
5.2. Determinação de zinco por espectrofotometria.	70
5.2.1. Dimensionamento do sistema FIA	70
5.2.2. Troca-iônica	82
6. CONCLUSÕES	93
7. LITERATURA CITADA.	96

LISTA DAS FIGURAS

		- PG. -
1.	Diagrama de fluxos do sistema FIA-AAS convencional	28
2.	Diagrama de fluxos do sistema monossegmentado envolvendo duas bolhas de ar	30
3.	Diagrama de fluxos do sistema monossegmentado envolvendo uma bolha de ar	31
4.	Diagrama de fluxos do sistema FIA-AAS com resina	35
5.	Diagrama de fluxos do sistema FIA colorimétrico	38
6.	Diagramas de fluxos dos sistemas FIA colorimétricos para estudo de interferentes	40
7.	Diagrama de fluxos do sistema FIA colorimétrico empregando troca-iônica	43
8.	Diagrama de fluxos do sistema FIA colorimétrico aplicado às análises de águas, solos e plantas	45
9.	Registro dos sinais analíticos referentes aos sistemas monossegmentado e não segmentado	47
10.	Efeito do clume injetado nos sistemas não segmentado e monossegmentado	48
11.	Influência do tempo de concentração na resina Dowex-1-X8 acoplada ao sistema FIA-AAS	61
12.	Valores R para o sistema FIA-AAS com resina quelante	66
13.	Influência da molaridade da solução de ácido nítrico na eluição de zinco da resina Chelex-100	68
14.	Interferência no sistema FIA-colorimétrico com resina	87
15.	Registro de análise de rotina de extratos de solos conduzida com auxílio do sistema FIA-colorimétrico com resina	92

LISTA DAS TABELAS

	-pg.-
1. Efeito do volume injetado na frequência analítica dos sistemas monossegmentado e não segmentado	50
2. Coeficientes de dispersão para os sistemas monossegmentados	51
3. Teores de zinco na matéria seca de tecido foliar determinados com o sistema FIA-monossegmentado	53
4. Teores de zinco em solos determinados com o sistema FIA-monossegmentado	54
5. Teores de zinco, em águas, solos e plantas determinados com o sistema FIA-colorimétrico com resinas	65
6. Coeficientes de dispersão para os sistemas FIA-colorimétricos da Fig. 4	74
7. Efeitos dos íons interferentes nos sistemas FIA-colorimétricos	76
8. Mascaramento cinético	80
9. Teores de zinco em plantas e solos, determinados com o sistema FIA-colorimétrico com resina	91

ESTUDO DA DETERMINAÇÃO AUTOMATIZADA DE ZINCO EM AGUAS,
SOLOS E PLANTAS POR ESPECTROFOTOMETRIA E ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATOMICA, INCLUINDO TROCA-IONICA.

Autor: José Roberto Ferreira

Orientador: Elias Ayres Guidetti Zagatto

RESUMO

Apresentam-se estudos sobre a determinação automatizada de zinco em águas, solos e plantas por espectrometria de absorção atômica e espectrofotometria empregando o reagente zincon. Resinas aniônica (Dowex 1-X8) e quelante (Chelex 100) foram empregadas com a finalidade de se eliminar potenciais interferentes, e de se obter melhor sensibilidade analítica.

Propõe-se a admissão de soluções no nebulizador do espectrômetro de absorção atômica em volumes definidos e combinados a bôlhas de ar posicionadas vicinalmente a amostra. Efeitos do volume injetado, volume da fase gasosa, e diferentes relações fase aquosa-fase gasosa foram estudados. Este sistema potencializa a realização de até 500 determinações por hora. A mesma sensibilidade da espectrometria de absorção atômica tradicional é mantida, apesar da menor quantidade de amostra que atinge o queimador do instrumento.

Ainda em espectrometria de absorção atômica, foram verificadas as condições de adsorção e eluição para ambas as resinas, variando-se os tempos envolvidos nestas etapas, as soluções referentes a cada processo e suas respectivas concentrações e vazões. No caso da resina quelante, soluções-tampão acetato e citrato de amônio foram confrontadas na faixa de pH entre 5 e 10, sendo definido o emprego de citrato a pH 7. Para a resina aniônica, a cloro-complexação dos metais foi conduzida empregando-se soluções de HCl, NaCl ou HCl + NaCl. Os sistemas por injeção em fluxo com espectrometria de absorção atômica e troca iônica permitiram a análise de até 60 amostras por hora, dependendo da concentração requerida. Resultados precisos e em acórdância com aqueles obtidos por procedimentos manuais foram encontrados. A aplicabilidade dos sistemas é discutida.

Em espectrofotometria, os efeitos da adição de mascarantes químicos foram verificados frente a diversas concentrações das espécies interferentes, com ênfase sendo dada a aspectos cinéticos.

Empregou-se somente a resina aniônica em diagramas de fluxos distintos, onde a quantidade de amostra introduzida no sistema espectrofotométrico era definida ou pelo tempo de concentração ou pela dimensão da alça de amostragem que selecionava o volume a ser transferido para o trocador iônico. O outro diagrama de

fluxos, análogo a um processo de amostragem na zona dispersa, incluía a etapa de lavagem da coluna de resina por meio de solução 1,5 M NaCl + 0,05 M HCl. Neste sistema, foram estudados os efeitos da natureza e acidez das soluções cloro-complexantes e de lavagem, vazão da solução de lavagem volume inicial de amostra, dimensões do percurso analítico e concentrações dos reagentes. Com uma velocidade analítica de 40 determinações por hora e precisão analítica de 99 %, este sistema mostrou-se linear entre 0,10 e 2,00 mg/l. A exatidão analítica foi comprovada pela comparação de resultados de amostras de solos e plantas analisadas por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio.

**AUTOMATED DETERMINATION OF ZINC IN WATER, SOIL AND PLANTS
BY SPECTROPHOTOMETRY AND ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY.**

Author: José Roberto Ferreira

Adviser: Elias Ayres Guidetti Zagatto

SUMMARY

Investigations on the automated determination of zinc in water, soil and plant digests by atomic absorption spectrometry and spectrophotometry with zincon were carried out. In order to avoid potential interferences and to improve sensitivity anionic (Dowex 1-X8) or chelating (Chelex 100) resins were used.

The introduction of solutions into the nebulizer of the atomic absorption spectrometer in defined volumes and combined with air bubbles is proposed. Effects of the sample injected volume, air volume and different ratios of the gas-liquid phase were studied. The system permits up to 500 samples to be run per hour and the same sensitivity of the usual atomic absorption spectrometry is maintained in spite of the lower sample amount reaching the burner of the instrument.

In atomic absorption spectrometry with ion-exchangers, the conditions for adsorption and elution were

investigated by varying the involved time intervals and the constitution, concentration and flow rate of the related solutions. For the chelating resin, ammonium acetate and ammonium citrate buffer solutions required for the adsorption process were compared within the 5 - 10 pH range, the citrate buffer pH =7 being elected. For the anion-exchanger, chloro-complexation of metals was carried out by using HCl, NaCl or NaCl + HCl solutions. The flow injection systems with atomic absorption spectrometry and ion-exchange permitted the analysis up to 60 samples per hour, depending on the desired concentration. The results are in agreement with those obtained by the analogous manual procedures. The system applicability is discussed.

In spectrophotometry, the effects of masking additions were investigated for several concentrations of the interferent species. Kinetic aspects were emphasized.

The use of anionic resin was investigated by using two different flow diagrams, the sample amount being defined either by the concentration time or by the dimensions of a sampling loop used for selecting the volume to be transported through the resin column. The other flow diagram, with zone sampling, included the resin wash step, accomplished by a 1,5 M NaCl plus 0,05 HCl solution. With this system, effects of composition and acidity of the chloro-complexing and wash solutions, flow

rate of the wash solution, sample injected volume, dimensions of the analytical path and reagent concentration were studied. Sampling rate was 40 measurements per hour and measurement precision was usually 99 %. Linearity of the calibration curve was observed in the 0,10 - 2,00 mg Zn/l range, and accuracy was assessed by analysing soil and plant samples already analysed by inductively coupled argon plasma atomic emission spectrometry.

1. INTRODUÇÃO

O conhecimento da concentração de zinco em substratos naturais como águas, solos e plantas é de importância em ciências ambientais, em nutrição mineral de plantas e em limnologia (GOLTERMAN et alii, 1978). Muitos produtos, tais como borrachas, tintas e cosméticos contêm zinco em sua composição. Porém, as fontes de origem antropogênica que mais contribuem para um aumento dos níveis de zinco são a indústria de metais não ferrosos e a agricultura (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1985). Este incremento é verificado na superfície dos solos das áreas expostas devido ao fato de este elemento ser pouco lixiviado (PURVES, 1977).

Em geral, os níveis de zinco total em solos estão compreendidos entre 10 e 300 ppm, com valores médios entre 30 e 50 ppm (BOLT & BRUGGENWERT, 1978). Os solos brasileiros apresentam teores de zinco total entre 10 e 250 ppm, sendo o zinco solúvel em ácido clorídrico diluído presente em níveis entre 1 e 50 ppm (MALAVOLTA, 1980).

As culturas variam bastante quanto às suas exigências nutricionais em zinco que, em função de sua

solubilidade, pode ser tóxico a estas (KABATA-PENDIAS & PENDIAS, 1985). Concentrações na faixa de 1 a 100 ppm no tecido foliar são típicas (PINTA, 1975). A disponibilidade de zinco é função dos fatores físico-químicos do meio, tais como pH (BOLT & BRUGGENWERT, 1978), teor de cálcio (KABATA PENDIAS & PENDIAS, 1985) e fósforo (MALAVOLTA et alii, 1974), variando consideravelmente com o tipo de solo (BOLT & BRUGGENWERT, 1978), fato este de extrema importância em regiões como a região noroeste do Brasil, caracterizada por alta diversidade edáfica.

Em outros compartimentos do ecossistema terrestre, como rios e lagos, encontra-se o zinco em concentrações ao redor de 10 ug/l (WETZEL, 1975). Em águas salgadas, este valor é menor, situando-se ao redor de 5 ug/l (HORNE, 1969). Embora essencial, a presença deste elemento em corpos d'água em concentrações de 1 mg/l pode acarretar toxicidade para peixes. Para abastecimento, concentrações de 1,5 mg Zn/l são recomendadas (FORSTNER & WITMANN, 1979).

Do ponto de vista da química analítica envolvida na determinação de zinco nos substratos mencionados, características de sensibilidade, seletividade, praticidade e custo são peculiares (KOUPPARIS & ANAGNOSTOPOULOS, 1986). Espectrofotometria (ROSALES et alii, 1985), espectrometria de absorção (RASMUSSEN, 1981) ou emissão (JACINTHO et alii, 1981) atômica, voltametria de redissol-

lução anódica (FLORENCE, 1982) e ativação neutrônica (DYBCZYNSKI & ALDABBAGH, 1987) são algumas das possibilidades para esta finalidade. Dentre estas, as duas técnicas primeiramente citadas tem sido das mais utilizadas.

Com o advento dos métodos automatizados de análise por injeção em fluxo, FIA* (RUZICKA & HANSEN, 1975; STEWART et alii, 1976), a química analítica experimentou expressiva evolução tecnológica, o que possibilitou atender à crescente demanda por determinações de espécies químicas, incluindo o zinco. Nos analisadores que operam segundo este princípio, um volume definido de amostra é introduzido em um fluxo carregador que o transporta através de um percurso analítico constante. Durante o tempo de residência da amostra no sistema, os processos inerentes à determinação envolvida ocorrem de forma controlada. A amostra processada é quantificada ao atingir a unidade de detecção, a qual pode inclusive ser um espectrofotômetro ou um espectrômetro de absorção atômica.

A proposta do presente trabalho foi investigar alguns aspectos analíticos da determinação de zinco em águas, solos e plantas envolvendo a espectrofotometria de absorção molecular e a espectrometria de absorção atômica empregadas junto a sistemas FIA. O desenvolvimento de sistemas com características favoráveis de exatidão, precisão, sensibilidade e velocidade analítica aliadas a

* FIA, do inglês Flow Injection Analysis

baixo consumo de reagentes e simplicidade operacional se constituiu em objetivo desta tese. Nos estudos espectrofotométricos, foi empregado o reagente zincon que, apesar de amplamente aceito, apresenta baixa seletividade (MARCZENKO, 1976; CADORE, 1986). Esta dificuldade impôs a necessidade de separação do zinco de alguns elementos potencialmente interferentes presentes em solução, o que foi conduzido empregando-se trocadores iônicos. Em espectrometria de absorção atômica, procurou-se um aprimoramento analítico estudando-se aspectos relacionados à distribuição da zona de amostra, à sua introdução no nebulizador e à sensibilidade analítica.

2. REVISAO DA LITERATURA

Dentre as muitas técnicas analíticas disponíveis para a quantificação de zinco, destacam-se a espectrofotometria e a espectrometria de absorção atômica.

Com relação aos métodos colorimétricos de análise, apesar da existência de uma grande variedade de reagentes cromogênicos (MARCZENKO, 1976; ROSALES et alii, 1985) a ditizona e o zincon tem sido empregados com maior frequência (KOUPPARIS & ANAGNOSTOPOULOU, 1986).

O método empregando ditizona (1,5 difenilcarbazona), é frequentemente utilizado para a determinação de zinco nos substratos água/solo/planta, sendo adotado como procedimento de referência para a determinação deste metal em tecido foliar (MAIER & BULLOCK, 1958), em fertilizantes (PRACHT & JONES, 1973) e em águas naturais (APHA, 1975; ROSALES et alii, 1985) em substituição aos métodos espectrográficos e polarográficos então disponíveis (HIBBARD, 1937). A ditizona forma complexo de coloração vermelha com o zinco, extraível com solventes orgânicos tais como clorofórmio e tetracloreto de carbono. Esta propriedade é a base de um método bastante sensível,

utilizado em análises de água destilada e de soluções nutritivas às quais zinco não foi adicionado (HIBBARD, 1937; MARCZENKO, 1976). Entretanto, a ditizona não é um reagente específico para zinco, formando compostos coloridos com outros metais (APHA, 1975; CADORE, 1986; MARCZENKO, 1976). Desta forma, processos de separação e mascaramento que podem causar contaminação ou perdas de zinco fazem-se necessários (MAIER & BULLOCK, 1958). Em geral, a separação de interferentes envolve extração por solventes. KRUG, 1975 verificou que a seletividade e a eficiência deste procedimento são dependentes do pH das fases envolvidas.

O zincon, 1-2(hidroxi-5-sulfofenil)-5-(2-carboxifenil formazano), reage com o zinco dando origem a um precipitado de coloração azul intensa. Sob altas diluições, obtém-se uma solução azul do complexo zinco-zincon. O reagente é solubilizado em solução alcalina sendo que, na faixa de pH entre 8,5 e 9,5, os complexos zinco-zincon são formados na proporção de 1:1 (RUSH & YOE, 1954). Imediatamente após a adição do reagente, verifica-se máxima absorvância, a qual é estável durante horas (PLATE & MARCY, 1959). Segundo SANDEL (1950), este método apresenta-se linear para concentrações de zinco entre 0,5 e 2,0 mg/l.

Cobre, cobalto, níquel e ferro reagem similarmente, constituindo-se em interferentes em potencial

(MARGERUM & SANTACANA, 1960). Devido a problemas de seletividade, muitos autores chegam a desestimular o uso deste reagente (CADORE, 1986). O método do zincon, à semelhança do método da ditizona, requer etapas que permitam a formação do complexo desejado em condições nas quais os ions interferentes não estejam livres na solução a ser analisada. Estas, em geral, incluem agentes complexantes ou resinas de troca iônica (BONIFORT et alii, 1984; LEE et alii, 1977).

Pode-se também proceder à separação da espécie de interesse por cromatografia de papel, prosseguindo a determinação do zinco contido no eluente, pelo método do zincon (FRIERSON et alii, 1958).

Cianeto de potássio pode ser empregado para complexação dos ions presentes na solução. A adição subsequente de cloral hidratado (PLATTE & MARCY, 1959; APHA, 1975) e ciclo hexanona (KOUPPARIS & ANAGNOSTOPOULOU, 1986) libera o zinco presente deixando-o livre para a reação com o zincon.

YOSHIMURA et alii (1978), utilizando o reagente zincon determinaram zinco em águas através do que denominaram colorimetria de troca iônica, uma vez que a medida das absorbâncias era procedida em presença da resina e do reagente no passo ótico. Semelhante procedimento foi conduzido pelos mesmos autores na determinação de cobre neste mesmo substrato (YOSHIMURA et alii, 1976). A

possibilidade de se determinar cobre e zinco com o mesmo reagente (FRIERSON et alii, 1958) faz com que a determinação específica de um ou de outro possa ser problemática (CADORE, 1986).

Além de utilizado para determinação colorimétrica de metais, sobretudo zinco e cobre, o zinco serve também como indicador em reações com EDTA (KINNUNEN & MERIKANTO, 1955) e EGTA (RINGBOM, 1958; RIOS et alii, 1984).

Por espectrometria de absorção atômica, o zinco é, em geral, determinado a 213,9 nm em chama de ar-acetileno. Nestas condições, a curva analítica é linear até aproximadamente 1 mg/l, estando a sensibilidade do método ao redor de 0,018 mgZn/l (PERKIN-ELMER, 1974). Este parâmetro é bastante dependente do processo de introdução da amostra no nebulizador do instrumento. Para otimização desta etapa, alguns fatores devem ser considerados, entre eles o volume de solução aspirada (BROWNER & BOORN, 1984).

Em condições normais para a determinação de um único elemento são em geral utilizados de 0,5 a 2,0 ml de solução. BERNDT & SLAVIN (1978) obtiveram a mesma sensibilidade injetando volumes inferiores a 0,1 ml uma vez que a totalidade da amostra era transportada para o nebulizador. A introdução de pequenos volumes (50, 100 e 200 μ l) de solução no nebulizador por meio de micropipeta

foi investigada por SEBASTIANI et alii (1973), o procedimento sendo denominado de "método de injeção".

Vantagens da injeção automatizada foram demonstradas por BERNDT & JACKWERT (1976) na determinação de zinco em ligas de alumínio. Estes autores enfatizaram que, com volumes de 0,1 e 1,0 ml injetados através de micropipeta, muitos elementos podiam ser determinados com precisão superior à dos métodos manuais. Para amostras com alto teor salino, eram reduzidas as possibilidades de entupimento do nebulizador (BERNDT & JACKWERT, 1976; FANG et alii, 1984 b).

TYSON et alii (1983) afirmaram que o transporte preciso de pequenos volumes de amostra até o espectrômetro de absorção atômica podia ser efetuado empregando-se instrumentação simples e de baixo custo, com amplas possibilidades na manipulação das amostras. Enfatizaram que havia ainda muito por se fazer.

Com relação à automação analítica, deve ser mencionado o trabalho pioneiro de SKEGGS em 1957, que resultou nos autoanalísadores utilizados em larga escala. A característica fundamental destes consiste na segmentação dos fluxos por ar, o que mostra-se benéfico, uma vez que a amostra não sofre dispersão pronunciada por encontrar-se protegida tanto na parte posterior quanto na anterior por bolhas de ar.

Uma mudança de paradigma teve lugar nos últimos 15 anos, quando se abandona a idéia de segmentação e se estabelecem os métodos de análise por injeção em fluxo contínuo (RUZICKA & HANSEN, 1975; STEWART et alii, 1976). Esta técnica tem sido aplicada com sucesso para automação de muitos procedimentos analíticos inclusive aqueles incluindo espectrofotometria e espectrometria de absorção atômica (RUZICKA & HANSEN, 1988). Sua aceitação foi tão surpreendente que no ano de 1975, pouco menos de 10 trabalhos foram publicados em revistas de divulgação internacional; em 1984, mais de 100, num total acumulado para o período de 600 trabalhos (APPELQVIST et alii, 1986).

Os sistemas FIA são constituídos por uma unidade propulsora de fluidos (em geral uma bomba peristáltica), uma unidade de comutação e reação e uma unidade de detecção (KRUG, 1984), esta em geral acoplada a um registrador. Mais modernamente este acoplamento é feito a um sistema eletrônico que armazena e processa os dados coletados. Estas unidades são interligadas por tubos de condução dos fluidos. A necessidade de se registrar automaticamente os sinais recebidos verifica-se em função da velocidade analítica inerente aos sistemas FIA, em geral na faixa de 60 - 300 amostras por hora (RUZICKA & HANSEN, 1988).

Os sistemas FIA utilizam a introdução de um

volume definido de amostra em um fluxo carregador não-segmentado. Ao entrar em contacto com o fluxo carregador, o plugue de amostra experimenta um processo contínuo de dispersão decorrente da natureza laminar do fluxo que o impulsiona e da difusão das espécies químicas presentes (VALCARCEL & LUQUE DE CASTRO, 1984). Junto às paredes do tubo, a velocidade linear do fluido tende a zero, ao passo que no centro do mesmo, esta é o dobro da velocidade média de escoamento, de tal forma a estabelecer um perfil parabólico de velocidades (RUZICKA & HANSEN, 1988). Em consequência, são originados gradientes de concentração, definindo-se a zona de amostra que no trajeto recebe os reagentes, geralmente por confluência, com os quais se mistura adequadamente (RUZICKA & HANSEN, 1975).

Muitas são as possibilidades operacionais dos sistemas por injeção em fluxo, as quais permitem a sua versatilidade e adequação para cada problema analítico específico (KRUG et alii, 1986).

Assim, em sistemas considerados mais simples, em linha única (RUZICKA & HANSEN, 1988), a interação da amostra com o reagente depende exclusivamente da dispersão, já que o fluxo carregador é o próprio reagente. Nos sistemas em confluência, propostos por BERGAMIN Fo et alii em 1978, a amostra é injetada sobre um fluxo carregador de matriz similar a ela, recebendo os reagentes requeridos em pontos de confluência posicionados no percurso

analítico. Com esta configuração, um aumento de sensibilidade é obtido, uma vez que são evitados alguns gradientes de concentração indesejados, sendo ainda permitida a introdução de maiores volumes de amostra (ZAGATTO et alii, 1987).

A primeira aplicação dos sistemas FIA em colorimetria foi feita por RUZICKA & STEWART em 1975 que, utilizando-se da simplicidade de um sistema em linha única, determinaram fósforo em plantas. Previram a possibilidade de 420 determinações por hora.

Alguns anos depois, surge o primeiro sistema FIA - colorimétrico para a determinação de zinco, utilizando o reagente alaranjado de xylenol (KURODA & MOCHIZUKI, 1981). Neste método, aplicado a análises de ligas metálicas, as interferências de cobre e níquel foram eliminadas pela adição por confluência de uma solução tampão acetato/tiosulfato, pH = 5,9.

Posteriormente, KOUPPARIS & ANAGNOSTOPOULOU (1986) determinaram zinco em águas, ligas metálicas e formulações de insulina, empregando o reagente zincon. Após injeção, a zona de amostra confluiu com solução de cianeto de potássio cuja função era complexar os íons metálicos presentes. Em seguida, solução de ciclohexanona era adicionada por confluência à jusante, iniciando-se uma descomplexação seletiva dos complexos formados. O zinco liberado, agora livre de interferentes, reagia com o

zincon. Com uma precisão superior a 99 % e uma velocidade analítica de 80 determinações por hora, este método permitia a determinação de zinco nos substratos mencionados numa faixa de concentrações compreendida entre 1 e 10 mg/l.

Em espectrometria de absorção/emissão atômica, a primeira aplicação dos sistemas FIA se verifica com o trabalho de ZAGATTO et alii (1979) referente à determinação de cálcio, magnésio e potássio em tecido vegetal. O módulo de análise utilizado era mais elaborado, permitindo economia de reagente, uma vez que este era injetado com a amostra, em pulsos simultâneos. Esta possibilidade foi explorada para adicionar uma solução de lantânio que elimina interferências de sais de fósforo, sulfato e de alumínio na determinação de cálcio e de magnésio com chama de ar-acetileno.

A determinação de zinco em espectrometria de absorção atômica acoplada a sistemas FIA foi pioneiramente realizada por WOLF & STEWART em 1979 ao proporem um sistema múltiplo para determinação de diversos metais.

OLSEN et alii (1983), analisando água de mar e determinando cádmio e zinco a níveis tão baixos quanto 1 ug/l, demonstraram que a velocidade analítica típica dos sistemas FIA era mantida após a incorporação de coluna com resina de troca iônica.

Muitas são as discussões quanto às diferen-

ças existentes entre os analisadores de fluxo não-segmentado e segmentado (PATTON & CROUCH, 1986). Pode-se salientar como características vantajosas dos sistemas FIA a sua versatilidade, simplicidade e velocidade analítica (KRUG, 1984). Nos autoanalisadores, a sua compatibilidade com maiores tempos de residência sem aumento pronunciado de dispersão (PATTON & CROUCH, 1986) deve ser mencionada. Ainda, a segmentação promove melhores condições de mistura, facilitando o desenvolvimento das reações químicas envolvidas. Os sinais analíticos gerados apresentam um patamar típico decorrente da existência de condições quasi-estacionárias no centro da amostra. Contrariamente, picos que refletem condições transientes são obtidos nos sistemas FIA. Esta característica tem sido frequentemente considerada, especialmente no projeto de sistemas explorando gradientes de concentração (REIS et alii, 1981; RUZICKA & HANSEN, 1988).

Recentemente, PASQUINI & OLIVEIRA (1985) propuseram a monossegmentação, que combina as características vantajosas de ambos os sistemas. Nos analisadores monossegmentados, a amostra é introduzida juntamente com duas bôlhas de ar em seu fluxo carregador, a dispersão sendo então sensivelmente reduzida. Os autores demonstraram sua proposta em espectrofotometria, na determinação de cromo, fósforo e amônio em águas naturais. A inconveniência da presença de ar no instante da detecção tornou

necessário o desenvolvimento de procedimentos para a sua remoção, empregando ora difusão gasosa (PASQUINI & OLIVEIRA, 1985), ora reamostragem da zona dispersa (PASQUINI, 1986), ora câmara de separação de fases (ANDRADE et alii, 1988).

Os sistemas FIA permitem também a automatização de pré-tratamentos essenciais da amostra, tais como a extração por solventes (BERGAMIN Fo et alii, 1978 b; KARLBERG & THELANDER, 1978) e a separação por troca iônica (BERGAMIN Fo, 1980; APPELQVIST, 1986). Apesar de a extração por solventes ser dos processos mais utilizados na determinação de zinco em diferentes substratos, existem inconvenientes para o seu uso tanto em procedimentos manuais como em sistemas automatizados (MARTINELLI, 1986). Tal não ocorre com relação aos trocadores iônicos, cuja incorporação aos sistemas FIA tem sido frequente (RUZICKA & HANSEN, 1988)

Devido às suas propriedades, as resinas de troca iônica tem sido utilizadas tanto para promover a concentração do elemento de interesse (KIRIYAMA & KURODA, 1984), como para proceder à remoção de espécies interferentes presentes (PESSENDA, 1987), sendo empregadas na forma de coluna ou postas em contacto e agitadas em solução (MORA & HARRISON, 1983).

Em análises por injeção em fluxo contínuo, o primeiro trabalho sobre incorporação de resina de troca

iônica foi realizada por BERGAMIN Fo et alii (1980) na determinação de amônio em águas naturais empregando o reativo de Nessler. Posteriormente, muitos sistemas FIA envolvendo trocadores iônicos foram propostos, sobretudo para a determinação de metais por espectrometria de absorção/emissão atômica (OLSEN et alii, 1983; FANG et alii, 1984 a; FANG et alii, 1984 b; MARTINELLI, 1986; APPELQVIST, 1986; PESSENDA, 1987). Nestes sistemas, resinas catiônicas, aniônicas e quelantes tem sido empregadas (APPELQVIST, 1986).

Com relação aos sistemas segmentados envolvendo troca iônica, muitos estudos tem sido conduzidos para a determinação espectrofotométrica de metais. Em 1973, MATSUI incorporou uma resina catiônica Amberlite CG-120 para determinação automatizada de zinco em águas naturais. Na etapa de adsorção, o zinco fluía em solução de ácido acético glacial a 4 % v/v e para a eluição, uma solução 1 M em cloreto de amônio era utilizada. O sistema proposto utilizava duas bombas peristálticas, uma para a propulsão dos fluidos através da resina e a outra para bombeamento do ar e dos reagentes. Um fluxo adicional de eluente fazia-se necessário para garantir eluição quantitativa.

Há quase duas décadas do surgimento dos sistemas FIA, a determinação colorimétrica de zinco com o emprego de resinas iônicas já havia sido proposta (MAIER &

BULLOCK, 1958). Nesta linha de trabalho, procedia-se a determinação colorimétrica simultânea de cobalto, níquel, cobre e zinco, após separação previa dos ions interferentes por cromatografia de papel (FRIERSON et alii, 1958).

Em 1982, MINCZEWSKI et alii mencionaram que tanto resinas catiônicas como aniônicas podem ser empregadas na separação do zinco. Nos trocadores aniônicos, a adsorção é favorecida para o ion na forma de cloro-complexo, ao passo que nos trocadores catiônicos, o zinco é adsorvido na forma não complexada, onde ocorre a predominância de cargas positivas (RIEMAN, 1970). Os métodos que empregam resinas aniônicas exploram as diferenças de estabilidade entre os cloro-complexos de zinco e os de outros metais (KRAUS & MOORE, 1952 b; MARCZENKO, 1976). A adsorção é proporcional a concentração do eletrólito, em geral ácido clorídrico, presente na solução (KRAUS & MOORE, 1952 b). Esta propriedade se constitui frequentemente na base de separação do zinco (CADORE, 1986) e foi pesquisada por KRAUS & MOORE em 1952 a que, utilizando uma resina aniônica DOWEX-1, conduziram a separação de níquel, manganês, cobre, ferro e zinco como cloro-complexos. Os resultados obtidos foram atribuídos as diferenças em cloro-complexação de cada metal, em função de seu número atômico.

FLORENCE (1982) enfatizou a aplicabilidade das resinas quelantes em estudos de especiação de metais, como cobre e zinco, em águas naturais.

Em 1981, RASMUSSEN comparou a pre-concentração de cádmio, chumbo, níquel, cobre e zinco em água do mar empregando a resina CHELEX-100 na forma sódica com uma extração líquido-líquido. Os resultados foram semelhantes para os dois métodos sendo que, com utilização de resinas, vantagens no que diz respeito a precisão e ausência de contaminação foram reportadas.

SHAH & DEVI (1987) estabeleceram as condições ótimas para separar zinco de cádmio e cobalto de cobre e níquel em resinas quelantes apresentando o ácido polihidroxâmico como grupo ativo. O método resultante foi aplicado a ligas metálicas e efluentes industriais, sendo a separação do zinco obtida através de uma eluição gradativa com solução 0,5 M em ácido clorídrico.

Resinas anfóteras têm sido pouco utilizadas na separação de espécies químicas inorgânicas. Este tipo de trocador iônico foi empregado por DYBCZYNSKI & ALDABBAGH em 1987 visando contornar problemas relativos a baixa seletividade dos reagentes colorimétricos para zinco, ao proporem um método para determinação deste metal em materiais biológicos. Em função da composição da solução, o zinco era adsorvido a resina como cátion ou como cloro-complexo aniônico.

Apesar da diversidade existente quanto ao tipo de resina a ser empregada na química analítica de metais, nota-se uma maior frequência do emprêgo de resinas

quelantes nos métodos de análise por injeção em fluxo (OLSEN et alii, 1983; MARTINELLI, 1986; RUZICKA & HANSEN, 1988). A grande limitação do uso de resinas nos sistemas FIA diz respeito ao volume morto que certas colunas de resinas podem apresentar (FANG et alii, 1984 b; HARTENSTEIN et alii, 1985) e ao aumento em pressão hidrodinâmica. Ainda, a ocorrência do efeito "schlieren" (KRUG et alii, 1976) pode ser limitante em colorimetria.

3. MATERIAL

3.1. Instrumentos e acessórios

- Espectrofotômetro Micronal modelo B342 II equipado com cubeta de fluxo do mesmo fabricante de passo ótico igual a 14 mm;
- Espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo 306 equipado com lâmpada (Zn) de catodo ôco de zinco. Constante de tempo fixada em 1,2 s, o que corresponde à tecla TC2 do instrumento;
- Registrador Radiometer modelo REC 61; equipado com unidade de alta sensibilidade REA 112.
- Injetor-comutador operado eletronicamente acoplado ao SACI, Sistema de Automação e Controle de Injeção; desenvolvido e construído na Seção de Química Analítica do CENA.
- Injetor-comutador do tipo 2:3:2 (REIS et alli, 1980), manualmente operado;
- Bomba peristáltica Ismatec modelo mp13GJ4 de velocidade variável provida de tubos de "Tygon" de diferentes diâmetros internos;
- Tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm para

a construção dos reatores, das linhas de transmissão e das alças de amostragem;

- Balança analítica Mettler modelo PC180;
- Colunas cilíndricas (3 - 15 cm de comprimento por 3 mm de diâmetro interno) de "tygon" para sustentação de resinas, apresentando conexões apropriadas para com os tubos de polietileno e, em suas extremidades, uma quantidade de espuma de polietileno para evitar o desprendimento e transporte dos grânulos de resina durante a operação do sistema;
- Vidraria de uso rotineiro em laboratórios de química analítica;
- Papéis de filtro :
 - Whatman no.1
 - FRAMEX tipo quantitativo

3.2. Reagentes

Neste trabalho, os reagentes eram de grau analítico, a água era destilada-deionizada e o acetileno era de alta pureza. Assim, o zincon foi empregado sem purificação. Demais reagentes de uso rotineiro em laboratórios, tais como ácido clorídrico, cloreto de sódio, hidróxido de sódio, hidróxido de amônio, nitrato de sódio, nitrato de amônio, acetato de amônio, acetato de sódio, citrato de amônio, citrato de sódio, tartarato duplo de sódio e potássio, trietanolamina, fosfato di-básico de

sódio, cianeto de potássio, etc, foram também utilizados.

3.3. Soluções

- Tampão borato 0,5 M: dissolver 30,9 g de H_3BO_3 e 8,4 g de NaOH em aproximadamente 900 ml de água, ajustar o pH a 9,0 com NaOH ou HCl e completar o volume até 1000 ml com água;
- Solução de zincon a 0,1% m/V: dissolver 0,1 g de zincon em 100 ml de solução de NaOH 0,02 M;
- Solução-padrão estoque, 100 mg Zn/l: dissolver 0,43986 g de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ em um volume final de 1000 ml de solução 0,1 % V/V de ácido clorídrico;
- Soluções-padrão de trabalho:
 - análise de solos: 0,00 - 0,10 - 0,25 - 0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,00 mg Zn/l em HCl 0,1 M;
 - análise de águas: 0,00 - 0,05 - 0,10 - 0,20 Zn/l em HNO_3 0,1 % V/V;
 - análise de plantas: 0,00 - 0,10 - 0,25 - 0,50 - 1,00 - 1,50 - 2,00 mg Zn/l em HCl 2 M.
- Soluções estoque para estudos de interferências: 1000 mg Al/l (13,914 g $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em 100 ml H_2O); 10000 mg Ca/l (24,9730 g $CaCO_3$ + 200 ml 3 M HNO_3 em 1000 ml H_2O); 100 mg Cd/l (27,42 mg $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ em 100 ml 0,1 % V/V/ HNO_3); 100 mg Co/l (49,42 mg $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ em 100 ml 0,1 % V/V HNO_3); 1000 mg Cu/l (392,92 mg $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ em 100 ml H_2O); 1000 mg Fe/l (8,635 mg

$\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ em 1000 ml 0,5 N H_2SO_4); 10000 mg Mg/l (10,1328 g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml H_2O); 1000 mg Mn/l (3,598 g $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em 1000 ml 0,1 % V/V HNO_3) e 500 mg Ni/l (248,1 mg $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 100 ml 0,1 % V/V HNO_3).

3.4. Amostras

As amostras de água eram procedentes de alguns rios dos Estados de Rondônia e S. Paulo.

As amostras de plantas, tecido foliar, foram coletadas na região da represa de Samuel, Rondônia. Além disso, utilizaram-se também amostras existentes neste laboratório, de diferentes procedências.

As amostras de solos, da região amazônica, foram coletadas a diferentes profundidades ao longo do perfil. Os solos eram do tipo latossol vermelho escuro, podzólico vermelho amarelo e areias quartzosas.

3.5. Resinas

Para experimentos relacionados a cloro-complexação, a resina utilizada foi a Dowex 1-X8, aniônica forte, granulação de 100-200 "mesh", com capacidade de 5 meq/g. Seu acondicionamento foi realizado colocando-se a resina em frasco de vidro contendo solução de HCl 0,1 M. A transferência da resina para a microcoluna de "tygon" era feita empregando-se seringa plástica que permitia o assentamento uniforme dos grânulos no interior do cilindro de

"tygon". O procedimento era realizado de maneira cuidadosa a fim de se evitar a entrada de ar na coluna e também permitir melhor empacotamento. Para coluna de 10 cm de comprimento, utilizavam-se aproximadamente 0,4 g de resina (peso úmido).

Como resina quelante, foi utilizada a Chelex-100 (BIO-RAD, 1983), produzida comercialmente pela Bio-Rad Laboratories Limited. A mesma apresentava capacidade total de 0,33 m moles de tetra-amino cuprato (II) por ml de resina seca na forma sódica e uma granulação de 50 - 100 "mesh" (MARTINELLI, 1986). Esta resina era mantida em solução 0,1 M em HNO₃.

4. METODO

Os procedimentos experimentais tiveram início com estudos da determinação de zinco por espectrometria de absorção atômica, nos quais procurou-se compatibilizar a aspiração direta de soluções em direção ao nebulizador, com a introdução de volumes definidos destas nos sistemas de análises por injeção em fluxo. Ênfase foi dada ao desenvolvimento de sistemas monosegmentados visando principalmente melhorias em sensibilidade e velocidade analítica aliadas à redução do volume de amostra atingindo o queimador do instrumento.

A determinação colorimétrica com o reagente zincon foi pesquisada subsequentemente, projetando-se sistemas automatizados de análise adequados às necessidades do método. A escolha do zincon baseou-se no fato de este reagente ser largamente utilizado e apresentar características favoráveis quando em conexão com sistemas FIA, no que diz respeito à cinética de reação.

Quando da determinação de zinco por espectrometria de absorção atômica, foram também empregadas resinas aniônica ou quelante; quando da determinação

espectrofotométrica suprimiu-se a utilização da resina quelante e procederam-se pequenas modificações nos diagramas de fluxos em função da matriz analisada.

4.1. Preparo de amostras

Águas naturais eram coletadas a um metro da superfície, filtradas no local em filtro de membrana de acetato de celulose, porosa de 0,45 μm e preservadas pela adição de 1 ml de ácido nítrico concentrado por litro (0,1 % V/V). O acondicionamento das amostras era procedido em frascos de polietileno de 100 ml por um período máximo de 15 dias (VAN LOON, 1985).

Do material vegetal seco e moído disponível, tomavam-se 2,000 g, transferindo-as para cadinho de porcelana. A amostra era então umedecida e colocada em mufla a 550 $^{\circ}\text{C}$ por 2 - 4 horas (WALSH, 1971). Após esfriamento, as cinzas brancas obtidas eram solubilizadas em solução 2 M de ácido clorídrico. Posteriormente, o solubilizado era transferido para balão volumétrico de 50 ml através de filtragens sucessivas em papel de filtro Whatman n $^{\circ}$ 1, sendo o seu volume completado com ácido de mesma molaridade.

Os extratos de solos eram obtidos após agitação de 10 g de TFSA em 100 ml de solução 0,1 M de ácido clorídrico por um período de 15 minutos. Após sedimentação, procedia-se à filtração em papel de filtro

quantitativo faixa azul, próprio para suspensões de precipitados finos (WEAR & SOMMER, 1948).

4.2. Determinação de zinco por AAS

4.2.1. Monossegmentação

O cuidado na introdução de soluções no espectrômetro, via métodos contínuos de análise, foi voltado a evitar-se uma pressão negativa no duto que leva a solução ao nebulizador (ZAGATTO et alii, 1979; BROWN & RUZICKA, 1984), causada por uma vazão do carregador inferior à taxa de aspiração do aparelho e também pelo não acionamento prévio da bomba peristáltica ao se conectar o módulo de análise ao instrumento. Como a taxa de aspiração pneumática do instrumento operado sob condições recomendadas (PERKIN-ELMER, 1974) situa-se ao redor de 5 ml/min, uma vazão de 6,0 ml/min foi sempre selecionada para o fluxo atingindo o detector.

A Fig. 1 refere-se ao sistema de injeção em fluxo similar àquele incorporando espectrometria de absorção atômica (ZAGATTO et alii, 1979). Na posição especificada, a amostra é aspirada a uma vazão de 3,9 ml/min, preenchendo a alça de amostragem e o excesso é descartado. Para este sistema, a alça de amostragem teve seu volume compatibilizado com a sensibilidade necessária para a determinação de zinco nos substratos analisados. Assim,

foram pesquisados valores de 5, 50, 100, 150 e 200 cm como comprimentos da alça de amostragem, que correspondem a volumes injetados de aproximadamente 25, 250, 500, 750 e 1000 ul. Na posição alternativa, o volume selecionado de amostra é introduzido no fluxo carregador que conduz a amostra ao detector através do reator B, mantido o menor possível (40 cm). O fluxo carregador era constituído de solução 0,1 M em ácido clorídrico, quando da análise de solos e plantas, ou de solução 0,1% V/V em ácido nítrico, quando da análise de águas. A comutação era procedida manualmente.

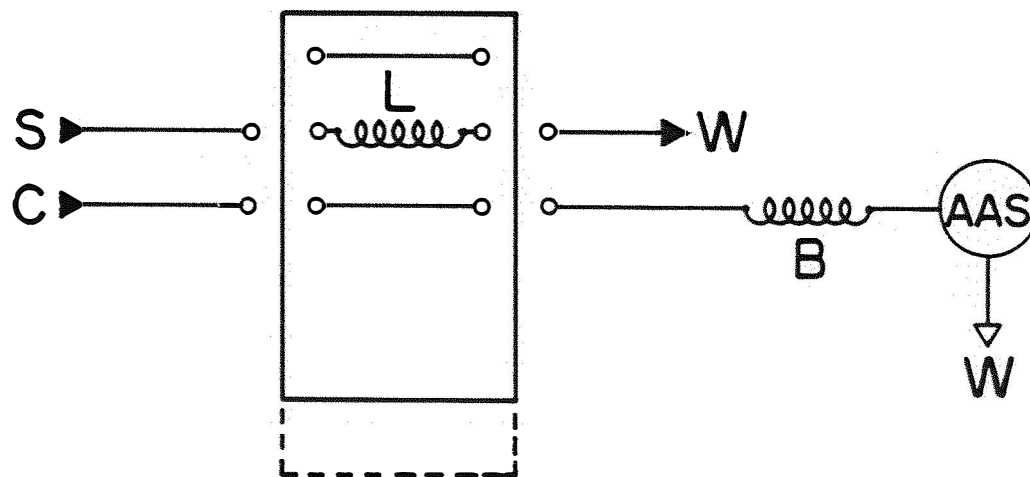


Fig. 1. Diagrama de fluxos do sistema FIA-AAS convencional. S - amostra; L - alça de amostragem; C - solução carregadora de amostra; B - reator; AAS - espectrômetro de absorção atômica (213,9 nm); W - descarte. Os componentes no interior do retângulo estão associados à porção central móvel do comutador, cujo deslocamento permissível é especificado pela linha interrompida.

O sistema da Fig. 2, similar àqueles empregados anteriormente em colorimetria (PASQUINI & OLIVEIRA,

1983; PASQUINI, 1985; ANDRADE, 1988), permite a obtenção de monossegmentação quando ar flui pelos dutos a e b. Na posição indicada, a amostra é aspirada de forma a preencher a alça de amostragem e ar é bombeado através dos dutos. Após comutação, o volume selecionado de amostra é introduzido no fluxo carregador ladeado por duas bolhas de ar, cujos volumes dependem dos comprimentos daqueles dutos. A sequência gás-liquido-gás caracteriza a injeção da amostra em forma de ninho* (KRUG et alii, 1986). Este procedimento, no qual a interação amostra-carregador é minimizada, pode ser considerado uma versão automatizada do método apresentado por BERNDT & SLAVIN em 1978. Retornando-se o injetor à posição especificada na Fig. 2, dá-se início a um novo ciclo.

Visando manter uniformidade entre o sistema da Fig. 1 e os sistemas segmentados das Figs 2 e 3, a fim de que estudos comparativos (formato de pico associado aos diferentes tipos de segmentação) pudessem ser efetuados, o sistema da Fig. 1 foi substituído pelo da Fig. 2 (ou Fig. 3) com solução carregadora fluindo por a e b. Nesta situação, ambos os sistemas são equivalentes.

Com o intuito de se melhorarem as condições analíticas para o zinco, em função principalmente da redução da dispersão da amostra devido a monossegmentação, variou-se o volume de amostra introduzido no sistema da

* do inglês "nested injection"

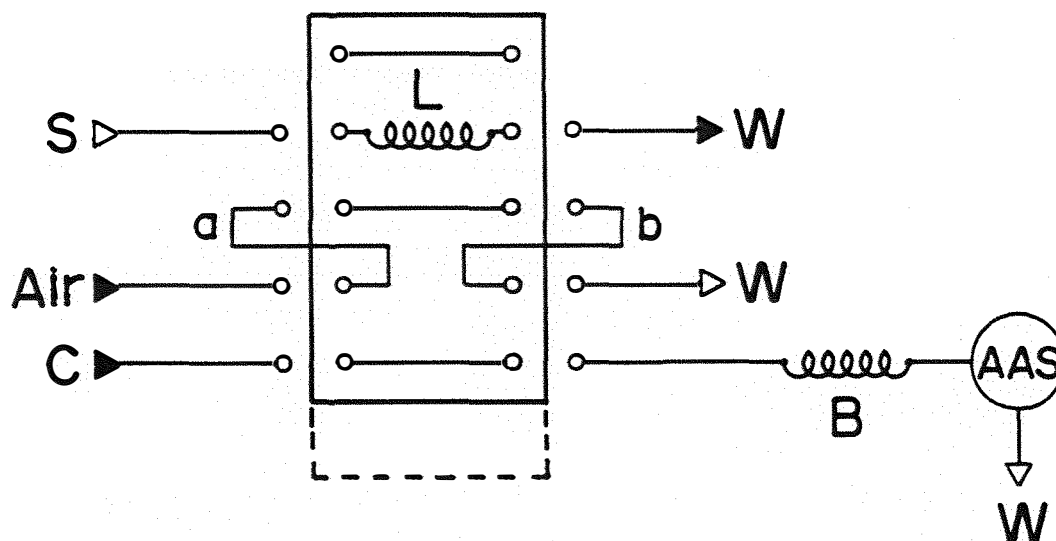


Fig. 2. Diagrama de fluxos do sistema monossegmentado envolvendo duas bolhas de ar. Air - fluxo de ar; a e b - dutos. Outros símbolos especificados na Fig. 1.

Fig. 2, utilizando-se alças de amostragens de 5, 50, 100, 150 e 200 cm. Foram também verificados os efeitos dos comprimentos dos dutos a e b que definem o volume da fase gasosa fronteiriça à amostra. Os comprimentos destes dutos foram variados de 5 a 50 cm. Para avaliarem-se os efeitos destes comprimentos, a intensidade do "carryover" (RUZICKA & HANSEN, 1988), a reprodutibilidade das medidas e as possíveis perturbações causadas pela admissão de ar na chama foram consideradas.

A Fig. 3 indica um sistema intermediário relativamente àqueles das Figs 1 e 2, no qual a amostra é introduzida no fluxo carregador com uma única bolha de ar posicionada em sua parte posterior. Na posição indicada, a

amostra é aspirada e ar flui continuamente pelo duto a. O deslocamento da parte central do comutador promove a introdução do volume selecionado da amostra no fluxo carregador acompanhado concomitantemente de um volume adequado de ar. A simples inversão dos pontos i e k ou seja, a mudança de sentido do fluxo carregador, faz com que a bolha de ar seja posicionada frontalmente à amostra.

Devido às similaridades entre os sistemas das Figs 2 e 3, foram testados os mesmos valores para a alça de amostragem e duto a.

Os ensaios foram conduzidos indistintamente para os três sistemas, utilizando-se soluções-padrão nas

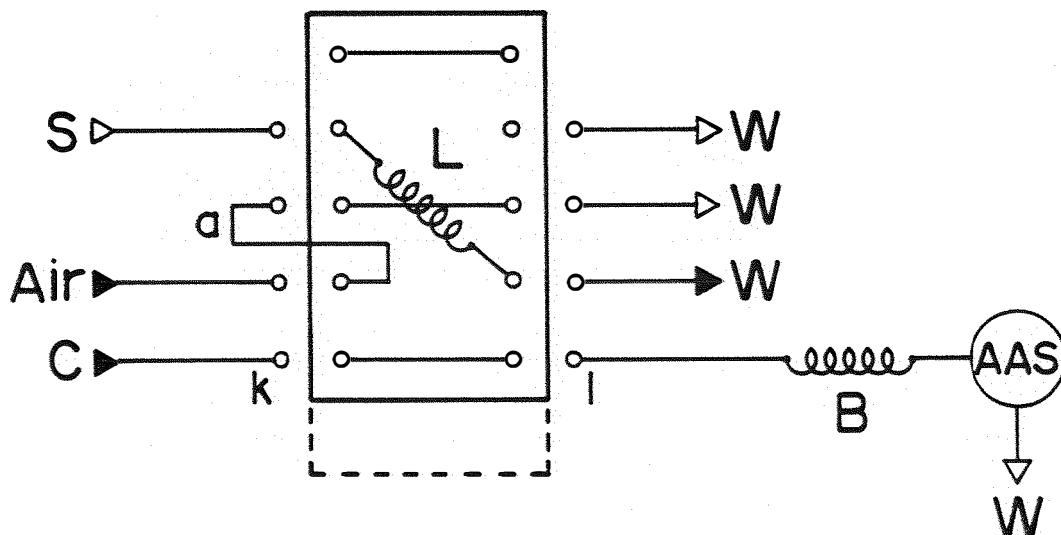


Fig. 3. Diagrama de fluxos do sistema monossegmentado envolvendo uma bolha de ar. i e k - pontos de conexão. Outros símbolos, V. Figs 1 e 2.

concentrações de 0,00 a 1,00 mg Zn/l. Como estas soluções

eram preparadas em ácido clorídrico 0,1 M, o fluxo carregador de amostra era constituído de solução 0,1 M de ácido clorídrico.

Posteriormente, o sistema da Fig. 3 foi empregado para análises dos substratos água, solo e planta. A reprodutibilidade foi avaliada em termos do desvio-padrão dos resultados obtidos após dez injeções sucessivas de amostras típicas. Com relação à exatidão analítica, o sistema monossegmentado da Fig. 3 foi confrontado com aquele da Fig. 1, determinando-se os teores de zinco de amostras analisadas por espectrometria de absorção atômica convencional. Os resultados obtidos foram avaliados estatisticamente, através de análise de regressão linear.

4.2.2. Troca iônica

Para a incorporação de resinas de troca iônica, a segmentação de fluxos não foi utilizada a fim de se evitar a presença de bolhas de ar na solução que flui através da coluna de resina. Desta forma, projetou-se um sistema (Fig. 4) semelhante ao da Fig. 1, substituindo-se a alça de amostragem pela própria coluna de resina (BERGAMIN Fo et alii, 1980). Quando o sistema está na posição indicada na Fig. 4, a amostra flui pela coluna de resina e, após comutação, a eluição é iniciada. Foram utilizadas resinas quelante (Chelex-100) e aniônica (Dowex-1-X8). Previamente ao seu uso, a resina sofria um processo de

condicionamento. Para a resina aniônica, este processo consistia em se fazer fluir através desta uma solução 1 M em hidróxido de sódio por um período de 15 min. Em seguida, uma solução 2 M em ácido clorídrico fluía durante igual período (MAIER & BULLOCK, 1958). Após algumas injeções da prova em branco (solução-padrão 0,00 mg Zn/l), a coluna era considerada pronta para uso. No caso da resina quelante, cuidado era tomado com relação ao excesso de resina na coluna, de forma a se evitar alta pressão hidrodinâmica causada pela expansão e contração dos grânulos, "swelling". A etapa de condicionamento desta resina era constituída apenas por injeções sucessivas da prova em branco (MARTINELLI, 1986).

Nos ensaios envolvendo o emprego de resinas, a comutação do injetor era controlada eletronicamente (BERGAMIN Fo et alii, 1980). Esta conduta garantia a obtenção de tempos reprodutíveis nas operações de adsorção e eluição, condição fundamental para se amostrar sempre o mesmo volume de solução.

Quando do emprego de resinas aniônicas, permitia-se a formação de cloro-complexos pelo posicionamento de uma confluência no fluxo da amostra (ponto x, Fig. 4) através da qual bombeava-se ácido clorídrico a 3,9 ml/min. Após a confluência, a molaridade do ácido e as concentrações das soluções-padrão eram reduzidas à metade, uma vez que a vazão nominal do fluxo da amostra era também

de 3,9 ml/min. As condições para cloro-complexação eram atingidas empregando-se em A solução 4 M em HCl. As soluções-padrão de zinco, S, foram utilizadas então em concentrações que variaram de 0,00 a 4,00 mg/l. Soluções 0,1 - 0,5 - 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 e 6,0 M em HCl, foram empregadas como cloro-complexantes. Paralelamente, foram também testadas soluções de NaCl na faixa de 0,05 a 4 M, assim como mesclas HCl/NaCl. A coluna de resina de 5 cm de comprimento era intercalada em uma solução carregadora-eluente 0,5 M em citrato de amônio (ou hidróxido de amônio) fluindo a 6,0 ml/min. O comprimento de B foi variado de 50 a 200 cm. Fixou-se o tempo total para as operações de concentração e eluição em 60 s, fazendo-se arranjos para os respectivos tempos em 10 e 50 s, 20 e 40 s, 30 e 30 s, 40 e 20 s e 50 e 10 s.

Como eluente, foram testadas soluções de hidróxido de amônio (0,5 - 2,0 - 4,0 e 6,0 M), nitrato de sódio (1,0 e 2,0 M), hidróxido de sódio (0,5 e 1,0 M), citrato de sódio (0,5 e 1,0 M), cloreto de amônio (0,5 e 1,0 M) e tartarato de sódio e potássio (0,1 e 0,5 M). Testes preliminares indicaram que, contrariamente aos resultados de NISHIMURA & SANDELL (1962), solução 0,001 M HCl e água não se constituíam em eluentes adequados.

Ensaio preliminares foram também conduzidos para os ions potencialmente interferentes na espectrofotometria do zinco com o reagente zincon. Soluções de

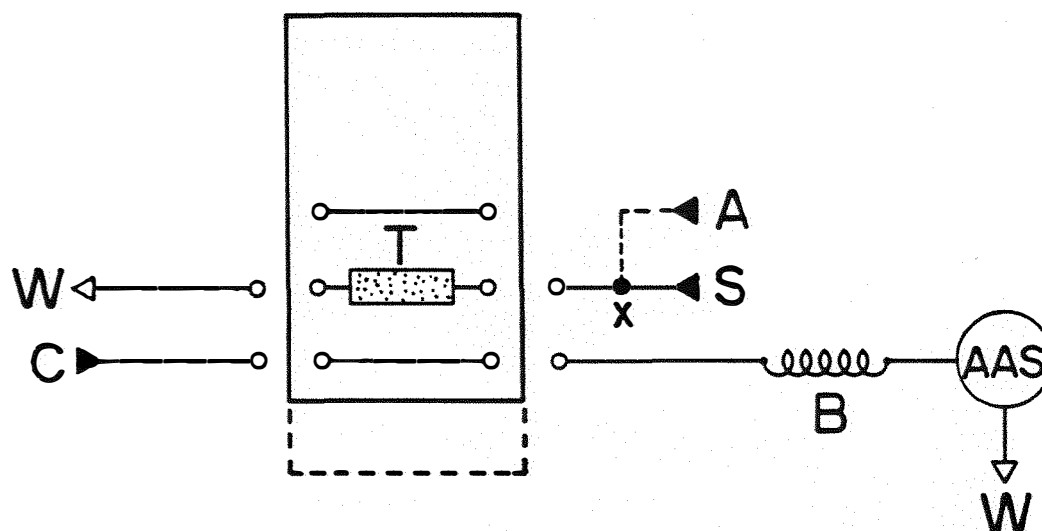


Fig. 4. Diagrama de fluxos do sistema FIA-AAS com resina.
 T - coluna com resina de troca iônica; x - ponto de confluência para adição (linha pontilhada) da solução A. Outros símbolos, V. Fig. 1.

alumínio (10 e 100 mg/l), cálcio (100 e 1000 mg/l), magnésio (10 e 100 mg/l), manganês (10 e 100 mg/l), cádmio (0,5 e 5,0 mg/l), cobalto (1,0 e 10,0 mg/l), ferro (10 e 300 mg/l) e níquel (5,0 e 50 mg/l) foram utilizadas. Estas soluções, preparadas em 0,1 M HCl, eram adicionadas em A (Fig. 4). A cada metal investigado, a correspondente lâmpada de cátodo ôco monoelementar era selecionada.

Nos experimentos com a resina Chelex-100, o sistema da Fig. 4 foi empregado com o fluxo da amostra, S, sendo mantido como 3,9 ml/l, porém reduzindo-se a vazão da solução confluyente, A, para 2,0 ml/min. A vazão de C e as

dimensões da coluna de resina e da bobina B foram preservadas.

Inicialmente, investigou-se o efeito do pH para a interação amostra-resina, na faixa de 5 a 12. Para esta finalidade, foram empregadas soluções 1 M em citrato ou acetato de amônio, às quais era adicionada solução 5 M NaOH de forma a prover o valor desejado para o pH da solução efluente da resina, quando da aspiração da amostra. A melhor situação foi verificada a pH próximo a 7. Como S, foram empregadas soluções 0,5 mg Zn/l, 3,00 mg Cu/l, 5,00 mg Ni/l, 5,00 mg Co/l, 5 mg Fe/l e 3,00 mg Ca/l, preparadas em 0,1 % V/V HNO₃ e como fluxo carregador/eluente foi empregada solução 2 M HNO₃. Os tempos de concentração e de eluição foram de 30 s. Para cada situação, avaliou-se a altura dos picos referentes aos diversos metais e analisou-se a solução efluente da resina. Evidentemente, o experimento requereu substituição de lâmpadas e recalibrações do AAS.

Após definição da solução A, promoveu-se à variação da molaridade da solução ácida eluente (2,0 - 1,0 - 0,5 - 0,25 - 0,1 e 0,05 M HNO₃). Para análise das amostras, empregou-se o sistema da Fig. 4 e, como solução eluente HNO₃ 1 M.

As características analíticas do sistema FIA-AAS com resina quelante foram avaliadas analogamente às do sistema empregando resina aniônica.

4.3. Determinação de zinco por espectrofotometria

4.3.1. Dimensionamento do sistema FIA

Na determinação espectrofotométrica de zinco, descartou-se a priori o emprego de monosegmentação porque o aumento do tempo de residência da amostra no sistema não se fazia necessário e as condições de mistura não se constituíam em fator limitante na sensibilidade.

Os principais parâmetros envolvidos na determinação empregando o reativo zincon foram estudados com o sistema FIA cujo diagrama de fluxos é indicado na Fig. 5. Soluções-padrão 0,10 a 2,00 mg Zn/l foram usadas. Admitindo-se a presença de interferentes, incluiu-se no sistema um fluxo R1 de soluções mascarantes. Neste estágio de desenvolvimento do trabalho, em que se injetavam soluções-padrão, utilizava-se como R1 a solução carregadora de amostras, para que posteriormente se pudessem estabelecer as eficiências relativas das soluções mascarantes adicionadas. Considerou-se também a importância em ajustar-se a concentração hidrogeniônica na faixa de pH entre 8,5 e 9,5 (RUSH & YOE, 1954; MARCZENKO, 1976; CADORE, 1986), adequada para o desenvolvimento da reação. Assim, uma outra confluência, z, fez-se necessária para que uma solução-tampão de tetraborato de sódio, R2, fosse adicionada. Um último ponto de confluência, t, foi incluído para que se pudesse admitir o reagente zincon, R3. Após esta conflu-

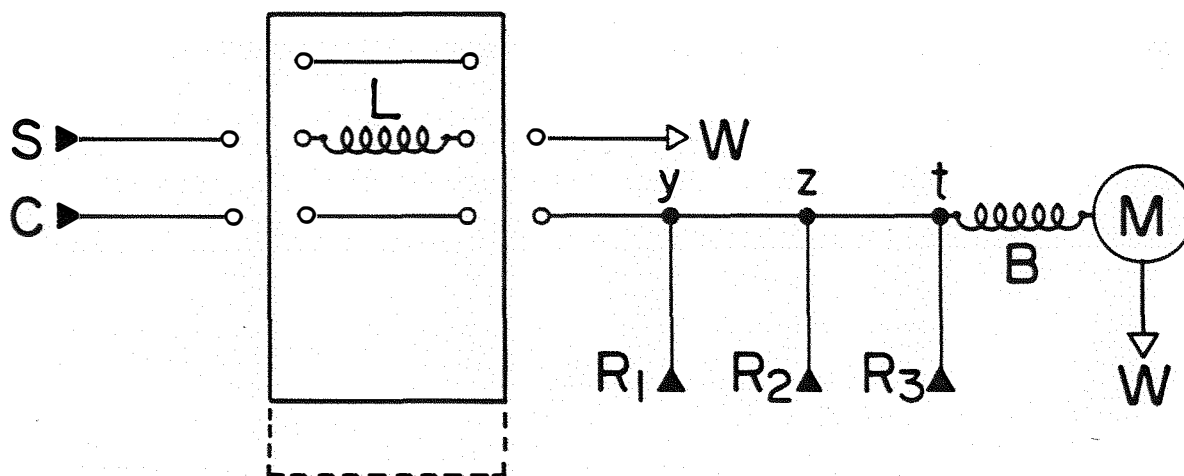


Fig. 5. Diagrama de fluxos do sistema FIA colorimétrico. S - amostra; L - alça de amostragem; C - solução carregadora de amostra; R1 - solução mascarante; R2 - solução tampão; R3 - solução de zincon; y, z, t - pontos de confluência; yz, zt - linhas de transmissão; B - reator tubular helicoidal; M - espectrofotômetro (620 nm); W - descarte. Os componentes no interior do retângulo estão associados à porção central móvel do comutador, cujo deslocamento é especificado pela linha interrompida.

ência, uma bobina helicoidal B era colocada no percurso analítico para que as soluções pudessem interagir com a amostra, cumprindo a finalidade da sua adição.

Com este sistema, verificou-se a influência da concentração do zincon, das vazões dos fluxos confluentes, dos comprimentos da alça de amostragem e da bobina. Os reagentes R1 e R2 eram constituídos de soluções 0,1 % V/V HNO₃ e 0,5 M em tetraborato de sódio e o zincon, R3, foi testado nas concentrações de 0,05 - 0,10 - 0,15 e

0,20 % m/V. A vazão do fluxo carregador e a taxa de aspiração de amostra foram mantidas em 3,9 ml/min e as vazões dos fluidos confluentes variaram de 0,32 a 0,8 ml/min, sendo sempre mantidas iguais entre si. Os comprimentos da alça de amostragem foram de 25 - 50 - 100 e 200 cm. Os comprimentos das linhas de transmissão *yz* e *zt* foram selecionados como 10 cm e a bobina B teve o seu comprimento variado de 25 a 200 cm.

Nos estudos relativos à presença de interferentes, os sistemas da Fig. 6 foram utilizados. A vazão da solução carregadora de amostra permaneceu em 3,9 ml/min e as vazões confluentes foram fixadas em 0,32 ml/min. Uma vez que a taxa de aspiração de amostra era de 3,9 ml/min e a taxa total de amostragem somava 7,8 ml/min, a alça L (100 cm) amostrava uma mistura de amostra e solução interferente na proporção de 1:1. Neste experimento, a concentração do reagente zincon era de 0,15 % m/V e a do tetraborato de sódio, 0,5 M.

Com pequenas modificações no diagrama de fluxos, estudou-se a influência da ordem de entrada das soluções R1, R2 e R3 ao longo do percurso analítico. A introdução da solução mascarante combinada ao tampão borato e a adição deste tampão junto com o zincon foram também pesquisadas, empregando-se os sistemas da Fig. 6. Para cada situação, a eficiência de mascaramento e o coeficiente de dispersão inerente a cada sistema foram confronta-

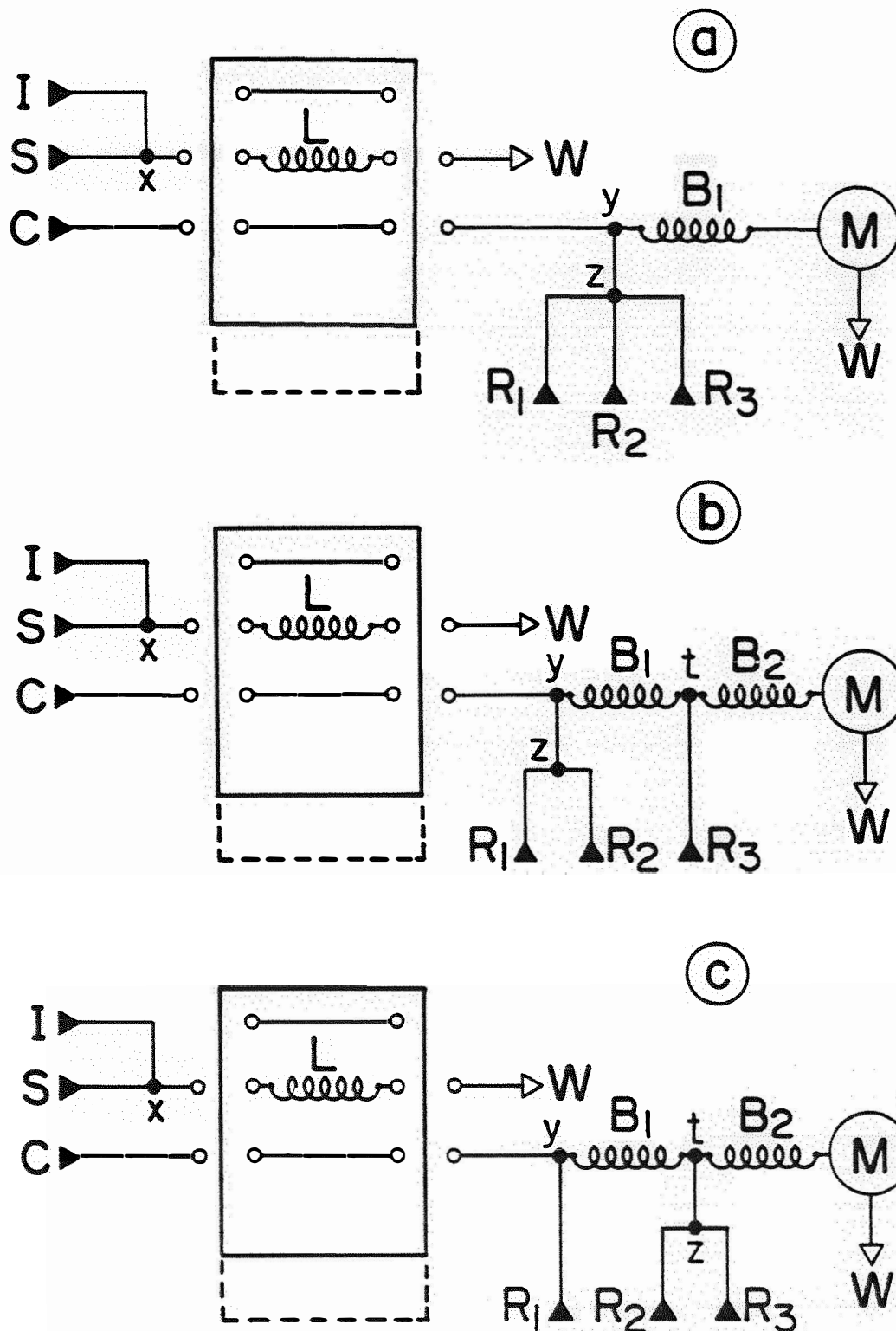


Fig. 6. Diagramas de fluxos dos sistemas FIA colorimétricos para estudos de interferências. I - solução com ions interferentes; x - confluência. Outros símbolos, V. Fig. 5.

fotométrico, introduziu-se a resina aniônica no diagrama de fluxos (Fig. 7a) de maneira análoga àquela dos estudos envolvendo troca iônica em espectrometria de absorção atômica. Neste sistema, a coluna de resina substitui a alça de amostragem. Na posição indicada na Fig. 7a, a amostra S e a solução cloro-complexante A são bombeadas através da resina durante um tempo pré-fixado. Após comutação, verifica-se a eluição. O analito deslocado pela solução carregadora/eluente interage com os reagentes, resultando uma zona colorida, que é monitorada espectrofotometricamente.

Os tempos de concentração e eluição foram os mesmos empregados anteriormente, e a conduta para a cloro-complexação em confluência era similar àquela referente ao sistema FIA-AAS, utilizando-se a proporção de 1:1 nos fluxos convergentes. Como cloro-complexantes, foram empregadas soluções 0,1 - 0,5 - 1,0 - 2,0 e 4,0 M em HCl, 0,5 - 1,0 - 2,0 - 3,0 - 4,0 e 6,0 M em NaCl ou combinações destas. As soluções interferentes foram aquelas especificadas na Tab. 7, e como eluente, foi usada solução 0,1 M em tartarato duplo de sódio e potássio fluindo a 2,5 ml/min. Para os outros reagentes, foram mantidas as vazões. Considerou-se também o efeito "Schlieren" causado pela introdução da coluna de resina no fluxo eluente. Visando diminuir este problema, o comprimento da bobina B foi aumentado para 200 cm.

Ainda em espectrofotometria, dispôs-se a coluna de resina em um outro diagrama de fluxos (Fig. 7b),

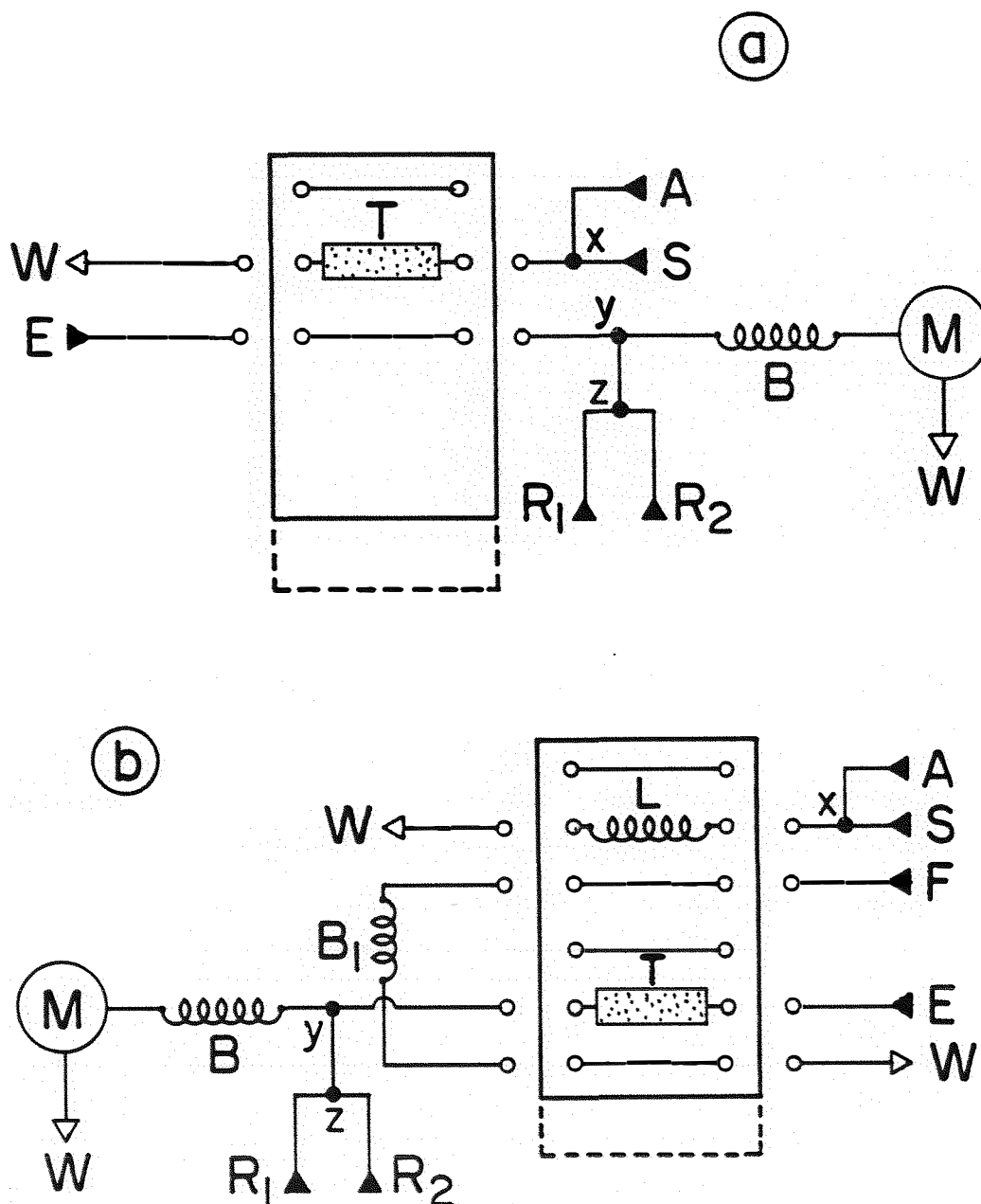


Fig. 7. Diagramas de fluxos dos sistemas FIA colorimétricos empregando troca-iônica. Símbolos, V. Figs 4 e 5. E - 0,5 M tartarato de Na e K (2,5 ml/min); R1 - 0,5 M Na₂B₄O₇, pH = 9 (0,42 ml/min); R2 - 0,1 % m/V zincon (0,42 ml/min).

o qual permitia que se fizesse fluir através do trocador iônico um volume de amostra definido por alça de amostragem. A vantagem deste sistema relativamente àquele da Fig. 7a diz respeito à inclusão da etapa de lavagem entre os processos de concentração e eluição, que torna-se necessária quando a solução cloro-complexante é o ácido clorídrico e diminui problemas de interferência. Neste sistema, o controle de tempo já não se fazia crítico. Uma comparação entre as configurações referentes às Figs 7a e 7b foi apresentada por MARTINELLI em 1986.

Na Fig. 7b, o sistema está na posição de amostragem, a amostra, S, e a solução cloro-complexante, A, confluindo no ponto x antes de atingirem a alça de amostragem. Quando esta é intercalada na solução F, a coluna de resina é simultaneamente colocada à jusante sobre esta mesma solução. Desta maneira, atingem a resina inicialmente a solução F contida em B1 e depois, o volume de amostra selecionado pela alça de amostragem. Durante a passagem da amostra pela coluna de resina, os íons de interesse são adsorvidos e o excesso de amostra é removido da coluna pela solução F. Quando o sistema retorna à posição especificada na Fig. 7b, inicia-se a eluição, os demais processos sendo análogos àqueles do sistema da Fig. 7a. Concomitantemente, ocorre nova amostragem.

Com este sistema, foram estudados os efeitos do comprimento da alça de amostragem (50 - 100 - 200 e

500 cm), da vazão da solução F (1,0 - 2,0 - 3,9 - 6,0 ml/min), do comprimento de B1 (5 - 25 - 50 e 100 cm) e dos tempos de concentração e eluição (15 - 30 - 60 e 120 s). O eluente era constituído por solução 0,5 M em tartarato de sódio e potássio (2,5 ml/min) e os reagentes R1 e R2, de soluções 0,5 M em tetraborato de sódio (pH ajustado para 9,0) e zincon a 0.1 % m/V, bombeadas a 0,42 ml/min. Após estes experimentos, o sistema sofreu pequenas modificações visando ser otimizado às análises das amostras de solos, águas e plantas, conforme discutido em 5.2.2. O projeto final do sistema FIA é apresentado na Fig. 8. As principais características dos sistemas propostos foram avaliadas de forma semelhante à descrita no item 4.3.2.

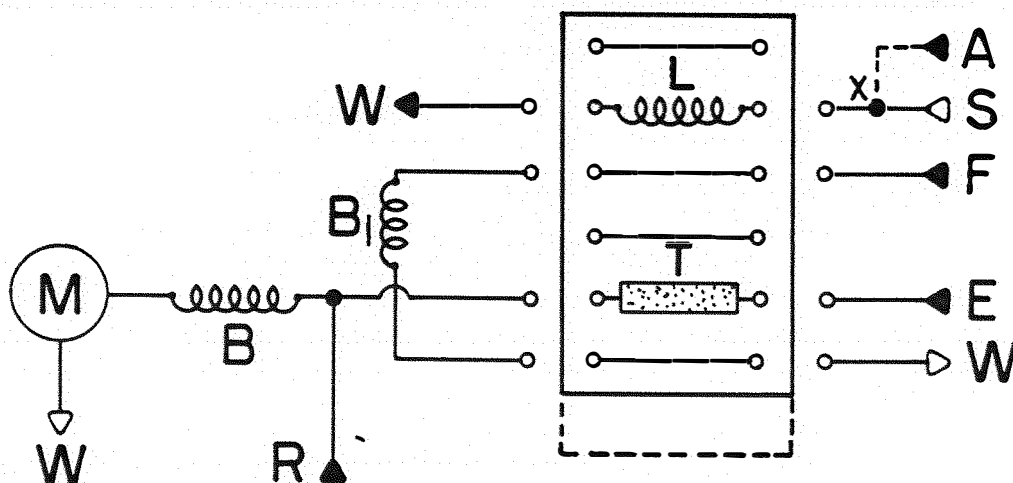


Fig. 8. Diagrama de fluxos do sistema FIA colorimétrico aplicado às análises de águas, solos e plantas. A - 4 M HCl a 3,9 ml/min (águas e solos); S - amostra a 3,9 ml/min; L - 200 cm; F - 1,0 M NaCl + 0,05 M HCl a 3,9 ml/min; B1 - 25 cm; T - coluna de resina (8 cm) com Dowex 1-X8; E - 1,0 M NaOH a 2,0 ml/min; R - 0,05 % m/V zincon + 0,5 M Na₂B₄O₇, a 0,6 ml/min; B - 150 cm; tempos de concentração e eluição - 90 e 30 s. Outros símbolos, V. Fig. 5.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Determinação de zinco por AAS

5.1.1. Monossegmentação

Os aspectos do acoplamento dos diferentes sistemas FIA à espectrometria de absorção atômica podem ser depreendidos da Fig. 9. Os formatos de picos ilustrados nesta figura são consequência dos diferentes comportamentos da amostra ao ser introduzida em um fluxo carregador acompanhada de uma bolha de ar, de duas bolhas e sem fase gasosa posicionada junto a si. Estes tipos de injeção são conseguidos empregando-se os sistemas da Fig. 2 e da Fig. 3 sem ou com a substituição do fluxo de ar nos dutos a e b por solução 0,1 M em ácido clorídrico. Esta última situação caracteriza o sistema FIA não segmentado.

Pela análise das alturas de picos da Fig. 9, pode-se afirmar que, para a mesma quantidade de analito enviada ao nebulizador, diferenças na detecção são obtidas. Este aspecto é concordante com aquele enfatizado por BROWNER & BOORN em 1984, a respeito da importância da introdução de amostras na sensibilidade das determinações

químicas por AAS. Desta forma, a monossegmentação representa um avanço nesta etapa analítica uma vez que permite, com vantagens, a introdução de amostras no nebulizador dos instrumentos de forma controlada e diversa.

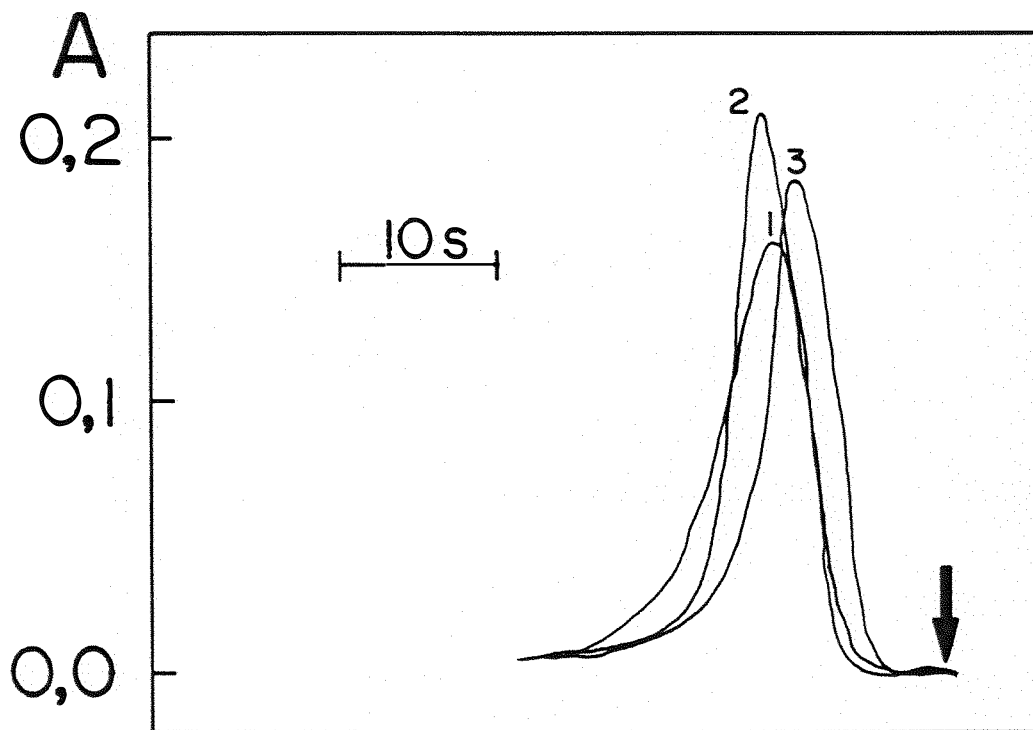


Fig. 9. Registro dos sinais analíticos referentes aos sistemas monossegmentado e não segmentado. Picos associados à solução-padrão 1,00 mg Zn/l nos sistemas da Figs 3 (3) e da Fig. 2 com (1) e sem (2) a substituição de ar por solução 0,1 M HCl. $L = 40$ cm; $a = b = 5$ cm. A seta indica o instante da injeção.

A Fig. 10 permite uma análise mais detalhada dos sistemas não segmentados e segmentados bilateralmente, no tocante ao volume de amostra introduzido. No primeiro caso, maiores volumes de amostra são necessários para se atingir a situação próxima àquela de volume de

saturação (KRUG et alii, 1986). A dispersão é, portanto, menor nos sistemas monossegmentados. O comprimento da bobina B (Figs 1-3) não é tão crítico para estes sistemas porque a amostra, ao ser conduzida pelo carregador ao longo do percurso analítico, encontra-se melhor protegida do fenômeno diluidor. Isto significa que, com os sistemas monossegmentados, a mesma absorbância pode ser conseguida com volumes menores do que aqueles injetados nos sistemas não segmentados. Este fato assume maior importância quando se trabalha com soluções onde a concentração salina é elevada, o que torna mais frequente a necessidade de limpeza das incrustações formadas no queimador. Água do

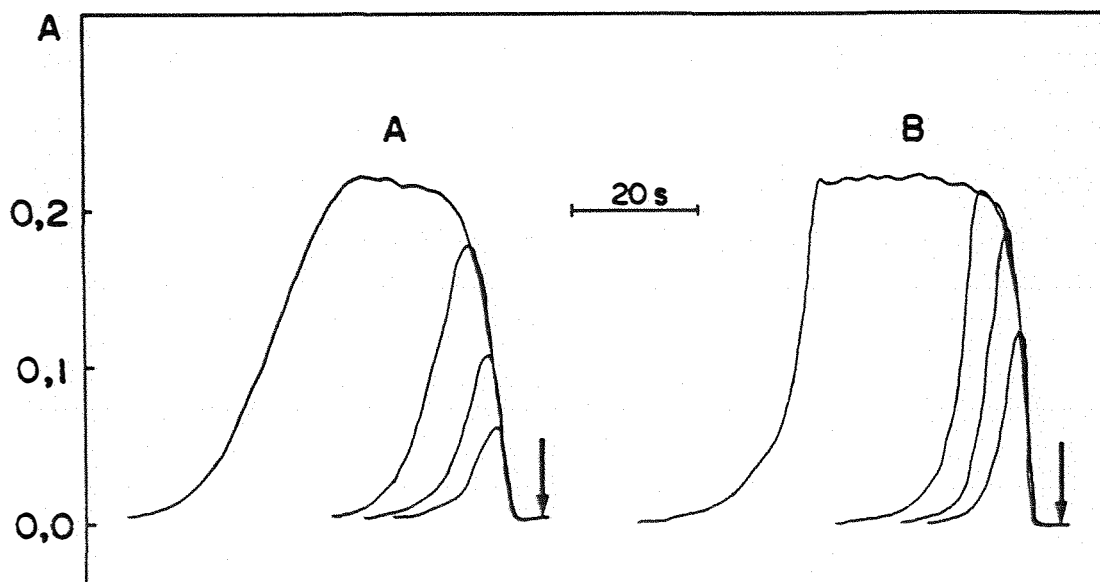


Fig. 10. Efeito do volume injetado nos sistemas não segmentado (A) e monossegmentado (B). Os picos se referem a alças de amostragem de 5, 15, 50 e 200 cm com solução-padrão de 1,00 mg Zn/l. As setas indicam o instante da injeção.

mar e extratos de solos obtidos com solução 0,1 M KCl são alguns exemplos deste tipo de amostras.

O mesmo patamar de absorbância é atingido para alças de amostragem com comprimento de 200 cm (Fig. 10), seja o sistema segmentado ou não. Esta possibilidade não coloca os sistemas FIA convencionais em igualdade com os segmentados, uma vez que uma das principais características dos sistemas por injeção em fluxo é operar fora das condições de equilíbrio. Esta característica transiente é que determina a velocidade analítica dos sistemas FIA, sendo mais significativa com relação aos sistemas monossegmentados (Fig. 10) devido ao seu menor tempo de limpeza. Nesta situação, estes sistemas operam, para cada frequência analítica, com um nível de sobreposição entre amostras (do inglês "carryover") bastante inferior ao daqueles usualmente verificados. A Tab. 1 ilustra esta afirmativa mostrando que, mesmo nos sistemas monossegmentados, o volume injetado de amostra também é fator determinante na velocidade analítica. De fato, para alça de amostragem de 15 cm, uma diminuição na porcentagem de sobreposição de amostras de 1 para 0,1 % é acompanhada de uma queda de aproximadamente 50 % na velocidade analítica. Em todas as situações abordadas nesta tabela, nota-se a contribuição da monossegmentação para a melhoria da velocidade analítica.

Dentro das características do conjunto ar-

liquido-ar da monossegmentação, a Tab. 2 mostra que a combinação de diferentes volumes das fases gasosa e líquida pode conduzir a uma otimização relativamente à dispersão das amostras e precisão das medidas, e que os volumes de ar contidos nos dutos a e b não podem ser aumentados à vontade. Indistintamente para todos os volumes de ar estudados, nenhum valor acima de 5 % para o

Tab. 1. Efeito do volume injetado na frequência analítica dos sistemas monossegmentado e não segmentado. Os dados, expressos em amostras por hora, se referem aos sistemas da Fig. 2 com (não segmentado) ou sem (monossegmentado) a substituição do ar por solução HNO₃ 0,1 % V/V. Os números em % indicam níveis de "carryover".

alça de amostragem (cm)	sistema			
	segmentado		não segmentado	
	0,1%	1%	0,1%	1%
5	257	553	240	480
15	215	396	184	335
50	194	300	158	220
200	-	-	-	*

* Frequência analítica altamente dependente da largura do pico (Fig. 10).

desvio-padrão relativo das medidas foi observado. O maior desvio-padrão (4,9) foi verificado numa situação extrema, na qual o volume da alça de amostragem representava apenas 10 % do volume da fase gasosa. Para maiores volumes de fase líquida injetada, a reprodutibilidade das medidas é bastante melhorada (Tab. 2).

A compressibilidade do fluido carregador devido à presença de bolhas de ar determina certa instabilidade ao sistema e é uma das razões para a deterioração da reprodutibilidade das medidas. Outro fator a ser considerado diz respeito à condição de equilíbrio da chama. Esta é afetada, em maior ou menor grau, quando da admissão da zona de amostra em combinação com diferentes volumes de ar. De maneira diversa ao sistema pneumático de aspiração utilizado nas operações manuais, a integração do sinal nos

Tab. 2. Coeficientes de dispersão para os sistemas monossegmentados. Os dados se referem ao sistema da Fig. 2 e são calculados como a razão das absorvâncias referentes à situação de volume infinito e à altura do pico. Números entre parênteses exprimem desvios-padrão relativos calculados após 10 injeções da solução 1,00 mg Zn/l.

alça de amostragem (cm)	dutos a e b, cm		
	5	15	50
5	1,85 (3,3)	2,06 (3,7)	2,11 (4,9)
15	1,17 (1,5)	1,18 (0,8)	1,19 (1,4)
50	1,06 (1,0)	1,04 (0,7)	1,06 (0,6)
200	1,02 (1,6)	1,01 (1,2)	1,00 (0,4)

sistemas monossegmentados inicia-se antes que a estabilidade da chama seja restaurada. Verificou-se também que, mesmo para os maiores volumes de amostra pesquisados, uma queda na reprodutibilidade era observada para os dutos a e b em dimensões iguais a 200 cm (r.s.d = 7%) devido provavelmente ao filme de solução contendo o analito, que se

estabelece entre as paredes dos tubos condutores e as bolhas de ar. Assim, os dutos a e b foram mantidos tão pequenos quanto possível, selecionando-se para tanto o comprimento de 5 cm.

Pela magnitude dos desvios observados, conclui-se que a remoção das bolhas de ar antes de atingirem a unidade de detecção não é fundamental quando se operam os sistemas monossegmentados acoplados a espectrômetros de absorção atômica. Convém ainda lembrar que a separação de fases, obrigatória em espectrofotometria (PASQUINI & OLIVEIRA, 1985; PASQUINI, 1986), não é necessária em AAS, o que possibilita que diagramas de fluxos mais simples possam ser elaborados na detecção por AAS.

Apesar das vantagens inerentes à monossegmentação (Figs 9 e 10), pode-se verificar que a reprodutibilidade das medidas nos sistemas FIA usuais (ZAGATTO et alii, 1979) chega a ser ligeiramente melhor, sobretudo para pequenos volumes injetados. Uma forma de se contornar este inconveniente consiste na eliminação da bolha de ar posicionada frontalmente à amostra. Esta modificação simples permite que a perturbação na chama ocorra após a passagem da região central da zona de amostra pela unidade de detecção. Este procedimento pode ser conduzido com auxílio do sistema FIA da Fig. 3, o qual reúne as potencialidades daqueles sistemas discutidos anteriormente (Figs 1 e 2). Nesta situação, resulta uma maior interação

da amostra com a solução carregadora, acompanhada de um pequeno aumento em dispersão relativamente ao sistema da Fig. 2. O mesmo tempo de limpeza dos sistemas segmentados bilateralmente é mantido.

Este sistema (Fig. 3), empregado para a determinação de zinco nos substratos água/solo/planta, forneceu resultados concordantes com aqueles obtidos por espectrometria de absorção atômica utilizando aspiração pneumática comum (Tabs 3 e 4). Os coeficientes de correlação linear entre procedimentos foram calculados como 0,9995 e 0,9998 para as análises de solos e plantas, respectivamente. A precisão dos resultados foi verificada após dez sucessivas injeções do mesmo extrato de digeridos de plantas, resultando em um desvio-padrão relativo de 1,3 %. Isto denota também as boas condições de mistura e estabilidade do sistema monossegmentado. Neste sentido, deve ser salientado que os coeficientes das curvas analíticas sofreram variações muito pequenas (em geral < 5 %)

Tab. 3. Teores de zinco na matéria seca de tecido foliar (mg/kg). Análises conduzidas com o sistema monossegmentado da Fig.3 (MS) e aspiração pneumática usual (AP).

amostra	MS	AP
1	25,3	25,7
2	35,7	38,6
3	38,4	37,7
4	29,6	28,7
5	33,3	35,7
6	19,3	20,6

durante um periodo de 4 h de operação continua.

Nas amostras de solo (Tab. 4), a variabilidade observada para os teores de zinco mostra a dependência da concentração deste elemento para com este substrato (BOLT & BRUGGENWERT, 1978). Estes dados, apesar de não se constituírem em estudo específico, são indicativos da diversidade edáfica da área de coleta, a Região Noroeste do Brasil. A exceção do valor ao redor de 130 ppm, todos os demais encontram-se compreendidos na faixa preconizada por MALAVOLTA (1980) para zinco extraível em ácido clorídrico diluído.

Para análise de águas, a aplicabilidade do sistema da Fig. 3 é restrita a amostras apresentando concentrações de zinco superiores a 0,02 mg/l, limite de sensibilidade para as condições estabelecidas com a monosse-

Tab. 4. Teores de zinco em extratos de solos. As concentrações, em mg Zn/l, são relativas ao zinco extraível em HCl 0,1 M. Análises conduzidas com o sistema monossegmentado da Fig. 2 (MS) e aspiração pneumática usual (AP).

Extratos de solo	MS	AP
1	131,3	130,8
2	14,7	12,9
3	41,9	42,3
4	38,2	38,2
5	30,6	29,8
6	32,5	31,9
7	45,5	46,5
8	41,9	42,3
9	28,7	27,6
10	22,8	21,4

mentação, o qual é similar àquele inerente ao sistema FIA-AAS convencional.

Apesar das restrições acima, a introdução de amostras no espectrômetro de absorção atômica via monosegmentação representa uma opção vantajosa com relação aos procedimentos aqui discutidos, principalmente no que tange ao volume requerido de amostra e velocidade analítica, ampliando as possibilidades de se determinar zinco (e outros metais) por esta técnica.

5.1.2. Troca-iônica

O sistema FIA da Fig. 4 com a resina aniônica mostrou-se bastante estável. Esta estabilidade, entretanto, é função da constante de tempo do instrumento. Empregando-se TC2, uma bobina B de 50 cm era necessária. Aumentando-se a constante de tempo para 4,5 s (TC3), o comprimento da bobina deveria ser aumentado para 100 cm, a fim de que houvesse tempo disponível para a quantificação durante a passagem da amostra pelo detector. A constante TC1 (0,5 s) mostrou-se inviável devido ao excessivo ruído da linha de base. Neste sentido, deve-se mencionar que o instrumento utilizado nas medições era muito antigo. Considerando-se ainda que a distância entre o ponto de injeção da amostra e o queimador deve ser a menor possível por estar relacionada à dispersão da amostra e à velocidade analítica, estabeleceu-se $B = 50$ cm.

Mesmo em periodos de até 2 min para a completação das etapas de concentração e de eluição, não foi observado o efeito "swelling" nas condições de operação estabelecidas para esta resina. Esta característica permitiu a utilização do sistema por 8 h de trabalho sem que paradas para reparos nas conexões fossem necessárias. A estabilidade observada para o sistema da Fig. 4 e a ausência de "swelling" são dados importantes para poder-se afirmar que não ocorria excessiva pressão hidrodinâmica nas etapas de concentração e de eluição. Testes preliminares indicaram excessiva pressão quando resinas de menores granulações (mesh > 200) eram utilizadas.

Os ensaios relativos à cloro-complexação indicaram haver um aumento em sinal analítico para o zinco à medida em que a concentração do ácido clorídrico era aumentada. Ao substituir-se uma solução 1 M por outra 4 M em HCl (solução A - Fig. 4), um aumento em até 80% na altura do pico era obtido para a solução-padrão 1,00 mg Zn/l. Esta propriedade já era conhecida na literatura (SAMUELSON, 1963). Entretanto, não foram detectados ganhos em sinal aumentando-se a concentração da solução cloro-complexante para valores superiores a 4 M. Nesta situação, as condições de eluição se deterioravam. De fato, quando a concentração ácida em A variou de 1 para 4 M, o tempo de limpeza para um nível de sobreposição entre amostras de 1 % aumentou de 25 para 60 s.

A possibilidade de zinco ser adsorvido pela resina de troca-iônica, mesmo em concentrações de ácido clorídrico mais diluídas (KRAUS & MOORE, 1952), indica que o fluxo A pode ser eliminado do sistema quando a própria amostra já contém certa concentração ácida resultante do seu preparo. Entretanto, esta concentração ácida não pode ser muito baixa, desde que observou-se que o zinco era descartado quando solução 0,25 M HCl era empregada.

A importância do pH para a reação do zinco com o zincon justificou a tentativa de se utilizar alternativamente o cloreto de sódio como agente cloro-complexante. Esta conduta exigia que fosse procedida com maior frequência a lavagem do queimador do instrumento devido à formação de incrustações salinas. A presença de sódio em excesso acarretou valores de absorbância mesmo quando se injetava no sistema a solução-padrão 0,00 mg Zn/l. Este efeito, às vezes elevado ($> 0,05 A$), era devido ao espectro de absorção do sódio e à possibilidade de ocorrência de impurezas de zinco no sal utilizado, e fez com que a discriminação entre diferentes concentrações de zinco fosse atenuada, prejudicando a linearidade de curvas de padronização. Sob condições de trabalho com o queimador do instrumento ainda limpo, a mesma tendência de aumento em sinal analítico com a concentração de cloreto de sódio era observada. Esta absorção não específica poderia ser atenuada com o emprego de um corretor de "back-ground". Outro

inconveniente da cloro-complexação com cloreto de sódio diz respeito ao formato do pico registrado. Quando se registrava o produto da eluição com o papel do registrador em alta velocidade (12 cm/min), percebia-se claramente a existência de picos duplos. Como a mesma solução eluente foi utilizada para estudos da cloro-complexação com NaCl e HCl, e como este comportamento não foi verificado para as amostras cloro-complexadas por HCl, deduziu-se que os coeficientes de distribuição (SAMUELSON, 1963) do zinco em combinação com estes dois agentes complexantes fossem diferentes para esta resina. Isto pode provavelmente explicar porque para a obtenção de mesmo sinal analítico, soluções 2 M HCl ou 3 M NaCl + 0,05 M HCl fossem necessárias. Convém mencionar que, sob $\text{pH} > 2$, não se obtinha adsorção efetiva do zinco. Assim, e em acórdância com outros autores (KRAUS & MOORE, 1952; NISHIMURA & SANDELL, 1962), definiu-se a solução cloro-complexante A (Fig. 4) como 4 M em HCl. Evidentemente, pelo diagrama de fluxos do sistema empregado, a acidez da amostra processada fluindo pela resina é de 2 M. A possibilidade de cloro-complexação com cloreto de sódio acidulado é explorada no sistema colorimétrico.

Após estabelecida a natureza da solução cloro-complexante para adsorção da espécie de interesse, verificou-se a influência do fluxo de amostragem (vazão S + vazão A) na interação entre a fase líquida (zinco dis-

solvido) e a fase sólida (resina). Assentava-se também sobre a definição deste fluxo, a adequação do comprimento da resina. Vazões acima de 10 ml/min mostraram-se inadequadas pois, além de causarem aumento de pressão na coluna de resina, levavam a um aumento na quantidade de zinco que fluía de forma inerte através da mesma. Ou seja, apressava o "break-through" (MINCZEWSKY et alii, 1982). Menores vazões, apesar de favorecerem a interação entre o metal e a resina, eram limitadas pelo aumento no tempo de preenchimento da coluna de resina pela solução, o que prejudicava a velocidade analítica. Como compromisso, o fluxo total de amostragem foi selecionado como 7,8 ml/min.

Com relação ao comprimento da coluna de resina, selecionou-se aquele de 8 cm como o mais indicado. Nesta situação, aproximadamente 150 mg de resina (pêso seco) eram contidos na coluna. Mesmo com um volume morto considerável (OLSEN et alii, 1983), um sinal analítico 2,5 vezes maior que aquele referente à condição usual de operação do AAS foi conseguido para um tempo de concentração de 30 s. Com colunas menores (3 cm), observava-se perda de sinal analítico e ligeiro desvio de linearidade motivado possivelmente pela falta de sítios de troca disponíveis para interação com o cloro-complexo aniônico.

Visando averiguar a importância dos tempos destinados às etapas de concentração e eluição, o ciclo de operação da resina foi restringido a 60 s a fim de que o

emprego de trocadores iônicos fosse compatível à velocidade analítica dos sistemas FIA-AAS. Este aspecto é salientado na Fig. 11, a qual indica um crescimento quase linear da altura do pico em função do tempo de concentração, até um valor de aproximadamente 40 s. Acima deste tempo, começa a existir tendência assintótica na curva. Neste estágio da etapa de admissão da solução, estabelece-se um equilíbrio dinâmico onde a quantidade de zinco adsorvida é compensada pela quantidade de zinco eluída pelos íons cloreto da solução cloro-complexante, resultando em pouco ganho de sinal analítico. Diminuindo-se o tempo de concentração e mantendo-se o ciclo total em 60 s, ou seja, reservando-se uma maior fração do tempo disponível para a eluição, foi verificada uma acentuada deterioração da linha de base e uma diminuição pronunciada da altura do pico, já que o tempo de concentração define a grandeza do sinal analítico. Entretanto, por não se tratar de uma etapa isolada, dependente da etapa de eluição numa operação sequencial, fixou-se o tempo de concentração em 30 s. Com tempos de concentração maiores do que 30 s, as dificuldades em eluição eram maiores, o que resultava em aumento de sobreposição de amostras. Nestas condições, ocorria um efeito de memória, eliminado totalmente após algumas injeções da prova em branco.

O efeito de memória mostrou ser não só dependente do tempo de concentração, mas também da efi-

ciência de eluição. Em ordem decrescente de eficiência de eluição das diversas soluções empregadas, citam-se hidróxido de sódio, tartarato de sódio e potássio, citrato de sódio, hidróxido de amônio, cloreto de amônio, ácido clorídrico, cloreto de sódio e água. Para todas as soluções testadas, observou-se que a eluição era favorecida com o

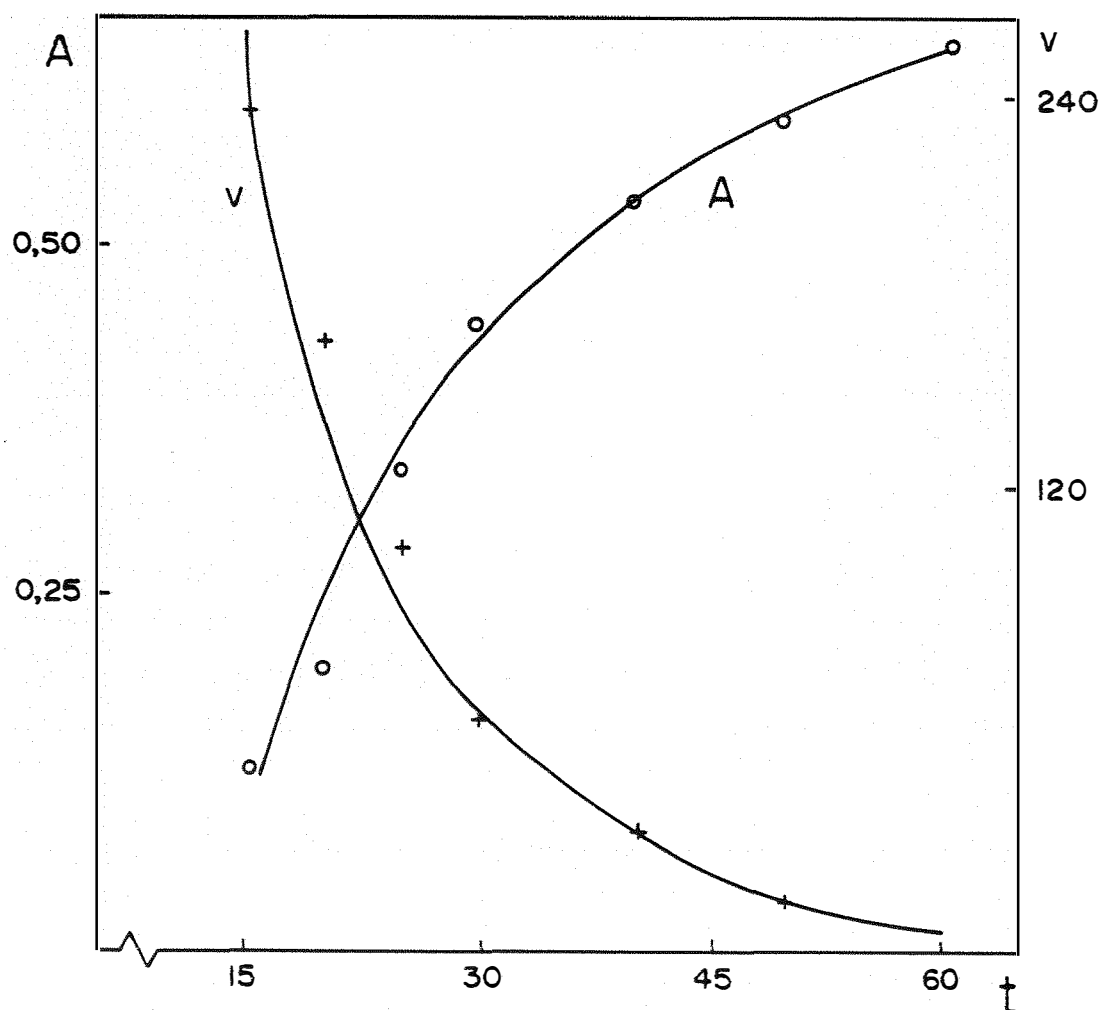


Fig. 11. Influência do tempo de concentração na resina Dowex-1-X8 acoplada ao sistema FIA-AAS. A figura refere-se à injeção de solução-padrão 1,00 mg Zn/l no sistema da Fig. 4. A - altura de pico em absorvância; v - velocidade analítica em amostras/hora; t - tempo de concentração em segundos; solução A - 4 M HCl; eluente - 6 M NH₄OH.

aumento da concentração da solução eluente. Isto indica, portanto, a influência da força iônica do eluente no processo de eluição. Pode-se afirmar que, à medida em que a força iônica do solvente é aumentada, a retenção relativa (SNYDER & KIRKLAND, 1979) do zinco é diminuída.

A solução 0,5 M em hidróxido de sódio constituiu-se no melhor eluente. A eluição era quantitativa durante os 30 s disponíveis, e o pico registrado era aproximadamente 20 % maior do que aqueles referentes às soluções de citrato ou tartarato. Este resultado era esperado, pois esta solução, na concentração de 1 M é utilizada para eliminar o zinco presente na resina durante a etapa de condicionamento (MAIER & BULLOCK, 1958). Entretanto, hidróxido de sódio não foi utilizado na solução E (Fig. 4) porque observou-se precipitação de hidróxidos metálicos na própria coluna de resina quando soluções contendo Fe ou Al eram utilizadas. Ainda, a presença de altas concentrações de sódio no queimador é indesejável.

Quando a eluição era procedida com ácido clorídrico diluído ou com solução de cloreto de sódio, o zinco era eluído muito lentamente. A recomendação de se empregar ácido clorídrico diluído como eluente seletivo para zinco nos métodos manuais (PRACT & JONES, 1973) deve se assentar no maior tempo disponível para a eluição e também nas condições de arraste pertinentes ao citado procedimento. A eluição deficiente relativa à solução 1,5

M NaCl + 0,05 M HCl pode ser explorada vantajosamente em determinados sistemas FIA, pois esta mesma solução foi muito eficiente na eluição dos íons potencialmente interferentes ao zinco.

O hidróxido de amônio, apesar da sua eficiência de eluição satisfatória, apresenta o inconveniente da exalação de forte odor.

Soluções 0,5 M em tartarato ou citrato, além de serem eficientes eluentes, podem atuar como agentes mascarantes aos interferentes do zinco na determinação espectrofotométrica deste elemento. Desta forma, ambas as soluções podem ser utilizadas como E no sistema da Fig. 4.

Analisando-se a solução efluente da resina na posição de amostragem, verificou-se que, nas condições de cloro-complexação estabelecidas (fluxo total = 7,8 ml/min, [HCl] em A = 4 M, $t = 30$ s e comprimento da coluna = 8 cm), os principais elementos interferentes não eram adsorvidos. Como seletividade no sistema FIA-AAS não era limitante, estudo detalhado de efeitos de interferência não se fez necessário. Reporte-se aqui que o sinal analítico referente à 1,00 mg Zn/l permaneceu inalterado quando 100,0 mg/l Fe, Al, Mg ou 10,00 mg/l Cu, Co, Ni ou Cd foram adicionados.

Mesmo com a potencialidade de poder concentrar em duas vezes e meia o zinco das soluções que fluem pela coluna de resina, este sistema não apresentou sensi-

bilidade suficiente para poder ser utilizado em análises de água. A alternativa em se remover a confluência A, duplicando a altura dos picos, não pode ser realizada pois deixariam de existir as condições para a cloro-complexação, uma vez que a matriz das amostras era constituída de solução 0,1 % V/V HNO₃. Entretanto, esta possibilidade pode ser de utilidade em análises de material vegetal apresentando baixos teores de zinco, como aqueles presentes na Tab. 5. Assim, empregando-se o sistema FIA-AAS com resina aniônica, menor massa de substrato seria requerida na etapa de preparo das amostras, facilitando conseqüentemente a sua decomposição. A Tab. 5 mostra também quão pobres em zinco extraível são os solos analisados que, como aqueles da Tab. 4, são procedentes da amazônia.

Analisando-se a Tab. 5, conclui-se que o sistema FIA-AAS com resina aniônica fornece resultados concordantes com os aqueles obtidos por AAS tradicional quando aplicado a análises de solos e plantas. Resultados precisos (r.s.d. < 2 %) foram em geral obtidos. Considerando os tempos de concentração e eluição estabelecidos, a velocidade analítica para este sistema é de 60 determinações por hora. Entretanto, a aplicação deste sistema para análises de extratos de solos é facultativa, uma vez que os sistemas FIA-AAS sem resina apresentam sensibilidade compatível com os teores deste elemento neste substrato (Tab. 4). Pelas características discutidas, sugere-se para

esta análise o emprego do sistema monossegmentado.

Com relação à resina quelante, observaram-se pequenas variações em altura de pico quando o pH na etapa de concentração foi alterado de 5 a 10, o efeito se manifestando em presença de acetato e de citrato. Selecionou-se o pH 7 devido à possibilidade de precipitação de ferro sob condições mais alcalinas e também para resguardar a capacidade tampão quando da análise de matrizes mais

Tab. 5. Teores de zinco, em mg/l determinados em águas naturais, extratos de solos e solubilizados vegetais empregando-se sistemas FIA-AAS e troca-iônica. FIA-AAS se refere ao sistema da Fig. 4 acoplado à resina Dowex 1-X8 (análises de solos e plantas) ou à resina Chelex-100 (análises de águas) e AP, à AAS convencional.

amostra	FIA-AAS	AP
solo 1	0,04	0,04
solo 2	0,19	0,18
solo 3	0,19	0,14
solo 4	0,15	0,14
solo 5	0,08	0,07
solo 6	0,46	0,47
solo 7	0,56	0,57
planta 1	0,16	0,13
planta 2	0,19	0,17
planta 3	0,11	0,11
planta 4	0,16	0,16
planta 5	0,13	0,13
planta 6	0,18	0,19
planta 7	0,25	0,26
água 1	0,03	**
água 2	0,02	**
água 3	*	**
água 4	*	**
água 5	0,05	**

* < 0,02 mg Zn/l; ** não determinado

ácidas. Entretanto, diferenças significativas foram verificadas ao se operar a resina com soluções-tampão citrato e acetato (Fig. 12). Para os diferentes metais, a razão R entre as absorvâncias relativas a altura de pico registrado e a medida da solução efluente da coluna durante a etapa de concentração foi obtida. O valor R é indicativo das características de adsorção da resina, situando-se muitas vezes ao redor de 30 na presença de acetato. No

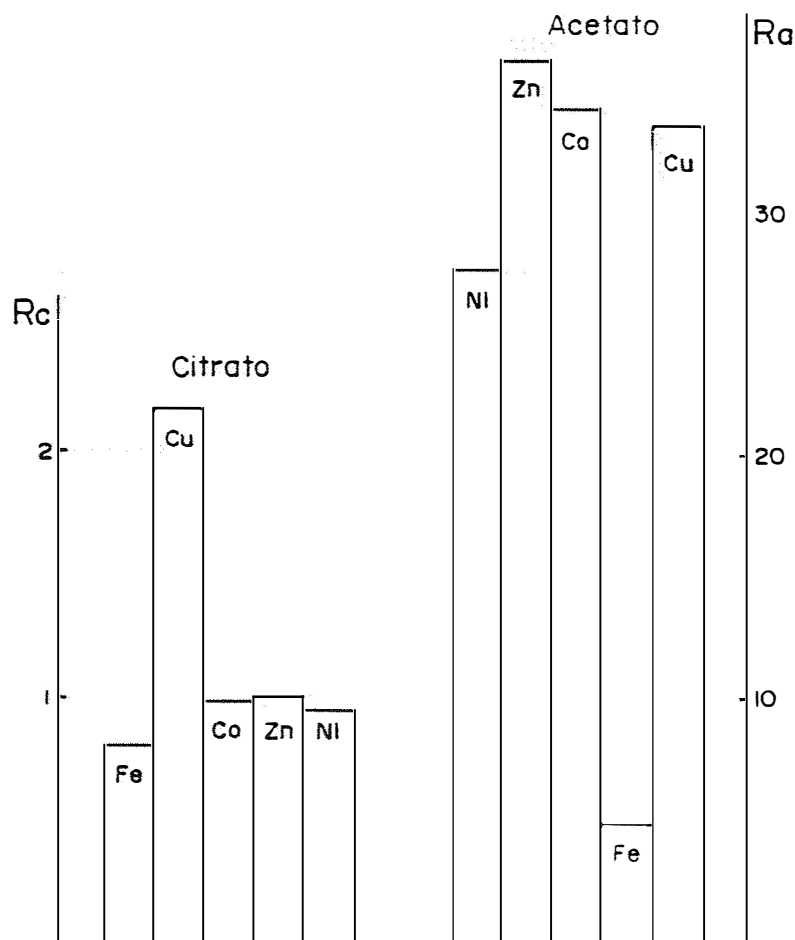


Fig. 12. Valores R para o sistema FIA-AAS com resina quelante. Os dados se referem ao sistema da Fig. 4 com A = 0,5 M citrato de amônio (Rc) ou 0,5 M acetato de amônio (Ra) ajustada para prover pH 7 ao efluente da coluna.

caso de citrato, este valor esteve ao redor de 1 para Co, Zn e Ni e inferior a 1 para Fe (Fig. 12), determinando a opção pelo acetato. Evidentemente, valores R elevados indicam que o metal liga-se preferencialmente à resina do que ao ligante presente. Então, infere-se que ferro liga-se mais fortemente ao reagente do que a resina. Em se tratando do acetato, os valores R indicam a possibilidade de se amplificar por uma ordem de grandeza os sinais analíticos relativos a Ni, Zn, Co e Cu, à semelhança dos valores discutidos por HARTENSTEIN et alii em 1985. Esta característica permite, então, que se utilize o sistema FIA-AAS com resina quelante para análise de águas de rios não poluídos, cujos níveis de zinco se aproximem de 10 ug/l (FLORENCE, 1982). É interessante salientar que, nas condições de operação da resina, as diferenças em afinidade preconizadas para os diferentes elementos (BIO-RAD, 1983) não foram verificadas de forma expressiva.

Independentemente da concentração do eluente, todos os metais eram eluídos simultaneamente. Os formatos dos picos registrados sob diferentes concentrações do eluente (Fig. 13) demonstram a eficiência do ácido nítrico, mesmo em baixas concentrações, na eluição destes metais da resina Chelex-100 (MARTINELLI, 1986; RASMUSSEN, 1981). Contudo, depreende-se da Fig. 13 que a eficiência de eluição depende da concentração do eluente. Isto porque maiores tempos de retenção correspondem às menores molari-

dades da solução eluente, sendo associados às menores alturas e maiores prolongamentos na cauda dos picos registrados. Em automação analítica, isto significa diminuição de sensibilidade e velocidade analítica. Desta forma, selecionou-se 2 M HNO₃ como solução E (Fig. 4).

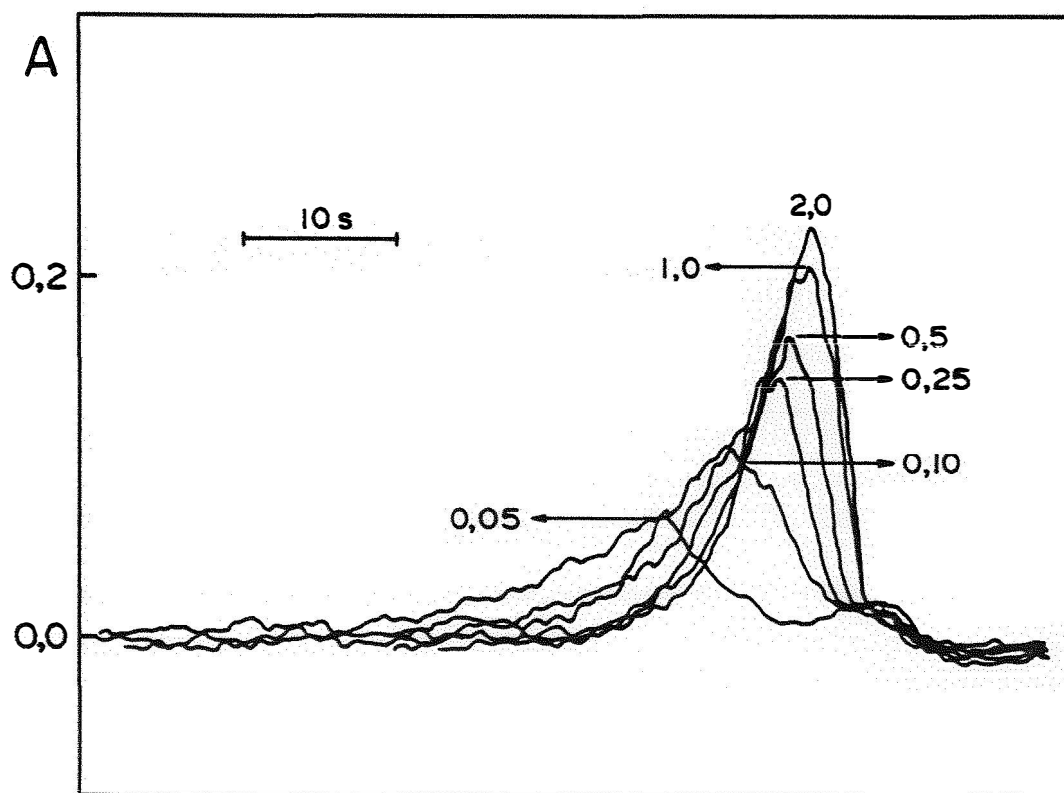


Fig. 13. Influência da molaridade da solução de HNO₃ na eluição de Zn da resina Chelex-100. A figura se refere à introdução de solução 1,00 mg Zn/l no sistema da Fig. 4. Os números indicam a concentração molar do eluente.

Deve-se reportar que o dimensionamento do sistema FIA-AAS com resina quelante foi o mesmo que aquele referente à resina aniônica porque os resultados obtidos

após variações de vazões, dimensões da coluna de resina e tempo de eluição foram similares. Com relação ao tempo de concentração, linearidade entre tempo de concentração e sinal analítico foi sempre observada. Porém este tempo foi limitado em 60 s em função do efeito "swelling".

A Tab. 5 apresenta resultados analíticos referentes a análises de águas de rios coletadas em Rondônia. Devido aos baixos níveis de ocorrência, não se compararam estes dados com aqueles obtidos por outras técnicas. Porém, pela adição 50 ug Zn/l às amostras, determinou-se a porcentagem de recuperação como 102 +/- 8 %. O método proposto fornece resultados precisos, com r.s.d < 1,5 %, para amostras contendo zinco ao nível de 100 ug/l. A velocidade analítica é de 60 amostras por hora.

Não se apresenta a determinação de zinco em solos e plantas utilizando-se o sistema FIA-AAS acoplado a resinas quelantes porque as mesmas podem ser realizadas por outras metodologias apresentadas nesta tese. Porém, não existem restrições para fazê-lo, sobretudo quando houver a necessidade de eliminação de certos sais previamente à determinação (MINCZEWSKY et alii, 1982; KINGSTON et alii, 1978).

5.2. Determinação de zinco por espectrofotometria

5.2.1. Dimensionamento do sistema FIA

O comprimento da bobina B (Fig. 5) foi definido como 100 cm. Nesta situação, a formação do complexo zinco-zincon ocorria de maneira quantitativa durante o tempo médio de residência da amostra no sistema, conforme verificado em experimentos envolvendo parada de fluxos na situação de volume infinito (KRUG et alii, 1986). Então, para o desenvolvimento da reação, não seria necessário extender-se B para 200 cm. Entretanto, este procedimento poderia ser adotado para a melhoria das condições de mascaramento (Tabs 7 e 8) e para diminuição do efeito "Schlieren" (item 5.2.2). Saliente-se ainda que, quando o comprimento de B foi de apenas 25 cm, deterioração da linha de base foi observada, o efeito sendo mais prejudicial para a determinação de zinco em menores concentrações. Assim, há a necessidade de se adequar o comprimento do reator também para melhorar as condições de homogeneização das soluções confluentes com a carregadora e para atenuar o efeito das pulsações da bomba peristáltica.

Nos experimentos conduzidos com o sistema da Fig. 5 envolvendo variações dos fluxos confluentes (0,32 a 0,80 ml/min), notou-se que a vazão de 0,32 ml/min era suficiente para que os reagentes cumprissem sua finalidade e que boas condições de mistura fossem atingidas.

Quanto ao volume injetado de amostra, a escolha recaiu sobre a alça de amostragem de 100 cm. Com comprimento de 50 cm, sinal analítico havia ainda por se ganhar já que, nesta situação, o coeficiente de dispersão (RUZICKA & HANSEN, 1988) foi determinado como 1,7. Após variação do comprimento de L de 100 para 200 cm, observou-se uma queda em velocidade analítica de aproximadamente 40 %, para o mesmo nível de sobreposição de amostras (1 %). Este efeito deve-se ao aumento no tempo de limpeza associado ao alargamento da zona de amostra. O acréscimo em sinal analítico ao se proceder a este aumento de L foi de apenas 20 %.

Dentre as concentrações experimentadas para o reagente zincon, selecionou-se aquela de 0,15 % m/V por ser a mais apropriada às condições do método. Com o fluxo carregador fluindo a 3,9 ml/min e os demais fluxos a 0,32 ml/min, a concentração efetiva do reagente zincon 0,1 % m/V no interior de B (Fig. 5) era de aproximadamente 6,0 E-5 M. Nesta situação, obtinha-se linearidade na determinação de zinco entre os valores de concentração de 0,25 a 2,00 mg/l. Isto era esperado, pois a relação metal:reagente no complexo se verifica na razão de 1:1 (RUSH & YOE, 1954) e a maior concentração na curva correspondia a 3,0 E-5 M de zinco. Há que se considerar ainda a dispersão sofrida pela amostra ao longo do percurso analítico. Com concentração de zincon a 0,20 % m/V, um sensível aumento

na absorvância da linha de base foi observado, o que é indesejável por comprometer a sensibilidade analítica. Convém enfatizar que o branco de reagente é favorecido entre os valores de pH 8,5 a 9,5. Estas características demonstram a inconveniência de se empregar concentrações de zincon iguais ou superiores a 0,20 % m/V. Apesar do alto custo do zincon, deu-se sequência aos experimentos utilizando-o na concentração de 0,15% m/V. Nesta escolha, levou-se também em consideração o estágio inicial de desenvolvimento do trabalho, no qual outros sistemas seriam pesquisados e a introdução de outros reagentes estava ainda por ocorrer. Outro fator considerado na definição inicial desta concentração foi a não especificidade do zincon (CADORE, 1986).

O tampão 0,5 M em tetraborato de sódio (pH 9,0) mantinha a concentração hidrogeniônica nos valores desejados, o que foi confirmado medindo-se o pH da solução efluente do sistema. A eficiência deste tampão foi verificada com relação a análises de águas, para as quais o fluxo carregador de amostra era constituído de solução de ácido nítrico a 0,1 % V/V. Para análises de solos (ou plantas - solubilizando-se as cinzas em 0,1 M HCl) onde o fluxo carregador era constituído de solução 0,1 M em ácido clorídrico, hidróxido de sódio era adicionado aos reagentes R1 e R2 na concentração de 1 M. A não observância em se manter o pH da reação ao redor de 9,0 faz com que seja

prejudicada a sensibilidade do método o que não é benéfico pois o complexo cobre-zinco é estável numa ampla faixa de pH (RUSH & YOE, 1954).

Quanto à solução mascarante, substituída inicialmente por solução carregadora, optou-se por controlar a sua quantidade adicionada variando-se a concentração da solução R1. O aumento das vazões confluentes apenas acarretava aumento em dispersão.

A inclusão concomitante da amostra e da solução interferente na alça de amostragem (Fig. 6) mostrou-se de grande praticidade, pois eliminou a necessidade de se preparar um excessivo número de soluções-padrão de zinco em presença ou não das diversas espécies interferentes.

Dentre os sistemas da Fig. 6, aquele caracterizado por menor coeficiente de dispersão é o da Fig. 6a (Tab. 6). Este resultado é compreensível uma vez que, além de maiores percursos analíticos, os demais diagramas de fluxos envolvidos nesta comparação apresentam entradas de fluxos confluentes mais distantes do ponto de injeção de amostra (ZAGATTO et alii, 1987). Pequenas variações em dispersão devidas a diferenças de vazões (VALCARCEL & LUQUE DE CASTRO, 1984) devem ser também ponderadas. No sistema da Fig. 6a, o tempo de interação da amostra com os reagentes (8 s) é menor ou igual relativamente aos demais sistemas. Ainda, tal configuração permite que posterior-

mente, todos os reativos estejam contidos na mesma solução. Embora as diferenças em dispersão fossem previsíveis, os sistemas da Fig. 6 foram projetados visando salientar os efeitos da ordem de adição de reagentes e dos tempos de sua interação com a amostra, na seletividade do método. As diferenças em dispersão observadas (Tab. 6) são devidas unicamente às condições hidrodinâmicas distintas, desde que a ordem de adição do reagente zincon e da solução tampão não influí na sensibilidade do método (RUSH & YOE, 1954). Isto explica o fato de a absorbância relativa a situação de volume infinito ser a mesma para os três sistemas.

Tab. 6. Coeficientes de dispersão (D) para sistemas da Fig. 6. Os dados se referem a R1 = 0,1 % V/V HNO₃.

Sistema	6a	6b	6c
D	1,22	1,85	1,91

A problemática da seletividade do reagente zincon fica evidenciada na Tab. 7, que indica as magnitudes das interferências, ora positivas ora negativas, observadas após adição dos ions interferentes a solução-padrão de zinco (ponto x - Fig. 6). Como afirmado anteriormente, a característica que diferencia preponderantemente os diagramas de fluxo da Fig. 6 é a ordem e a combinação de entrada dos reagentes e as dimensões do percurso

analítico. Visando facilitar a comparação, os dados da Tab. 7 são apresentados em forma relativa. Severas interferências foram sempre observadas, para todas as soluções mascarantes testadas. Os dados da tabela são pouco precisos (r.s.d. em geral $> 10\%$) em função da própria extensão do experimento, das grandes faixas de concentrações envolvidas e de eventual deficiência de reagente. Isto não se constituiu em fator limitante, dado o caráter exploratório do ensaio e considerando-se que o estudo das origens destas interferências não era objetivo desta tese. Deve aqui ser reportado que o emprego de EDTA a 0,5 M ou cianeto de potássio a 0,5 M como solução mascarante resultou em ausência de sinal analítico.

As interferências observadas para cálcio, magnésio e manganês podem ser consideradas menos importantes, sobretudo quando se considera os níveis nos quais estes elementos foram avaliados. Esta consideração é extensiva aos demais elementos deste estudo, cujas concentrações empregadas foram superiores aos seus níveis médios de ocorrência nos substratos água-solo-planta (PINTA, 1975; FORSTNER & WITTMANN, 1979; MALAVOLTA, 1980).

As espécies que mais interferiram foram o alumínio, cobre, ferro, cádmio e níquel (Tab. 7), isto se verificando para os três sistemas e para todas as soluções mascarantes. Levando-se em consideração as interferências mais pronunciadas, relativas ao alumínio e ao cobre, nota-

Tab. 7. Efeitos dos ions interferentes. Dados expressos em unidades relativas (100 = altura de pico relativa a injeção de solução-padrão de 4,00 mg Zn/l em ausência de interferentes). Valores anexos aos símbolos atômicos indicam a concentração do elemento na solução I (Fig. 6), em mg/l. A solução-padrão de zinco é sempre mantida em S.

R1	I	SISTEMA		
		6a	6b	6c
branco*	branco	100	100	100
	1,0 Co	106	105	100
	10,0 Co	148	105	100
	10,0 Cu	215	350	326
	100,0 Cu	269	455	422
	10,0 Fe	93	50	52
	100,0 Fe	90	35	33
	0,5 Cd	109	105	100
	5,0 Cd	139	105	147
	10,0 Al	95	92	91
	100,0 Al	33	10	12
	5,0 Ni	95	105	171
	50,0 Ni	33	55	374
	100,0 Mg	103	105	114
	10,0 Mn	103	100	142
	100,0 Mn	79	70	128
	100,0 Ca	102	102	100
	1000,0 Ca	103	107	138
0,5 M tartarato	branco	100	100	100
	1,0 Co	103	118	107
	10,0 Co	146	254	193
	10,0 Cu	278	336	288
	100,0 Cu	321	395	333
	10,0 Fe	93	82	137
	100,0 Fe	107	118	133
	0,5 Cd	100	100	107
	5,0 Cd	103	114	115
	10,0 Al	86	100	93
	100,0 Al	68	100	85
	5,0 Ni	121	163	137
	50,0 Ni	186	245	244
	100,0 Mg	96	132	96
	10,0 Mn	107	136	115
	100,0 Mn	75	91	104
	100,0 Ca	93	86	100
	1000,0 Ca	111	91	104
0,5 M acetato	branco	100	100	100
	1,0 Co	97	103	103
	10,0 Co	158	121	186
	10,0 Cu	258	264	293

100,0	Cu	285	325	310
10,0	Fe	85	36	127
100,0	Fe	76	21	60
0,5	Cd	100	71	103
5,0	Cd	130	107	120
10,0	Al	91	54	87
100,0	Al	42	17	37
5,0	Ni	145	114	153
50,0	Ni	200	250	243
100,0	Mg	103	89	103
10,0	Mn	100	100	107
100,0	Mn	76	100	110
100,0	Ca	103	71	107
1000,0	Ca	106	75	103
<hr/>				
0,1 M	trictanolamina	branco	100	100
		1,0 Co	106	110
		10,0 Co	179	225
		10,0 Cu	245	350
		100,0 Cu	282	470
		10,0 Fe	106	100
		100,0 Fe	67	65
		0,5 Cd	100	100
		5,0 Cd	112	120
		10,0 Al	91	90
		100,0 Al	24	15
		5,0 Ni	148	155
		50,0 Ni	206	325
		100,0 Mg	106	120
		10,0 Mn	106	125
		100,0 Mn	76	95
		100,0 Ca	103	105
		1000,0 Ca	100	115
<hr/>				
0,5 M	citrate	branco	100	100
		1,0 Co	100	100
		10,0 Co	148	130
		10,0 Cu	324	412
		100,0 Cu	433	541
		10,0 Fe	95	65
		100,0 Fe	114	82
		0,5 Cd	100	100
		5,0 Cd	100	106
		10,0 Al	71	82
		100,0 Al	14	18
		5,0 Ni	104	141
		50,0 Ni	129	229
		100,0 Mg	71	124
		10,0 Mn	100	129
		100,0 Ca	100	94
		1000,0 Ca	109	100
<hr/>				

* Solução 0,1 % V/V HNO₃.

se que as mesmas se agravam com o aumento do tempo de residência da amostra, já que o sistema da Fig. 6a é o menos susceptível a elas. Isto pode ser explicado em função da cinética de formação do complexo zinco-zincon em presença de alumínio e do complexo cobre-zincon sob pH alcalino. Esta tendência é mais ou menos enfatizada em função do reagente R1 utilizado. A interferência negativa devida a alumínio foi atenuada quando tartarato era empregado como mascarante. A presença de soluções 0,5 M de tartarato duplo de sódio e potássio e 0,5 M de citrato de sódio dificultava a formação do complexo zinco-zincon, levando a uma diminuição das absorbâncias medidas (15 e 20 %). Provavelmente, estes ligantes competem com o zincon pela complexação do zinco. A queda do sinal analítico em presença destes mascarantes se manifesta igualmente para todos os sistemas sendo, portanto, mais devida a equilíbrios químicos do que a aspectos cinéticos. Pequenas variações em absorbâncias podem também ser devidas a dispersão, uma vez que esta depende das características do meio dispersante (VALCARCEL & LUQUE DE CASTRO, 1984). Experimentos paralelos indicaram que o aumento da quantidade de mascarante no sistema ou a mudança de pH (na faixa de 9 a 10) vinha em prejuízo da formação do complexo zinco-zincon, determinando pequenos benefícios para o mascaramento de outros metais.

Com relação ao ferro, a adição de tartarato

é particularmente benéfica (Tab. 7), pois o mesmo é complexante eficiente deste metal a pH 9,5 (RINGBOM, 1963). Chama atenção o fato de ferro e níquel apresentarem interferências negativas quando R1 = branco e positivas na presença dos demais mascarantes.

O fato de interferências negativas ou positivas, dependentes ainda do sistema e do mascarante utilizados serem observadas demonstra a complexidade do problema, que inclui possibilidades de formação de hidróxidos insolúveis, fenômenos de co-precipitação e aspectos cinéticos.

O sistema da Fig. 6a é o mais conveniente para a determinação de zinco. Como mascarante, solução 0,5 M em tartarato duplo de sódio e potássio deve ser preferencialmente utilizada em R1. Saliente-se ainda suas boas características como eluente (V. item 5.2.2). O diagrama em questão permite a introdução simultânea de R1, R2 e R3 que irão interagir por um percurso analítico pouco maior do que 100 cm. Os tempos de interação amostra-reagentes inerentes aos outros sistemas, que são caracterizados por maior coeficiente de dispersão mostram-se prejudiciais, uma vez que as interferências relativas tornaram-se mais pronunciadas.

As diferenças em alturas de pico observadas para os sistemas indicam a existência de um efeito cinético para o mecanismo de mascaramento, o qual pode ser

melhor evidenciado na Tab. 8. Pela variação da rotação da bomba, que resulta em aumento ou diminuição do fluxo total do sistema (e no tempo médio de interação entre soluções), verificaram-se comportamentos distintos para as diferentes espécies químicas em estudo.

As absorbâncias relativas ao zinco foram se elevando com o aumento do fluxo. Em se tratando de reação quase instantânea, a queda nos valores de absorbância para as menores vazões é provavelmente devida a ação da solução mascarante sobre o complexo zinco-zinco e ao maior tempo disponível para a dispersão da amostra (VALCARCEL & LUQUE DE CASTRO, 1984). Os efeitos da adição de cobalto ou de alumínio foram praticamente independentes da vazão total,

Tab. 8. Mascaramento cinético. Os dados, em unidades de absorbância, se referem ao sistema da Fig. 6c, com $R_1 = 0,5$ M em citrato de amônio e $S = 4,00$ mg Zn/l. Valores anexos aos símbolos atômicos indicam a concentração do elemento na solução I, em mg/l. A vazão relativa 4 corresponde a rotação da bomba peristáltica que provê as vazões nos sistemas propostos.

vazão relativa	branco	100 Al	10 Co	100 Cu	100 Fe	50 Ni
1	0,164	0,034	0,380	0,767	0,164	0,280
2	0,177	0,033	0,380	0,730	0,169	0,249
3	0,179	0,028	0,380	0,710	0,185	0,236
4	0,177	0,024	0,380	0,639	0,186	0,222
5	0,174	0,026	0,380	0,548	0,187	0,215
6	0,179	0,025	0,380	0,483	0,191	0,218
7	0,182	0,024	0,380	0,448	0,195	0,218
8	0,190	0,033	0,380	0,430	0,196	0,218
9	0,192	0,032	0,380	0,413	0,196	0,218
10	0,192	0,031	0,375	0,398	0,196	0,218

com ambos os elementos causando interferências pronunciadas. A interferência devida a cobre diminuiu em 50% ao se aumentar a velocidade de bombeamento por um fator de dez. O ferro teve comportamento contrário ao do níquel, cuja interferência foi reduzida pelo aumento dos fluxos.

Devido ao fato de os interferentes apresentarem efeitos antagônicos, uma solução geral para este problema torna-se difícil pois quando atua-se no mascaramento daqueles elementos que interferem positivamente, induzem-se condições de favorecimento para aqueles que interferem negativamente e vice-versa. Este aspecto poderá, em alguns casos, ser benéfico a medida em que os efeitos antagônicos possam ser neutralizados por si. Mencione-se ainda que, como os estudos de mascaramento não incluíram adição simultânea de íons interferentes, é difícil aferir-se se, ao invés de antagonismo, um efeito sinérgico se verificaria.

A procura de uma melhoria na seletividade para este método de determinação espectrofotométrica de zinco, empregando agentes mascarantes ou explorando aspectos cinéticos foi pouco efetiva. Confrontando-se os dados das Tabs 7 e 8 com os teores dos elementos potencialmente interferentes nos substratos a que se propõe analisar, verifica-se não ser possível a aplicação deste método para análises de solos e de plantas, a menos que se proceda a etapa preliminar de separação. Este assunto é discutido no

item 5.2.2.

Para análise de águas, onde os níveis de concentração das espécies dissolvidas situam-se muito abaixo daqueles associados as Tabs 7 e 8 (FORSTNER, 1979; WETZEL, 1975), este método pode ser aplicado desde atinja a sensibilidade desejada.

Apresentando um limite de detecção de 0,05 mg Zn/l, o sistema da Fig. 6a potencializa a obtenção de linearidade sinal analítico-concentração até concentrações ao redor de 2,50 mg Zn/l. A velocidade analítica de 120 amostras por hora foi determinada para "carryover" de 1 %. Os resultados não são significativamente alterados sob teores de Al, Fe, Co, Ni e Cd inferiores a 1 mg/l e Cu inferiores a 0,1 mg/l, respectivamente. Então, o sistema é particularmente recomendado para análises presuntivas *.

5.2.2. Troca-iônica

Em colorimetria, descartou-se o uso da resina quelante por razões relativas a especificidade do reagente zincon. Optou-se pela utilização de resina aniônica porque a adsorção do zinco, na forma de cloro-complexo, era francamente favorável em relação aos demais elementos interferentes (MINCZEWSKY et alii, 1982).

Contrariamente aos sistemas FIA-AAS, a vazão do eluente não era tão limitada nos sistemas colo-

* Do inglês "screening tests".

rimétricos. Isto permitiu que o sistema da Fig. 7a fosse empregado para verificar a influência do fluxo de eluição. Esta iniciativa foi tomada de forma a que se pudesse promover uma separação dos picos inerentes a cada elemento, à semelhança do que ocorre em cromatografia. Entretanto, testes relativos a vazões indicaram que não havia melhoria na resolução dos picos na faixa de rotações da bomba peristáltica entre 1 e 3 (Tab. 3), independentemente da solução E (Fig. 7a) utilizada e mesmo quando o comprimento da coluna de resina era de 15 cm. Desta forma, não foi possível através deste recurso contribuir para a seletividade do método colorimétrico. Observou-se o mesmo padrão de arraste para os elementos testados, sendo registrados primeiramente os picos referentes a Fe, Ni, Co e Cu e, posteriormente, a Cd e Zn. Para todos os elementos, a eluição se verificava de forma mais rápida nas maiores vazões. Entretanto, a altura dos picos era mantida para as diferentes vazões de E.

Variando-se a vazão e o tempo de concentração de forma a amostrar sempre a mesma quantidade de zinco, observaram-se, na faixa de vazões entre 0,3 e 7,3 ml/min, modificações negligíveis nas alturas de pico para a solução-padrão 2,00 mg Zn/l. Assim, deduz-se que a cinética de adsorção do cloro-complexo de zinco nas condições estabelecidas (SAMUELSON, 1963) independe da vazão de arraste. No caso dos sistemas automatizados de análise,

esta vazão deve ser função da velocidade analítica, sendo ainda adequada ao diagrama de fluxos projetado.

As condições analíticas definidas para o sistema FIA-colorimétrico tiveram que ser reavaliadas devido a problemas surgidos com relação à solução cloro-complexante 4 M em HCl. Ao se comutar o injetor para a posição de injeção, o HCl necessário para a etapa de concentração era introduzido no percurso analítico, acarretando o aparecimento de coloração azul intensa, referente à cor do reagente zincon sob $\text{pH} < 4$ (CADORE, 1986). A interação do ácido com o reagente era registrada em forma de pico, cuja magnitude era independente do teor de zinco.

As tentativas para eliminação deste efeito indesejável não se mostraram eficientes. O aumento da concentração do tampão borato, de 0,5 para 1,0 M, apresentou o inconveniente da baixa solubilidade do reagente, o qual precipitava lentamente em R2 (Fig. 7a). O acréscimo da vazão da solução 0,5 M em tetraborato para até 2 ml/min também não foi suficiente para manter o pH alcalino, mesmo após adição complementar de 5 M NaOH a esta solução. Nesta situação, aumento em dispersão era ainda observado. A substituição da solução 0,1 M em tartarato por 1 M NaOH também foi insatisfatória e o uso de solução de tartarato mais concentrada (0,5 M) resultava em efeito "Schlieren" de intensidade inaceitável. A incorporação de zonas coalescentes (BERGAMIN et alii, 1978) ao sistema, configura-

ção na qual uma das alças de amostragem continha a coluna de resina e a outra, uma solução de NaOH foi também inviável. Mesmo variando-se a molaridade desta solução em valores até tres vezes superiores à molaridade da solução cloro-complexante (HCl 2 M), não era possível manter sob controle o pH do eluato antes que atingisse a confluência do reativo zincon. A grande dificuldade se prendia provavelmente à não obtenção de sincronismo após esvaziamento das alças, e também por se tratar de uma reação de neutralização entre soluções concentradas. Pequenas defasagens entre as zonas coalescentes eram suficientes para desencadear a formação da coloração indesejável.

Experimentos utilizando soluções de HCl menos concentradas indicaram a mesma dependência entre sinal analítico e concentração da solução cloro-complexante discutida no item 5.1.2. Desta forma, optou-se pelo emprego de cloreto de sódio como cloro-complexante.

Variando-se de 0,5 a 6,0 M a concentração da solução de NaCl que fluia em A e mantendo-se sua acidez em 0,1 M em HCl, notou-se, para a solução-padrão 4,00 mg Zn/l, um aumento na altura de pico com a concentração salina até 3,0 M NaCl. A partir deste valor, a altura permanecia inalterada, observando-se porém aumento pronunciado do sinal branco devido ao efeito "Schlieren". Desta forma, selecionou-se a concentração da solução A como 3 M em NaCl + 0,1 M HCl. Reporte-se que, nestas condições,

variações em acidez na faixa de 0,02 a 0,2 M não promoviam efeito observável.

Os sinais analíticos referentes aos metais interferentes (excessão: Cd) não eram afetados pela variação na concentração da solução cloro-complexante. Pode-se então concluir que, dentre os metais pesquisados, somente Cd e Zn interagem com a resina na forma de cloro-complexos. Os demais atravessavam a coluna de resina sem serem significativamente adsorvidos. Isto foi confirmado aumentando-se o tempo de concentração e verificando que apenas os sinais de Zn e de Cd eram incrementados. Então, os sinais gerados quando soluções contendo interferentes eram utilizadas, eram unicamente devidos ao volume intersticial no interior da coluna de resina. A Fig. 14 indica a magnitude destes sinais interferentes. Assim sendo, o sistema da Fig. 7a, apesar de muito útil para pesquisas de desenvolvimento de metodologia com resinas, foi modificado, resultando no sistema 7b.

A intercalação de lavagem da coluna de resina entre as etapas de concentração e eluição permitiu o uso de solução 4 M HCl como cloro-complexante, sem que alterações na estabilidade do zincon, provocadas por mudanças do pH do meio, fossem verificadas.

Em uma análise ampla do funcionamento do sistema da Fig. 7b, nota-se que existe um compromisso entre o volume encerrado na alça de amostragem L, a vazão

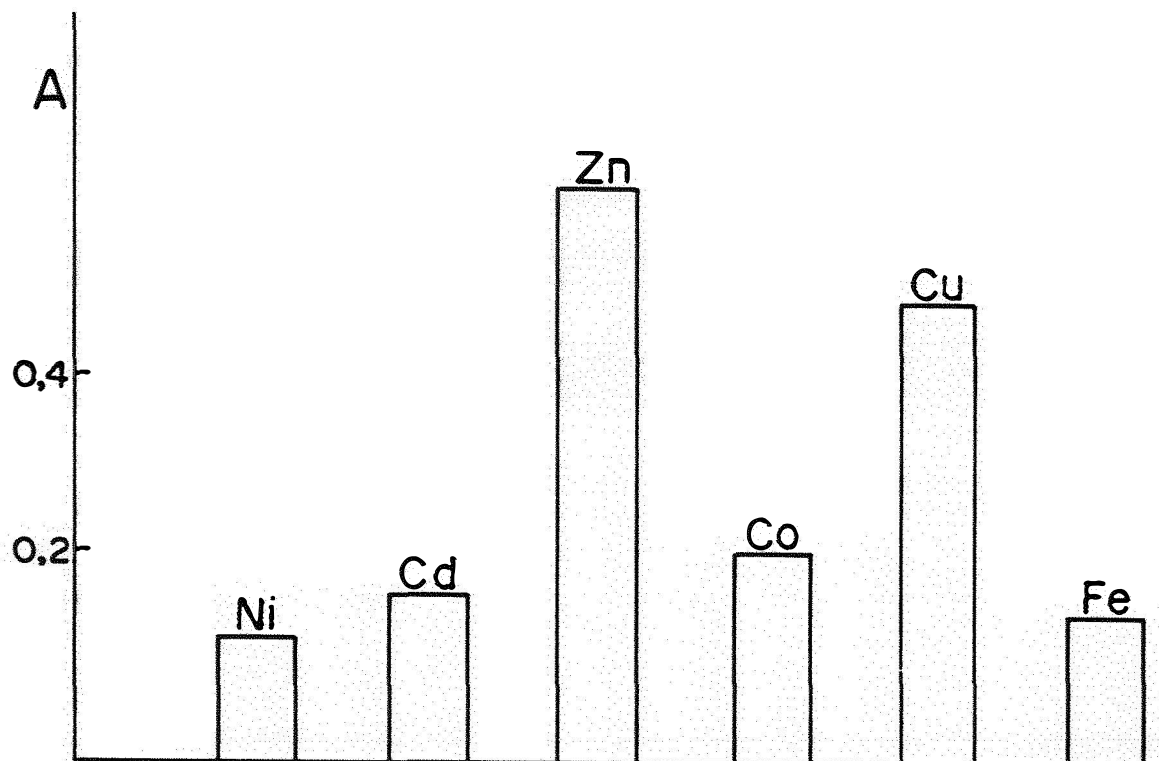


Fig. 14. Interferências no sistema da Fig. 7a. As barras correspondem as alturas de pico, em absorvâncias, referentes a 6,00 mg Ni/l, 10 mg Co/l, 6 mg Cd/l, 100,0 mg Fe/l, 10,00 mg Cu/l e 2,00 mg Zn/l em S.

da solução de lavagem F, o comprimento da bobina B1, a capacidade de troca da resina e a velocidade analítica. A vazão de F deve ser suficiente para transferir o volume de solução contido em L através de B1 e T, não podendo ser reduzida a um valor que impeça a remoção completa dos interferentes intersticiais e a eliminação da solução cloro-complexante do interior da coluna de resina. Esta vazão não mostrou ser crítica na adsorção do zinco à resina (item 5.2.1). Entretanto, é bom considerar que

quanto maior a vazão, maior a pressão hidrodinâmica imposta ao sistema. Desta forma, foi selecionada a vazão de 3,9 ml/min para o fluxo F (Fig. 7b).

Com relação ao volume inicial de amostra, observou-se um aumento em sinal analítico para uma solução 2,00 mg Zn/l à medida em que o comprimento de L variou de 50 a 200 cm. Com L atingindo comprimentos de até 500 cm, o mesmo sinal analítico relativo à alça de amostragem de 200 cm era observado. Este resultado pode ser discutido em função da capacidade de retenção da resina. Ou seja, não adiantava aumentar a quantidade de zinco na resina porque a mesma não tinha mais capacidade de retenção. Esta adsorção, entretanto, poderia provavelmente ocorrer para alças de amostragem de 500 cm de comprimento no caso de se aumentar o comprimento da coluna de resina. A utilização de uma solução colorida (cianina eriocromo R) mostrou que mantendo-se B1 como 25 cm e a vazão de F como 3,9 ml/min, a transferência total do volume contido na alça de amostragem de 200 cm, através da resina era verificada em um tempo inferior a 30 s. Considerando-se também o tempo de eluição, definiu-se a alça de amostragem como 200 cm.

O comprimento da bobina B1, elo de ligação no diagrama de fluxos para que ocorra a transferência da amostra contida em L para a resina, foi mantido como 15 cm. No comprimento de 5 cm, a conexão era dificultada por razões de ordem prática. Ensaios exploratórios indicaram

não haver prejuízos ao método pelo aumento de B1 até 25 cm. Com comprimentos iguais ou maiores do que 50 cm, haveria um aumento desnecessário do percurso analítico e, entre uma amostra e outra, iria permanecer sempre um volume maior de solução F atingindo a coluna de resina previamente à amostra. A solução salina de lavagem era constituída de solução 1 M NaCl + 0,05 M HCl. Aumentos na concentração de NaCl levavam a efeitos "Schlieren" mais pronunciados e diminuiam o sinal analítico em função da característica eluente do íon cloreto. A lavagem da resina contribuiu para a eliminação da interferência causada pelo cádmio, conforme verificada no sistema da Fig.7a.

Mantendo-se o comprimento da bobina B como 150 cm, melhores condições de estabilidade da linha de base foram verificadas.

Nesta etapa de desenvolvimento, pequenas modificações foram introduzidas. Desta forma, testes envolvendo redução na concentração do reagente zincon indicaram que até a 0,05 % m/V, na vazão de $R2 = 0,4$ ml/min, perdas de sensibilidade não eram detectadas e a curva de calibração continuava linear para concentrações de zinco de até 2,00 mg Zn/l. Procedendo-se à variação na molaridade da solução de hidróxido de sódio eluente, no intervalo de 1,0 a 0,2 M notou-se uma queda na altura dos picos para soluções de molaridades inferiores a 0,4 M. A partir de 0,5 M, os picos, apesar de possuírem mesma altura que

aquelas referentes a 1 M NaOH, apresentavam um ligeiro alargamento na base, o que indica eluição deficiente. Por outro lado, a boa eluição obtida com solução 1 M NaOH não era refletida em ganho de sinal devido provavelmente ao pH do meio. Mesmo elevando-se a concentração de tetraborato para 0,75 M e o fluxo confluyente R1 para 0,6 ml/min, esta dificuldade não era contornada. Desta forma, a solução E foi escolhida como 1,0 M NaOH, fluindo a 2,0 ml/min. Esta vazão foi determinada em função do tempo de amostragem.

A possibilidade de se misturar o zinco com o tetraborato de sódio e a importância secundária da ordem de adição dos reagentes no método (Tab. 7) foi explorada no sentido de simplificar o diagrama de fluxos da Fig. 7b. Desta forma, apresentou-se o diagrama de fluxos da Fig. 8, onde os reagentes R1 e R2 são combinados. Neste sistema, o uso da solução cloro-complexante (A) é facultativo, em função da matriz analisada. Para análise de plantas, o fluxo confluyente A é eliminado porque as amostras estão dissolvidas em 2 M HCl. Para os demais substratos, faz-se fluir em A solução 4 M em HCl.

O sistema da Fig. 8 potencializava a análise espectrofotométrica de zinco nos substratos água, solo e planta numa situação livre de interferentes. Pode-se inferir, a partir da Tab. 9 a exatidão analítica dos procedimentos propostos. A Fig. 15, que se constitui em parte de um registro de análises de rotina de solos, in-

Tab. 9. Teores de zinco, em mg/l, na matéria seca de tecido foliar e em extratos de solos, determinados empregando-se sistemas FIA-colorimétrico e troca-iônica. Os dados FIA se referem ao sistema da Fig.8 acoplado a resina Dowex 1-X8.

Amostra	FIA-Colorimétrico	REF*
solo 1	0,25	0,24
solo 2	0,12	0,12
solo 3	0,13	0,11
solo 4	0,08	0,09
solo 5	0,10	0,10
planta 1	0,70	0,72
planta 2	0,26	0,22
planta 3	0,12	0,13
planta 4	0,11	0,11
planta 5	0,25	0,25
planta 6	0,12	0,11
planta 7	0,32	0,31

* os dados desta coluna foram obtidos por espectrometria de absorção atômica convencional (solos) e por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido em argônio - JACINTHO et alii, 1981 - (plantas).

dica algumas das características favoráveis do sistema FIA colorimétrico com resina, tais como a reprodutibilidade dos sinais analíticos, a estabilidade da linha de base, a linearidade da calibração e a precisão das medidas. Deve ser aqui reportado que, em função do pequeno efeito "Schlieren" (Fig. 15), o limite de detecção do método foi determinado como 0,01 mg Zn/l.

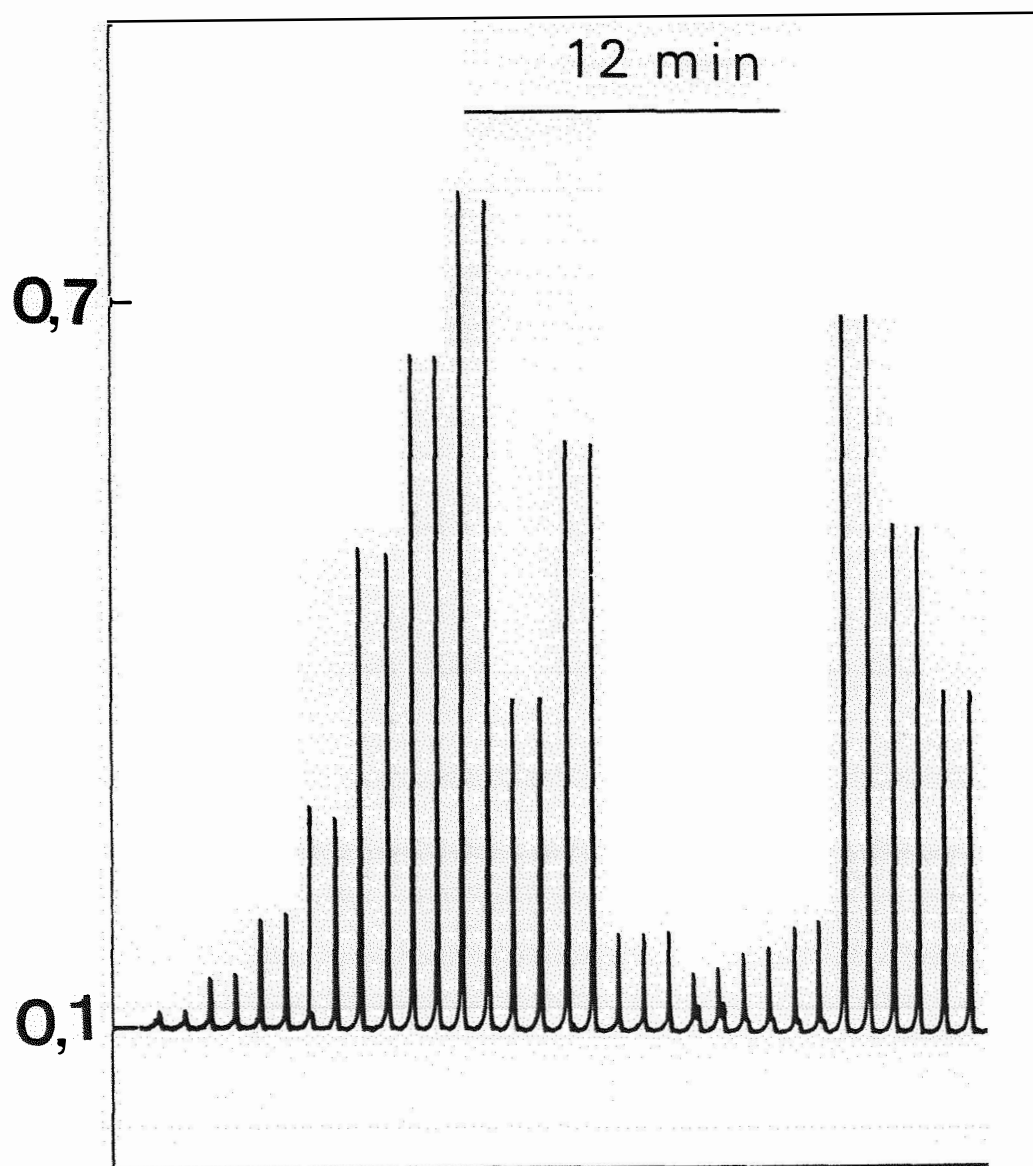


Fig. 15. Registro de análise de rotina de extratos de solos. Da esquerda para a direita, sinais analíticos em duplicata obtidos após injeções sucessivas de 7 soluções-padrão (0,00 - 0,10 - 0,25 - 0,50 - 1,00 - 1,50 e 2,00 mg Zn/l) e diversas amostras.

6. CONCLUSÕES

Em espectrometria de absorção atômica e em espectrofotometria de absorção molecular empregando o reagente zincon, muitas são as possibilidades para se determinar zinco em águas, solos e plantas através de procedimentos automatizados de análise;

A monosegmentação se constitui em um aprimoramento na introdução de amostras no nebulizador do espectrômetro de absorção atômica, por admitir menores volumes de solução, manter a mesma sensibilidade dos procedimentos manuais e possibilitar a obtenção de maiores velocidades analíticas;

A monosegmentação é de grande utilidade em espectrometria de absorção atômica com chama na análise de amostras que contenham altos teores salinos.

A monosegmentação aqui proposta, envolvendo uma bolha de ar por amostra, apresenta-se mais favorável do que a dupla monosegmentação, prescinde da remoção da fase gasosa previamente à detecção, e pode ser recomendada em combinação com instrumentos envolvendo nebulização;

As melhores condições para a determinação de zinco em sistemas FIA-AAS acoplados a resina aniônica foram:

Emprego do sistema da Fig. 4 - cloro-complexação com solução 2 M em HCl 2M fluindo por 30 s; eluição (30 s) com solução 0,1 M em tartarato de sódio e potássio fluindo a aproximadamente 6 ml/min.

Água ou solução HCl < 0,1 M não podem ser empregadas como eluente.

Para análises de plantas, adição da solução de HCl não é necessária quando as amostras são solubilizadas em 2 M HCl.

A sensibilidade não pode ser aumentada indefinidamente pelo aumento do tempo de concentração, sendo limitada pelo efeito eluente dos íons cloreto.

Estes sistemas apresentam linearidade até aproximadamente 2 mg Zn/l, velocidade analítica de 60 amostras por hora, precisão superior a 98 % na faixa de concentrações entre 0,1 e 2,00 mg Zn/l.

As melhores condições para a determinação de zinco em sistemas FIA-AAS acoplados a resina quelante foram:

Emprego do sistema da Fig. 4 - tamponamento da amostra com solução confluenta 0,5 M em acetato de amônio (pH = 7) - eluição com solução 2 M em HNO₃.

Estes sistemas apresentam maior fator de concentração do que aqueles com resina aniônica, sendo mais indicados para análises de zinco em águas naturais.

Suas características analíticas são similares a dos sistemas FIA-AAS com resina aniônica;

A grande afinidade da resina aniônica pelo cloro-complexo de zinco e a sua boa estabilidade, permite que este elemento possa ser separado de outras espécies químicas em

solução. A formação dos cloro-complexos de zinco em sistemas FIA pode ser também conseguida adicionando-se soluções aciduladas de cloreto de sódio;

Em sistemas FIA-colorimétricos empregando o reagente zincon, a utilização de mascarantes químicos e a exploração de aspectos cinéticos foram pouco efetivas para eliminar interferências na determinação do zinco;

O sistema da Fig. 5 pode ser aplicado com restrições apenas para análises exploratórias de águas naturais;

A incorporação de resina aniônica a sistemas FIA-colorimétricos de maneira similar à Fig. 7a se mostrou inviável porque a presença da amostra intersticialmente aos grânulos da resina impediu a remoção quantitativa das interferências e dificultou a etapa de tamponamento;

O sistema FIA-colorimétrico com resina aniônica, quando utilizado na configuração com amostragem na zona dispersa (Fig. 7b), permitiu a determinação de zinco em solos e plantas em uma situação livre de interferentes;

O método de determinação espectrofotométrica de zinco com resina aniônica (Fig. 8), possibilita uma frequência analítica de 30 amostras por hora, fornecendo resultados com precisão superior a 99 %. A faixa de linearidade operacional situa-se entre 0,10 a 2,00 mg Zn/l.

LITERATURA CITADA

- ANDRADE, J.C.; FERREIRA, M.; BACCAN, N.; BATAGLIA, O.C.
Spectrophotometric determination of boron in plants
using monosegmented continuous flow analysis. **Analyst**,
Londres, 113: 289-93, 1988.
- APPELQVIST, R.; BEECHER, G.R.; BERGAMIN Fo, H.; DEN BOEF,
G.; EMNEUS, J.; FANG, Z.; GORTON, L.; HANSEN, E.H.;
HARE, P.E.; HARRIS, J.M.; HARROW, J.J.; ISHIBASHI, N.;
JANATA, J.; JOHANSSON, G.; KARLBERG, B.; KRUG, F.J.;
VAN DER LINDEN, W.E.; LUQUE DE CASTRO, M.D.;
MARKOVARGA, G.; MILLER, J.N.; MOTTOLA, H.A.; MULLER,
H.; PACEY, G.E.; RILEY, C.; RUZICKA, J.; SCHOTHORST,
R.C.; STEWART, K.K.; TOWNSHEND, A.; TYSON, J.F.; UENO,
K.; VALCARCEL, M.; VANDERSLICE, J.; WORSFOLD, P.J.;
YOZA, N.; ZAGATTO, E.A.G. Flow injection analysis. A
personal view. **Anal. Chim. Acta**, Amsterdam, 180: 1-
67, 1986.
- ATTIYAT, A.S. & CHRISTIAN, G.D. Flow injection analysis--
atomic absorption determination of serum zinc. **Clin.**
Chim. Acta, Amsterdam, 137(2): 151-7, 1984.
- BERGAMIN Fo, H.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. A new device

- for improving sensitivity and stabilization in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 97: 427-31, 1978 a.
- BERGAMIN Fo, H.; MEDEIROS, J.X.; REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G. Solvent extraction in flow injection analysis. Determination of molybdenum in plant material. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 101:9-15, 1978 b.
- BERGAMIN Fo, H.; REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G. Ion exchange in flow injection analysis. Determination of ammonium ions at the ug/l level in natural waters with pulsed Nessler reagent. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 117: 81-9, 1980.
- BERNDT, H. & JACKWERT, E. Automated injection method for dispensing small volume samples in flame atomic absorption. *At. Absorpt. Newsl.*, Norwalk, 15(5): 109-11, 1976.
- BERNDT, H. & SLAVIN, W. Automated trace analysis of small samples using the "injection method" of flame atomic absorption spectrometry. A review. *At. Absorpt. Newsl.*, Norwalk, 17(5): 109-112, 1978.
- BIO-RAD, Chelex-100 chelating ion exchange resin for analysis, Removal of recovery of trace metals, Richmond, California, Bio-Rad Chem. Div., 1983. 4p. (Boletim 2020).
- BOLT, G.H. & BRUGGENWERT, M.G.M. Development in soil science 5A. Basic elements. Amsterdam, Elsevier

- Scientific Publishing Company, 1978. p 236-237.
- BONIFORTI, R.; FERRAROLI, R.; FRIGIERI, P.; HELTAI, D.; QUEIRAZZA, G. Intercomparison of five methods for the determination of trace metals in sea water. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 162: 33-46, 1984.
- BROWN, M.W. & RUZICKA, J. Parameters affecting sensitivity and precision in the combination of flow injection analysis with flame atomic absorption spectrophotometry. *Analyst*, Londres, 109:1091-4, 1984.
- BROWNER, R.F. & BOORN, A.W. Sample introduction techniques for atomic spectrometry. *Anal.Chem.*, Washington, 56(7): 875A-888A, 1984.
- BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M.; ALARCON, O.M. Determination of sodium, potassium, calcium, magnesium, iron, copper and zinc in cerebrospinal fluid by flow injection atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, Londres, 1: 79-83, 1986 a.
- BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M.; ALARCON, O.M. Flow injection and microwave-oven sample decomposition for determination of copper, zinc and iron in whole blood by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 179: 351-7, 1986 b.
- CADORE, S. Estudo da determinação espectrofotométrica de zinco e cobre com zincon em sistemas de análise por injeção em fluxo. Campinas, UNICAMP, Tese de mestrado, 143 p., 1986.

- DYBCZYNSKI, R. & ALDABBAGH, S.S. Selective separation of zinc from other elements on the amphoteric resin retardation 11A8 and its use for the determination of zinc in biological materials by neutron activation analysis. *Analyst*, Londres, 112: 449-53, 1987.
- ELLIS, A.T. & LEYDEN, D.E. Preconcentration methods for the determination of trace elements in water by X-ray fluorescence spectrometry. Part 1. Response characteristics. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 142: 73-87, 1982.
- FANG, Z.; RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. An efficient flow-injection system for the determination of trace amounts of heavy metals by atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 164: 23-39, 1984 a.
- FANG, Z.; XU, S.; ZHANG, S. The determination of trace amounts of heavy metals in waters by a flow-injection system including ion-exchange preconcentration and flame atomic absorption spectrometric detection. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 164: 41-50, 1984 b.
- FLORENCE, T.M. The speciation of trace elements in waters. *Talanta*, Londres, 29: 345-84, 1982.
- FORSTNER, U. & WITTMANN, G.T.W. Metal pollution in the aquatic environment. Berlin, Springer-Verlag, 1979. 436 p.
- FRIERSON, J.W.; REARICK, D.A.; YOE, J.H. Separation by paper chromatography and spectrophotometric determination of trace amounts of cobalt, nickel, copper and

- zinc. *Anal. Chem.*, Washington, **30(4)**: 468-71, 1958.
- GOLTERMAN, H.L. ; CLYMO, R.S. & OHNSTAD, M.A.M. *Methods for physical and chemical analysis of fresh waters*. 2nd ed. Oxford, Blackwell Scientific Pub., 1978. cap 6, p. 121.
- HARTENSTEIN, S.D.; RUZICKA, J. & CHRISTIAN, G.D. Sensitivity enhancements for flow injection analysis-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using an on-line preconcentrating ion-exchange column. *Anal. Chem.*, Washington, **57**: 21-5, 1985.
- HIBBARD, P.L. A dithizone method for measurement of small amounts of zinc. *Ind. Eng. Chem.*, Washington, **9(3)**: 127-31, 1937.
- HORNE, R.A. *Marine Chemistry*. N. York, John Wiley & Sons, 1969, p. 423.
- JACINTHO, A.O.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN Fo, H.; KRUG, F.J.; REIS, B.F.; BRUNS, R.E.; KOWALSKI, B.R. Flow injection systems with inductively-coupled argon plasma atomic emission spectrometry. Part 1. Fundamental considerations. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, **130**: 243-55, 1981.
- KABATA-PENDIAS, A. & PENDIAS H. *Trace elements in soils and plants*. 3 ed., Florida, CRC Press Company, 1985. 315 p.
- KARLBERG, B. & THELANDER, S. Extraction based on the flow injection principle. Part I. Description of the ex-

- traction system. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, **98**: 1-7, 1978.
- KINGSTON, H.M.; BARNES, I.L.; BRADY, T.J.; RAINS, T.C.; CHAMP, M.A. Separation of eight transition elements from alkali and alkaline earth elements in estuarine and seawater with chelating resin and their determination by graphite furnace AAS, *Anal. Chem.*, Washington, **50(14)**: 2064-70, 1978.
- KINNUNEN, J. & MERIKANTO, B. EDTA titrations using zincon as indicators. In : CADORE, S. Estudo da determinação espectrofotométrica de zinco e cobre com zincon em sistemas de análise por injeção em fluxo. Campinas. (tese de mestrado-UNICAMP), 1986.
- KIRIYAMA, T. & KURODA, R. Application of anion-exchange techniques to the determination of traces of molybdenum in sea water. *Talanta*, Londres, **31(6)**: 472-74, 1984.
- KOUPPARIS, M.A. & ANAGNOSTOPOULOU, P.I. Automated flow injection spectrophotometric determination of zinc using zincon: applications to analysis of waters, alloys and insulin formulations. *Analyst*, Londres, **111**: 1311-15, 1986.
- KRAUS, K.A. & MOORE, G.E. Anion exchange studies. V. Adsorption of hydrochloric acid by a strong base anion exchanger. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, **75**: 1457-60, 1952 a.

- KRAUS, K.A. & MOORE, G.E. Anion exchange studies. VI. The divalent transition elements manganese to zinc in hydrochloric acid. *J. Am. Chem. Soc.*, Washington, **75**: 1460-62, 1952 b.
- KRUG, F.J. *Determinação de mercúrio por diluição isotópica subestequiométrica*. Piracicaba, (tese de mestrado - ESALQ/USP), 150 p. 1975.
- KRUG, F.J. Comunicação pessoal, 1988..
- KRUG, F.J.; BERGAMIN FO, H.; ZAGATTO, E.A.G. Commutation in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, **179**: 103-18, 1986.
- KRUG, F.J.; BERGAMIN FO, H.; ZAGATTO, E.A.G.; JØRGENSEN, S.S. Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by continuous flow injection turbidimetry. *Analyst*, Londres, **102**: 503-8, 1977.
- KURODA, R. & MOCHIZUKI, T. Continuous spectrophotometric determination of copper, nickel and zinc in copper-base alloys by flow injection analysis. *Talanta*, Londres, **28**: 389-93, 1981.
- LEE, C.; KIM, N.B.; LEE, I.C.; CHUNG, K.S. The use of a chelating resin column for preconcentration of trace elements from sea-water in their determination by neutron activation analysis. *Talanta*, Londres, **24**: 241-5, 1977.
- MAIER, R.H. & BULLOCK, J. Determination of zinc in plant material using ion-exchange chromatography. *Anal. Chim.*

- Acta*, Amsterdam, 19: 354-9, 1958.
- MALAVOLTA, E.; HAAG, H.P.; DE MELLO, F.A.F.; CAMPONEZ SOB, M.O. **Nutrição mineral e adubação de plantas cultivadas.** S. Paulo, Livraria Pioneira Ed., 1974. p. 610-1.
- MALAVOLTA, E. **Elementos de nutrição mineral de plantas.** S. Paulo, Ed. Agronomica Ceres Ltda, 1980. p. 196-200.
- MARCZENKO, S. **Spectrophotometric determination of elements.** Chichester, Ellis Horwood Ed., 1976. 643 p.
- MARGERUM, D.W & SANTACANA, F.; Evaluation of methods for trace zinc determination. *Anal.Chem.*, Londres, 32 (9): 1157-61, 1960.
- MARTINELLI, M. **Estudos sobre a determinação espectrofotométrica de cobalto em sistemas por injeção em fluxo empregando sal de nitroso-R.** Piracicaba, ESALQ/USP, Tese de mestrado, 78 p., 1986.
- MATSUI, H. An automated method for the determination of trace amounts of metal ions by ion-exchange chromatography. Determination of zinc(II) in waters. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 66 :143-6, 1973.
- MINCZEWSKY, J.; CHWATOWSKA, J.; DYBCZYNSKI, R. **Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis.** N.York, John Wiley & Sons, 1982. 543 p.
- MORA, S.J. & HARRISON, R.M. The efficiency of chelating resins for the pre-concentration of lead from tap water. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 153: 307-11, 1983.

- NISHIMURA, M. & SANDELL, E.B. Photometric determination of zinc in meteorites. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, **26**; 242-8, 1962.
- OLSEN, S.; PESSENDA, L.C.R.; RUZICKA, J.; HANSEN, E. H. Combination of flow injection analysis with flame atomic absorption spectrophotometry: determination of trace amounts of heavy metals in polluted sea water. *Analyst*, Londres, **108**: 905-17, 1983.
- PASQUINI, C. Mechanical removal of the central sample zone to avoid air bubbles in monosegmented continuous flow analysis. *Anal. Chem.*, Washington, **58**: 2346-8, 1986.
- PASQUINI, C. & OLIVEIRA, W. A. Monosegmented system for continuous flow analysis. Spectrophotometric determination of chromium (VI), ammonia and phosphorus. *Anal. Chem.*, Washington, **57**: 2575-79, 1985.
- PATTON, C.J. & CROUCH, S.R. Experimental comparison of flow injection analysis and air-segmented continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, **179**: 189-201, 1986.
- PERKIN-ELMER. Standard conditions for zinc, Norwalk, Connecticut, USA, Perkin-Elmer Ed., 1973.
- PESSENDA, L.C.R. Determinação espectrofotométrica catalítica de molibdênio em digeridos vegetais com emprego de resina de troca iônica em sistema de injeção em fluxo, Piracicaba, ESALQ/USP, Tese de doutorado, 73 p., 1987.

- PINTA, M. **Atomic absorption spectrometry**. Londres, Adam Hilger, 1975. p. 240-52.
- PLATTE, J.A. & MARCY, V.M. Photometric determination of zinc with zincon. Application to water containing heavy metals. *Anal. Chem.*, Washington, 31: 1226-8, 1959.
- PRACHT, L.E. & JONES, C.E. New collaborative study of a zincon ion exchange method for the quantitative determination of zinc in fertilizer. *J.A.O.A.C.*, Washington, 56 (4): 846-52, 1973.
- PURVES, D. **Trace element contamination of the environment**, Amsterdam, Elsevier, 1977, p. 135-8.
- RASMUSSEN, L. Determination of trace metals in sea water by Chelex-100 or solvent extraction techniques and atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 125: 117-30, 1981.
- REIS, B.F.; ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; KRUG, F.J.; BERGAMIN Fo H. Merging zones in flow injection analysis. Part 4. Simultaneous spectrophotometric determination of total nitrogen and phosphorus in plant material. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 119: 305-11, 1980.
- REIS, B.F.; JACINTHO, A.O.; MORTATTI, J.; KRUG, F.J.; ZAGATTO, E.A.G.; BERGAMIN Fo, H.; PESSENDA, L.C.R. Zone sampling processes in flow injection analysis, *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, 123: 221-8, 1981.
- RIEMAN III, W. **Ion exchange in analytical chemistry** N.

- York, Pergamon Press, 1970, 295 pp.
- RINGBOM, A. *Complexation in analytical chemistry*. N. York, John Wiley & Sons, 1963, 395 pp.
- ROCKS, B.F.; SHERWOOD, R.A.; BAYFORD, L.M.; RILEY, C. Zinc and copper determination in microsample of serum by flow injection and atomic absorption spectroscopy. *Ann. Clin. Biochem. Londres*, **19(5)**: 338-44, 1982.
- ROSALES, D.; ASUERO, A.G.; RODRIGUES, M.M. Spectrophotometric determination of zinc with biacetyl mono(2-pyridyl)hydrazone with application to its determination in tap waters and in alkali and alkaline earth metal chemicals. *Analyst, Londres*, **110**: 701-3, 1985.
- RUSH, R.M. & YOE, J.H. Colorimetric determination of zinc and copper with 2-carboxy-2-hydroxy-5-sulfoformazylbenzene. *Anal. Chem., Washington*, **26(8)**: 1345-7, 1954.
- RUZICKA, J. & HANSEN, E.H. Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis. *Anal. Chim. Acta, Amsterdam*, **78**: 145-57, 1975.
- RUZICKA J. & STEWART, J.W.B. Flow injection analysis. Part II. Ultrafast determination of phosphorus in plant material by continuous flow spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta, Amsterdam*, **79**: 79-91, 1975.
- RUZICKA, J. & HANSEN, E.H. *Flow injection analysis*. 2nd Ed, N. York, John Wiley & Sons, 1988. 498 p.
- SAMUELSON, O. *Ion exchange separations in analytical chemistry*. N. York, John Wiley & Sons, 1963, 474 pp.

- SANDELL, E.B. **Colorimetric determination of traces of metals**, 3rd ed., N. York, Interscience Pub. Inc., 1959, 1032 pp.
- SNYDER, L.R. & KIRKLAND, J.J. **Introduction to modern liquid chromatography**, 2nd ed., N. York, John Wiley & Sons, 1979, 863 pp.
- SAUCHELLI, V. **Trace elements in agriculture**. Toronto, Van Nostrand Company, 1969, p. 107-132.
- SEBASTIANI, E.; OHLS, K.; RIEMER, G. Ergebnisse zur zerstaubung dosierter losungsvolumina bei der atomic absorption spectrometry. **Z. Anal. Chem.**, 264: 105-9, 1973.
- SHAH, A. & DEVI, S. Poly(hydroxamic acid)chelating resins. Part II. Separation of zinc from cadmium and of cobalt from copper and nickel. **Analyst**, Londres, 112: 325-8, 1987.
- SHERWOOD, R.A.; ROCKS, B.F.; & RILEY, C. Controlled-dispersion flow analysis with atomic absorption detection for the determination of clinically relevant elements. **Analyst**, Londres, 110(5): 493-6, 1985.
- SIMONSEN, K.W.; NIELSEN, B.; JENSEN, A. & ANDERSEN, J.R. Direct microcomputer controlled determination of zinc in human serum by flow injection atomic absorption spectrometry. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, Londres, 1(6): 453-6, 1986.
- SKEGGS, L.T. Automatic method for colorimetric analysis. **Am. J. Clin. Pathol.** Washington, 38: 311-22, 1957.

- STEWART, K.K.; BEECHER G.H.; HARE, P.E. Rapid analysis of discrete samples: the use of nonsegmented continuous flow. *Anal. Biochem.*, N. York, 10(1):167-73, 1976.
- TYSON, J.F.; APPLETON, J.M.H.; IDRIS, A.B. Flow injection sample introduction methods for atomic absorption spectrometry. *Analyst*, Londres, 108: 153-8, 1983.
- VALCARCEL, M. & LUQUE DE CASTRO, M.D. Analisis por inyeccion en flujo. Cordoba, Espanha, Imprenta S. Pablo, 1984, 450 p.
- VAN LOON, J.C. Chemical analysis of inorganic constituents of water, Florida, CRC Press, Inc., 1985. 248 p.
- WALSH, L.M. Instrumental methods of analysis of soils and plant tissue. *Svil. Sci. Soc. Am.*, Wiscosin, 1971, 222 pp.
- WEAR, J.I. & SOMMER, A.L. Acid extractable zinc of soils in relation to the occurrence of zinc deficiency symptoms of corn: a method of analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, Madison, 12: 143-4, 1948.
- WETZEL, R.G. *Limnology*. Londres, W.B. Saunders Company, 1975. p. 262-5.
- WOLF, W.R. & STEWART, K.K. Automated multiple flow injection analysis for flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.*, Washington, 51(8): 1201-5, 1979.
- YOSHIMURA, K.; WAKI, H.; OHASHI, S. Ion-exchanger colorimetry - I. Micro determination of chromium, iron, copper and cobalt in water. *Talanta*, Londres, 23: 449-

54, 1976.

YOSHIMURA, K.; WAKI, H.; OHASHI, S. Ion-exchanger colorimetry - III. Micro determination of zinc in water. *Talanta*, Londres, **25**: 579-83, 1978.

ZAGATTO, E.A.G.; KRUG, F.J.; BERGAMIN Fo, H.; JØRGENSEN, S.S.; REIS, B.F. 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**: 279-84, 1979.

ZAGATTO, E.A.G.; JACINTHO, A.O.; REIS, B.F.; KRUG, F.J.; BERGAMIN Fo, H.; PESSENDA, L.C.R.; MORTATTI, J.; GINE, M.F. Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo. Piracicaba, CENA/USP, 1981. 45 p.

ZAGATTO, E.A.G.; REIS, B.F.; MARTINELLI, M.; KRUG, F.J.; BERGAMIN Fo, H.; GINE, M.F. Confluent streams in flow injection analysis. *Anal. Chim. Acta*, Amsterdam, **198**: 153-63, 1987.