

DOMINGOS PELLEGRINO

Engenheiro Agrônomo

Cadeira de Química Analítica

E.S.A. "Luiz de Queiroz"

U.S.P.

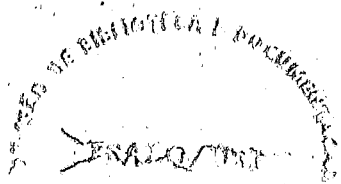
"A DETERMINAÇÃO DO FÓSFORO PELO MÉTODO DO ÁCIDO
FOSFOMOLÍBDICO"

Tese de Doutorado

apresentada à

Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", U. S. 1

Piracicaba, outubro de 1960.



Ao meu saudoso pai

A minha mãe.

A minha esposa e a minha filha

dedico,

INDICE GERAL

1.	INTRODUÇÃO.	1
2.	PARTE EXPERIMENTAL.	5
2.1.	Constituição do composto amarelo-alaranjado.	5
2.2.	Estabilidade do complexo.	7
2.3.	Reativos, sua preparação, concentração e modo de emprêgo	8
2.3.1.	Concentração da solução de molibdato de amônio.	12
2.3.2.	Concentração da solução de vanadato de amônio.	13
2.3.3.	Modo de empregar os reativos.	13
2.4.	Concentração dos diversos ácidos e sua influência na formação do complexo.	14
2.5.	Influência da mistura de ácidos em diversas concentrações sôbre a formação do ácido fosfovanadomolibdico.	18
2.6.	Escolha do comprimento de onda.	19
2.7.	Influência da temperatura	23
2.8.	Interferência de diversos íons.	29
2.8.1.	Influência do íon férrico	30
2.8.2.	Interferência do íon ortoarseniato.	35
2.8.3.	Interferência do íon fluoreto	37
2.8.4.	Interferência do íon ortossilicato.	39
2.9.	Sensibilidade do método	43
2.10.	Relação entre a concentração do fósforo e a densidade ótica das soluções	44
3.	APLICAÇÕES DO MÉTODO DO ÁCIDO FOSFOVANADOMOLIBDICO	48

- continuação -

3.1.	Em padrões.	48
3.2.	Em vegetais.	50
3.3.	Em rochas	50
4.	RESUMO E CONCLUSÕES.	52
	LITERATURA CITADA	56
	<u>QUADROS</u> - pela ordem em que aparecem no texto.	
	<u>Figuras</u> .	
	Agradecimentos.	

+ + +

1. - INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento de distribuição generalizada na natureza. Ocorre em pequena porcentagem nas rochas, na forma de apátita, e nos solos se apresenta em diversas formas ainda que também em teores muito baixos.

Em circunstâncias determinadas se apresenta em depósitos de fosfatos naturais de origem primária ou secundária. Estes depósitos constituem a principal fonte de matéria prima para a indústria de fertilizantes fosfatados.

Constitui um dos elementos essenciais à vida das plantas e dos animais. A importância do fósforo na bioquímica vegetal e animal é um fato tão bem conhecido que não necessita ser enaltecido.

Aparece nas matérias primas e nas elaboradas, ora determinando propriedades benéficas, ora prejudiciais, conforme o caso. Assim, por exemplo, o fósforo do minério de ferro, do carvão e do calcário passa ao ferro gusa fabricado no alto forno. Do gusa, o fósforo se distribui aos ferros fundidos e aos aços e quando a sua concentração vai além de um certo valor, muitas propriedades, tanto do aço como do ferro, ficam prejudicadas. Já em certos mancais e telas de bronze, o fósforo contribui favoravelmente para a resistência ao desgaste.

Em resumo, o fósforo é um elemento, cujo uso cresce com a civilização.

Como decorrência da ampla distribuição do fósforo, e de sua importância nos vegetais, nos animais, nas ligas metálicas, nos fertilizantes, nos inseticidas e em inúmeros outros produtos, a determinação quantitativa do citado elemento apresenta a elevado interesse científico e prático.

Os métodos de determinação do fósforo partem des -

Gravimetric

se elemento na forma de ortofosfato. Os principais métodos podem ser classificados em três grupos:

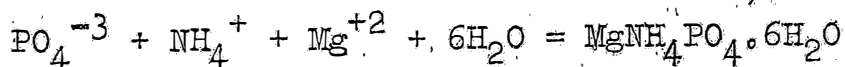
A - Gravimétricos

B - Volumétricos

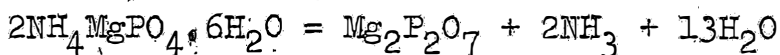
C - Colorimétricos (colorimetria visual, fotoelétrica e espectrofotométrica).

A - Os métodos gravimétricos são empregados quando a quantidade de fósforo na amostra trabalhada varia de 1 a 10 mg de fósforo. Entre os métodos deste grupo há os seguintes:

a) Precipitação do fósforo pela mistura magnesiânica

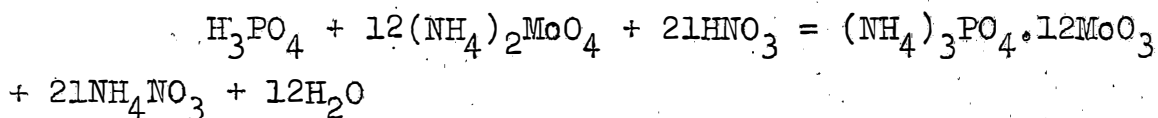


Transforma-se o ortofosfato duplo em pirofosfato de magnésio por aquecimento a 900°C.

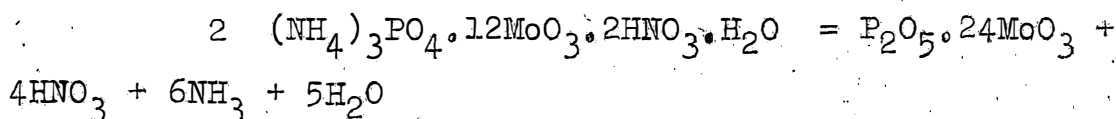


É considerado o mais exato para a determinação de fósforo, quando este elemento não está em concentração muito pequena.

b) Precipitação do fósforo pelo molibdato de amônio.



O precipitado amarelo de fosfomolibdato de amônio pode ser pesado após secagem a 100-110°C ou ser transformado primeiramente em anídrido fosfomolibdico, por aquecimento a 400-450°C (KOLTHOFF & SANDELL, 1952).



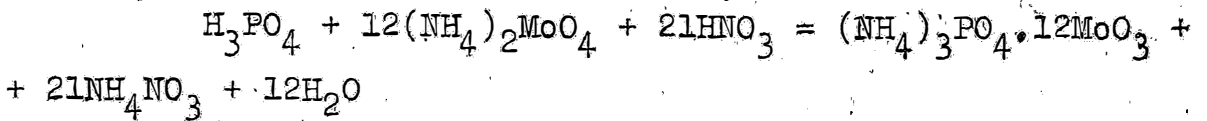
Estas formas de pesagem são melhores do que a primeira, para menores quantidades de fósforo, porque pequenas variações na sua composição não influem sensivelmente nos re-

Handwritten signature

sultados, devido ao seu elevado peso molecular.

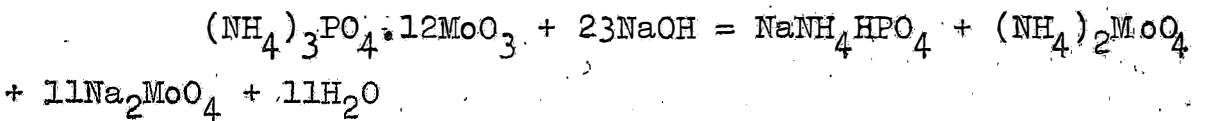
c) Precipitação do fósforo na forma de fosfomolibdato de amônio, dissolução do precipitado em amoníaco e reprecipitação pela mistura magnesiana. Usado nos casos em que substâncias estranhas interferem na precipitação direta pela mistura magnesiana.

B - Os métodos volumétricos são usados na amostra trabalhada, quando a quantidade de fósforo nas amostras varia de 5 a 50 mg de fósforo, e são baseados na reação:



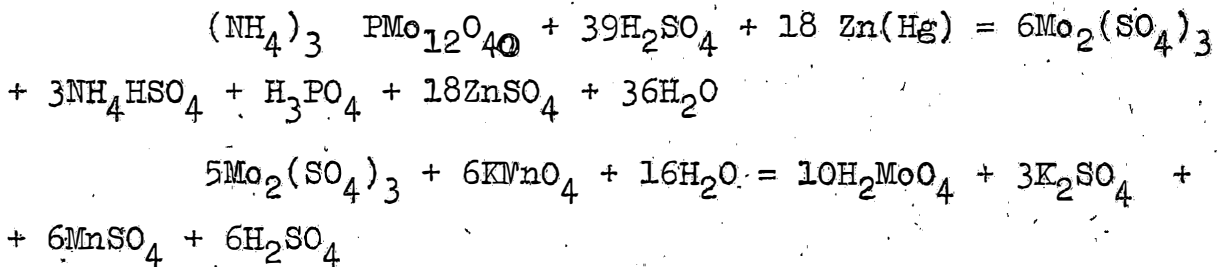
Depois de obtido o precipitado pode-se seguir diversas modalidades:

a) Titulação com álcalis



Admitindo-se que esta equação seja correta, 1 ml de NaOH normal corresponde a 0,001349 g de P.

b) Dissolve-se o precipitado de fosfomolibdato de amônio em amoníaco, adiciona-se ácido sulfúrico, passa-se a solução por tórrre redutora de Jones, recebendo-a em excesso de solução de alumen férrico e titula-se o sal ferroso formado com solução de permanganato de potássio decinormal (VOGEL, 1951).



Da última reação deduz-se que 1 ml de permanganato de potássio normal corresponde a 0,0008605 g de fósforo.

C - Os métodos deste grupo são baseados nos seguin

tes princípios:

a) Formação do ácido fosfomolibdico é redução a "azul de molibdênio", de cor azul, por diversos redutores, tais como cloreto estanoso em meio clorídrico ou sulfúrico, ácido sulfomolibdico, ácido 1,2,4 - amino-naftol-sulfônico, glicose, sulfato de hidrazina etc. Por meio destes métodos pode-se determinar de 0,02 a 10 gamas de fósforo por ml de solução.

b) Formação do ácido fosfovanadomolibdico de cor amarela-alaranjada, proposto por MISSON (1908), o qual lhe atribuiu a fórmula : $H_3PO_4 \cdot VdO_3 \cdot 16MoO_3$. O método tem sido empregado para amostras contendo de 0,8 a 20 gamas de fósforo por ml de solução.

Este método, esquecido por algum tempo, foi reabilitado e passou a ser usado na análise dos mais variados materiais, apesar de classificado como método para substâncias de teor intermediário em fósforo, isto é, foi colocado entre os volumétricos e gravimétricos e os do azul de molibdênio.

Foi empregado na análise de aço e ferro fundido - por MURRAY & ASHLEY (1938), KITSON & MELLON (1944), BAGHURST (1955) ; em materiais biológicos por KOENIG & JOHNSON (1942); em minérios de ferro por WILLARD & CENTER (1941) e CENTER & WILLARD (1942) ; em calcários por BRABSON & KARCHMER (1944) , RACICOT (1954); em rochas fosfatadas por BARTON (1948), GEE & DEITZ (1953); em fertilizantes fosfatados por EPPS (1954) , BRIDGER et al. (1953), BRABSON et al. (1958); em plantas por LOTT et al. (1956) e CATANI et al. (1959, 1960).

O objetivo do presente trabalho foi o de estudar diversos aspectos do método de determinação do fósforo, baseado na formação do ácido fosfovanadomolibdico.

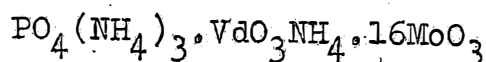
Assim, foram estudados : a composição provável do

heteropoliácido formado, a sua estabilidade, a influência de diversos fatores na formação do ácido fosfovanadomolibdico, a interferência de diversos íons, a sensibilidade do método e a sua aplicação na análise de diversos materiais.

2. - PARTE EXPERIMENTAL

2.1. - Constituição do composto amarelo-alaranjado

MISSON (1908), ao propor o seu método, estabeleceu que: "Quando se adiciona molibdato de amônio em excesso a uma solução diluída de fosfato e de vanadato de amônio, em solução nítrica e fria, resulta uma coloração amarela-alaranjada, cuja intensidade é proporcional à quantidade de fósforo contido na solução. Essa coloração é provocada por um precipitado de fosfovanadomolibdato de amônio, que está dissolvido no líquido ácido e frio. De acordo com diversos experimentos, este composto deve ter a seguinte composição :



Moderadamente seco, o resíduo contém 1,25% de fósforo e 2,10% de vanádio",

KITSON & MELLON (1944) consideram que a fórmula apresentada por MISSON (1908) não se enquadra nos modelos dos heteropoliácidos $\text{H}_7\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_n(\text{V}_2\text{O}_6)_{6-n}$. Provavelmente, prosseguem, o ácido é formado pela substituição dos oxigênios do radical PO_4^{-3} pelos radicais óxidos do molibdênio e do vanádio, para formar um hetero-poli-composto misto. Assim sendo, continuam eles, a relação do vanádio para o fósforo deveria ser pelo menos de 2 para 1 e a do molibdênio para o fósforo no máximo de 10 para 1. Aplicando o método das variações contínuas de VOSBURGH & COOPER (1941), encontraram a relação de 1 átomo de vanádio para 1 átomo de fósforo, mas não conseguiram a relação de molibdênio para fósforo. Provavel-

Spiegel
mente porque os complexos em cuja constituição entra o molibdato, exigem grande excesso desse composto para se formarem.

GEE & DEITZ (1953) investigaram a formação do complexo em relação às concentrações de vanadato, molibdato e ácido. Com uma série de soluções contendo 0,42 e 0,50 milimol de fosfato por litro e com excesso de molibdato em ácido perclórico 0,2M, a absorção foi aquela devida à formação do complexo fosfomolibdato. Com a adição de um vanadato, a absorção foi aumentando até quando a molaridade do vanadato tornou-se igual à do fosfato. Como novas adições de vanadato não fizessem aumentar a absorção, isso confirmou o fato de que cada molécula de fosfato requer uma de vanadato para formar o complexo. Conservando o fosfato a 0,42mM e 0,50mM e o vanadato em excesso, a absorção aumentou com o acréscimo de molibdato. Não se formou o complexo quando o molibdato se encontrava abaixo de 0,5 átomo-miligramas de molibdênio por litro. Admitindo-se que 0,5 átomo-miligramas de molibdênio por litro permanece sem combinar-se, quando o fosfato está em excesso, então a relação estequiométrica do molibdênio para o fósforo no complexo é mais ou menos 14 para 1.

DONALD et al. (1956) admitem como fórmula do complexo a seguinte: $H_3PO_4 \cdot VO_3 \cdot 11MoO_3$.

Empregando o método das variações contínuas, já citado, com soluções de mesma molaridade (0,1M) e na suposição de que se forme um único heteropoliácido, a intensidade máxima da cor foi obtida com 1ml de solução de fosfato monopotássico, KH_2PO_4 , 1ml de metavanadato de amônio, NH_4VO_3 , e ao redor de 2,3ml de paramolibdato de amônio, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, conforme mostram os dados do quadro 1.

Considerando-se os volumes 1-1 e 2,3ml das soluções 0,1M de fosfato, metavanadato e paramolibdato, vê-se que eles correspondem a 0,0001, 0,0001, 0,0001 e 0,00161 átomo-grama de fósforo, vanádio e molibdênio, respectivamente.

Delegado
te. Isto é, estão na relação 1:1:16,1, o que resultaria na fórmula: $H_3PO_4 \cdot VO_3 \cdot 16MoO_3$ ou $(NH_4)_3PO_4 \cdot NH_4VO_3 \cdot 16MoO_3$, confirmando a composição proposta por MISSON. (Ver QUADRO 1).

Nas colunas 5 e 6 do quadro 1, vê-se que para um volume de molibdato em excesso, variando-se as concentrações de fosfato e vanadato, a intensidade da cor permanece constante, isto é, a mesma que se obtém quando êsses dois compostos entram com 1ml cada. Para 1 ml de vanadato e 1 ml de fosfato, a intensidade da cor do complexo se estabiliza a partir e mais ou menos 2,3 ml de solução de paramolibdato, isto é, volumes maiores de solução desse composto não produzem qualquer variação na intensidade da cor, demonstrando que o complexo atingiu a relação de 1:1:16 em P,V e Mo, respectivamente.

2.2. - Estabilidade do complexo

MISSON (1908) não notou diferença na intensidade da cor do complexo mesmo após 14 dias.

KITSON & MELLON (1944) observaram que para 0,5mg ou mais de fósforo em 100 ml de volume final, a cor do complexo dá a mesma leitura pelo menos por 7 (sete) semanas. Para soluções menos concentradas há um erro negativo de 2% dentro de 2 (duas) semanas. Fizeram as leituras em comprimento de onda de 460 milimicrons.

KOENIG & JOHNSON (1943), na determinação de fósforo em material biológico, com espectrofotômetro, notaram que as leituras eram constantes depois de 10-30 minutos e eram um pouco mais baixas, raramente mais que uma unidade da escala, depois de 12 a 24 horas, dependendo da acidez.

QUINLAN & DE SESA (1955), nas condições em que trabalharam, obtiveram a maior absorção logo após a adição do molibdato de amônio. Depois de 15 minutos, a intensida

Pellegrini
de da cõr diminuiu de 1,3% . A partir de 15 minutos, conser-
vou-se constante até 2 horas.

Para RACICOT (1951) a cõr atingiu o máximo de inten-
sidade aos 20 minutos e permaneceu estável pelo menos por 18
horas.

Foi feito um ensaio com 100-300 e 600 microgramas
de P no volume final de 20 ml, acidez 0,6 normal em ácido ní-
trico. O quadro 2 mostra que as leituras das transmissões -
permaneceram constantes de 30 minutos a 24 horas. (Ver QUADRO
2).

2.3. - Reativos, sua preparação, concentração e mo- do de emprêgo

Os diversos autores empregaram os reativos ora mis-
turados, ora separados, de diversas concentrações, em maior-
ou menor proporção, de acõrdo com o material analisado e a
técnica empregada.

BAGHURST & NORMAN (1955) empregaram os reativos se-
parados, recomendados por KITSON & MELLON, na proporção de 10
ml da solução de vanadato 0,5% e 20 ml de molibdato de amônio
a 10%, para 0,4 mg de fósforo no volume final de 100 ml.

BARTON (1948) usou reativos separados ou mistura -
dos, do seguinte modo:

a) Solução a 0,5% de vanadato de amônio. Dissol-
ver 5 g do sal em água destilada quente, adicionar 20 ml de
ácido nítrico, esfriar e completar o volume a 1 litro.

b) Solução a 10% de molibdato de amônio. Dissol-
ver 100 g do sal em água quente e completar o volume a 1 li-
tro.

c) Solução de reativo misturado. Dissolver 40 g
de molibdato de amônio em 400 ml de água quente, 1 g de va-
nadato de amônio em 300 ml de água quente, adicionar a esta

Apelido
200 ml de ácido nítrico, misturar as duas soluções, esfriar, completar a 1 litro.

BRABSON et al. (1944) usaram soluções separadas:

a) Dissolver 2,35 g de vanadato de amônio em água quente, esfriar, adicionar 14 ml de ácido perclórico 72 % e diluir a 1 litro.

Dissolver 100 g de ácido molíbdico a 85 % em água, adicionar 80 ml de amoníaco, filtrar, ferver durante 20 minutos, esfriar e completar a 1 litro.

Os autores citados usaram 10 ml da solução de vanadato e 7,5 ml da de molibdato, para volume final de 100 ml, contendo 0,5 a 5 g de amostra de calcário. Os calcários analisados apresentaram de 0,002 até 0,18 % de pentóxido de fósforo.

DONALD et al. (1956) dissolveram separadamente, em água quente, 20 g de molibdato de amônio e 1 g de metavanadato de amônio, esfriaram, misturaram as duas soluções, adicionaram 140 ml de ácido nítrico e completaram a 1 litro. Usaram 25 ml desse reativo para uma alíquota de 25 ml, correspondente a 50 mg da amostra de um adubo fosfatado, contendo 11-12 % de pentóxido de fósforo solúvel em água.

EPFS (1950) usou o reativo misturado, recomendado por BARTON (1948), na proporção de 25 ml para 10 mg da amostra, no volume final de 100 ml, na análise de adubos fosfatados, contendo de 10 a 19 % de pentóxido de fósforo, solúvel em água.

GEE & DEITZ (1953), concluíram que o reativo misturado de BARTON (1948), era instável e começava a precipitar após uma semana, principalmente em dias de calor. Preferiram misturar as duas soluções, que são estáveis separadamente, no momento de usar.

a) Solução 0,4 % em vanadato de amônio e 5 molar em

Revisão
ácido perclórico.

b) Solução aquosa de molibdato de amônio a 10 % . Usaram 2 ml do reativo recém misturado, em partes iguais, para volume final de 25 ml, contendo de 1 a 1,4^{mg} de pentóxido de fósforo.

HILL (1947) preparou solução de vanadato de sódio 0,25 % com 30 ml de ácido nítrico por litro e solução aquosa de molibdato de sódio a 5 % . Usou-as na proporção de 10 ml da primeira e 40 ml da segunda, para volume final de 100 ml, correspondente a 1 g de aço com 0,01 a 0,09 % de pentóxido de fósforo.

KITSON & MELLON (1944) usaram soluções aquosas separadas, 0,25 % em vanadato de amônio e 5 % em molibdato de amônio, na proporção de 10 ml de cada uma, no volume final de 100 ml, contendo de 0,1 a 5 mg de fósforo.

KOENIG & JOHNSON (1942) usaram soluções separadas:

a) Solução 0,2345 % de vanadato de amônio, contendo 10 ml de ácido nítrico 15 normal por litro.

b) Solução do molibdato de amônio, de acordo com WILLARD & CENTER (1944) ou solução de molibdato de amônio a 10 % , preparada por dissolução de molibdato em água. Empregaram 10 ml de cada solução para 0,4 g da amostra do material biológico, tratada com ácido nítrico e ácido perclórico, no volume final de 100 ml. Os materiais analisados continham de 0,4 a 800 mg de fósforo por 10 g de amostra.

MISSON (1908) usou 10 ml de solução nítrica de metavanadato de amônio a 0,2545 % , 10 ml de molibdato de amônio a 10 % , para amostra de 1 g de aço, no volume final de 80 ml.

MICHELSEN (1957) usou reativos misturados e mais diluídos que os outros autores:

a) Solução 0,234 % de vanadato de amônio com 28 ml

de ácido clorídrico
de ácido clorídrico por litro.

b) Solução aquosa a 3,53 % de molibdato de amônio. Misturou um volume de a com dois volumes de solução de ácido clorídrico 2,5 normal e 2 volumes de solução b e diluiu a mistura 25 vezes. Empregou um volume desta solução igual ao volume da alíquota contendo de 0,1 a 1 micrograma de fósforo por mililitro de solução da amostra.

MURRAY & ASHLEY (1938) usaram soluções separadas:

a) Solução de metavanadato de amônio 0,2345 %, contendo 20 ml de ácido nítrico (1+1) por litro.

b) Solução a 10 % de molibdato de amônio. Empregaram 10 ml de cada solução para amostra de 500 mg de aço, no volume final de 100 ml. Os aços analisados tinham de 0,01 a 0,1 % de pentóxido de fósforo.

QUINLAN & DE SESA (1955) recomendaram 10 ml de solução de vanadato de amônio 0,02 M em V e 0,4M em ácido perclórico e 20 ml de solução de molibdato de amônio 0,2M em Mo, para 0,3 a 2 mg de pentóxido de fósforo no volume final de 100 ml.

WILLARD & CENTER (1941) usaram soluções separadas:

a) Solução 0,235 % de metavanadato de amônio, com 20 ml de ácido nítrico (1+1) por litro.

b) Solução de molibdato de amônio igual à de BRABSON, já descrita. Para 500 mg de minério de ferro, em volume final de 100 ml, adicionaram 10 ml de a e 15 ml de b.

Neste trabalho fez-se o estudo das concentrações dos reativos, usando-se soluções padrões de fosfato monopotássico e acidez final 0,5 normal em ácido nítrico.

2.3.1. - Concentração da solução de molibdato de amônio

Reativos:

a) Soluções padrões de fósforo. Pesar 4,3928 g de fosfato monopotássico seco a 100-110°C, dissolver em água, adicionar 50 ml de ácido sulfúrico e completar a 1 litro. Pipetar 5-10-20-30-40-50-60-70-80- ml da solução, transferir para balões de 100 ml e completar o volume. Cada ml dessas soluções contém 50-100-200-300-400-500-600-700-800 microgramas de fósforo, respectivamente.

b) Solução de metavanadato de amônio 0,25 %. Dissolver 1,25 g do sal em 300 ml de água quente, esfriar, juntar 175 ml de ácido nítrico e completar o volume a 500 ml.

c) Solução de molibdato de amônio a 10 %. Dissolver 100 g do sal em 500 ml de água quente, esfriar e completar a 1 litro.

Procedimento: - Para frasco de Erlenmeyer, transferiram-se por meio de pipeta 1 ml de cada solução padrão, 16 ml de água, 2 ml de vanadato e 1 ml de molibdato, agitando o frasco após cada adição. Fez-se a leitura da % de transmissão no colorímetro fotoelétrico Synthese, filtro de 475 milimicrons, tubo de 15 mm de diâmetro, após 15-30 minutos. Ver resultados no QUADRO 3.

Pelo quadro 3 vê-se que para 700 microgramas de fósforo no volume de 20 ml, mantendo-se o vanadato em excesso, 1 ml de solução de 8 a 9 % de molibdato, é suficiente para obter-se o máximo de intensidade da cor. Nota-se, também, que nem o dobro de solução de molibdato fez variar a leitura. Trabalhando-se com 200 microgramas de fósforo por 20 ml ou 1 mg por 100 ml (que é a concentração geralmente usada), vê-se que 1 ml de solução de molibdato a 4% é suficiente e que 4 vezes essa concentração não influi na intensidade da cor.

Stalagmita

2.3.2. - Concentração da solução de vanadato de amônio

Em 2.3. foram dadas as concentrações, modo de preparar e uso de metavanadato por diversos autores. Alguns, (GEE & DEITZ, 1953) recomendam que se não use um grande excesso do reativo porque êste confere côr amarela à solução. QUINLAN & DE SESA (1955) notaram que um excesso muito grande de vanadato aumenta a absorção da prova em branco.

No presente trabalho foram usadas as seguintes soluções:

- a) Solução aquosa a 10 % de molibdato de amônio.
- b) Soluções padrões de fosfato, como em 2.3.1.
- c) Soluções nítricas de vanadato de amônio: Dissolver 0,1-0,2-0,25-0,3-0,4-0,5 g do sal em cêrca de 80 ml de água quente, adicionar ácido nítrico de modo que 2 ml dessa solução deem uma normalidade igual a 0,5 no volume final de 20 ml.

Procedimento: - Como em 2.3.1. Os resultados aparecem no QUADRO 4.

Pelo quadro 4 vê-se que para 600 microgramas de fósforo no volume de 20 ml, 2 ml de vanadato a 0,3 % são suficientes para se obter o máximo de intensidade de côr. Igual volume de solução a 0,5 % deu a mesma leitura, isto é, pode-se usar pelo menos até o dôbro de vanadato sem inconvenientes, quando se usa a prova em branco como referência.

2.3.3. - Modo de empregar os reativos

Em 2.3. viu-se que os autores ora empregam reativos separados ora misturados, de acôrdo com o material analisado e a técnica seguida.

Foi feito um ensaio para ver se há ou não diferença entre essas duas práticas. Foram usados os seguintes rea

tivos:

a) Solução de metavanadato de amônio 0,2 % em V (0,46 % em vanadato) e 2,5 normal em ácido sulfúrico.

b) Solução de molibdato de amônio 4 % em Mo (9,2 % em paramolibdato de amônio) e 2,5 normal em ácido sulfúrico.

c) Soluções padrões de fosfato monopotássico, contendo 0-50-100-200 microgramas de P por mililitro de solução.

As soluções separadas, após mais de 6 meses, tinham o mesmo aspecto; a de vanadato em ácido sulfúrico, conservou-se mais clara do que a em ácido nítrico.

Procedimento:- Desenvolveu-se a cor conforme a técnica anterior, adicionando-se 1 ml de vanadato e 1 ml de molibdato, das soluções separadas e 2 ml da mistura, quando misturadas. Fez-se a leitura das transmissões no aparelho Klett Summerson, filtro nº 44, tubo de 12 mm de diâmetro, usando reativos separados e misturados, após 2 e 4 semanas e foram obtidos resultados que aparecem no QUADRO 5. Ver QUADRO 5.

Dos dados do quadro 5 deduz-se que não houve diferença na densidade ótica entre os dois métodos mesmo após 4 semanas. Há vantagem em empregar o reativo misturado e contendo uma quantidade de ácido suficiente, sempre que a técnica o permita, porque implica em apenas uma adição de reativo.

2.4. - Concentração dos diversos ácidos e sua influência na formação do complexo

No que se refere à acidez da solução final, os autores divergem muito entre si.

BAGHURST & NORMAN (1955) fizeram ensaios, variando a acidez expressa em ácido nítrico, de 0,2 a 2,0 normal e a temperatura de 10 a 35°C. Acharam que, além de 1,6 normal,

Stalagmita
a formação da côr é muito lenta e sua intensidade diminui à medida que a acidez aumenta. Para acidez abaixo de 1,6 normal, a concentração do ácido tem pequeno efeito sobre a intensidade da côr. A 2.ºC, os resultados obtidos com acidez abaixo de 0,8 normal são erráticos e foram abandonados. As determinações mostraram que, entre 0,8 e 1,2 normal, a intensidade da côr do complexo não varia muito com a variação da temperatura, mas, esta variação torna-se grande além da acidez normal, sendo muito pronunciada a 2,0 normal. A acidez 1,0 normal é ótima no que se refere ao máximo de desenvolvimento da côr e ao mínimo de variação com a mudança de temperatura.

BARTON (1948) diz que o desenvolvimento da côr pode ser apressado, mudando-se a acidez final de 1,6 normal para 0,8 normal, sem afetar a exatidão dos resultados. Em tentativas anteriores, usando acidez 0,5 normal, recomendada por KITSON & MEIN, foram obtidos resultados erráticos.

BRABSON & KARCHMER (1944) usaram ácido perclórico na concentração recomendada por WILLARD & CENTER (1941).

GEE & DEITZ (1953) acharam que a acidez baixa permite um desenvolvimento muito acentuado da côr, no caso de se usar grande excesso de reativos.

KITSON & MELLON (1944) disseram que, abaixo de 0,2 normal forma-se côr amarela-alaranjada. Acidez acima de 1,6 normal não tem influência na côr, mas esta se forma cada vez mais lentamente, à medida que aquela cresce. Acima de 1,6 normal, a côr se forma tão vagorosamente, que pode haver um erro negativo considerável na leitura. Os ácidos sulfúrico, clorídrico e perclórico comportam-se de modo semelhante. Em acidez 1,0 normal, a côr desenvolve-se mais devagar, mas não leva mais que 5 minutos. Soluções 0,7 normal em ácido sulfúrico e 0,9 normal em ácido perclórico se portam da mesma

Padre...
maneira. Em acidez de 1,4 a 1,7 normal, são necessários mais de 5 minutos para que a cõr atinja a intensidade máxima.

KOENIG & JOHNSON (1942) conseguiram acidez 0,45 normal no volume final de 100 ml, usando 5 ml de ácido perclórico 9-normal ou 3 ml de ácido nítrico 15 normal. Quando empregaram apenas 2 ml de ácido perclórico 9 normal para aquêle volume, houve, depois de algum tempo, formação de precipitado - tanto para as soluções dos padrões como para o ensaio em branco. A mesma coisa se deu com solução padrão de 5 mg de pentóxido de fósforo mais 10 ml de ácido perclórico 9 normal no volume final de 100 ml. Repetiu-se o fato para soluções correspondentes e contendo quantidades equivalentes de ácido nítrico. O mesmo não se deu com acidez intermediária. Observaram que depois de 12 a 24 horas houve sempre uma queda na leitura e que a queda foi menor com 5 ml de ácido perclórico 9 normal no volume final de 100 ml. Contudo, nem a concentração em ácido e nem o tempo de leitura foram extremamente críticos. As leituras da porcentagem de transmissão, quer feitas após 10 minutos, quer após muitas horas, com 2 a 10ml de ácido perclórico 9 normal, ou quantidades equivalentes de ácido nítrico ou da mistura dos dois, deram resultados bons, mesmo quando se formou precipitado de ácido molíbdico ou do complexo amarelo.

MURRAY & ASHLEY (1938) concluíram que pouco ácido favorece a formação de precipitado e muito ácido dificulta ou impede a formação do complexo. Recomendaram 20 ml de ácido nítrico (1+1) para 0,5 g de ferro, sendo satisfatória a acidez final.

QUINLAN & DE SESA (1955) recomendaram acidez 0,4 normal em ácido perclórico.

WILLARD & CENTER (1941) empregaram o ácido perclórico porque forma perclorato de ferro, menos colorido que o cloreto férrico. Uma quantidade maior do que 13 ml de ácido perclórico a 70 % no volume final de 100 ml evita o desen

Salgueiro
volvimento máximo da cor, enquanto que pouco ácido favorece a formação de precipitado ao adicionar-se o molibdato de amônio.

Para estudar este assunto foram usados os seguintes reativos:-

- a) Solução aquosa de vanadato de amônio a 0,25 %.
- b) Solução aquosa de molibdato de amônio a 10 %.
- c) Soluções padrões de fosfato contendo 100, 300 e 600 microgramas de fósforo por mililitro.

Procedimento:- Transferir, por meio de pipeta, 1 ml de cada padrão para frascos de Erlenmeyer de 50 ml, adicionar volumes suficientes dos diversos ácidos, de modo a obter-se as normalidades requeridas no volume final de 20 ml. Adicionar água destilada que com mais 2 ml de solução de vanadato de amônio e 1 ml de solução de molibdato de amônio, dê o volume final de 20 ml. Agitar após cada adição. Fizeram-se as leituras das % de transmissão no Colorímetro Beckman, modelo C, filtro azul de 440 milimicrons, tubo de 12 mm de diâmetro. Aproveitou-se a oportunidade para verificar a estabilidade da cor, fazendo-se leituras em diversos intervalos de tempo. Os resultados aparecem nos quadros 6 e 7. (Ver QUADROS 6 e 7).

Examinando os dados dos quadros 6 e 7 conclui-se que:

a) Para a mesma concentração de fósforo, as leituras (transmissões) foram as mesmas, para os diversos ácidos, quando a acidez variou de 0,4 a 0,8 normal.

b) Para a mesma concentração de fósforo, as leituras (transmissões) decresceram, quando a acidez decresceu abaixo de 0,4 normal.

c) Para a mesma concentração de fósforo, as leituras (transmissões) cresceram quando a acidez cresceu acima-

W. Regina
de 0,8 normal.

d) Em acidez 2 normal, não há formação da cor amarelada nem após 24 horas.

2.5. - Influência da mistura de ácidos em diversas concentrações sobre a formação do ácido fosfovanadomolibdico

Como na obtenção da solução final do fosfato se usa geralmente mais de um ácido ou o ácido residual é diferente daquele das soluções dos reativos, fez-se um estudo de diversas misturas de diversos ácidos, em concentrações de 0,1 a 0,8 normal, para concentrações de 100-300 e 600 microgramas de fósforo no volume final de 20 ml. Os ácidos foram misturados em volumes iguais de soluções de mesma concentração. Tomaram-se volumes das misturas de modo a obter-se acidez 0,1-0,2-0,4-0,6-0,8 normal no volume final de 20 ml. Obteve-se o complexo, seguindo o método descrito em 2.4. Fizeram-se as leituras da porcentagem de transmissão após 30 minutos e após 24 horas. Os dados obtidos acham-se nos quadros 8 e 9a (Ver QUADROS 8 e 9).

Os dados dos quadros 8 e 9 permitem concluir que:

a) Os ácidos nítrico, clorídrico, sulfúrico e perclórico fornecem as mesmas transmissões quer quando isolados quer quando misturados dois a dois ou três a três, conforme foi feito e apresentado nos quadros 8 e 9a, desde que a normalidade e a concentração de fósforo permaneçam constantes.

b) O intervalo de acidez 0,4 a 0,8 normal é o melhor, tanto para um só ácido como para as misturas de 2 ou 3 deles.

c) Dentro desse intervalo de acidez, para soluções padrões, a cor permanece constante mesmo após 24 horas.

Seleção
2.6. - Escolha do comprimento de onda

A diversidade de comprimentos de onda usados pelos autores é consequência da presença de íons interferentes (principalmente ferro), da acidez, da concentração dos reativos, tipo de aparelhamento empregado etc.

BARTON (1948), na análise de rochas fosfatadas, usou 400 milimicrons, no espectrofotômetro Beckman D.U. Diz êle que comprimento de onda de 420-480 milimicrons, recomendado por outros autores, é devido à influência do íon férrico, cuja absorção aumenta à medida que o comprimento de onda diminui.

BRABSON (1944), empregando o eletrofotômetro Fisher, na análise de calcário, usou 425 milimicrons.

BRIDGER et al. (1953), analisando 350 amostras de fertilizantes fosfatados, usaram 425 milimicrons, no colorímetro Klett-Summerson.

KOENIG & JOHNSON (1942), em 80 amostras de material biológico, recomendaram comprimento de onda de 430 milimicrons para 1,8 mg de pentóxido de fósforo por 100 ml de solução e 450 milimicrons para 2,5 mg de pentóxido de fósforo para 100 ml de solução, no eletrofotômetro Coleman, modelo 10-S.

QUINLAN & DE SESA (1955) recomendaram 400 milimicrons, no espectrofotômetro Beckman D.U. e citam BARTON (1948), o qual observou que o afastamento entre as curvas da prova em branco e a do heteropoliácido é maior em comprimento de onda de 400 milimicrons, isto é, o máximo de diferença entre prova em branco e complexo. BARTON notou também, que, para a mesma solução, a absorção aumentava à medida que o comprimento de onda tendia para a região do ultra-violeta.

DONALD et al. (1956) concluíram que o máximo de absorção para o heteropoliácido está na região de 320 milimicrons, mas julgaram satisfatório ler entre 430-480 milimi-

Handwritten signature
crons, na análise dos tubos fosfatados.

KITSON & MELLON (1944) recomendaram comprimento de onda de 460 milimicrons para espectrofotômetros e 470 milimicrons para colorímetros de filtro.

WILLARD & CENTER (1941), em análise de minérios de ferro, usaram 450 milimicrons para evitar absorção excessiva devido à cor do cátion férrico, em comprimentos de onda menores.

BRABSON et al. (1944) determinaram as curvas do ácido fosfovanadomolibdico, das soluções de nitrato e perclorato férrico e do filtro azul do Eletrofotômetro Fisher, no espectrofotômetro Beckman D.U. Notaram que a maior absorção do complexo está em um comprimento de onda menor que 320 milimicrons. Que a absorção do complexo é grande na faixa de onda coberta pelo filtro azul (\pm 350 - 490 milimicrons) Que a solução de perclorato férrico absorve menos do que a de nitrato, com o filtro azul. Até 100 mg de Fe_2O_3 em 100 ml de solução quase não dá absorção. Nas análises com o Eletrofotômetro Fisher, usaram o filtro azul que tem absorção máxima no comprimento de onda de 425 milimicrons.

BAGHURST & NORMAN (1955), na determinação de fósforo em aço, empregando o Spekker Absorptioneter Type H 700, com cubeta de 4 cm de espessura, usaram o filtro violeta Kodak nº 543, máximo de transmissão a 430 milimicrons.

EPPS (1950) usando o espectrofotômetro Beckman DU, na determinação de fósforo disponível em fertilizantes, escolheu o comprimento de onda de 400 milimicrons, com cubeta de 1 cm.

MURRAY & ASHLEY, (1938), usaram o fotômetro Pulfrich da Zeiss, com filtro cujo máximo de transmissão se dá no comprimento de onda de 430 milimicrons. Com esse aparelho fez determinações de fósforo em ferro e aço, pelo método

SAZ
do do ácido fosfovanadomolibdico.

GEE & DEITZ (1953) usando o espectrofotômetro Beckman DU, chegaram à conclusão que a melhor faixa de onda para se ler a absorção do complexo amarelo, na técnica da espectrofotometria diferencial, é a que vai de 380 a 450 milimicrons. Esta faixa de ondas está bem afastada da absorção máxima do complexo. O limite superior é determinado pela pequena absorção do complexo e o inferior pela elevada absorção do ensaio em branco. Os comprimentos de ondas mais próximos do limite inferior são mais apropriados para se ler a absorção na técnica por eles empregada. Usaram ainda, dentro desses limites, filtros azuis, Corning 5970, para a faixa de onda de 375 a 400 milimicrons e Corning 5113 para a faixa de 420 a 450 milimicrons, para evitar a influência da luz dispersa.

RACICOT (1941) mediu a porcentagem de transmissão da luz no espectrofotômetro Coleman Modelo 11, em comprimento de onda de 430 milimicrons. Determinou fósforo em clalcário, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, carbeto de cálcio e acetileno.

HILL (1947), na determinação de fósforo em aço, usou o Cenco Sheard Photometer, de filtro e o espectrofotômetro Coleman Modelo 11, comprimento de onda de 465 milimicrons, cubeta de 4 ou 5 cm, para 1 g de amostra de aço no volume final de 100 ml.

Para estudar a influência do comprimento de onda entre 400 e 500 milimicrons (permitido pelo Spectronic 20 que se encontra no laboratório) na transmissão porcentual da luz do complexo, foi executado um ensaio, cujos resultados acham-se apresentados no quadro 10, (Ver QUADRO 10).

Procedeu-se à formação do complexo da seguinte maneira : Transferiram-se para 6 frascos de Erlenmeyer de 50

Sp...
ml de capacidade, 1 ml de soluções padrões contendo 0-50-100 -150-200 e 300 microgramas de fósforo, respectivamente. Adicionou-se água para, com os outros reativos, perfazer o volume final de 20 ml, 5 ml de solução de ácido clorídrico 2 normal, 1 ml de solução aquosa de vanadato de amônio a 0,5%, 1 ml de solução aquosa de molibdato de amônio a 10 %, agitando-se após cada adição. Fez-se as leituras das transmissões, com o ensaio em branco como referência, com tubo de 12 mm de diâmetro e em comprimentos de onda de 400-420-440-460-480 e 500 milimicrons, após 15 minutos.

Os dados do quadro 10 permitem concluir que, trabalhando com o "Spectronic 20", com tubos de 12 mm de diâmetro, e usando a técnica recomendada, pode-se empregar os comprimentos de onda desde 400 a 480 milimicrons, para soluções puras de fosfato; contendo de 100 a 200 microgramas de fósforo em 20 ml.

A escolha do comprimento de onda é muito importante no caso da análise do ferro e do aço e dos minérios de ferro. Viu-se que em comprimentos de onda que se aproximam do violeta, a absorção pela cor do ferro torna-se cada vez maior.

Para estudar a influência do ferro na escolha do comprimento de onda, fez-se o seguinte ensaio: Transferiram-se, por meio de pipeta, 1-2-5-10 e 20 ml de uma solução de cloreto férrico, contendo respectivamente 1-2-5-10 e 20 mg de ferro, para cápsulas de porcelana. Depois de secar em banho-maria, foram adicionados 10 ml de ácido clorídrico (1+1) e evaporou-se a seco. Retomou-se com 20 ml de solução de ácido clorídrico (1+9) e a solução foi filtrada para balão de 100 ml. Lavou-se a cápsula e o filtro com água quente, esfriou-se e completou-se o volume. Transferiram-se 10 ml de cada solução para frascos de Erlenmeyer de 50 ml de ca

Shelley
pacidade, adicionaram-se 5 ml de solução de ácido clorídrico 2 normal, água para com os outros reativos perfazer o volume final de 20 ml, 1 ml de solução aquosa de vanadato de amônio 0,5 % e 1 ml de solução aquosa de molibdato de amônio a 10 %, agitando-se após cada adição. As leituras das transmissões foram feitas no "Spectronic 20", depois de 15 minutos, em tubo de 12 mm de diâmetro e comprimentos de onda de 400-420-440-460-480 e 500 milimicrons. Os resultados obtidos estão no quadro 11 (Ver Quadro 11).

Abaixo de 420 milimicrons, nas condições do ensaio, a absorção devida ao ferro é muito grande e 1 mg deste elemento para 200 microgramas de fósforo, no volume final de 20 ml, causa um erro positivo de mais de 5 %. No comprimento de onda de 460 milimicrons, até 5 mg de ferro para 200 microgramas de fósforo no mesmo volume, não mostram influência apreciável.

2.7. - Influência da temperatura

As divergências de opinião entre os autores, quanto à influência da temperatura, na formação do complexo, é mais acentuada no campo da análise de aços, ferros e minérios de ferro.

BAGHURST & NORMAN (1955) usaram por muito tempo uma técnica que, segundo eles, era muito sujeita à influência da temperatura. Tinham que usar uma família de curvas padrão para temperaturas que iam de 12 a 32°C.

Examinaram o comportamento do complexo em diversas situações.

Com solução de fosfato, em ausência de ferro, acidez 1,2 normal em ácido nítrico, houve um pequeno aumento da intensidade da cor do complexo com o aumento da temperatura.

Repetindo o ensaio anterior e fazendo variar a aci

Salgemma
dez de 0,2 a 2,0 normal, observaram que a variação da intensidade da cor do complexo devido à temperatura é relativamente pequena no intervalo 0,8-1,2 normal. A variação sobe rapidamente no intervalo de acidez de 1,2-2,0 normal, sendo muito grande nesta última normalidade. Para êles, o ótimo de acidez no que se refere ao máximo de intensidade da cor e mínima de variação com a temperatura é ao redor de 1,0 normal.

Em presença de 0,5 g de ferro de grande pureza (bastonetes espectrográficos de Hilger) houve intensificação e variação acentuadas da cor da solução com a temperatura. Esse efeito persiste mesmo após a dedução da cor de fundo devida ao nitrato férrico ou do ensaio em branco. Contudo, usando o método de KITSON & MELLON (1944), confirmaram os resultados de HILL(1947), isto é, as leituras são independentes da temperatura quando se subtrai delas o ensaio em branco. Estudaram também o efeito da temperatura relacionado com as técnicas da oxidação do fosfeto a ortofosfato, através do permanganato, do persulfato, ácido clorídrico com bromo, e ácido perclórico.

De tôdas as técnicas de oxidação, somente a do persulfato mostrou que a diferença de absorção entre o complexo e o ensaio em branco é independente da temperatura.

Estudaram ainda o efeito provável dos produtos finais da reação de oxidação, sobre a variação da cor do complexo com a temperatura. Fizeram os ensaios adicionando 1 g de sulfato de amônio nos seguintes casos:

- a) Em solução contendo 0,4 mg de P_2O_5 /100 ml
- b) Em solução contendo 0,4 mg de P_2O_5 /100 ml + 0,5 g de ferro.
- c) Em solução contendo 0,5 g de ferro

As diversas soluções foram apenas fervidas com á-

Helgerson
cido nítrico. Os resultados obtidos mostraram que o sulfato de amônio não tem influência sobre a cor do complexo em ausência de ferro. Em b e c a cor intensifica-se, em parte pela formação de sulfato férrico que é mais colorido que o nitrato férrico. Obtiveram um gráfico, relacionando transmissão com temperatura, em que as linhas para o ensaio em branco e para a cor do complexo são paralelas, indicando que a adição de sulfato de amônio permitiu obter-se uma diferença de transmissão constante no intervalo de temperatura estudado. Na ausência do sulfato de amônio o uso do ensaio em branco não assegura resultados independentes da temperatura. O sucesso de HILL (1947), reside, provavelmente, na formação fortuita do sulfato de amônio como produto final da oxidação pelo persulfato de amônio. Obtiveram os mesmos resultados com a adição de sulfato de sódio, mas não com a de nitrato de sódio. Isto indica que o "efeito estabilizador" em relação à temperatura, é produzido pelo íon sulfato.

Usando permanganato de potássio como oxidante e adicionando sulfato de amônio, obtiveram resultados - diferença constante entre as leituras do ensaio em branco e do complexo - independentes da temperatura, entre 10° e 35° C. É necessário porém que as leituras do ensaio em branco e do complexo sejam feitas à mesma temperatura.

BARTON (1948), na análise de rochas fosfatadas, notou que a temperatura tem pequena influência, mas de importância, sobre a intensidade da cor do complexo, como foi notado por CENTER & WILAARD (1942). O aumento de 10°C na temperatura aumentou a leitura de densidade ótica de 0,01 unidade.

BEEGLY (1957) cita literatura onde se afirma que, em solução sulfúrica, a temperatura não tem influência na determinação do fósforo pelo método em estudo.

Para BRABSON et al. (1944) a temperatura não é im-

Relatório
portante desde que se trabalhe entre 20° e 30° C.

BRIDGER et al. (1953) não encontraram variações significativas nas leituras efetuadas entre 24° e 30° C, quando deduziram a leitura devido ao ensaio em branco.

CENTER & WILLARD (1942) notaram que o ácido fosfovanadomolibdico é relativamente sensível à variação de temperatura e, para análises mais precisas, estas devem ser feitas em temperatura constante. Escolheram arbitrariamente a temperatura de 27°C. A transmissão da água destilada, praticamente não varia com a temperatura. Pode-se, portanto, substituir o ensaio em branco contendo ferro, pela água, eliminando a necessidade de conservar o ensaio em branco a uma temperatura definida. Ainda mais, a transmissão da água destilada não varia dentro de certo prazo, enquanto que uma solução de ferro colorida, bastante ácida do ensaio em branco, deve ser verificada constantemente contra uma solução padrão.

GEE & DEITZ (1953), na análise de rochas, dentes, ossos etc., empregaram a espectrofotometria diferencial. Disseram que, tratando-se as amostras e os padrões ao mesmo tempo, as variações de absorção do vanadato e do molibdato não combinados, devidas ao tempo e à temperatura, são automaticamente compensadas.

Para HILL (1947) a transmissão varia com a temperatura, em presença de sal férrico, não devido à variação da cor do complexo mas sim por causa da variação da cor do sal férrico. Tratando de maneiras diferentes duas amostras iguais de ferro, as cores das duas soluções mostraram a mesma variação na transmissão, independentemente da adição de vanadato e de molibdato de amônio. A solução contendo só fosfato não mostrou variação de transmissão com a mudança da temperatura. A mesma variação observada nas duas soluções -

Spallegri
féricas deve ser devido à variação na hidrólise dos sais férricos. A transmissão varia também com a composição do aço, mesmo quando medida à mesma temperatura. Acha que se pode compensar as variações de transmissão devidas à composição dos aços e à variação da temperatura, substituindo-se a referência de água destilada pelo ensaio em branco, constituído pela solução da amostra menos o vanadato. A transmissão é lida depois que as soluções atingem a temperatura ambiente. Com o uso do ensaio em branco como referência, o método torna-se mais preciso e é aplicável a maior variedade de ligas de ferro. Uma só curva serve para todos os tipos de aço.

Na análise de aços é preciso aquecer para dissolver a amostra. Adiciona-se o vanadato a quente ou depois de esfriar a solução de ferro, conforme o método empregado. KITSON & MELLON (1944) disseram que não faz diferença esfriar a solução de ferro à temperatura ambiente antes ou depois de adicionar o vanadato ou depois de adicionar o molibdato. Fez vendo-se porém durante 15-20 minutos após a adição do molibdato, forma-se precipitado.

Nas suas análises, MURRAY & ASHLEY (1938) não notaram variação na intensidade da cor do complexo, devido à temperatura, entre 20 e 30°C.

No estudo da influência da temperatura sobre a formação do ácido fosfovanadomolibdico, foi feito o ensaio seguinte:

Transferiram-se, por meio de pipeta, 1 ml de soluções padrões de fosfato, contendo 0-50-100-200 e 300 microgramas de fósforo, respectivamente, para frascos de Erlenmeyer de 50 ml de capacidade. Adicionou-se água, destilada, para (com os 3 ml de reativo) perfazer o volume de 20 ml. Em seguida foram acrescentados 2 ml de solução a 0,25% em vanadato de amônio e 6 normal em ácido sulfúrico, e 1 ml de

Phalagium
solução de molibdato de amônio a 10 %. Passaram-se as soluções assim obtidas para cubetas de 10 mm de espessura, que foram colocadas ao lado de uma prova provida de termômetro, para controle de temperatura, na geladeira. Usou-se o colorímetro "Spectronic 20" e o comprimento de onda escolhido - foi de 450 milimicrons. As temperaturas lidas no termômetro iam sendo anotadas após as leituras das transmissões. Para temperaturas acima de 20°C, as cubetas foram colocadas em estufa. Os dados obtidos aparecem no quadro 12. (Ver QUADRO 12).

Pode-se dizer que, conservados os outros fatores constantes, a temperatura não tem influência sobre a transmissão do ácido fosfovanadomolibdico, para soluções puras de ortofosfato, entre 15 e 30 °C.

Fez-se outro ensaio, variando a acidez, a concentração em fósforo e o comprimento de onda. As leituras foram feitas em tubos de 15 mm, após 30 minutos, no "Spectronic 20". Os resultados estão condensados no quadro 13. (Ver QUADRO 13).

Do quadro 13 conclui-se que para a mesma acidez, mesmo comprimento de onda e mesma concentração em fósforo, a transmissão é a mesma para as temperaturas entre 20 e 30°C, para soluções puras de fosfato.

2.8. - Interferência de íons diversos

BOLTZ & LUECK (1958) afirmam que: "Uma vantagem de método do ácido fosfovanadomolibdico, apesar da sua menor sensibilidade em relação ao do azul de molibdênio ou dos métodos modificados do ácido molibdofosfórico, é a sua liberdade relativa em relação à interferência de íons. Os íons silicato e arseniato influem pouco. Não interferem os seguintes íons: alumínio, amônio, bário, berilo, manganês (II), mercúrio (II), potássio, prata, sódio, estrôncio, estanho (II), uranila, zinco, zirconilo, acetato, iodato, lactato, molibdato, nitrato, nitrito, oxalato, perclorato, periodato, pirofosfato, salicilato, seleniato, silicato, sulfato, sulfito, tartarato e tetraborato. O cobre (II) e o níquel mudam a cor da solução, mas, lendo-se a 460 milimicrons em espectro fotômetro, pode-se tolerar até 1000 ppm desses íons. Ferro (II), sulfeto, tiosulfato e tiocianato, além de 100 ppm, interferem, reduzindo o ácido fosfovanadomolibdico ou o excesso de molibdato e azul de molibdênio.

Os íons bismuto, tório, arseniato, cloreto e fluoreto inibem o desenvolvimento da cor. Se presentes em quantidades relativamente grandes, deve-se esperar 30 minutos para que a intensidade da cor atinja o máximo. A concentração do íon arseniato não deveria exceder 100 ppm e a de cloreto e fluoreto, 50 ppm. Permite-se 400 ppm de íon bismuto. O cobalto (II) não deveria ultrapassar 100 ppm e o cromo (III), cerca de 10 ppm. Iodeto, dicromato e permanganato não deveriam estar presentes. Cério (IV), estanho (IV) e prata interferem porque formam precipitado ou turvação. Quando estão presentes grandes quantidades de silicato, cloreto ou ferro (III), recomenda-se evaporar a solução com ácido perclórico até quase secura. Este tratamento remove o íon cloreto, e desidrata a sílica, que pode ser filtrada. O ferro (III)

Spiegelman
absorve menos luz na forma de perclorato do que na de cloreto. Pode-se compensar uma concentração elevada desse íon, deduzindo-se o ensaio em branco, obtido nas mesmas condições do material em análise, sem adicionar o vanadato".

2.8.1. - Interferência do íon férrico

As soluções de sais férricos que se formam na determinação do fósforo pelo método do ácido fosfovanadomolibdico têm cor semelhante à desse complexo. Se ela não for eliminada, mascarada ou deduzida, conforme o método empregado, terá influência mais ou menos séria, segundo o teor de ferro no material.

BARTON (1948) disse que nas rochas fosfatadas o teor de ferro é pequeno e não interfere no método. Usa nas suas análises, comprimento de onda de 400 milimicrons.

BRABSON et al. (1944), na análise de calcários, chegaram à mesma conclusão de BARTON. Usaram ácido perclórico na preparação da solução de vanadato de amônio e na dissolução da amostra, porque o perclorato de ferro formado é praticamente incolor, segundo WILLARD & CENTER (1941).

Para HILL (1947), as variações observadas nas determinações do fósforo em presença do íon férrico são devidas à hidrólise dos sais férricos, a qual depende da temperatura em que foi obtida a solução. As transmissões de duas soluções férricas, sem adição de vanadato e de molibdato, variaram com a temperatura. A transmissão varia também com a composição do aço. O uso da prova em branco feita com amostras de ferro, como referência para acertar o zero do colorímetro, é melhor do que a água. Aquela compensa a variada composição dos aços e permite o uso de uma só curva-padrão para os vários tipos de aços. Disse que, em ausência de íon amônio e empregando-se como reativos o vanadato

Handwritten: Handwritten
de sódio e o molibdato de sódio, pode-se usar o tipo de prova em branco proposta por BOGATZKI, sem a necessidade de descolorí-la pelo fluoreto de sódio. (BOGATZKI usa prova em branco obtida com amostras de ferro mais molibdato de amônio e descolorida por fluoreto de sódio). Dêsse modo evita-se a introdução do íon fluoreto que, segundo KITSON & MELLON(1944), interfere na formação do complexo. HILL é de opinião que o íon fluoreto evita ou retarda muito o desenvolvimento plano-da côr de fundo, nas soluções de certos tipos de aço, em concentrações elevadas de sais férricos. Recomenda que não se faça a oxidação do fosfeto a fosfato com persulfato de amônio, pois êste introduziria na solução final o íon amônio que êle julga prejudicial.

KITSON & MELLON (1944) que aplicaram o método do ácido fosfovanadomolibdico na análise de aços, escreveram: "Na maioria dos métodos de determinação dos constituintes menores do ferro e do aço, usa-se alguma reação para converter o íon férrico colorido em complexo incolor. Várias das reações comumente usadas são impraticáveis no método do ácido fosfovanadomolibdico. É claro que não se pode empregar o ácido fosfórico para complexar o ferro. O íon fluoreto interfere na formação do complexo amarelo e não pode ser empregado. A redução do íon férrico a ferroso está fora de cogitação porque êste reduz em parte o complexo amarelo. Apesar da dissolução da amostra em ácido perclórico dar um sistema mais mensurável (WILLARD & CENTER, 1941) o método aqui recomendado provou ser mais rápido e mais fácil de controlar.

No caso presente, a formação da côr do ácido fosfovanadomolibdico, tem que ser feita em presença da côr da solução de sal férrico. A côr desta, ou côr de fundo, deve ser reproduzível para permitir uma avaliação segura da côr final total. Experimentos preliminares usando a técnica de

de Regener
MURRAY & ASHLEY (1938), revelaram dificuldades que podem ser atribuídas a esta cor de fundo. Os desvios eram pequenos e podiam passar despercebidos em vários métodos visuais. Como esses desvios eram maiores do que 2% do erro permíssível, quando se trabalha com espectrômetro registrador, procuram-se recursos para reduzir a variação.

Trabalhos posteriores provaram que se podia obter uma cor de fundo reproduzível, pelo método de MURRAY & ASHLEY (1938), só com o controle cuidadoso das condições experimentais. A oxidação por meio do peróxidissulfato de amônio diminuiu a necessidade desse controle rigoroso. Soluções férricas obtidas por meio deste oxidante eram mais reproduzíveis do que aquelas em que se usou o permanganato de potássio e não requeriam o controle cuidadoso das condições experimentais. O excesso de oxidante é facilmente eliminado pelo aquecimento, diminuindo-se assim uma operação. 100 ppm de ferro férrico para 1 ppm de fósforo não dão erro maior que 2%, considerado desprezível, fazendo-se as leituras em comprimento de onda de 460 a 480 milimicrons".

RACICOT (1951) fazendo as leituras da transmissão de soluções de perclorato férrico e de ácido fosfovanadomolibdico, em espectrofotômetro, notou que em comprimento de onda de 430 milimicrons, a transmissão era máxima para o complexo e mínima para a solução de ferro. Cita BRABSON et al. (1944) que recomendam filtro azul de 425 milimicrons pela mesma razão.

WILLARD & CENTER (1941) determinaram as curvas de transmissão de soluções de cloreto e de perclorato férrico. Observaram que a transmissão máxima para a solução de perclorato deslocava-se para a região do ultra-violeta e que esta solução incolor agora não interfere na leitura da transmissão da cor amarela do complexo. Quanto mais próximo da re -

Região
gião do ultra-violeta foram feitas as leituras, maior inter-
ferência do íon férrico e de se esperar. Por outro lado ,
fazendo-se as leituras próximo à região dos 550 milimicrons,
uma grande variação na concentração de fósforo faz pequena
diferença na transmissão da luz. Portanto, escolheram o com
primento de onda de 450 milimicrons como o melhor, porque ê-
le está tão próximo quanto possível da região do ultra-violet
a, sem contudo sofrer a interferência do ferro. A preci-
são do método, usando espectrofotômetro Coleman, modelo 10-
S, e comprimento de onda de 450 milimicrons é de 0,002%.

No presente trabalho estudou-se a influência do
íon férrico sobre a cor do complexo em soluções clorídrica,
níttrica, sulfúrica e perclórica.

Transferiram-se para frascos de Erlenmeyer de 50
ml, 1 ml das soluções dos diversos padrões de fósforo. Fo-
ram adicionados volumes variáveis de solução de cloreto fér-
rico, contendo 1 mg de ferro por ml. Junotu-se água que, ~~mas~~
os outros reativos perfaziam o volume total de 20 ml. Adicio-
nou-se 1 ml de solução aquosa de vanadato de amônio 0,5 % e
1 ml de solução aquosa de molibdato de amônio a 10 %. Agi-
tou-se o frasco após cada adição. Fizeram-se as leituras -
no colorímetro Beckman, modelo C, com filtro azul de absor-
ção máxima em onda de 440 milimicrons, após 30 minutos, em
tubos de 12 mm de diâmetro. Usou-se água destilada como re-
ferência para 100 % de transmissão. Por intermédio das cur-
vas padrões, calcularam-se os miligramas de fósforo coloca-
do e os encontrados. A diferença entre os dois valores dá,
em mg de fósforo, a quanto de fósforo correspondem os mg de
ferro colocados nos 20 ml de solução final. (Ver QUADRO 14).

Os diversos ácidos foram simplesmente adicionados
à solução fria de padrão e de cloreto férrico. Nestas con-
dições, o ácido sulfúrico foi mais eficiente na eliminação-

Relatório

da influência da cor do íon férrico sobre a cor do complexo. Nas soluções contendo somente ferro, os ácidos nítrico, sulfúrico e perclórico se equivalem na eliminação da cor devida ao íon férrico, isto é, suas soluções são mais ou menos da mesma cor. Em presença de fosfato, o ácido sulfúrico foi mais eficaz do que os outros.

No ensaio seguinte procurou-se reproduzir as condições práticas da determinação do fósforo em presença do ferro. Desta vez, usaram-se apenas 100 microgramas de fósforo para 50 microgramas de ferro, no volume final de 50 ml. As diversas soluções foram evaporadas, em cápsulas, sobre banho-maria, com 10 ml de ácido 6 normal (3 normal para o ácido sulfúrico). Retomou-se com 10 ml de ácido 3 normal. No caso do ácido sulfúrico, que não se evapora, retomou-se com água. Filtrou-se para balão volumétrico de 50 ml. Lavou-se a cápsula e o filtro com água quente até perfazer o volume de 35-40 ml. Esfriou-se o balão, adicionaram-se 2,5 ml de solução aquosa de vanadato de amônio a 0,5% e 2,5 ml de solução de molibdato de amônio a 10 %, agitando o balão após cada adição. Completou-se o volume com água, homogeneizou-se e fez-se a leitura das absorções no colorímetro Klett-Summerson, após 30 minutos, com filtro de absorção máxima em comprimento de onda de 440 milimicrons, em tubos de 12 mm de diâmetro interno. (Ver QUADRO 15).

O quadro 15 mostra que a menor absorção da luz se deu, no caso de ferro só, para o ácido perclórico. Isto quer dizer que a cor de fundo do perclorato férrico é menor que para os outros sais. Seguem-se o nitrato e o sulfato, igualmente coloridos e finalmente o cloreto que é bem mais colorido que os outros. Subtraindo-se as leituras das absorções da solução de fósforo só, das leituras correspondentes à cor total da solução de fosfato mais a dos sais férricos, a tra-

Alguns
tada com ácido perclórico é a que dá menor diferença; seguem
lhe em ordem crescente o sulfúrico, o nítrico e o clorídri -
co.

2.8.2. - Interferência do íon ortoarseniato

Os arseniats, germanatos e silicatos, em presença de vanadato e molibdato, formam complexos de coloração semelhante à do ácido fosfovanadomolibdico. Esses íons quando prejudicam a determinação do fósforo, podem ser eliminados de diversos modos. O arsênico do arseniato pode ser precipitado como pentassulfito em solução 6 normal de ácido clorídrico ou sulfúrico, ou pela volatilização por evaporação da solução com ácido clorídrico ou sulfúrico contendo bromo. O germanato também pode ser separado dessa forma. A sílica é insolubilizada por evaporação com ácido clorídrico ou perclórico concentrados e depois filtrada. (BOLTZ, 1958).

KITSON & MELLON (1944) que estudaram bem este assunto, notaram que a interferência do íon arseniato é prejudicial a partir de 100 partes dele para 1 parte de pentóxido de fósforo. Não notaram influência alguma quando estão na relação de 12,5 para 1. O erro ocasionado pela presença do íon é negativo a frio e positivo a quente. Esse íon retarda a formação plena da côr. Se a leitura for feita após 30 minutos, o erro cometido será menor.

No presente trabalho fez-se o estudo da influência do íon arseniato em relação ao tempo, concentração de arsênico, concentração de fósforo e acidez. Obteve-se a côr no volume final de 20 ml com 1 ml de solução aquosa de vanadato de amônio 0,5 % e 1 ml de solução aquosa de molibdato de amônio a 10 % e volumes de ácido para as concentrações desejadas. As concentrações de fósforo e arsênico são as que aparecem nos quadros. As leituras foram feitas no Beckman C, - filtro de 440 milimicrons, tubo de 12 mm de diâmetro ou no -

Revisão
Spectronic 20, cubeta de 10 mm de espessura e comprimento de onda de 470 milimicrons.

O quadro 16 mostra a influência do íon arseniato sobre o ácido fosfovanadomolibdico. (Ver QUADRO 16).

Vê-se que o íon arseniato dá leitura, nas condições do ensaio, a partir de 1 mg de As. Nota-se um erro negativo mesmo lendo-se após 30 minutos. O erro corresponde a 5 % de fósforo quando a proporção de arsênico para fósforo é de 100 para 1.

O erro é grande mesmo fazendo-se a leitura após 30 minutos.

Diante da afirmativa de KITSON & MELLON (1944) de que o erro diminui quando se fazem as leituras após 30 minutos, fez-se o ensaio cujos resultados estão no quadro 17. (Ver QUADRO 17).

O quadro 17 mostra que para as concentrações menores de arsênico até 1 mg/20 ml, a intensidade da cor, promovida pela formação do ácido fosfovanadomolibdico atinge o máximo antes de 5 minutos. À medida que aumenta a concentração de arsênico, cresce o tempo para que a cor atinja o máximo de intensidade. No caso da presença de 50 mg de As/20ml e desenvolvimento da cor, levou 120 minutos, sendo que 30 minutos praticamente não se formou.

Soluções contendo somente arsênico não formaram complexo, a frio, nem depois de 2 horas, como se vê pelo quadro 18. (Ver QUADRO 18).

As pequenas diferenças de leitura são devido à variação de voltagem e diâmetro dos tubos.

No quadro 19 estão os resultados da influência do íon arseniato sobre a formação de intensidade máxima da cor em diversas concentrações de ácido sulfúrico. As leituras foram feitas após 10-15-20-25 e 30 minutos.

Vê-se que a influência do íon arseniato foi a mes

Relatório
ma para as concentrações de ácido entre 0,4 e 1,0 normal, para as concentrações menores de arsênico. Nestas concentrações menores, a cor atingiu o máximo antes de 10 minutos. Para as concentrações maiores de As a cor não atingiu o máximo nem após 30 minutos. Quanto menos ácida a solução mais depressa a cor atinge o máximo.

2.8.3. - Interferência do íon fluoreto

KITSON & MELLON (1944) notaram que o íon fluoreto dificulta a formação do ácido fosfovanadomolibdico. Fazendo-se a leitura da transmissão ou da absorção após 30 minutos o erro cometido é menor. Aquecendo-se a solução em banho-maria durante 10 minutos após adicionar o molibdato, obtém-se o mesmo resultado. Mesmo assim, o erro cometido não é desprezível se houver 100 partes de íon fluoreto para 1 parte de fósforo.

QUINLAN & DE SESA (1955) encontraram interferência do íon fluoreto a partir de 10 ppm no volume final de 100 ml de solução, na análise de minérios de urânio.

Para DONALD et al. (1956) a concentração de íon fluoreto encontrada normalmente nos adubos fosfatados não afeta a determinação do fósforo pelo método em estudo.

Neste ensaio fez-se o estudo da influência do íon fluoreto sobre a formação do ácido fosfovanadomolibdico em ausência e em presença do íon férrico.

Soluções usadas:

- a) Solução de fluoreto de sódio contendo 5 mg de íon fluoreto por mililitro.
- b) Solução aquosa de vanadato de amônio a 0,5%.
- c) Solução aquosa de molibdato de amônio a 10%.
- d) Solução de cloreto férrico contendo 5 mg de ferro por mililitro.

e) Solução de ácido clorídrico 6 normal.

f) Solução de fosfato contendo 100 microgramas de fósforo por ml.

Procedimento: - Em frascos de Erlenmeyer de 50 ml, transferiram-se volumes de cada solução, contendo as quantidades de elemento que aparecem no quadro 20, de padrão, solução de ferro, de fluor, ácido, água, vanadato, molibdato, agitando após cada adição. Fez-se as leituras das transmissões no "Spectronic 20", comprimento de onda de 470 milimicrons, após 30 minutos para o ensaio sem ferro. (Ver QUADRO 20).

Do quadro 20 deduz-se que, a frio, na proporção de 100 partes para 1 de fósforo, o íon fluoreto não influi na formação do complexo amarelo. Em proporções maiores, diminui a intensidade da cor, chegando mesmo a inibi-la na proporção de 500 a 600 partes de fluoreto para 1 parte de fósforo.

Fez-se o segundo ensaio com três variações:

a) Sem fósforo, com 5 mg de ferro e de 5 a 50 mg de fluor.

b) Sem ferro, com 100 microgramas de fósforo e de 5 a 50 mg de fluor.

c) Com 100 microgramas de fósforo, 5 mg de ferro e de 5 a 50 mg de fluor.

Fez-se a leitura das transmissões depois de 10-15 e 30 minutos, no "Spectronic 20", comprimento de onda de 470 milimicrons. (Ver QUADRO 21).

Dos dados obtidos pode-se concluir que:

1) Em ausência de fósforo e ferro, mesmo na concentração de 65 mg por 20 ml de solução, não confere cor à solução.

2) Em ausência de ferro, para 100 microgramas de

Polymers
fósforo, o íon fluoreto a partir de 5 mg, começa a influir negativamente sobre a formação da cor. Mesmo após 30 minutos a cor não se desenvolve completamente.

3) 25 mg de íon fluoreto por 20 ml de volume final de solução, em ausência de fosfato, elimina a cor da solução devida a 5 mg de ferro.

4) Em ausência de ferro, 40 a 50 mg de íon fluoreto inibem completamente a formação do complexo para 100 miligramas de fósforo.

5) Em ausência de ferro, são toleradas até 100 partes de íon fluoreto para 1 parte de fósforo.

2.8.4. - Interferência do íon ortossilicato

O íon silicato em presença dos íons vanadato e molibdato, forma um complexo de cor semelhante à do ácido fosfovanadomolibdico. Como o silício é muito comum em muitos materiais, é preciso eliminar a sua ação sobre o método de análise em estudo.

MURRAY & ASHLEY (1938) não aconselham o método para aços com mais de 4 % de silício.

WILLAR & CENTER (1941) não notaram influência do silício na análise de minérios de ferro, quando a solução era evaporada com ácido perclórico. Como foi visto, este tratamento, além de dar perclorato de ferro incolor, insolubiliza a sílica que é separada por filtração.

DONALD et al. (1945) disseram que o silício forma um composto amarelo semelhante ao do fósforo. Sua cor, porém, é muito menos intensa e se desenvolve muito vagarosamente, quando comparada com a cor do ácido fosfovanadomolibdico. Notaram que após 5 minutos, uma solução contendo 1 mg de silício por 100 ml, não apresentava coloração, enquanto que a cor do complexo de fósforo tinha atingido o máximo nes

Delegado
se mesmo espaço de tempo.

KITSON & MELLON (1944), admitiram ter cometido um erro de 2 % nos resultados analíticos, quando havia até 100 partes de silicato para uma parte de fósforo. O silicato, assim como outros íons, tem o inconveniente de retardar a formação da cor do complexo, quando em concentração elevada.

No estudo da interferência do silício foram considerados vários casos.

a) Influência do íon silicato sobre a formação do ácido fosfovanadomolibdico, quando se adiciona, a frio, solução de silicato de sódio à solução de fosfato.

Os reativos são os mesmos anteriores, com exceção da solução de silicato de sódio, contendo 5 g de silício por litro. Desta solução, foram adicionados a 100 microgramas de fósforo, de 0 a 50 mg de silício, conforme se vê no quadro 22. A acidez foi 0,5 normal em ácido nítrico, no volume final de 20 ml. Obteve-se o complexo pela técnica já descrita. As transmissões foram lidas no Beckman C, com filtro de 440 milimicrons de comprimento de onda, tubos de 12 mm de diâmetro, após 30 minutos. Os dados estão registrados no quadro 22. As diferenças de fósforo encontradas correspondem à influência do silício. (Ver QUADRO 22).

Pelo quadro 22 vê-se que fazendo-se as leituras após 30 minutos, 1 mg de silício, no volume final de 20 ml - corresponde a 5 microgramas de fósforo. Dois miligramas de silício em presença de 100 microgramas de fósforo, nos 20ml de volume final, não mostraram influência.

b) Influência do íon silicato sobre o tempo de desenvolvimento da cor do ácido fosfovanadomolibdico.

Neste ensaio foi empregado o mesmo método na obtenção do complexo, mudando apenas o ácido (sulfúrico 6 normal). Fizeram-se as leituras no "Spectronic 20", comprimento de on

de P. Pellegrini

da de 470 milimicrons, tubos de 12 mm de diâmetro, após 5-10-15-20-30 e 60 minutos. Os resultados estão no quadro 23. (Ver QUADRO 23).

Pelo quadro 23 vê-se que 5 mg de silício, em ausência de fósforo, no volume final de 20 ml, já dão leitura. A cor atinge o máximo de intensidade em 5 minutos. Para concentrações maiores de silício, a cor demora mais de 5 minutos para atingir o máximo de intensidade. Em presença de 100 ou de 600 microgramas de fósforo, 25 a 50 mg de silício, influem na intensidade da cor total, mas esta atinge o seu máximo antes de 5 minutos. O silício mesmo naquelas concentrações não influenciou no tempo de desenvolvimento da cor.

c) Influência da acidez sobre o tempo e intensidade do desenvolvimento da cor do complexo em presença de silício.

As quantidades de fósforo e de silício assim como a acidez e o tempo de leitura estão registrados no quadro 24. Seguiu-se o método anterior na obtenção da solução colorida. Empregou-se o ácido sulfúrico. Fizeram-se as leituras com o "Spectronic 20", comprimento de onda de 470 milimicrons, cubeta de 10 mm de espessura. (Ver QUADRO 24).

O quadro 24 mostra que a cor do complexo, em ausência de silício, como já foi visto no estudo da influência da acidez, demora mais de 5 minutos para atingir o máximo de intensidade, em acidez acima de 0,8 normal. Na proporção de 300 microgramas de fósforo para 1-2-3-4 mg de silício, em acidez ^{0,6} normal, a cor do complexo atinge o máximo antes de 5 minutos. Para 300 microgramas de fósforo em presença de 25 mg de silício, no volume final de 20 ml, o tempo para o complexo atingir o máximo de cor, aumenta com a acidez. A intensidade da cor total foi maior no segundo caso, a par-

delegado
tir de 2 minutos, mas atingiu a intensidade máxima ao mesmo tempo que a solução de fosfato sem silício.

d) Influência do ácido perclórico na insolubilização.

Evaporaram-se, em cápsulas de porcelana, ao banho-maria, soluções sem e com 200 microgramas de fósforo, às quais se adicionaram 0-1-2-5-10 e 20 mg de silício, na forma de solução de silicato de sódio, com 10 ml de ácido perclórico 6 normal. Retomou-se com 10 ml de ácido perclórico 3 normal, filtrou-se a solução por papel SS 589 faixa azul para balões volumétricos de 50 ml, lavou-se com água quente até volume de 35-40 ml, esfriou-se, adicionaram-se 1 ml de solução aquosa de vanadato de amônio a 0,5% e 1 ml de solução de molibdato de amônio a 10 %, agitando após cada adição. Completou-se o volume e agitou-se. Fizeram-se as leituras da absorção no aparelho Klett, comprimento de onda de 440 milimicrons, - tubos de 12 mm de diâmetro, após 5-10-15-30 e 40 minutos. (Ver QUADRO 25).

O quadro 25 mostra que a insolubilização da sílica pelo ácido perclórico é eficiente. As diferenças de leituras não são significativas no caso do colorímetro Klett.

Handwritten signature

2.9. - Sensibilidade do método

O método como foi usado no começo era considerado cêrca de 10 vêzes menos sensível que o do azul de molibdênio. Era aplicado sômente na análise de materiais intermediariamente ricos, entre os analisados pelos métodos colorimétricos do azul de molibdênio e suas modificações e os volumétricos e gravimétricos. Ultimamente passou a ser usado para os materiais os mais ricos em fósforo como os fatos naturais e os fertilizantes.

Estudando-se a formação do complexo, em relação à acidez, concentração do fósforo, vanadato e molibdato e do comprimento de onda, notam-se os seguintes fatos:

a) À medida que a acidez aumenta, diminui a velocidade da reação para qualquer concentração dos reativos, como as usadas normalmente.

b) A intensidade da côr torna-se cada vez mais fraca e, acima de acidez 2 normal não se forma, para as concentrações estudadas dos reativos.

c) Quanto maior o comprimento de onda, menor a sensibilidade, para as concentrações de ácido e demais reativos estudados.

Parece que, diluindo a acidez e todos os componentes do complexo e fazendo-se as leituras em comprimento de onda menor, tendo o máximo cuidado com as contaminações, a sensibilidade torna-se maior e, pode-se determinar quantidades menores de fósforo. Segundo MICHELSEN (1957), é possível determinar-se de 0,1 a 2,5 gamas de fósforo por ml de solução, em acidez 0,04 normal e comprimento de onda de 315 milimicrons e reativos cêrca de 25 vêzes ^{mais} diluídos dos que os até agora usados.

No quadro 26 aparecem os resultados obtidos com 20-40 e 60 microgramas de fósforo no volume final de 20 ml,

Relatório

usando-se 1 ml de vanadato 0,05 %, 1 ml de molibdato de amônio 1% e acidez 0,01-0,02 e 0,05 normal. As porcentagens de transmissão foram lidas no "spectronic 20", cubeta de 10 mm de espessura, comprimentos de onda de 360-370-380-390-400 - 420 milimicrons. (Ver QUADRO 26).

O método do azul de molibdênio, reduzido pelo cloreto estânico em meio sulfúrico, permite determinar 0,4ppm de fósforo a 50 % de transmissão (WOODS with MELLON, 1941).

Pelo quadro 26 vê-se que, a 50 % de transmissão, é possível determinar-se 1 ppm de fósforo em acidez 0,01 normal e comprimento de onda de 400 milimicrons ou em acidez 0,02 normal e comprimento de onda de 380 milimicrons ou em acidez 0,05 normal e comprimento de onda de 360 milimicrons. Resta saber se é possível trabalhar nessas condições em presença de íons interferentes. O íon férrico provavelmente, dará uma cor de fundo muito acentuada. Viu-se que nas condições usuais de trabalho o método é empregado até para adubos e rochas fosfatadas. O método tem amplitude maior do que todos os outros conhecidos.

2.10. - Relação entre a concentração de fósforo e a densidade ótica das soluções

Já foi visto quais as concentrações de fósforo e de reativos usados na obtenção do complexo. Agora, trata-se de saber que relação existe entre a concentração de fósforo e a densidade ótica da solução. Esta relação depende do aparelho, do comprimento de onda escolhido, da espessura da camada de solução colorida atravessada pela luz, da acidez, dos interferentes, do volume final da solução, da observância à lei de Lambert-Beer, etc.

BARTON (1948) trabalhando com o espectrofotômetro Beckman, modelo DU, comprimento de onda de 400 milimicrons

St. Helena
e cubetas de 10 mm de espessura, obteve correlação linear entre absorção e concentração de fósforo até 1,75 mg de P no volume final de 100 ml. Para o colorímetro Klett-Summerson, filtro azul de absorção máxima a 420 milimicrons, a correlação deu-se até 0,87 mg de P no volume final de 100 ml.

KITSON & MELLON (1944), usando espectrofotômetro registrador G.E., cubeta de 10 e de 50 mm de espessura, comprimento de onda de 460 milimicrons, obtiveram o mesmo resultado de BARTON.

Resultado idêntico foi obtido por KOENIG & JOHNSON (1942) com o espectrofotômetro Coleman, modelo 10-S, em comprimento de onda de 430 milimicrons. Em comprimento de onda de 450 milimicrons, houve correlação linear até 2,5 mg de P no volume final de 100 ml.

QUINLAN & DE SESA (1955) recomendam que se trabalhe com concentrações de 0,13 a 0,5 mg de P, em 100 ml de solução, para resultados melhores. Trabalharam com o espectrofotômetro Beckman DU, cubeta de 10 mm, comprimento de onda de 400 milimicrons.

DONALD et al. (1956) dizem que só com os espectrofotômetros se obtém correlação linear entre absorção e concentração de fósforo, para o método em apreço. Para os aparelhos dotados de filtro, obtiveram curvas cujo aspecto depende da monocromaticidade da luz.

Os dados que vão ser apresentados neste trabalho sobre a correlação entre a concentração de fósforo e a absorção, foram obtidos com 5 aparelhos de marcas diferentes. Os aparelhos empregados foram os seguintes:

a) Colorímetro portátil EEL, fabricado pela Evans Electroselenium Ltd. Essex, Inglaterra. Opera com bateria de 2 volts e corrente alternada de 180-250 V 50-60 ciclos. O filtro azul que acompanha o aparelho tem absorção máxima no comprimento de onda de 480 milimicrons. É equipado com

Belgium
uma fotocélula de barreira EEL, de selênio. Comporta tubos de 10 e 15 mm de diâmetro. Só tem um contrôlo que é sobre a luz incidente. A escala é logarítmica e dá absorção.

b) Colorímetro "Electro-Synthese Junior", fabricado pelos "Laboratórios d'Electronique Appliquée", Paris, France. Opera com corrente alternada. Equipado com uma fotocélula de barreira. O filtro azul, montado em disco embutido no aparelho, tem absorção máxima a 475 milimicrons. Escala de transmissão e de densidade ótica. Um contrôlo. Admite tubos de 12 e 16 mm.

c) Colorímetro Beckman, modelo C, construído pela Beckman Instruments, Inc., Fullerton, California, U.S.A. Trabalha em corrente alternada. Tem uma célula fotoelétrica de emissão. Dois controles, um para acertar no zero, com 10 estágios de amplificação e outro para acertar o 100 % de transmissão. Escala dupla, de transmissão e de densidade ótica. O filtro azul tem absorção máxima no comprimento de onda de 440 milimicrons. Comporta tubos de 13 e 15 mm de diâmetro.

d) Colorímetro fotoelétrico Klett-Summerson, da Klett Manufacturing Co. New York, U.S.A. Funciona com corrente contínua ou alternada. Tem duas células de barreira. Escala que dá a densidade ótica multiplicada por um fator. Dois contrôles, um para por o ponteiro no zero e o outro para equilibrar a corrente nas duas células. O filtro azul tem absorção máxima e comprimento de onda de 440 milimicrons. Aceita tubos de 12 mm de diâmetro e de 2 comprimentos. No mais curto pode-se ler com o mínimo de 2 ml de solução e para o mais comprido, a partir de 5 ml de solução.

e) Colorímetro "Spectronic 20" da Bausch & Lomb Optical Co., Rochester, N.Y. U.S.A. Tem grade de refração e escala de comprimento de onda, contrôlo de amplificação para acertar o zero, contrôlo de luz para acertar o 100 % de trans₆

J. P. ...

missão. A escala dupla é graduada em % de transmissão e densidade ótica. Aceita tubos de 16 mm, 20 mm e cubeta de 10mm.

Foi preparada uma série de soluções padrões, contendo 50-100-200-300-400-500-600-700 e 800 microgramas de fósforo por ml de solução. Transferiu-se 1 ml de cada solução padrão para frascos de Erlenmeyer de 50 ml de capacidade, de modo que com a prova em branco, foram empregados 10 frascos. Foram adicionados a cada frasco, 16 ml de água destilada (17 para o ensaio em branco), 2 ml de solução de metavanadato de amônio a 0,25 % e 5 normal em ácido nítrico, 1 ml de solução aquosa de paramolibdato de mônio a 10 % . Agitou-se após cada adição. Esperou-se 10 a 15 minutos após a adição do último reativo e procedeu-se à leitura nos diversos aparelhos.

Como o volume final foi de 20 ml, as concentrações em fósforo das diversas soluções foram as seguintes:

<u>Nº do frasco</u>	<u>Microgramas de fósforo</u>	<u>ppm de fósforo</u>
1	0	0
2	50	2,5
3	100	5,0
4	200	10,0
5	300	15,0
6	400	20,0
7	500	25,0
8	600	30,0
9	700	35,0
10	800	40,0

Os dados obtidos com os diversos aparelhos acham-se condensados nas figuras de 1 a 5.

Essas figuras esclarecem que a relação entre a concentração de fósforo e a densidade ótica das soluções é variável. Pode-se apresentar na forma de uma reta ou segmentos de retas e de curvas.

Allegria

3. - APLICAÇÕES DO MÉTODO DO ÁCIDO FOSFOVANADOMOLÍBDICO

Uma vez estudadas as características mais importantes do método do ácido fosfovanadomolibdico, apresenta interesse agora a sua aplicação na determinação do fósforo em diversos materiais.

3.1. - Em padrões

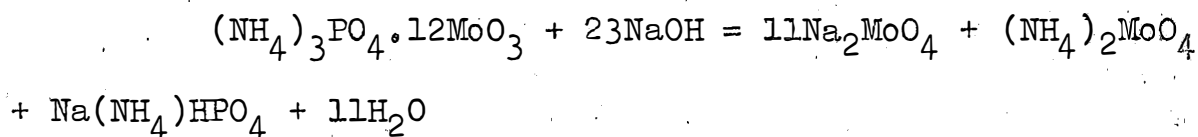
Em primeiro lugar foi feita a aplicação do método em solução padrão de fosfato. Os resultados foram comparados com os obtidos pelo método volumétrico.

a) Método volumétrico

Transferem-se, por meio de pipeta, 5 ml de solução de padrão, contendo 1 mg de P por ml, para copos de 250 ml. Adicionam-se 80 ml de água destilada, 3 gotas de fenolftaleína a 1 % e neutraliza-se com amoníaco. Adicionam-se 10 ml de ácido nítrico e neutraliza-se novamente com amoníaco. Adicionam-se 10 ml de ácido nítrico e neutraliza-se novamente com amoníaco. Adicionam-se 12 ml de ácido nítrico e aquece-se a solução a 40-50°C. Adicionam-se aos poucos, agitando energicamente, 20 ml de solução de molibdato de amônio a 10 %. Deixa-se 30 minutos a essa temperatura, agitando de vez em quando. Filtra-se, por decantação, por papel S&S 589, faixa azul (ou em GOOCH com pasta de papel e sucção). Lava-se o precipitado e o filtro, com porções de 20 ml de água destilada, decantando com cuidado para ficar o máximo de precipitado no copo. Continua-se a lavagem até que 20-40 ml do líquido de lavagem mais uma gota de fenolftaleína, deem reação alcalina com uma gota de solução de hidróxido de sódio 0,100 normal. Passa-se o papel de filtro com o precipitado para o copo em que foi feita a precipitação. Dissolve-se o precipitado com um volume medido e mais que suficiente

de hidróxido de sódio 0,100 normal (ou mais concentrada conforme o volume do precipitado), adicionam-se 3 gotas de fenolftaleína, 50 ml de água e titula-se o excesso de hidróxido de sódio com ácido clorídrico ou sulfúrico 0,100 normal.

Calcula-se o fósforo baseado na reação:



pela qual, 1 ml de NaOH normal ou 1 e.mg de NaOH equivale a 1,3467 mg de P ou 3,088 mg de P₂O₅.

b) Método colorimétrico

Transferiu-se, por meio de pipeta, para balões de 100 ml, 1 ml de solução padrão contendo 1 mg de fósforo por ml. Adicionaram-se 40-50 ml de água, 10 ml de ácido sulfúrico 5 normal, 5 ml de solução de metavanadato de amônio 0,5 % e 5 ml de solução de molibdato de amônio a 10 %, agitando-se os balões após cada adição. Completou-se o volume e homogeneizou-se. Leu-se a transmissão no Colorímetro Klett, tubo de 12 mm, filtro de absorção máxima a 440 milimicrons, após 15 minutos.

Os resultados de 5 repetições para cada método aparecem no quadro 27. (Ver QUADRO 27).

Halloguino

3.2. - Em vegetais

Também neste caso foram comparados os dois métodos. Foram feitas 2 repetições para cada método. De cada solução tomou-se 1 alíquota para o método volumétrico e outra para o colorimétrico.

a) Método volumétrico

Incineram-se 2 g da amostra seca a 60-70°C, em capsula de porcelana, a 500-500°C. Adicionam-se 10 ml de ácido clorídrico (1+1) e evapora-se a seco em banho-maria. Retomou-se com 20 ml de ácido clorídrico (1+9) e filtrou-se por papel S&S 589, faixa azul, para balão de 100 ml. Lavou-se a cápsula e o filtro com água quente, esfriou-se o frasco e completou-se o volume. Em alíquota de 40 ml, determinou-se o fósforo como foi visto em 3.1., parte a.

b) Método colorimétrico

Em alíquota de 5 ou 10 ml, para um volume final de 50 ml ou em alíquota de 2 ou 5 ml para volume final de 20 ml, determinou-se o fósforo como em 3.1., parte b, guardando as proporções dos reativos e ácido. Os resultados, média de 2 repetições, aparecem no quadro 28. (Ver QUADRO 28).

3.3. - Em rochas

Neste caso não foi feita a comparação dos dois métodos porque as rochas analisadas eram pobres em fósforo e o método volumétrico exigiria uma amostra muito grande, o que tornaria o ataque difícil. Usou-se a técnica da recuperação como meio de aferição dos resultados obtidos.

Assim, foram adicionados 50 microgramas de fósforo nas alíquotas das soluções das rochas (diabase, granito, meláfiro, arenito de Baurú e calcário) e depois o mencionado elemento foi determinado na solução original e nas

Allegoria

alíquotas que receberam a adição. Os resultados são apresentados no quadro 29. (Ver QUADRO 29).

4. - RESUMO E CONCLUSÕES

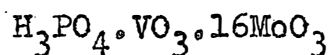
O presente trabalho relata o estudo feito sobre o método colorimétrico de determinação do fósforo, baseado na formação do ácido fosfovanadomolibdico, de cor amarela.

Assim, foram estudados muitos aspectos do método em apreço, dentre os quais são dignos de nota os seguintes:

- a) Constituição provável do ácido fosfovanadomolibdico.
- b) Estabilidade do complexo.
- c) Influência da acidez e da presença de dois ou mais ácidos diferentes na formação do complexo.
- d) Influência da temperatura na formação do complexo.
- e) Comprimentos de onda mais adequados para a leitura da transmissão do complexo.
- f) Influência de diversos íons como ferro, arseniato, silicato e fluoreto na formação do complexo.
- g) Sensibilidade do método.
- h) Relação entre a concentração em fósforo e a densidade ótica das soluções, obtida com diversos tipos de aparelhos.
- i) Aplicação do método na determinação do fósforo em vegetais e em rochas.

Os dados obtidos permitem concluir que:

- 1) A fórmula mais provável é a seguinte:



isto é, na molécula do ácido fosfovanadomolibdico a relação entre fósforo, vanádio e molibdênio é de 1:1:16, confirmando o que obteve MISSON em 1908.

- 2) O complexo formado em ausência de interferentes e nas melhores condições de acidez, temperatura, concen

Salgueiro
tração de fósforo etc., atinge o máximo de absorção dentro de 5 minutos e assim permanece pelo menos por 24 horas.

3) Os reativos podem ser empregados na proporção de 1 ml de solução de vanadato de amônio a 0,5 % e 1 ml de molibdato de amônio a 10 %, num volume total de 20 ml, quando a acidez está compreendida entre 0,4 e 0,8 normal.

4) Usando-se o ensaio em branco como referência, não há inconveniente em se usar 4 vezes o volume de molibdato e 2 vezes o volume de vanadato a mais do necessário para formar o complexo.

5) O reativo misturado, isto é, vanadato e molibdato de amônio em solução sulfúrica, conserva-se pelo menos por 4 semanas.

6) O intervalo de acidez 0,4 a 0,8 normal é o melhor quando se usam os reativos nas concentrações vistas em 3. Abaixo de 0,4 normal, a absorção aumenta muito. Acima de 0,8 normal, a absorção diminui e chega praticamente a zero, quando a acidez for 2 normal.

7) As misturas se comportam como os ácidos separados tanto no que diz respeito à velocidade da reação como à absorção.

8) Para soluções puras de fosfato ou em ausência de ferro, nas condições vistas em 3 e 6, pode-se usar comprimento de onda de 400 a 480 milimicrons.

9) Em soluções puras de fosfato, a absorção do ácido fosfovanadomolibdico formado é constante entre 20 e 30° C.

10) O íon férrico tem uma influência variável conforme o ácido presente. Para os ácidos sulfúrico, nítrico e perclórico, 2 mg de ferro em 20 ml de solução já forneceram uma certa absorção, em ausência de fósforo. Com o ácido clorídrico o íon férrico apresenta uma absorção maior.

Salgemma

Quando em presença de 100 microgramas de fósforo, 2,5 e 10 miligramas de ferro exerceram também influência variável, em função do ácido presente. O ácido clorídrico - permitiu ao ferro uma influência maior, vindo a seguir o ácido perclórico, o nítrico e finalmente o sulfúrico.

Evaporando os ácidos clorídrico, nítrico, sulfúrico e perclórico em presença de 100 microgramas de fósforo e 50 mg de ferro, a influência deste cátion foi sempre maior com o ácido clorídrico, vindo depois, em igualdade de condições, o ácido nítrico e o sulfúrico. O ácido perclórico permite menor influência do íon férrico.

Esta discrepância obtida da influência do ferro em presença do ácido perclórico sem evaporar e evaporando, pode ser explicada pela formação de um complexo do ferro e o ânion perclorato que teve lugar mais intensamente quando houve evaporação.

11) O íon ortoarseniato na proporção de 100 partes de arsênico para uma parte de fósforo, dá êrro negativo de cerca de 5 %, mesmo que se leia a absorção após 30 minutos. Na proporção de 500 partes para 1, o complexo não atinge o máximo de absorção nem em 120 minutos, sendo que em 30 minutos praticamente não se formou.

12) O íon fluoreto na proporção de 50 partes de fluor para 1 parte de fósforo, começa a agir negativamente sobre a formação do complexo. Nessas proporções, nem em 30 minutos o complexo atinge o máximo de absorção. Em ausência de fosfato, 25 mg de íon fluoreto eliminam a cor provocada por 5 mg de íon férrico. Para 100 microgramas de fósforo no volume de 20 ml, 40 a 50 mg de íon fluoreto, inibem o aparecimento da cor. Em ausência de ferro, são toleradas até 100 partes de íon fluoreto para 1 parte de fósforo.

Allegri

13) Em ausência de fósforo, 1 mg de silício no volume final de 20 ml fornece uma absorção correspondente a 5 microgramas de fósforo, mesmo após 30 minutos. Na proporção de 20 partes de silício para 1 de fósforo, o íon ortosilicato não tem influência na absorção. Em ausência de fósforo, 5 mg de silício para o volume final de 20 ml, provocam cor que atinge o máximo de absorção em 5 minutos. Para concentrações maiores, a cor demora mais para atingir o máximo de intensidade. Em presença de 100 microgramas de fósforo no volume de 20 ml, 25 a 50 mg de silício não influíram no tempo de formação do complexo. Tanto em ausência como em presença de silício, quanto maior a acidez, mais demorada é a formação do complexo. A insolubilização da sílica por evaporação com ácido perclórico e filtração, elimina a sua influência sobre a formação do complexo.

14) Para o método em apreço, usando-se condições adequadas de acidez e de concentração de reativos (10 vezes mais diluídos) e comprimento de onda menor (360 a 420 milimicrons), é possível determinar 1 ppm de fósforo.

15) A correlação entre concentração de fósforo e densidade ótica, varia com a técnica e aparelho empregado. De um modo geral, para os aparelhos usados neste trabalho, a relação entre a concentração em fósforo e a densidade ótica das soluções foi variável. Apresentou-se na forma de reta, de segmentos de reta e mesmo de curvas. Com o "Spectronic 20", essa relação foi linear até 400 a 500 microgramas de fósforo por 20 ml.

16) O método de determinação colorimétrica do fósforo, baseado na formação do ácido fosfovanadomolibdico, pode ser empregado com muito sucesso na análise de vegetais e de rochas.

%%%

LITERATURA CITADA

- Pellegrino*
- BAGHURST, H.C., & J.V. NORMAN. 1955 - Effect of Temperature on Photometric Determination of Phosphorus in Steel. Anal. Chem., 27:1070-73.
- BARTON, C.J., 1948 - Photometric Analysis of Phosphate Rock. Anal. Chem., 20:1068-73.
- BEEGHLY, H.F., 1957 - Analytical Reviews. Anal. Chem., 29: 638-43.
- BOLTZ, D.F. & C.H. LUETZ, 1958 - Colorimetric Determination of Nonmetals. Editado por Boltz, D.F., pp 29:46, Chemical Analysis, Volume 8. Interscience Publishers. New York.
- BRABSON, J.A., J.H. KARCHMER, & M.S. KATZ, - 1944 - Photometric Determination of Phosphorus in Limestone. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16:553-54.
- BRABSON, J.A., L.R. DUNN, E.A. EPPS, W.M. HOFFMAN, & K. D. JACOB, 1958 - Report on Phosphorus in Fertilizers : Determination of Total Phosphorus. J. Ass. of Agr. Chem. , 41:517-24.
- BRABSON, J.A., 1957 - Analytical Reviews. Anal. Chem., 29: 643-47.
- BRIDGER, G.L., D.R. BOYLAN, & J.W. MARKEY, 1953 - Colorimetric Determination of Phosphorus Pentoxide in Fertilizer Using a Standard Calibration Plot. Anal. Chem., 25:336-38.
- CATANI, R.A., H.C. ARRUDA, D. PELLEGRINO & H. BERGAMIN F^o. A absorção do nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio, enxôfre e silício pela cana de açúcar, Co 419, e o seu crescimento em função da idade. No pre-

Paulo

lo dos ANAIS da E.S.A. "Luiz de Queiroz" de 1959.

CATANI, R.A. & H. BERGAMIN F^o, 1960 - A fixação do fósforo pela terra roxa misturada estudada pelo método Neu - bauer e com o auxílio do fósforo radioativo P₃₂. Re vista de Agricultura, 25:161-72.

CENTER, E.J. & H.H. WILLARD, 1942 - Colorimetric Determination of Phosphorus in Iron Ore. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14:287-88.

DONALD, R. E.W. SCHWER, & H.W. WILSON, 1956 - Recent Advances in the Determination of Phosphate in Fertilizers, J. Sci. Food Agric., 7:677-91.

EPPS, E.A. Jr., 1950 - Photometric Determination of Available Phosphorus Pentoxide in Fertilizers. Anal. Chem., 22:1062-63.

GEE, A. & V. R. DEITZ, 1953 - Determination of phosphate by Differential Spectrophotometry. Anal. Chem., 25:1320-24.

HILL, U.T., 1947 - Colorimetric Determination of Phosphorus in Steels. Anal. Chem., 19:318-19.

KITSON, R.E. & M.C. MELLON, 1944 - Colorimetric Determination of Phosphorus as Molybdivanadophosphoric Acid. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 16:379-83.

KOENIG, R.A. & C.R. JOHNSON, 1942 - Colorimetric Determination of Phosphorus in Biological Materials. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14:155-56.

KOLTHOFF, I.M. & E.B. SANDEL. 1952 - Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. 3rd Edition - 759 pp - The Mac Millan Company, New York.

LOTT, W.L., J.P. NERY & J.C. MEDCALF, 1956 - A técnica da análise foliar aplicada ao cafeeiro. Boletim nº 79. 29

Handwritten:
pp. Instituto Agronômico.

MICHELSEN, O.B., 1957 - Photometric Determination of Phosphorus as Molybdovanadophosphoric Acid. Anal. Chem., 29:60-62.

MISSON, G., 1908 - Colorimetrische Phosphorbestimmung im Stahl. Chem. Ztg., 32:633-34.

MURRAY, W.M. & S.F.Q. ASHLEY, 1938 - Determination of Manganese, Nickel, and Phosphorus in Iron and Steel. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 10:1-4.

QUINLAN, K.P. & M.A. DE SESA, 1955 - Spectrophotometric Determination of Phosphorus as Molybdovanadophosphoric Acid. Anal. Chem., 27:1626-29.

RACICOT, E.L., 1941 - Spectrophotometric Determination of Phosphorus in Limestone, Lime, Calcium Hydroxide, Calcium Carbide, and Acetylene. Anal. Chem., 23:1873-1875.

VOGEL, A.I., 1953 - A Text-book of Quantitative Inorganic Analysis. 2nd Edition. 918 pp. Longmans, Green and Co. London.

VOSBURGH, W.C. & G.R. COOPER, 1941 - The Identification of Complex Ions in Solution by Spectrophotometric Measurements. J. Am. Chem. Soc., 63:437-42.

WILLARD, H.H. & E. J. CENTER, 1941 - Colorimetric Determination of Phosphorus in Iron Ore. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13:81-83.

WOODS, J.T. & M.G. MELLON, 1941 - The Molybdenum Blue Reaction. A Spectrophotometric Study. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 13:760-64.

QUADRO 1 - Relação do fósforo, vanádio e molibdênio na formação do complexo amarelo.

Handwritten signature/initials

P	V	Mo	% t	P	W	Mo	% t	P	V	Mo	% t	P	V	Mo	% t	P	V	Mo	% t
1	1	1	85	1,1	1	1	68	1,2	1	1	67	1	1	1	68	1	1	1	68
2	1	1	79	1,2	1	1	66	1,2	1,1	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66
3	1	1	75	1,3	1	1	66	1,2	1,2	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66
4	1	1	72	1,4	1	1	66	1,2	1,3	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66
5	1	1	71	1,5	1	1	66	1,2	1,4	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66
6	1	1	70	1,6	1	1	66	1,2	1,5	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66
7	1	1	69	1,7	1	1	66	1,2	1,6	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66
8	1	1	69	1,8	1	1	66	1,2	1,7	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66
9	1	1	69	1,9	1	1	66	1,2	1,8	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66
10	1	1	68	2,0	1	1	66	1,2	1,9	1	66	1	1	1	66	1	1	1	66

-Continúa página seguinte-

QUADRO 1 - continuação página anterior

P	V	Mo	% t	P	V	Mo	% t	P	V	Mo	% t	P	V	Mo	% t
O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM	O, LM
ml	ml	ml		ml	ml	ml		ml	ml	ml		ml	ml	ml	
1	1	3	48	1	1	3	49	1	1	2,1	50	1	1	2,31	49
1,02	1	3	48	1	1,02	3	48	1	1	2,2	50	1	1	2,32	48
1,04	1	3	48	1	1,04	3	48	1	1	2,3	50	1	1	2,33	48
1,06	1	3	48	1	1,06	3	48	1	1	2,4	48	1	1	2,34	48
1,08	1	3	48	1	1,08	3	48	1	1	2,5	48	1	1	2,35	49
1,10	1	3	48	1	1,10	3	48	1	1	2,6	48	1	1	2,36	48
1,12	1	3	48	1	1,12	3	48	1	1	2,7	48	1	1	2,37	48
1,14	1	3	48	1	1,14	3	48	1	1	2,8	48	1	1	2,38	48
1,16	1	3	48	1	1,16	3	48	1	1	2,9	48	1	1	2,39	48
1,18	1	3	48	1	1,18	3	48	1	1	3,0	48	1	1	2,40	48

P = Solução de KH_2PO_4

V = Solução de NH_4VO_3

Mo = Solução de $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 2H_2O$

% t = Porcentagem de transmissão

Handwritten signature

Quadro 2 - Estabilidade do complexo em relação ao tempo.

mg de P/20 ml	Tempo de leitura da transmissão												
	1m	5m	10m	15m	20m	25m	30m	1h	3h	5h	7h	24h	
	% Transmissão												
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
50								95	94	94	94	94	94
100	90	89	89	89	89	89	89	90	89	89	89	89	89
200								79	80	80	79	80	80
300	73	72	72	72	72	72	72	71	69	70	70	70	71
400								64	63	64	64	64	64
500	59	59	59	59	59	59	59	59	58	58	58	58	58
600								53	54	52	53	53	53
700	50	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49	49
800								45	45	45	45	45	45

Quadro 3 - Variação da transmissão do complexo obtido com soluções de molibdato de amônio de diversas concentrações.

mg de P/20ml	Concentração % das soluções de molibdato de amônio													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	
	% Transmissão													
0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
50	100	96	95	95	95	95	95	94	94	94	95	95	94	94
100	100	94	90	89	89	89	90	89	89	89	90	89	89	89
200	99	91	88	80	80	80	81	80	80	80	80	80	80	80
300	99	90	79	74	72	72	72	71	71	71	72	71	72	72
400	98	89	79	71	66	65	65	65	64	64	65	64	65	65
500	98	89	78	68	62	59	59	58	59	58	59	59	59	59
600	98	88	77	67	60	55	54	54	53	53	53	53	53	53
700	98	87	76	67	59	53	50	50	49	49	49	49	49	49

Handwritten signature

Quadro 4 - Variação da transmissão do complexo obtido com soluções de metavanadato de amônio de diversas concentrações.

μg de P/20 ml	Concentrações % das soluções de vanadato de amônio					
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,25
	% Transmissão					
0	100	100	100	100	100	100
50	94	95	94	94	94	
100	89	89	89	89	89	89
200	81	80	79	79	79	
300	77	72	71	71	71	
400	76	65	63	63	63	64
500	76	59	57	57	57	
600	75	56	53	53	53	
700	75	56	49	48	48	50

Quadro 5 - Estabilidade dos reativos separados e misturados em função do tempo.

μg de P/20 ml	Reativos separados			Reativos misturados	
	0 semana	2 semanas	4 semanas	2 semanas	4 semanas
	Densidade ótica x 500				
0	25	25	25	23	25
50	66	70	65	66	66
100	107	106	108	106	108
200	178	180	178	180	180

QUADRO 7 - Influência da acidez sobre a formação e estabilidade do ácido fosfovanadomolibdico

Handwritten signature

Ácido	Tempo de leitura	mg de P/20ml	Normalidade da solução																				
			0,01	0,02	0,04	0,08	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0						
			% de Transmissão																				
HCl	30m	0	64	66	67	90	92	95	96	98	98	98	98	98	98	98	98	98	97	97	96		
		100	56	59	67	77	78	79	80	80	81	80	82	86	87	87	89	93	93	95	95	95	
		300	44	47	53	59	58	60	61	61	64	61	67	86	84	84	86	82	82	94	94	92	
		600	40	37	42	45	46	46	46	46	51	47	65	78	78	78	78	68	68	92	92	92	
HClO ₄	21m	0	63	64	76	90	93	95	98	98	97	98	98	98	98	98	98	98	98	97	97	96	
		100	58	59	67	74	75	79	79	80	80	82	82	82	87	87	87	88	89	96	96	96	
		300	45	47	52	56	57	60	60	61	63	68	68	75	76	76	76	76	76	94	94	92	
		600	36	37	42	44	45	46	46	46	51	46	68	75	75	75	75	75	75	92	92	92	
HClO ₄	30m	0	63	65	76	90	91	92	96	98	98	97	98	98	98	98	98	98	98	98	91	84	75
		100	56	57	68	75	76	80	80	79	80	80	82	80	87	87	87	87	87	87	87	84	75
		300	42	46	54	58	60	60	61	60	60	60	68	64	69	69	69	69	69	69	82	69	61
		600	33	37	41	45	46	46	46	46	46	46	50	51	61	61	61	61	61	61	82	61	61
HClO ₄	21m	0	64	66	77	90	92	94	96	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	90	82	74
		100	57	58	67	74	76	79	79	80	81	81	81	81	86	86	86	86	86	86	86	74	63
		300	45	48	53	57	59	61	61	61	61	61	61	69	69	69	69	69	69	69	84	69	61
		600	34	38	41	44	45	46	46	46	46	46	50	52	61	61	61	61	61	61	84	61	61

QUADRO 1 - Influência da mistura de ácidos, em concentrações de 0,1 a 1,0 normal, sobre a formação e estabilidade do ácido fosfovanadomolibdico

A. P. ...

Mistura de ácidos	mg de P/20 ml	% de Transmissão											
		Após 30 minutos						Após 24 horas					
		Normalidade da mistura											
		0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
H ₂ SO ₄ + HNO ₃	0	91	94	98	98	98	98	90	94	98	98	98	98
	100	76	78	80	80	80	80	75	78	80	81	80	80
	300	59	60	61	61	60	65	59	60	60	61	60	62
	600	45	46	46	46	46	52	46	46	46	46	46	52
HNO ₃ + HCl	0	91	93	95	97	97	97	92	93	96	97	97	97
	100	76	76	78	78	79	80	76	76	78	79	79	80
	300	58	58	60	61	61	61	58	58	60	60	61	61
	600	45	45	46	46	47	50	45	45	46	46	47	50

QUADRO 9 - Influência da mistura de ácidos, em concentrações de 0,1 a 1,0 normal, sobre a formação e estabilidade do ácido fosfovanadomolibdico

Handwritten signature and date: 19/10/77

Mistura de Ácidos	µg de P/20 ml	% de Transmissão											
		Após 30 minutos						Após 24 horas					
		Normalidade da mistura											
		0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
HNO ₃ + HClO ₄	0	91	92	98	98	98	98	91	92	98	98	98	98
	100	75	76	81	80	80	81	76	76	81	81	80	81
	300	58	59	81	61	61	62	58	58	61	61	61	63
	600	46	46	46	46	47	49	45	46	46	46	47	49
HNO ₃ + H ₂ SO ₄ + HClO ₄	0	90	92	95	98	98	98	90	92	95	98	98	98
	100	76	76	80	80	80	80	76	77	80	80	80	81
	300	53	60	61	61	61	61	59	60	61	61	61	61
	600	45	46	46	46	47	49	45	46	46	47	47	50
HNO ₃ + HCl + HClO ₄	0	93	94	97	98	98	98	93	95	97	98	98	98
	100	77	78	80	80	80	81	77	78	79	80	80	80
	300	58	60	61	61	61	61	58	60	61	61	61	62
	600	45	46	46	46	47	50	45	46	46	47	47	50

Phelloni

Quadro 10 - Variação da transmissão da luz em função do comprimento de onda e da concentração em fósforo.

μ g de P/20 ml	Comprimento de onda em milimicrons					
	400	420	440	460	480	500
% Transmissão						
0	100	100	100	100	100	100
50	61	76	84	89	92	97
100	35	55	68	77	86	92
150	22	39	56	68	78	91
200	14	29	47	59	73	87
300	6	16	31	44	62	82

Quadro 11 - Porcentagem de transmissão da luz pela solução do complexo, em presença do íon férrico, para diversos comprimentos de onda.

μ g de P/20 ml	mg de Fe/20 ml	Comprimento de onda em milimicrons					
		400	420	440	460	480	500
% Transmissão							
0	0	100	100	100	100	100	100
0	1	71	91	98	99	100	100
0	2	50	80	92	97	99	99
0	5	20	58	86	95	98	99
0	10	8	35	73	92	97	99
0	20	3	14	50	80	96	99
200	0	14	29	45	59	80	88
200	1	10	27	44	59	80	88
200	2	8	23	42	58	79	86
200	5	5	20	41	58	80	87
200	10	4	12	34	54	79	86
200	20	2	6	25	50	78	86

Handwritten signature

QUADRO 12 - Variação da transmissão em função da temperatura, em diversas concentrações de fósforo.

µg de P/20ml	Temperatura em ° C																
	7	8	9	10	13	14	15	16	19	20	22	25	26	27	30	34	36
0	-	-	-	99	97	97	97	98	99	96	97	97	97	97	99	98	98
50	89	82	78	76	77	77	76	76	77	76	75	77	77	77	76	77	77
100	64	63	64	59	59	58	56	56	58	57	57	57	58	57	58	57	57
200	40	40	41	38	40	38	37	37	38	38	37	38	38	37	37	37	37
300	25	25	25	23	25	23	23	23	24	23	23	23	23	22	23	22	23

Gallegos

QUADRO 13 - Influência da temperatura sobre o ácido fosfovanadomolibdico, variando-se o comprimento de onda, a acidez e a concentração de fósforo.

Normali- dade em H ₂ SO ₄	Microgra mas de P/20 ml	COMPRIMENTO DE ONDA EM MILIMICRONS																						
		450			460			470			480			490										
		15	20	25	30	15	20	25	30	15	20	25	30	15	20	25	30							
		TEMPERATURA EM GRÁUS CENTÍGRADOS																						
		PORCENTAGEM DE TRANSMISSÃO																						
0,4	50	94	75	74	76	92	81	81	87	82	87	93	85	86	90	89	89	100	93	93	93	91	93	
	100	78	56	57	56	80	63	64	63	67	64	87	70	70	76	75	75	94	82	82	82	82	81	81
	200	43	36	36	36	47	44	44	44	57	44	62	52	53	62	61	62	73	71	71	71	71	71	71
	300	29	24	23	24	35	30	30	30	45	30	49	38	38	49	48	47	64	59	59	59	59	59	59
0,6	50	69	75	75	75	92	80	80	82	82	83	83	83	86	86	88	91	91	91	91	91	91	91	91
	100	55	58	58	58	74	64	64	64	67	64	72	49	48	76	76	99	99	82	82	82	82	82	82
	200	32	35	35	34	44	41	41	44	44	44	52	38	37	57	57	76	76	84	84	84	84	84	84
	300	22	24	24	24	33	30	30	30	34	30	44	38	37	48	48	76	65	67	67	67	67	67	67
0,8	50	74	75	73	73	75	78	78	81	81	88	88	82	86	86	86	89	89	87	87	87	87	89	89
	100	59	62	60	60	65	66	66	71	71	78	72	72	72	78	78	84	84	83	83	83	83	83	83
	200	30	37	36	36	44	43	43	51	51	43	59	51	51	59	59	69	69	69	69	69	68	68	68
	300	21	24	23	23	29	29	29	38	38	29	47	38	37	46	47	58	58	58	58	58	58	58	58
1,0	50	78	75	75	75	79	79	79	83	83	86	86	83	85	85	86	86	90	88	88	88	88	88	88
	100	62	59	59	59	65	66	66	72	72	77	72	72	74	74	77	83	83	81	81	81	81	81	81
	200	42	38	38	39	48	46	46	56	56	46	64	54	54	61	61	71	71	71	71	71	71	71	71
	300	30	26	26	26	35	32	32	43	43	32	53	41	41	50	50	65	65	61	61	61	61	61	61

Quadro 15 - Absorção da luz pelas soluções de cloreto, nitrato, sulfato e perclorato ferrico.

mg g P/20 ml	mg Fe	Densidade ótica x 500			
		H ₂ SO ₄	HClO ₄	HNO ₃	HCl
0	0	0	0	0	0
0	50	26	13	26	80
100	0	31	31	31	31
100	50	52	43	58	106

Quadro 16 - Influência do íon ortoarseniato sobre o ácido fosfovanadomolibdico.

mg de As	Microgramas de P colocado/20 ml			
	0	100	300	600
Microgramas de P encontrado				
0,00	10	100	300	600
0,05	0	100	300	600
0,10	0	100	300	600
0,25	0	100	300	600
0,50	0	100	300	600
1,00	5	100	300	600
2,00	5	100	300	600
5,00	5	100	300	600
10,00	10	95	285	495
25,00	10	78	210	360
50,00	10	34	90	182

QUADRO IV - Influência do íon ortoarseniato sobre o tempo de formação do ácido fosfovanadomolibdico

Handwritten signature/initials

Microgramas de P / 20 ml	Miligramas de As	% de transmissão															
		Tempo em minutos															
		5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	75	90	120	300
100	0	78	79	78	78	78	79	77	77	79	77	77	77	77	77	77	77
100	0,1	77	78	79	78	77	78	77	77	79	77	77	76	76	77	77	77
100	0,5	74	75	75	75	74	75	74	74	75	74	74	73	73	73	73	73
100	1,0	73	74	73	73	74	74	74	74	74	74	73	73	72	73	73	73
100	5,0	74	72	72	72	72	74	73	72	73	72	72	72	71	72	72	72
100	10,0	80	78	78	77	76	77	76	76	77	76	76	74	74	75	75	75
100	20,0	82	81	78	77	75	77	76	77	77	76	75	74	74	75	74	74
100	30,0	97	93	89	82	83	84	83	84	84	83	82	77	78	80	80	80
100	40,0	97	95	92	89	88	86	85	84	84	85	82	78	80	81	80	80
100	50,0	100	100	98	97	95	96	95	94	94	91	89	89	89	87	87	87

Stalagmito

Quadro 18 - Formação do complexo a partir de ortoarseniato, vanadato e molibdato, em ausência de fósforo.

μg de P/20 ml	mg de As	Tempo de leitura									
		5m	10m	15m	20m	25m	30m	35m	40m	2h	
		% Transmissão									
0	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
0	10	98	98	99	98	98	99	99	99	99	
0	30	98	98	99	99	98	98	97	98	99	
0	50	99	98	99	99	100	-	100	-	100	

Handwritten signature

QUADRO 12 - Influência do íon ortoarseniato sobre a formação do ácido fosfovanadomolibdico, em diversas concentrações de ácido sulfúrico

Microgra- mas de	Milli-gra- mas de	NORMALIDADE EM ÁCIDO SULFÚRICO																			
		0,4				0,6				0,8				1,0							
		TEMPO EM MINUTOS																			
P/ 20ml	As	% de TRANSMISSÃO																			
		10	15	20	30	10	15	20	30	10	15	20	30	10	15	20	30				
300	0,0	41	41	41	41	39	39	39	39	40	40	39	40	39	39	38	40	38	38	38	38
300	0,1	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	38	39	39	39	40
300	5,0	38	37	37	37	38	38	38	39	40	40	41	41	41	41	41	45	44	44	44	45
300	10,0	36	36	36	36	40	40	39	40	42	42	42	42	50	50	50	47	47	47	47	47
300	50,0	74	68	67	63	74	74	72	70	74	74	73	67	71	73	66	65	66	66	66	65

Salazar

Quadro 22 - Influência do íon ortossilicato sobre a formação do ácido fosfovanadomolibdico.

mg. de Si	Microgramas de fósforo colocado/20 ml			
	0	100	300	600
Microgramas de fósforo encontrado				
0,00	0	100	300	600
0,05	0	100	300	600
0,10	0	100	300	600
0,25	0	100	300	600
0,50	0	100	300	600
1,00	5	100	300	600
2,00	20	100	300	600
5,00	40	120	300	600
10,00	55	137	300	600
25,00	88	165	327	627
50,00	167	221	378	662

QUADRO 23 - Influência do íon ortossilicato sobre o tempo de formação do ácido fosfovanadomolibdico

Salazar

MINUTOS	MICROGRAMAS DE FÓSFORO/20ml																			
	0						100						600							
	MILIGRAMAS DE SILÍCIO																			
	0	0,1	0,5	1	5	25	50	0,1	0,5	1	5	25	50	0,1	0,5	1	5	25	50	
menos de 5	100	100	100	100	100	94	92	87	74	77	75	74	65	56	18	17	17	17	15	14
5	100	100	100	100	100	94	91	83	73	77	72	73	64	56	18	17	16	17	15	14
10	100	100	100	100	100	94	89	82	74	76	73	75	65	56	18	17	17	17	15	14
15	100	100	100	100	100	93	90	81	74	77	73	74	65	58	18	17	17	17	15	14
20	100	100	100	100	100	94	90	80	74	77	73	74	64	56	18	16	17	17	15	14
30	100	100	100	100	100	93	89	78	74	77	74	73	65	56	18	17	17	17	15	14
60	100	100	100	100	100	94	89	77	75	76	73	74	64	56	18	16	17	17	15	14

PORCENTAGEM DE TRANSMISSÃO

Stallegiers

QUADRO 24 - Influência do íon ortossilicato sobre a formação do ácido fosfovanadomolibdico, em relação a tempo e acidez.

Miligramas de Si/20 ml	Normalidade em H_2SO_4	Microgramas de P/20 ml	Tempo em minutos																						
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	% de Transmissão											
			100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
0	0,5	0	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
0	0,4	300	50	50	51	50	51	51	50	50	51	51	51	51	50	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
0	0,6	300	50	50	50	51	51	50	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
0	0,8	300	55	52	51	52	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
0	1,0	300	72	70	66	63	62	60	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
1	0,6	300	52	51	52	51	51	52	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
2	0,6	300	52	51	51	50	52	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
3	0,6	300	51	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
4	0,6	300	52	52	51	51	50	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51
25	0,4	300	42	42	41	42	41	40	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39	39
25	0,6	300	49	48	48	49	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48	48
25	0,8	300	53	50	50	50	49	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
25	1,0	300	73	66	62	60	55	54	52	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51	51

St. P. ...

Quadro 25 - Eficiência de ácido perclórico na insolubilização da sílica.

mg. de P/20 ml	mg de Si	Tempo em minutos				
		5	10	15	30	40
		Densidade ótica x 500				
0	0	24	24	24	26	26
0	1	14	14	14	15	15
0	2	13	14	14	15	15
0	5	13	14	14	15	15
0	10	16	17	17	19	19
0	20	22	22	22	22	22
200	0	75	75	75	75	75
200	1	79	79	75	75	78
200	2	80	79	75	76	78
200	5	81	79	75	77	78
200	10	80	79	75	77	78
200	20	80	79	75	77	78

QUADRO 26 - Sensibilidade do método. Concentração de fósforo, de reativos e comprimentos de onda menores que os anteriores.

Micro-gramas de P/20ml	NORMALIDADE DA SOLUÇÃO EM ÁCIDO SULFÚRICO																	
	0,01							0,02							0,05			
	COMPRIMENTO DE ONDA EM MILIMICRONS																	
	360	370	380	390	400	420	360	370	380	390	400	420	360	370	380	390	400	420
água	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
0	29	36	45	52	59	71	47	55	64	69	75	83	83	85	89	91	93	95
20	19	26	35	43	52	65	31	41	50	57	64	77	47	55	65	70	76	84
40	14	21	27	37	42	60	19	28	37	46	54	69	27	36	43	54	62	75
60	9	16	23	31	40	56	12	20	28	37	45	61	16	23	33	41	50	65
0	-	100	100	100	100	100	-	100	100	100	100	100	-	100	100	100	100	100
20	-	64	70	76	81	88	-	66	74	78	82	89	-	74	80	85	88	92
40	-	41	50	53	65	78	-	41	53	61	67	74	-	52	60	69	74	82
60	-	27	37	44	52	62	-	27	38	46	54	69	-	36	45	56	63	74
80	-	18	27	34	43	59	-	17	27	35	44	61	-	26	35	46	53	67

Handwritten signature

Quadro 27 - Comparação dos dados obtidos na determinação do fósforo em solução padrão pelo método colorimétrico do ácido fosfovanadomolibdico e pelo método volumétrico.

Repetição Nº	mg de fósforo por ml	
	Volumétrico	Colorimétrico
1	1,03	1,00
2	1,04	1,02
3	1,03	1,04
4	1,03	1,04
5	1,04	1,02

Quadro 28 - Comparação dos dados obtidos na determinação do fósforo em vegetais pelo método colorimétrico e volumétrico.

Material	Volumétrico	Colorimétrico
	% P	% P
Feno de alfafa	0,26	0,24
Fôlha de algodoeiro	0,23	0,22
Fôlha de cafeeiro	0,17	0,16
Ponta de cana	0,11	0,10
Farelo de soja	0,77	0,78
Feno de trevo branco	0,27	0,23
Capim colônião	0,29	0,28
Capim gordoura	0,08	0,08
Crotalária juncea	0,40	0,40
Milho cateto desintegrado	0,18	0,19

H. P. Rodrigues

Quadro 29 - Determinação do fósforo em rochas pelo método do ácido fosfovanadomolibdico.

Rocha	% P	μg de P colocado na alíquota	μg de P recuperado
Diabase	0,184	50	50
Granito	0,095	50	48
Meláfiro	0,220	50	49
Arenito de Bauru	0,022	50	51
Calcário	0,044	50	48

Hellegren

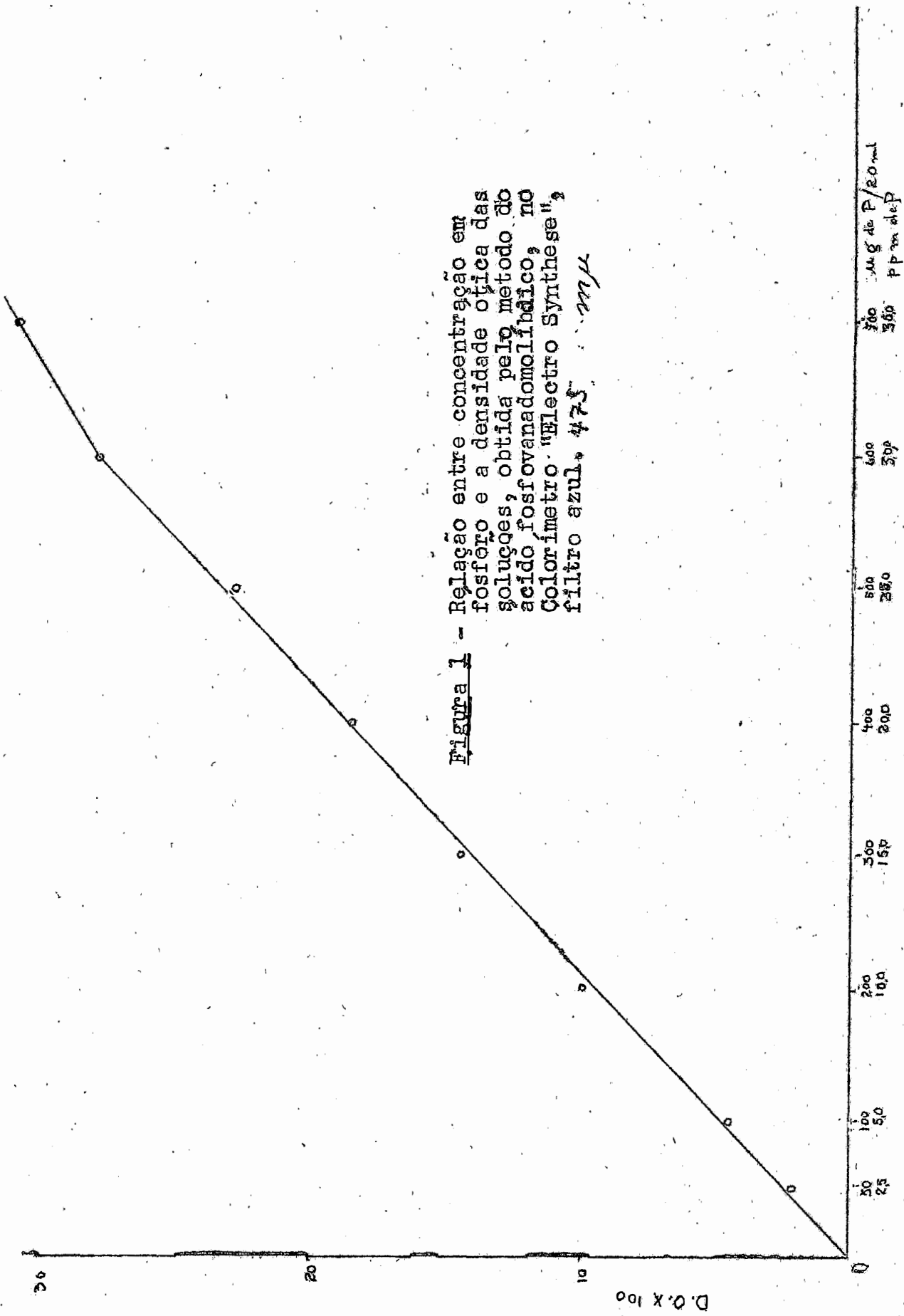
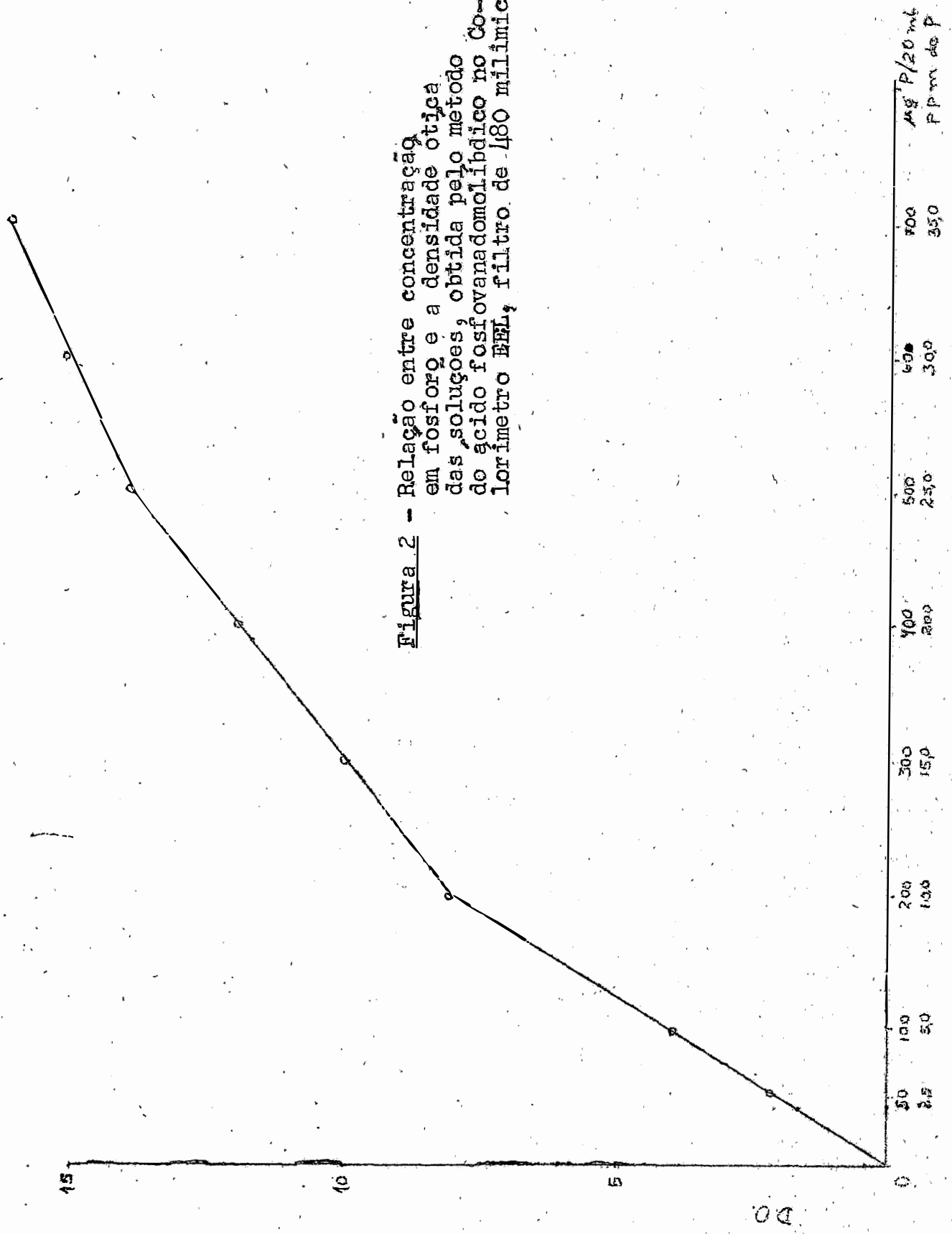


Figura 1 - Relação entre concentração em fósforo e a densidade óptica das soluções, obtida pelo método do ácido fosfanadomolibdico, no Colorímetro "Electro Synthese", filtro azul, 475. *7/11/44*

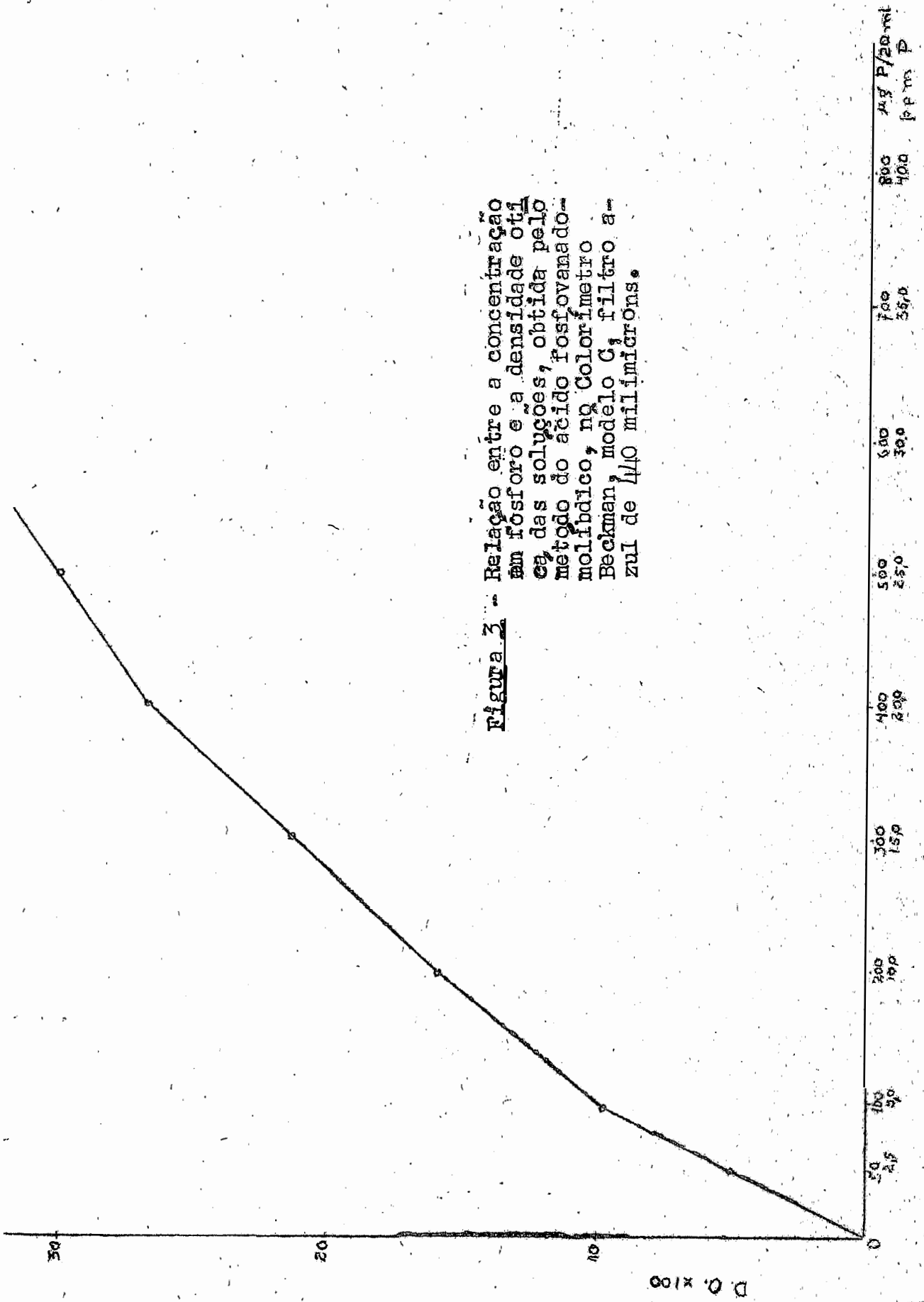
Handwritten signature or initials

Figura 2 - Relação entre concentração em fosforo e a densidade optica das soluções, obtida pelo método do ácido fosfovadomolibdico no Colorimetro BFL, filtro de 480 milimicrons.



Handwritten notes in the top right corner, possibly indicating a date or reference number.

Figura 3 - Relação entre a concentração em fósforo e a densidade ótica das soluções, obtida pelo método do ácido fosfovanadomolibdico, no Colorímetro Beckman, modelo G, filtro azul de 440 milimicrons.



Handwritten signature

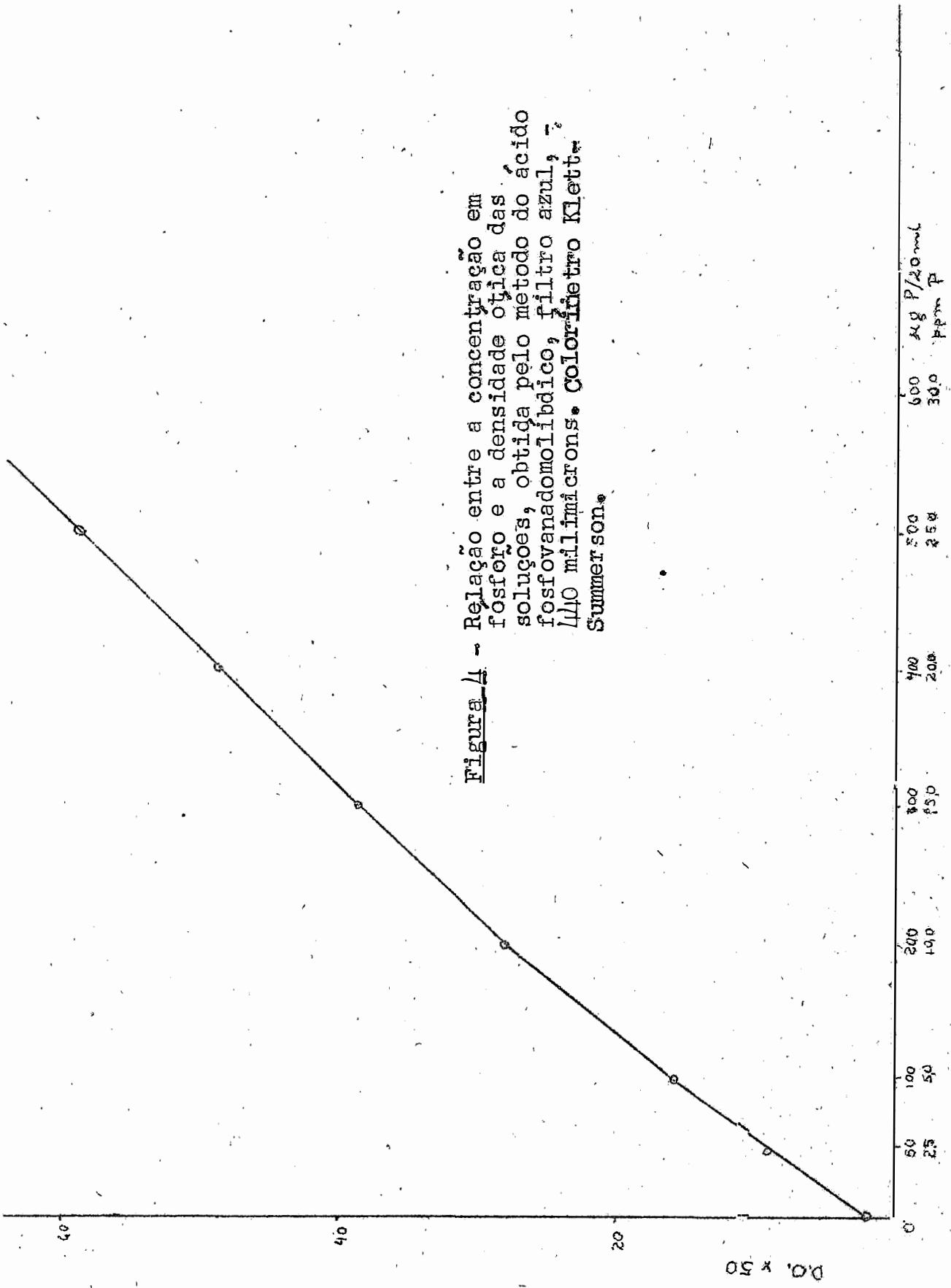
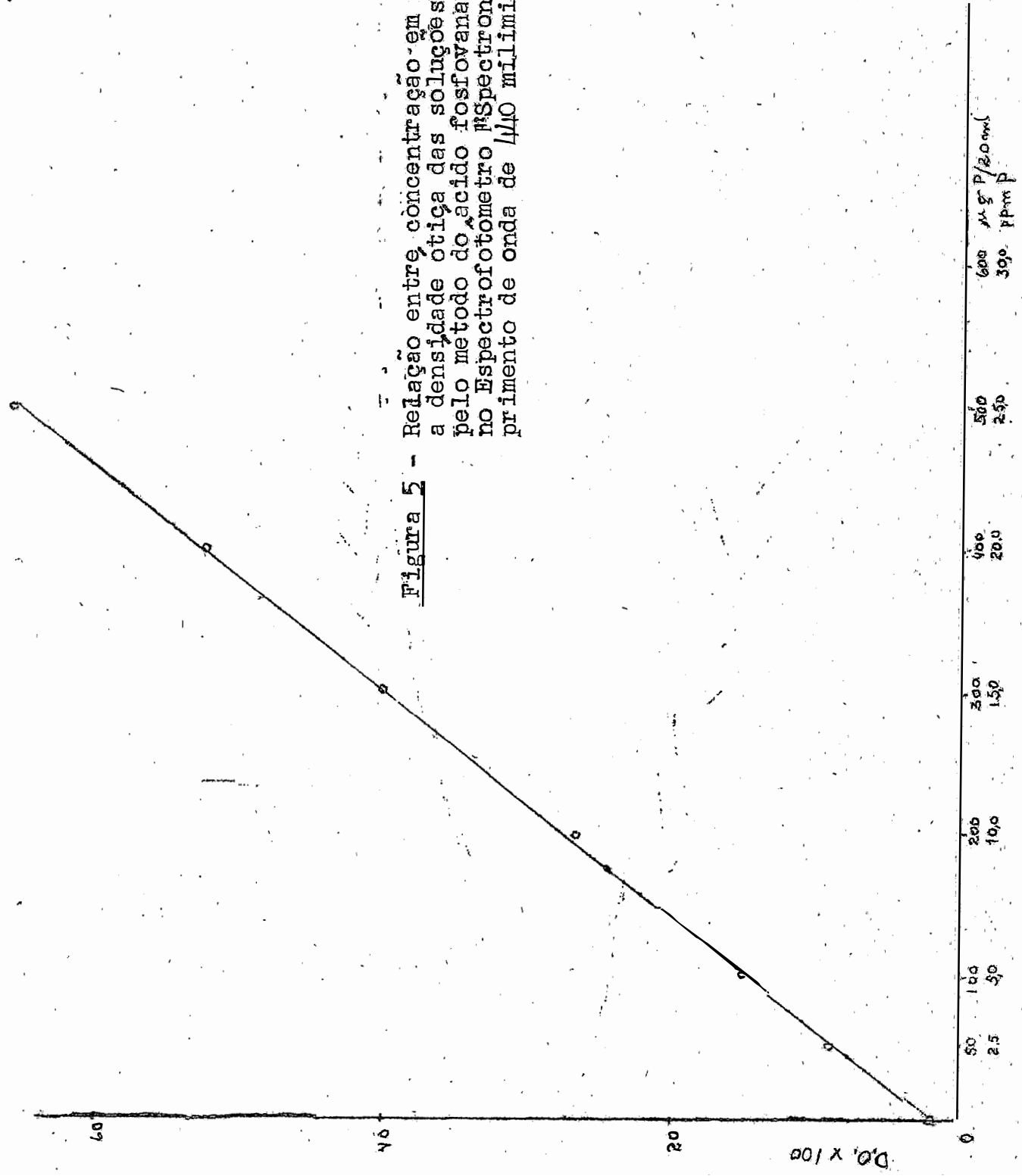


Figura 4 - Relação entre a concentração em fosforo e a densidade optica das soluções, obtida pelo metodo do acido fosfovanadomolibdico, filtro azul, 7,440 milimicrons. Colorímetro Klett-Summerson.

Atalaya

Figura 5 - Relação entre concentração em fósforo e a densidade ótica das soluções, obtida pelo método do ácido fosfanadomolibdico, no Espectrofotometro "Spectronic 20", comprimento de onda de 440 milimicrons.



AGRADECIMENTOS

Nosso sincero agradecimento ao Dr. Renato A. Catani, Professor Catedrático da 10a. Cadeira, Química Analítica, pela orientação segura, pelos conselhos e sugestões, pela revisão do texto e pelo incentivo durante a execução deste trabalho.

As demais pessoas que direta ou indiretamente prestaram seu valioso auxílio.

A fundação Rockefeller e ao CNPq pelas doações de aparelhos.

+ + +