

**DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA SIMULTÂNEA  
DE NITRATO E NITRITO EM ÁGUAS E SOLOS POR  
INJEÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO**

**MARIA FERNANDA GINÉ ROSÍAS**

**Orientador: Henrique Bergamin Filho**

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

**P I R A C I C A B A**  
Estado de São Paulo - Brasil  
Outubro, 1979

*si.*

A quem meu trabalho  
possa incentivar

*DEDICO*



*.iii.*

- A todos os funcionários do CENA, pela convivência amigável e prestimosa e a todas as pessoas que de uma forma ou outra contribuíram para a execução deste trabalho.

## ÍNDICE

	<i>Página</i>
1. RESUMO . . . . .	01
2. INTRODUÇÃO . . . . .	03
3. REVISÃO DE LITERATURA . . . . .	06
4. ASPECTOS TEÓRICOS . . . . .	15
5. MATERIAL E MÉTODOS . . . . .	25
5.1. Instrumentos e acessórios . . . . .	25
5.2. Reagentes . . . . .	26
5.3. Soluções . . . . .	26
5.3.1. Solução tampão, catalizadora e mascarante . . . . .	26
5.3.2. Reagente para nitrito . . . . .	27
5.3.3. Solução carregadora do reagente . . . . .	27
5.3.4. Solução carregadora da amostra . . . . .	27
5.3.5. Preparação de cádmio cobreado . . . . .	27
5.4. Padrões . . . . .	27
5.5. Amostras . . . . .	29
5.6. Procedimento geral . . . . .	29
5.7. Características do sistema . . . . .	32
5.7.1. Espectro de absorção . . . . .	32
5.7.2. Tempo de redução . . . . .	32
5.7.3. Comprimento da bobina de reação . . . . .	33
5.7.4. Comprimento da coluna redutora . . . . .	33
5.7.5. Volume injetado de amostra . . . . .	33
5.7.6. Sincronismo do sistema de zonas confluentes . . . . .	34
5.7.7. Porcentagem de redução . . . . .	34
5.7.8. Fator de dispersão . . . . .	34
5.7.9. Concentração dos reagentes . . . . .	35

5.8. Procedimento para cálculo . . . . .	35
5.9. Características analíticas . . . . .	36
5.9.1. Velocidade analítica . . . . .	36
5.9.2. Precisão do método . . . . .	37
5.9.3. Exatidão . . . . .	37
6. RESULTADOS . . . . .	38
7. DISCUSSÃO . . . . .	52
8. CONCLUSÕES . . . . .	62
9. SUMMARY . . . . .	64
10. LITERATURA CITADA . . . . .	65

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
01	Diagrama do sistema de injeção em fluxo, configuração em linha única . . . . .	17
02	Diagrama do sistema de injeção em fluxo utilizando configuração em confluência . . . . .	18
03	Sistema de injeção em fluxo com confluência de zonas. . .	19
04	Fluxograma do sistema a investigar . . . . .	22
05	Esquema do injetor comutador . . . . .	31
06	Espectro de absorção do complexo relativo a um padrão de nitrito e o espectro do branco . . . . .	39
07	Efeito do tempo de redução . . . . .	40
08	Porcentagem de redução . . . . .	41
09	Efeito do comprimento da coluna de redução . . . . .	42
10	Influência do comprimento da bobina de reação . . . . .	43
11	Efeito produzido pela passagem de um padrão de nitrito pelos dois percursos analíticos . . . . .	45
12	Sistema de análises simultânea de nitrato e nitrito por injeção em fluxo contínuo . . . . .	46

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
13	Características do sistema proposto . . . . .	47
14	Perfil dos picos de alta velocidade . . . . .	48
15	Análises de rotina para amostras de águas . . . . .	49
16	Análises de rotina para amostras de solos . . . . .	50



LISTA DE TABELAS

<i>Tabela</i>		<i>Página</i>
I	Efeito produzido pelo aumento da bobina de reação . . . .	44
II	Teste de recuperação para amostras de águas e solos . . .	51
III	Comparação entre o método proposto e o método potenciométrico . . . . .	51

## 1. RESUMO

O presente trabalho, teve como objetivo o desenvolvimento de um método analítico para determinação simultânea dos ions nitrato e nitrito em amostras de águas e extratos de solos. Utilizou-se a técnica de automatização de análises conhecida como injeção em fluxo contínuo, em configuração confluyente e com a utilização de zonas confluentes para economizar reagente.

A análise de nitrato foi efetuada reduzindo este ion até nitrito, empregando uma coluna de cadmio cobreado adaptada ao sistema de fluxo, e posterior colorimetria de nitrito pelo método de GRIESS. A análise simultânea, foi feita através de um dispositivo comutador que permite definir dois sistemas, sendo um para análise de nitrito e outro para análise de nitrato mais nitrito.

O sistema foi projetado de forma a obter uma velocidade analítica de 90 amostras por hora com limite de sensibilidade de 0,02 ppm  $N-NO_2^-$  e consumo de 0,17 ml do reagente complexante por amostra.

Para o desenvolvimento da pesquisa, foram estudados os pa

râmetros que afetam a redução, dispersão e complexação.

O método proposto foi comparado com o método do eletrodo ion-seletivo para nitrato e foram efetuados testes de padronização interna, conseguindo-se uma recuperação média de 99% em amostras de águas e solos. O método é caracterizado por uma precisão de 1,8% para nitrato na faixa de 1,0 a 5,0 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e de 0,9% para nitrito na faixa de 0,1 a 1,0 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

## 2. INTRODUÇÃO

A importância dos ions nitrato e nitrito nos estudos agropecuários e ecológicos, leva à necessidade do desenvolvimento de métodos analíticos mais rápidos, exatos e de menor custo. Respondendo a estas necessidades, diversos métodos analíticos envolvendo principalmente espectrofotometria e potenciometria, tem sido automatizados.

O método potenciométrico direto para o ion nitrato que utiliza um eletrodo ion-seletivo, foi automatizado por *RUZICKA et alii, 1976*. Este método vem sendo utilizado nas análises de rotina do laboratório de Química Analítica do CENA, apresentando no entanto algumas limitações sendo a mais significativa a interferência produzida pelo ion cloreto.

Os métodos espectrofotométricos para nitrato, em geral baseiam-se na oxidação de reagentes orgânicos para formar compostos coloridos, na conversão de nitrato a nitrito ou amonia, e posterior reação de formação de composto colorido ou na espectrofotometria direta na região U.V.. Entre os primeiros, encontram-se o do ácido disulfônico, ácido cromotrópico, brucina, etc. os quais tem sido largamente utilizados para análises de nitratos em águas, extratos de solos e extratos de plantas. No

entanto, estes métodos requerem desenvolvimento da reação em meio fortemente ácido o que dificulta a sua automatização.

A maioria dos métodos espectrofotométricos para nitrato que tem sido automatizados, baseiam-se na redução quantitativa do nitrato a nítrito com posterior colorimetria. A redução de nitrato tem sido efetuada em sistemas automáticos utilizando hidrazina ou colunas de zinco ou cádmio cobreado ou amalgamado. Estes métodos baseiam-se no conceito de automatização concebido por *SKEGGS, 1957*. O sistema é caracterizado pelo bombeamento proporcional de amostras e reagentes, segmentação do fluxo por ar e medição após atingir estado estacionário. Os métodos automatizados segundo este princípio requerem um equipamento sofisticado. Além disso, o tempo necessário para atingir o estado estacionário, leva a uma diminuição da velocidade analítica com o conseqüente aumento do consumo de reagentes.

Em 1975, este conceito foi modificado por *RUZICKA* ao propor o sistema de análises denominado Análise por Injeção em Fluxo (FIA do inglês Flow Injection Analysis). Este sistema se caracteriza pela injeção da amostra líquida num fluxo não segmentado por ar e a medição do sinal transiente após os processos físico-químicos envolvidos. A análise por injeção em fluxo tem sido adaptada para automatização de numerosos métodos colorimétricos (fosfato, alumínio, manganês, molibdênio, etc.) com as vantagens de apresentar velocidade analítica e exatidão superiores aos outros métodos automáticos.

Aumentando as vantagens da automatização proporcionadas pe

lo sistema por injeção em fluxo, *BERGAMIN Fº et alii, 1978*, desenvolveram o conceito de confluência de zonas ("merging zones"), o qual reduz bastante o consumo de reagentes, além de melhorar outras características do processo.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um método automatizado para determinar simultaneamente nitrato e nitrito em amostras de águas e extratos de solos. A determinação colorimétrica é conseguida por redução do nitrato numa coluna de cádmio cobreado incorporada num sistema de fluxo contínuo com confluência de zonas.

### 3. REVISÃO DE LITERATURA

A automatização de análises químicas baseada na idéia original de *SKEGGS* (1957), utiliza fluxos de amostras e reagentes segmentados por bolhas de ar. A reação se processa na linha de fluxo até atingir o equilíbrio dinâmico, sendo em geral, neste estágio, efetuada a medição. A versão de *SKEGGS* de automatização foi amplamente utilizada para análises de nitrato e nitrito em águas naturais, águas de mar, extratos de solos, extratos de plantas, sangue, etc. Os trabalhos mais relevantes, sobre determinação de nitrato e nitrito, desenvolvidos a partir do conceito de automatização de *SKEGGS*, são comentados a seguir.

*BRITT* (1962) automatizou o método de análises de nitrato que utiliza redução deste ion com hidrazina e cobre, utilizando um fluxo de hidróxido de sódio como carregador da amostra. A redução foi efetuada a 40°C. A reação para medição espectrofotométrica do nitrito formado foi conseguida utilizando uma mistura de acetona, ácido sulfanílico, acetato de sódio e naftilamina medindo-se, o complexo colorido formado, a 530 nm.

*HENRIKSEN* (1965) automatizou o procedimento descrito anteriormente por *MULLIN e RILEY* (1955). Estes autores estudaram a redução

de nitrato em meio alcalino com sulfato de hidrazina, catalizada por co  
bre. Estabeleceram as condições de redução e aplicaram o método para aná  
lises de nitrato em águas naturais e águas de mar. O nitrito formado foi  
determinado pela reação de *GRIESS (1879)*. A redução com hidrazina era rea  
lizada em solução tamponizado em pH 9,6 com fenato de sódio. Para comple  
tação da reação à temperatura ambiente, eram necessários 24 horas e o li  
mite de sensibilidade era de 0,3 ppm de  $N-NO_3^-$ . *HENRIKSEN* conseguiu dimi  
nuir o tempo de redução para 15 minutos com temperatura de  $70^{\circ}C$ , aumentan  
do a velocidade analítica para 27 amostras por hora com 85% de eficiência  
de redução.

*TERREY (1966)* determinou nitrato em amostras de solos e  
plantas utilizando o procedimento de *MULLIN e RILEY (1955)* automatizado ,  
empregando autoanalisador da Technicon e com um desvio padrão de 3 - 4 %.

*LITCHFIELD (1967)* utilizou coluna de zinco num sistema au  
tomatizado para analisar amostras de sangue. O limite de detecção foi de  
0,2 ppm  $N-NO_3^-$  utilizando 1 ml de amostra. O método de análise que empre  
ga zinco para reduzir o nitrato foi descrito por *BRAY (1945)* para análises  
de extratos de solos e plantas.

*MORRIS e RILEY (1963)* apresentaram um método automatizado  
para efetuar a redução de nitrato em águas de mar. Conseguiram uma efici  
ência de redução de 91% incluindo uma coluna redutora de cádmio no percor  
so analítico. Variações de temperatura de trabalho entre  $0-35^{\circ}C$ , indica  
ram que este parâmetro não influenciava significativamente a redução por  
este método. *BREWER e RILEY (1965)* utilizaram coluna redutora de cádmio



-mercúrio no sistema automatizado da Technicon.

*HENRIKSEN et alii (1970)* apresentaram um método automático para determinação de nitrato e nitrito em águas e extratos de solos. O método era baseado no procedimento descrito por *WOOD, ARMSTRONG e RICHARDS (1967)* no qual a redução é conseguida com uma coluna de cádmio cobreado na linha de fluxo do autoanalisador. Para amostras de águas o nitrito foi determinado na faixa 0,01 - 1,00 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e para solos 0,2 a 15,0 ppm de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. O desvio padrão calculado a partir de 45 amostras de águas foi de 0,004 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, e para 34 amostras de extratos de solos foi de 0,06 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Conseguiu-se uma velocidade analítica de 20 amostras por hora.

*LAMBERT e DU BOIS (1971)* revisaram os principais trabalhos para determinação automatizada de nitrato envolvendo redução. Descreveram o método de redução de nitrato obtida com uma mistura catalítica de sulfato de cobre, cloreto de amônio e fosfato dibásico de sódio, utilizando cádmio em pó. Este procedimento elimina a interferência dos cloretos. Segundo o autor, a presença de cloreto interfere nos métodos do eletrodo de membrana seletiva e nos colorimétricos que utilizam ácido fenoldisulfônico, brucina ou ácido cromotrópico. Nos métodos de redução de nitrato que utilizam zinco é necessário um controle dos níveis de cloreto porque este ion causa diminuição da sensibilidade.

*STATTON (1974)* descreveu uma versão automática do método de *MORRIS e RILEY (1953)* que utiliza uma coluna de redução construída com fio de cádmio cobreado dentro de um tubinho de teflon. Conseguiram eficiência de redução de 100% e sensibilidade de 0,005 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A velocidade

analítica foi de 30 amostras por hora.

*USHER e TELLING (1975)* apresentaram uma revisão crítica dos métodos publicados para determinação de nitrato e nitrito em alimentos, especialmente em carnes. Consideraram os métodos que utilizam cádmio cobreado para a redução como mais vantajosos. No entanto os autores indicaram o efeito da diluição nas amostras de alimentos o qual impede determinar níveis de nitrato e nitrito abaixo de 10 ppm. Encontraram interferência de sais do ácido ascórbico.

*RUZICKA e HANSEN (1975)*, apresentaram o sistema automático denominado FIA, onde as amostras são injetadas num fluxo de reagentes não segmentado por ar. A reação processa-se na linha de fluxo, após injeção da amostra sofrendo uma dispersão controlada com medição posterior do sinal transiente. Desenvolveram um sistema para análises de fosfato em extratos de plantas conseguindo velocidade analítica de até 400 determinações por hora.

Numerosos métodos analíticos foram desenvolvidos a partir desse novo conceito de análises.

*RUZICKA et alii (1976)*, estudaram a determinação espectrofotométrica de cloreto em amostras de águas utilizando o sistema de injeção em fluxo contínuo. Determinaram os efeitos produzidos pelos fluxos, comprimento da bobina de reação, volume de amostra injetada. O método proposto era caracterizado por uma velocidade analítica de 300 amostras por hora.

*STEWART et alii (1976)* desenvolveram um método para a de terminação simultânea de nitrogênio e fósforo em material de plantas. A amostra era injetada sofrendo bifurcação, originando assim dois canais ana líticos. A colorimetria do nitrogênio e do fósforo eram realizadas inde pendentemente em cada um dos canais e a medição espectrofotométrica requre ria duas cubetas de fluxo e um detetor. Conseguiram velocidade analítica de 200 determinações por hora com um espectrofotômetro e com a possibili dade de 400 determinações por hora utilizando dois sistemas de medição. A precisão do método entretanto não era adequada devido a problemas de pres são no sistema.

*RUZICKA et alii (1977)* realizaram a determinação potencio métrica de nitrato e potássio em amostras de solos, usando eletrodos ioni co-seletivos. Os sinais eram medidos com potenciômetro : provido de regis trador. A velocidade analítica foi de 125 amostras por hora com desvio padrão de 0,8%.

*HANSEN et alii (1977)* utilizaram o eletrodo ionico-seletivo para análises de rotina de nitrato e potássio em fertilizantes, utili zando amostras de 30 µl. Estudaram também a determinação espectrofotomé trica de amonia e fosfato em fertilizantes. As características analíticas eram similares às obtidas por *RUZICKA (1977)*.

*KRUG et alii (1977)* determinaram sulfato em amostras de águas naturais e extratos de plantas, efetuando turbidimetria no sistema de fluxo. Uma suspensão de sulfato de bário era produzida na linha de flu xo do sistema de injeção em fluxo contínuo, e sua turbidez medida a 480nm

Estudaram o efeito dos fluxos do sistema em três configurações diferentes. A velocidade analítica conseguida foi de 180 amostras por hora.

*JØRGENSEN et alii (1977)*, utilizaram a metodologia de injeção em fluxo contínuo para determinação de nitrito em águas naturais. Adaptaram a reação colorimétrica de GRIESS-ILOSVAY com um limite de sensibilidade de 0,02 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Estudaram também o efeito do comprimento da bobina de reação, concentração dos reagentes e temperatura, na velocidade analítica e na sensibilidade.

*REIS (1978)* desenvolveu um método para determinação de alumínio em extratos de solos, material vegetal e em águas naturais adaptado ao sistema de FIA. Empregou a reação colorimétrica do alumínio com Eriocromo cianina R. Utilizou a configuração em confluência com um dispositivo para a injeção da amostra que não produz perturbação do fluxo.

*BERGAMIN Fº et alii (1978a)* apresentaram um dispositivo para amortecer o pulso causado pela injeção da amostra no fluxo. Os autores apresentaram as vantagens de utilização da configuração em confluência para os sistemas de FIA. A amostra era injetada sobre um fluxo inerte e recebe os reagentes por confluência, eliminando desta forma o sinal do branco e as distorções do pico.

*BERGAMIN Fº et alii (1978b)*, desenvolveram um injetor de amostra sem seringa. A amostra era aspirada preenchendo um volume o qual era colocado na linha de fluxo para ser empurrado pelo carregador. Este dispositivo permitia injetar com precisão amostras entre 0,1 e 20,0 ml sem alterar a dinâmica do sistema. Neste trabalho propuseram uma câmara de

separação visando a determinação colorimétrica de molibdênio utilizando extração com solventes em fluxo contínuo.

*BERGAMIN F<sup>o</sup> et alii (1978c)*, descreveram uma nova configuração do sistema de injeção em fluxo contínuo, onde a amostra e o reagente são injetados nos respectivos fluxos carregadores ao mesmo tempo. Desta forma a zona de amostra e a zona de reagente confluem, sendo o reagente consumido somente na presença de amostra. Este sistema foi denominado configuração com confluência de zonas ("merging zones") e a sua eficiência foi demonstrada comprovada na determinação de fosfato em material vegetal pelo método do azul de molibdênio. O consumo de ácido ascórbico foi reduzido a 9% com relação ao consumo correspondente à configuração original do sistema de injeção em fluxo contínuo.

*RUZICKA et alii (1978)* equacionaram o efeito da dispersão da zona de amostra num sistema de análises por injeção em fluxo contínuo. Identificaram os parâmetros que permitem obter o maior grau de mistura amostra-reagente. Estudaram a máxima velocidade de análises considerando o efeito de memória entre uma amostra e outra ("carryover"). Desta forma classificaram os métodos que empregam o sistema FIA em métodos de dispersão limitada, controlada ou ampla. Fizeram uma revisão dos estudos realizados até a data sobre os efeitos dos diferentes parâmetros na dispersão da amostra.

*ZAGATTO et alii (1979)* apresentaram a utilização da configuração de zonas confluentes na determinação de cálcio, magnésio e potássio em material de plantas por espectrofotometria de absorção e emissão

atômica. Foram estudados as vazões dos fluxos para desenvolver um método de diluição automática das amostras com lantânio, quando fosse necessário. Conseguiram velocidade analítica de 300 determinações por hora, com reprodutibilidade de 0,5% e consumo de reagentes de 500 µg de lantânio por determinação o qual representa 1% do comumente utilizado.

*BERGAMIN Fº et alii (1979)*, empregaram o conceito de confluência de zonas para a determinação espectrofotométrica de alumínio em extratos de plantas e solos. Este sistema utiliza ainda a adição sequencial dos pulsos de reagentes.

*GINÉ et alii (1979)*, utilizaram o sistema de injeção em fluxo contínuo para determinação colorimétrica de manganês pelo método da formaldoxíma. Estudaram a utilização de fluxos mascarantes das interferências. O método foi desenvolvido para amostras de águas naturais e extratos de plantas sendo os resultados comparados com os obtidos por absorção atômica. Conseguiu-se sensibilidade de 0,1 ppm de manganês com boa precisão e velocidade analítica de 180 amostras por hora.

*MEDEIROS (1979)* desenvolveu um método para determinação de molibdênio em material de plantas empregando extração por solventes no sistema de injeção por fluxo contínuo. A espectrofotometria foi feita atraves da reação com tiocianato-cloreto-estanhoso.

*ZAGATTO et alii (1979)*, incorporaram ao sistema de injeção em fluxo contínuo uma unidade de destilação isotérmica para amônia. Estudaram o efeito dos fluxos, alcalinidade, força iônica, pH do fluxo coletor, concentração dos reagentes e volume da amostra. Este método utiliza

o princípio de zonas confluentes para o reativo de Nessler, empregado na determinação de nitrogênio total em digeridos vegetais. Conseguiram sensibilidade de 2,5 ppm de nitrogênio como amonia, com velocidade analítica de 100 amostras por hora, precisão de 3% e consumo de reagentes de 100  $\mu$ l por amostra. Descreveram também a incorporação de destilação isotérmica no sistema de injeção em fluxo contínuo com medição potenciométrica da amonia destilada.

#### 4. ASPECTOS TEÓRICOS

As tentativas de automatização na química analítica, iniciaram-se pelo desenvolvimento de instrumentação que substituiu as operações clássicas para medição de alguns parâmetros físicos e físico-químicos. Posteriormente, automatizaram-se as técnicas utilizadas nas análises químicas por via úmida, tais como amostragem, diluição, dispersão, adição de reagentes, titulação, separação de fases.

Desde 1975, predominam dois sistemas automatizados para análises químicas por via úmida. Ambos baseiam-se em análises em fluxo, sendo a diferença principal entre eles a segmentação dos fluxos por bolhas de ar. Algumas discussões têm surgido quanto as vantagens desses dois sistemas (*RUZICKA et alii, 1977*) e a que mais tem polarizado as opiniões refere-se ao consumo de reativos.

A metodologia dos sistemas não segmentados por ar, é baseada na injeção de uma amostra líquida num fluxo, impulsionado por uma bomba peristáltica. Após injeção, a amostra define uma região que é transportada ao detetor e durante esse transporte a amostra sofre dispersão contínua. A amostra é misturada em forma sequencial com os outros reagentes,



participando de reações químicas e outros processos físico-químicos. Consegue-se assim a formação de uma espécie quantificável num detetor que permita a passagem do fluxo e cujo sinal de saída é enviado a um registrador.

As características principais deste sistema de análise são: a injeção da amostra, sua dispersão controlada e o tempo de residência reprodutível das espécies no sistema.

Com o injetor proporcional (*BERGAMIN FQ et alii, 1978e*) conseguiu-se que a amostra fosse introduzida sem produzir perturbações do fluxo. Como o fluido é incompressível o tempo médio de residência das amostras no sistema fica definido pelo volume interno do percurso analítico e pelas vazões. A dispersão pode ser controlada principalmente pelos parâmetros de fluxo, volume de amostra injetado e volume interno do percurso analítico. A resposta característica dos sistemas de injeção em fluxo contínuo é medida através dos picos registrados, cuja altura é proporcional à concentração da espécie a ser determinada e sua largura, um dos fatores limitantes da velocidade analítica, é proporcional ao grau de dispersão.

Os sistemas não segmentados, na sua concepção original empregaram o próprio reagente como carregador da amostra injetada (*RUZICKA et alii, 1975*), denominados sistemas em linha única (*REIS, 1978*).

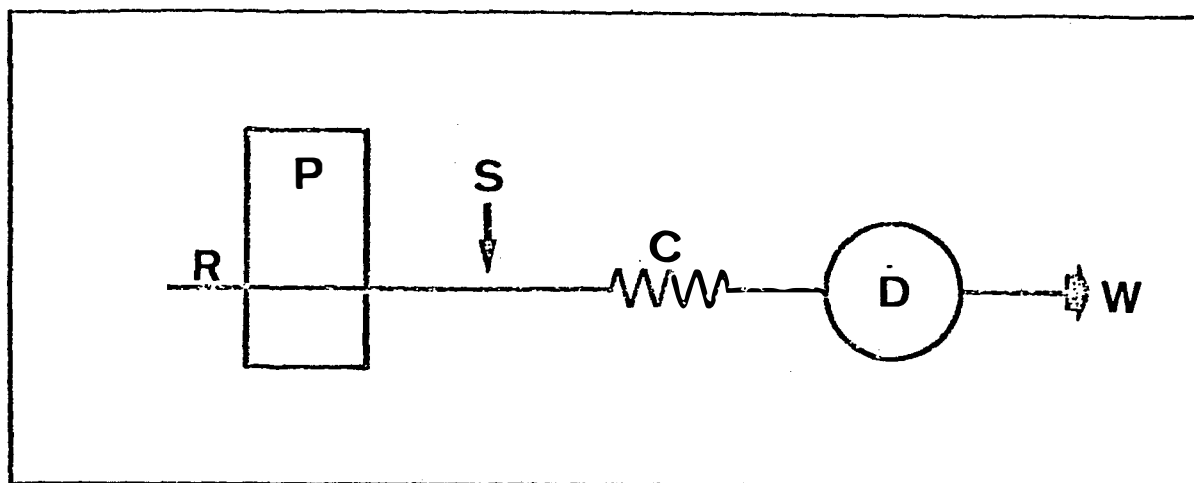


FIG. 1. Diagrama do sistema de fluxo em linha única. R fluxo do reagente, S representa o volume de amostra injetado, C é a bobina de reação, D indica o sistema de detecção, P a bomba peristáltica e W o esgoto.

O tipo de configuração mostrado na Fig. 1, pode apresentar piores distorcidos como é apresentado por *BERGAMIN Fº et alii (1978a)*, devido a problemas de homogeneização amostra-reagente quando estes possuem polaridade, coloração e índices de refração diferentes. Desta forma este tipo de configuração fica restrita para análises de amostras muito concentradas, ou que apresentam polaridade, coloração e índice de refração similares ao reagente, e nos casos em que alta dispersão é requerida. O volume da amostra deve ser tal, que permita ao reativo alcançar o centro da amostra. Entretanto, essas desvantagens foram superadas com a adoção dos sistemas em confluência (*BERGAMIN Fº et alii, 1978a*), onde a amostra é injetada num carregador inerte e recebe por confluência os reagentes, como é mostrado na Figura 2.

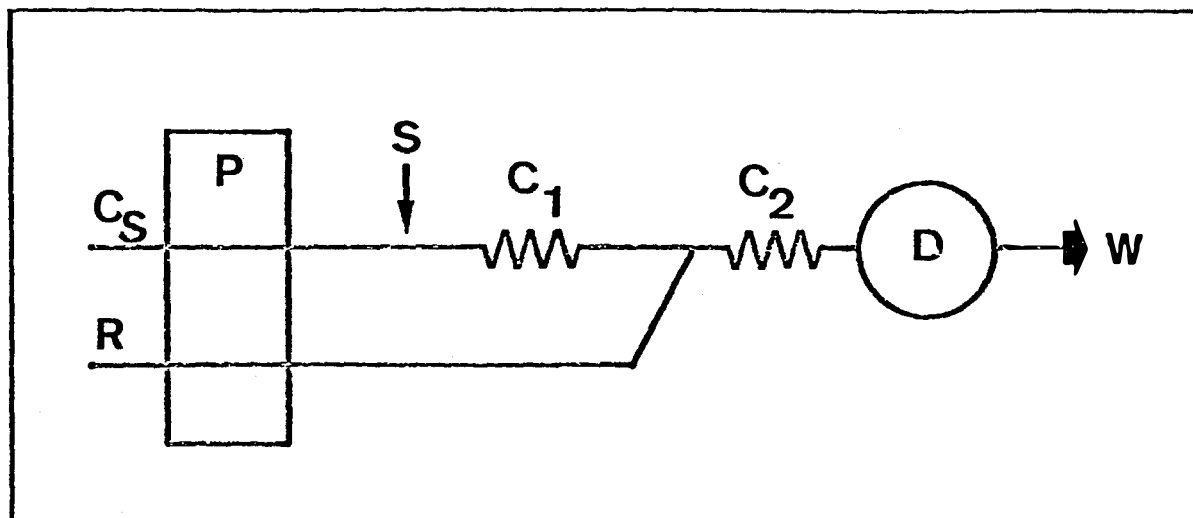


FIG. 2. Diagrama do sistema de injeção de fluxo utilizando configuração em confluência. P é a bomba peristáltica,  $C_S$  o fluxo carregador da amostra S, R o fluxo do reagente,  $C_1$  e  $C_2$  são as bobinas de homogeneização e reação respectivamente, D o detetor e W o esgoto.

O processo de fluxo por confluência tende à formação de uma mistura homogênea entre a amostra e o reagente o que pode ser observado na forma do pico (BERGAMIN *et alii*, 1978a). Este tipo de configuração não apresenta limitação com respeito ao volume de amostra injetado.

A configuração de amostra infinita é obtida ao substituir o fluxo carregador da amostra pela própria amostra. Desta forma dispõe-se de volume suficiente para obtenção do equilíbrio dinâmico ou "steady state", no qual a dispersão é nula. Com este recurso é possível determinar o grau de dispersão de um sistema e sua relação com o comprimento do

percurso analítico, com o volume de amostra injetado e com os fluxos.

O sistema por confluência é um caso particular do sistema com zonas confluentes. Nestes há injeção de amostra no carregador da amostra e injeção do reagente no carregador do reagente. Ambas zonas confluem conseguindo-se desta forma a reação. Para isto o sistema deve ser projetado e sincronizado de forma a obter completa mistura das zonas.

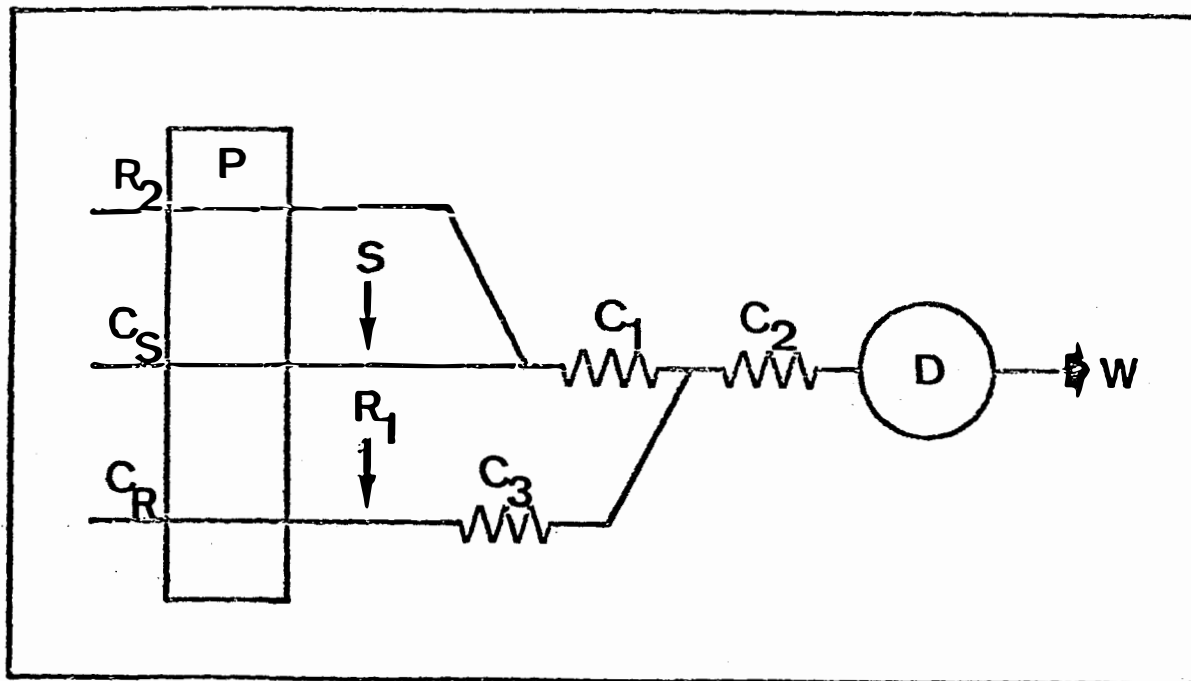


FIG. 3. Sistema de injeção em fluxo contínuo com confluência de zonas.  $C_S$  e  $C_R$  são os fluxos carregadores da amostra  $S$  e reagente complexante  $R_1$ .  $R_2$  fluxo de reagente.  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  são as bobinas de homogeneização, reação e sincronização respectivamente.  $D$  o detetor e  $W$  o esgoto.

A grande vantagem deste sistema reside na redução do consu

mo de reagente, que é consumido somente quando há amostra na linha de flu  
xo sendo recuperado na ausência de amostra.

O conceito da confluência de zonas pode ser utilizado para a adição sequencial dos reagentes. Isto pode-se representar como um sis  
tema em linha única com várias zonas de reagentes ao longo do percurso  
analítico (*BERGAMIN F<sup>o</sup> et alii, 1979*).

O sistema projetado para análises de nitrato é similar ao apresentado na Figura 3, a amostra S é injetada sobre um fluxo carregador e recebe por confluência o fluxo tampão com pH = 8,6. Após a bobina C a zona da amostra tamponizada passa pela coluna redutora de cádmio cobreado definindo o sistema B, onde o nitrato é reduzido a nitrito. Por outro la  
do, ao injetar a amostra injetou-se também um volume de reagente de nitri  
to  $R_1$ , no fluxo carregador correspondente  $C_R$ , o qual conflui com o resto do sistema após a passagem pela coluna. Na bobina  $C_2$  processa-se a com  
plexação do nitrito em meio ácido pH = 1,5 sendo a zona colorida enviada à leitura no espectrofotômetro a 540 nanômetros. Para analisar nitrito retira-se a coluna da linha, sistema A.

A medição conseguida pelo sistema B, corresponde ao teor de nitrito original da amostra mais o nitrito obtido pela redução do ni  
trato. Com o sistema A obtem-se somente o teor de nitrito original da amostra. Portanto, a concentração de nitrato é determinada por substra  
ção das alturas dos picos obtidos em ambos sistemas. Um dispositivo comu  
tador permite a troca dos sistemas, obtendo-se desta forma, para uma mes  
ma amostra resposta consecutiva pelos dois sistemas.

O sistema é simultâneo dado que para uma mesma amostra analisa em forma consecutiva  $N-NO_3^-$  e  $N-NO_2^-$ , podendo-se considerar como dois sistemas superpostos. No entanto, a velocidade analítica não é maior que em outro sistema de FIA, devido a que aquela é definida pelo comprimento do percurso analítico após a introdução da amostra até o detetor. A separação dos dois sistemas através do uso de duas bobinas de reação e dois sistemas de detecção, leva a duplicar a velocidade analítica. No sistema proposto, somente o módulo injetor-comutador separa os dois sistemas, observando-se, por isso, duas calibrações superpostas e duas linhas de base.

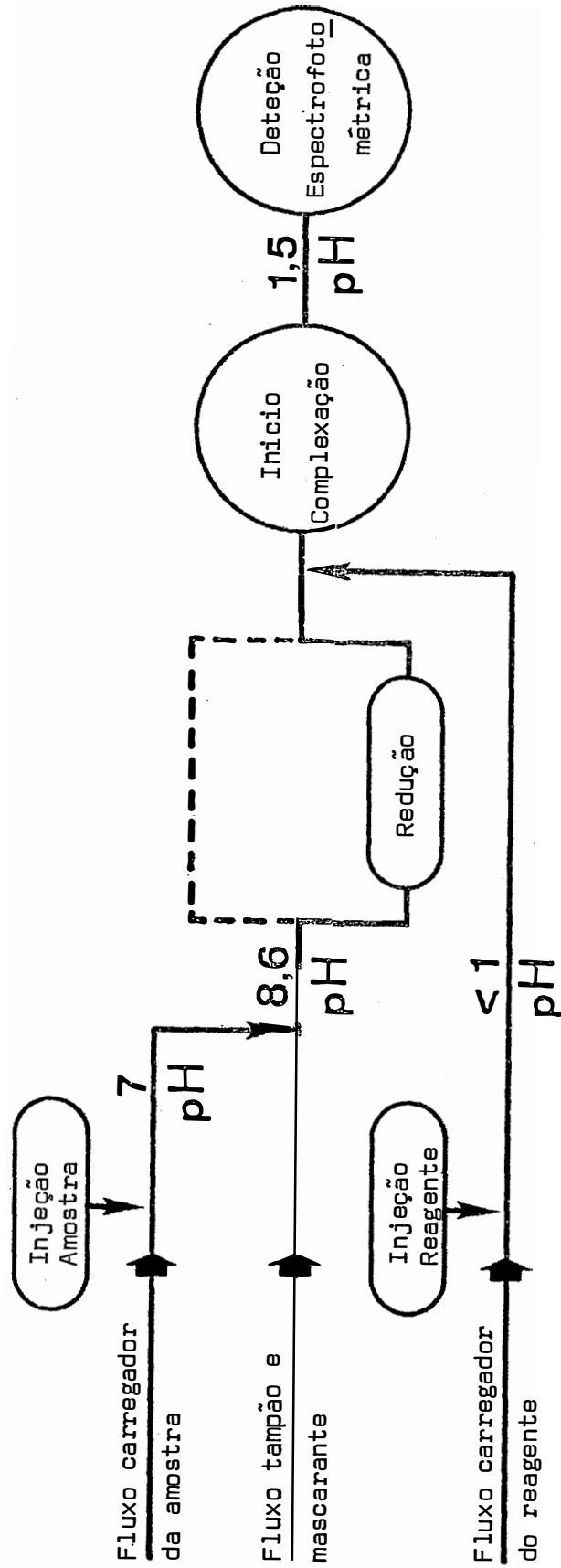
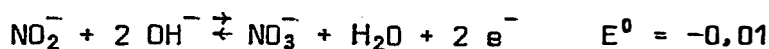


FIG. 4. Fluxograma do sistema a investigar.

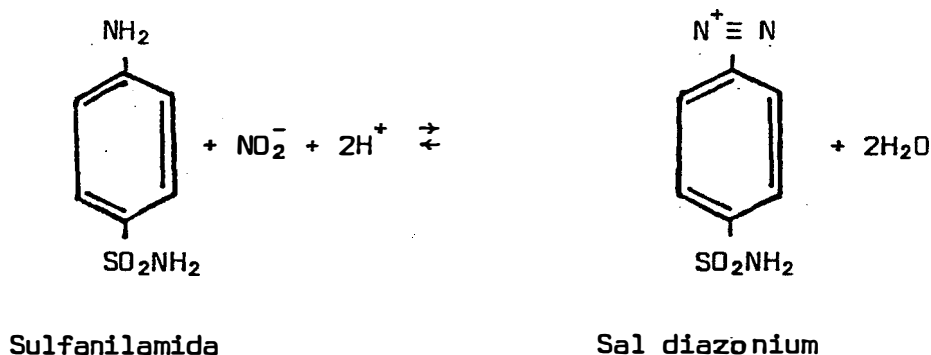
Na Figura 4 apresenta-se o fluxograma dos processos para efetuar análise simultânea de nitrato e nitrito. A automatização das análises é conseguida utilizando um sistema de injeção em fluxo contínuo, portanto pode-se relacionar os processos da Figura 4 com as unidades respectivas no sistema de fluxo. Indicam-se as características ácido-básicas requeridas para cada processo, de acordo com as necessidades das reações de redução e complexação.

O fluxo carregador da amostra é neutro  $\text{pH} = 7$  e mistura-se com o fluxo tampão alcalino  $\text{pH} = 8,6$ . A redução processa-se na coluna de cádmio cobreado, definindo o sistema B, em meio alcalino segundo a reação descrita por *LATIMER (1952, p. 94)*.



A reação de complexação processa-se na bobina de reação. Trata-se de uma reação de diazotação e acoplamento do nitrato para formar um azo composto colorido. O processo de complexação do nitrito requer uma solução ácida já que o ion  $\text{NO}_2^-$  reage com a amina aromática sulfanilamida  $(\text{NH}_2)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$  para produzir um sal diazonium.

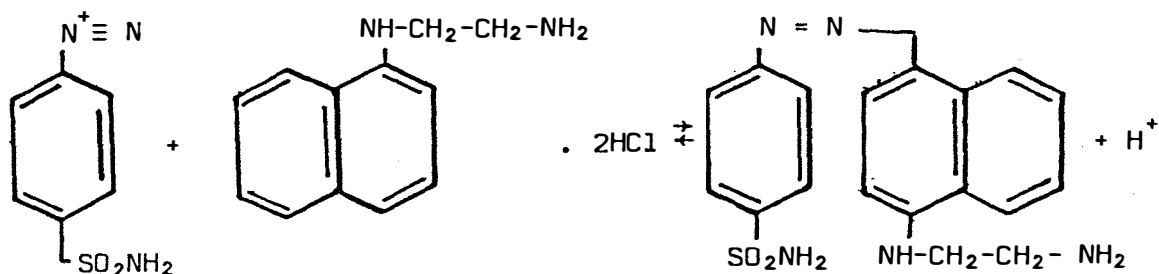
A reação de diazotação é:





Este sal é tratado com o composto aromático cloridrato N-1 naftilendiamonio ( $C_{12}H_{16}Cl_2N_2$ ) influenciando a substituição do grupo formando um azo composto colorido.

Reação de acoplamento



Neste caso o reagente do nitrito contendo a sulfanilamida e o cloridrato de N-1-naftiletilendiamino num meio de ácido o-fosfórico é injetado num carregador de ácido fosfórico assegurando as características ácidas em que processam-se a reação.

## 5. MATERIAL E MÉTODOS

### 5.1. Instrumentos e acessórios

- Espectrofotômetro Beckman, modelo 25, equipado com uma cubeta de fluxo marca Hellma, tipo 178, passo ótico 10 mm, volume 80  $\mu$ l.
- Registrador Beckman, modelo 24-25 A CC.
- Bomba peristáltica Technicon modelo AAI.
- Balança analítica.
- Sistema para determinação de pH, constituído de:  
pHmetro 64, eletrodo de vidro G202, eletrodo referência K401, marca Radiometer.
- Agitador.
- Injetor comutador, com dois "loops" de amostra, construído em acrílico. "loop"= a alça feita com tubo de polietileno.
- Tubos de tygon de diferentes diâmetros internos para a bomba peristáltica.
- Tubos de polietileno de diâmetro interno 0,8 mm.
- Bobinas construídas com tubos de polietileno em cilindros

de acrílico de diâmetro ~1 cm.

- Tubo de vidro 3 mm diâmetro interno para a construção da coluna redutora.
- Lã de vidro.
- Vidraria de uso comum, como provetas, buretas, frascos erlenmeyer, balões volumétricos, pipetas, funis, etc.

## 5.2. Reagentes

Foram utilizados reagentes P.A. e água deionizada.

- Ácido clorídrico HCl 36%.
- Ácido ortofosfórico  $H_3PO_4$  85%.
- Cádmiu em limalhas (20-40 mesh).
- Cloreto de amônio  $NH_4Cl$ .
- Cloridrato de N-1 naftil etilenodiamino  $C_{12}H_{16}Cl_{12}N_2$  EDTA disódico.
- Nitrato de sódio  $NaNO_3$ .
- Nitrito de sódio  $NaNO_2$ .
- Sulfato de cobre  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
- Sulfanilamida  $C_6H_8N_2O_2S$
- Tetraborato de sódio  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

## 5.3. Soluções

5.3.1. Solução tampão, catalizadora e mascarante. Pesaram-se 100 gramas de cloreto de amônio, 20 g de tetraborato de sódio e 1 g de EDTA, adicionaram-se 700 ml de água deionizada, agitou-se para dissolução completa de sais, depois completou-se o volume a 1 litro.

5.3.2. Reagente para nitrito. Pesaram-se 20 g de sulfanilamida, adicionaram-se 100 ml de ácido fosfórico concentrado e 500 ml de água deionizada. Após agitação, adicionou-se 1 g de cloridrato de N-1 naftil etileno-diamino, agitou-se para dissolução dos sais e completou-se o volume a 1 litro. Guardado em frasco escuro e em geladeira, este reagente é estável por 1 semana.

5.3.3. Solução carregadora do reagente. Preparou-se uma solução de ácido fosfórico a 10%.

5.3.4. Solução carregadora da amostra. Dependendo da natureza da amostra, esta solução pode ser, água deionizada para amostras de água ou solução extratora, para as análises de solos.

5.3.5. Preparação de cádmio cobreado. Lavaram-se 2 g de limalhas de cádmio com 10 ml de ácido clorídrico 1 N, e em seguida com 100 ml de água. Preparou-se uma solução de sulfato de cobre a 2%, agitou-se por 2 minutos com as limalhas de cádmio, até que as mesmas adquiriram uma cor marrom. Lavaram-se as limalhas de cádmio com 100 ml de água.

#### 5.4. Padrões

Solução estoque de nitrato (100 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Dissolveu-se 0,607 g de nitrato de sódio em água deionizada, transferiu-se para um balão volumétrico de 1 litro e completou-se o volume com água deionizada. Adicionaram-se dois ml de clorofórmio por litro. A solução é estável por 6 semanas.

Solução estoque de nitrito (100 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Dissolveu-se 0,493 g de nitrito de sódio em água, transferiu-se para um balão volumétrico de 1 litro e completou-se o volume com água deionizada. Padronizou-se com KMnO<sub>4</sub> permanganato de potássio. Adicionaram-se 2 ml de clorofórmio. Guardada em geladeira esta solução conserva-se estável por 2 semanas.

Soluções intermediárias. Foram transferidos com pipeta volumétrica 5 ml da solução estoque de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> para um balão volumétrico de 50 ml e o volume completado com água. Esta solução contém 10 ppm de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Da mesma forma procedeu-se para obter a solução de 10 ppm de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Padrões para análises de águas. A partir das soluções intermediária foram preparados dois padrões de N da mesma concentração procedentes um da solução de nitrato e outro da solução de nitrito, para o cálculo do fator de dispersão e a % de redução, conforme discutido no item 5.7/8. Para a obtenção da curva de calibração, foram preparados padrões mistos, as contribuições de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, tendo sido estabelecidas de acordo com as faixas de ocorrência destes ions nas águas. Os padrões de 0,1 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + 1,0 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>; 0,2 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + 2 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ... até 0,5 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + 5 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, foram preparados a partir das soluções de 100 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> e 10 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, completando-se o volume com água.

Padrões para análises de solos. Estes padrões foram preparados em forma análoga ao procedimento descrito para águas, com a precaução de completar o volume dos padrões com a solução extratora utilizada. As amostras apresentadas na Figura 16 foram extraídas com solução satura

da de sulfato de cálcio e os padrões foram preparados da solução estoque e os volumes completados com a solução extratora.

Solução branco. Foi utilizado água destilada para obter o nível de referência da linha de base.

### 5.5. Amostras

Águas. As amostras de águas provenientes da região de Piracicaba, foram coletadas em frascos de polietileno, preservadas mediante adição de 1 gota de clorofórmio por 100 ml de amostra, sendo analisadas dentro de um período de 24 horas após a coleta.

Solos. As amostras de solos provenientes da região de Piracicaba, do tipo podzol, foram extraídas com solução saturada de sulfato de cálcio, segundo o procedimento descrito por *BLACK (1965, p. 1215)*.

### 5.6. Procedimento geral

Procede-se a preparação da coluna de cádmio cobreado, enchendo-a com as limalhas preparadas como foi descrito no item 5.3.5.

Monta-se o sistema esquematizado na Figura 13 e colocam-se os necessários reagentes para serem bombeados.

Fixa-se o comprimento de onda em 540 nm no espectrofotômetro e ajusta-se o registrador.

Coloca-se o branco para ser aspirado enchendo um dos

"loops" de amostra; comuta-se o injetor, dirigindo o branco ao fluxo carregador da amostra e enchendo o segundo "loop" de amostra; neste ponto, o sistema encontra-se livre de ar e só resta esperar o tempo necessário para a estabilização dos fluxos (aprox. 10 min).

Repete-se a injeção do branco pelos dois percursos analíticos. Se o branco não origina sinal, em nenhum dos dois sistemas a resposta que se observa é uma mudança da linha de base. Procede-se em forma análoga para um padrão de  $N-NO_2^-$ , outro de  $N-NO_3^-$  e para a série de padrões mistos que constituem a curva de calibração com tres repetições para cada padrão. Após análises de aproximadamente 40 amostras com duas determinações por amostra, repete-se a curva de calibração.

Depois das análises procede-se à limpeza interna do sistema bombeando-se água destilada em todos os tubos.

#### Funcionamento do injetor comutador

O dispositivo consta de 3 módulos de acrílico com borracha entre eles (indicado em linha grossa na Fig. 5) sendo o módulo central móvel.

Opera em duas posições: na primeira, a amostra é colocada no passo do fluxo carregador de amostra ao mesmo tempo que a coluna é colocada no percurso analítico. O sinal resultante corresponde a  $N-NO_3^- + N-NO_2^-$ .

Ao comutar para a segunda posição, outro "loop" de amostra é injetado e a coluna é retirada da linha, sendo substituída por uma cong

xão simples, obtendo-se desta forma o sinal correspondente sō a  $N-NO_2^-$ .

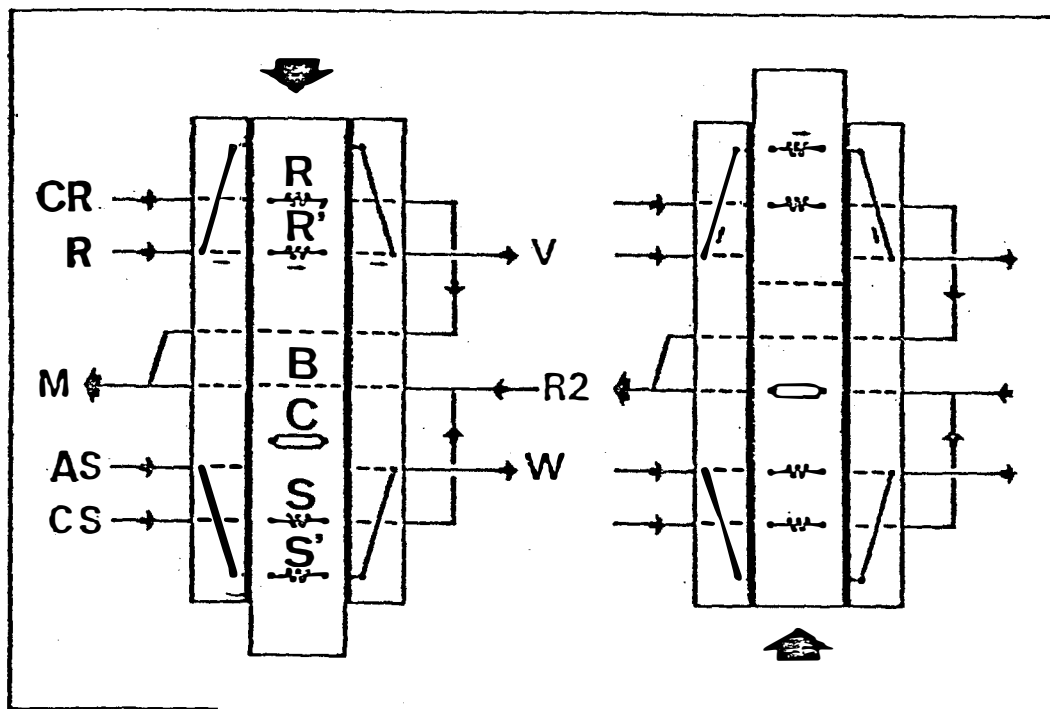


FIG. 5. Esquema do injetor comutador, constituído de tres módulos sendo o módulo central móvel. A linha grossa entre eles corresponde a uma borracha. S e S' correspondem aos dois "loops" de amostra e R e R' os dois "loops" de reagente. C e B são dois elementos trocáveis, sendo C a coluna de cádmio e B um "bypass".  $A_S$  representa o aspirador da amostra ( $5,0 \text{ ml-min}^{-1}$ ).  $C_S$  corresponde ao fluxo carregador da amostra. M medição, W esgoto, V reservatório.

Na posição 1, a amostra S é carregada por  $C_S$  e passa pelo "bypass" da coluna B, ao mesmo tempo um "loop" de reagente R é carregado por  $C_R$ , e o "loop" de amostra S' é enchido.

Ao comutar para a posição 2, a amostra S' entra na linha



carregada por  $C_S$  e passa pela coluna C que na comutação ficou no percurso, um novo "loop" de reagente R' é carregado e o "loop" de amostra S é enchido.

## 5.7. Características do sistema

### 5.7.1. Espectro de absorção

O espectro de absorção do azo composto colorido de nitrito com a sulfanilamida e o cloridrato de N-1 naftilendiamino, foi obtido colocando uma amostra infinita de  $N-NO_2^-$  na linha 0. que consegue-se substituindo o carregador da amostra por um padrão de  $N-NO_2^-$  (MEDEIROS, 1979). Após estabilização do sistema, fêz-se a varredura de 650 a 400 nm, contra um branco de água deionizada na cubeta de referência. Para obter o espectro do branco, colocou-se água como solução carregadora da amostra e procedeu-se à varredura de 650 a 400 nm. Ambos espectros são apresentados na Figura 6.

### 5.7.2. Tempo de redução

A relação entre o tempo de redução do nitrato na coluna e a concentração do nitrito obtido (Fig. 7) foi obtida através de um padrão de  $N-NO_3^-$  em configuração infinita (com a coluna no percurso analítico) e bloqueando a coluna por tempos definidos. O injetor comutador descrito no item 5.6. permite tirar a coluna do sistema pelo tempo que se julgue convenientes, permitindo controlar a redução dentro da coluna. Foram efetuados bloqueios da coluna por tempos de 15, 30, 60, 90 e 180 segundos.

### 5.7.3. Comprimento da bobina de reação

Para determinar o comprimento da bobina de reação foi empregado o sistema da Fig.12, deixando o "bypass" da coluna na linha de fluxo e substituindo a solução carregadora da amostra por uma solução padrão de 0,2 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Foram testadas bobinas de reação dos seguintes comprimentos: 20, 44, 94, 148, 200 e 250 cm. Para cada caso, a porcentagem de processamento da reação foi determinada parando a bomba peristáltica e deixando a cinética da reação se completar na cubeta de fluxo (Fig. 10).

### 5.7.4. Comprimento da coluna redutora

O comprimento da coluna redutora foi determinado utilizando o sistema apresentado na Figura 12, com a coluna de redução no percurso analítico e com uma bobina de reação de 150 cm.

Substituiu-se a solução carregadora da amostra por um padrão de 0,2 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. O injetor comutador permite trocar as colunas sem produzir perturbações no sistema. Foram testadas tres colunas de comprimentos 2,0; 3,5; 10,7 cm (Fig. 9). Para cada situação, a porcentagem de redução foi determinada por comparação com o patamar obtido através da medida da absorção correspondente à amostra infinita de uma solução 0,2 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.

### 5.7.5. Volume injetado de amostra

Após o dimensionamento do sistema indicado na Fig.12 os volumes de amostras foram fixados em 75 µl a ser injetada no sistema sem a coluna na linha e 15 µl para o sistema com a coluna no percurso analítico,

visando a obter condições adequadas de medição, considerando a faixa de ocorrência dos ions  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{NO}_3^-$  em águas e solos.

#### 5.7.6. Sincronismo do sistema de zonas confluentes

O sistema de zonas confluentes, requer uma boa sincronização para obter a mistura da amostra e reagentes.

No sistema da Figura 12, o comprimento da bobina de sincronização  $C_3$  foi definido para conseguir a confluência das zonas. Foi injetado um volume definido de solução padrão de 0,2 ppm N- $\text{NO}_2^-$  e um volume de 50  $\mu\text{l}$  do reagente por dentro e por fora da coluna, obtendo-se as absorbâncias para cada bobina de sincronização. Desta forma determina-se a bobina que consegue melhor superposição da zona de amostra com a zona de reagente.

#### 5.7.7. Porcentagem de redução

A relação entre as absorbâncias dos padrões contendo N- $\text{NO}_2^-$  e N- $\text{NO}_3^-$  de mesma concentração de N permite calcular a porcentagem de redução (Fig. 8).

#### 5.7.8. Fator de dispersão

O fator de dispersão é determinado através da relação entre as absorbâncias relativas ao volume de amostra utilizado e o volume de amostra infinito. Foi calculado para cada um dos percursos analíticos.

### 5.7.9. Concentração dos reagentes

Foi empregado o reagente tampão, calatizador e mascarante descrito por *STAITON (1974)*. Foram testadas diferentes concentrações e sua influência no processo de redução.

O reagente complexante de nitrito foi empregado nas concentrações descritas por *JØRGENSEN et alii (1977)*.

Para reacondicionar a coluna redutora foram utilizados os reagentes HCl e CuSO<sub>4</sub> nas concentrações recomendadas por *HENRIKSEN (1970)*.

### 5.8. Procedimento para cálculo

Todos os resultados analíticos foram calculados em base a medição das alturas de pico. A relação entre as alturas de pico correspondentes a um padrão de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> pelos dois percursos analíticos, é constante (Fig. 11) e permite calcular a contribuição de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> no pico correspondente à soma de N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> + N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

O cálculo da concentração de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> de uma amostra é efetuado através da expressão:

$$h_{N-NO_3^-} = h_{total} - \alpha h_{N-NO_2^-} \dots \dots \dots (1)$$

onde:

$h_{N-NO_3^-}$  é a altura do pico equivalente ao N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> da amostra.  
 $h_{total}$  é a altura do pico obtido com o fluxo pela coluna, equivalente ao N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> + N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup> da amostra

$h_{N-NO_2^-}$  é a altura do pico obtido com o sistema analítico sem a coluna na linha.

$\alpha$  é a relação entre os fatores de dispersão correspondentes aos dois sistemas.

#### Cálculo do consumo de reagente

Reagente bombeado continuamente

$$C = \frac{Q}{N}$$

onde:

C = consumo (ml/amostra)

Q = vazão (ml/h)

N = nº de amostras analisadas por hora

Reagente fornecido utilizando "merging zones"

$$C = V_i$$

onde:

V = volume do "loop" do reagente (ml)

## 5.9. Características analíticas

### 5.9.1. Velocidade analítica

Este parâmetro foi determinado segundo o procedimento descrito por *STEWART et alii (1976)*.

A partir dos picos de alta velocidade (Fig. 14), as máximas velocidades de análises para os diferentes graus de interpenetração de amostras (do inglês "carryover") podem ser obtidas.

### 5.9.2. Precisão do método

A precisão do método proposto foi obtida através dos desvios padrões calculados de uma série de 20 amostras de águas e 20 amostras de extratos de solos com 7 repetições de cada uma, processadas de acordo ao descrito no item 5.6. e utilizando o sistema da Fig. 12.

### 5.9.3. Exatidão

Segundo *FRITZ et alii (1974)* há duas maneiras para se determinar a exatidão numa situação como a do método proposto. Uma é determinar o teor de  $N-NO_3^-$  por um método completamente diferente e comparar os resultados. Para isto foram analisadas amostras de águas pelo método proposto e comparados os resultados com a análise feita com o método do eletrodo ion-seletivo (Tabela III). A outra forma consiste em adicionar uma quantidade constante de um padrão na série de amostras (padronização interna) e depois calcular a porcentagem de recuperação do padrão adicionado. Este teste foi realizado para 7 amostras de águas (Fig. 15) e 7 amostras de solos (Fig. 16). A porcentagem de recuperação é apresentada na Tabela II.

Para efetuar a padronização interna nas amostras de águas adicionaram-se 5 ml de uma solução 1,0 ppm  $N-NO_2^-$  + 10 ppm  $N-NO_3^-$  à 45 ml de amostra. Para as amostras de extratos de solos adicionaram-se 5 ml de uma solução de 30 ppm  $N-NO_3^-$  à 45 ml de amostra.

## 6. RESULTADOS

Os gráficos e tabelas que apresentam os resultados obtidos, seguem a mesma ordem em que foi realizada a pesquisa.

Os primeiros resultados correspondem às características do complexo colorido e à redução da coluna de cádmio cobreada, seguindo-se os referentes ao dimensionamento e características do sistema de análise si multâneo e por último os resultados do método nas análises de rotina.

O complexo colorido apresenta o máximo de absorbância ao redor de 540 nm, e foi obtido de acordo ao procedimento descrito no item 5.6.

O espectro obtido é apresentado na Figura 6.

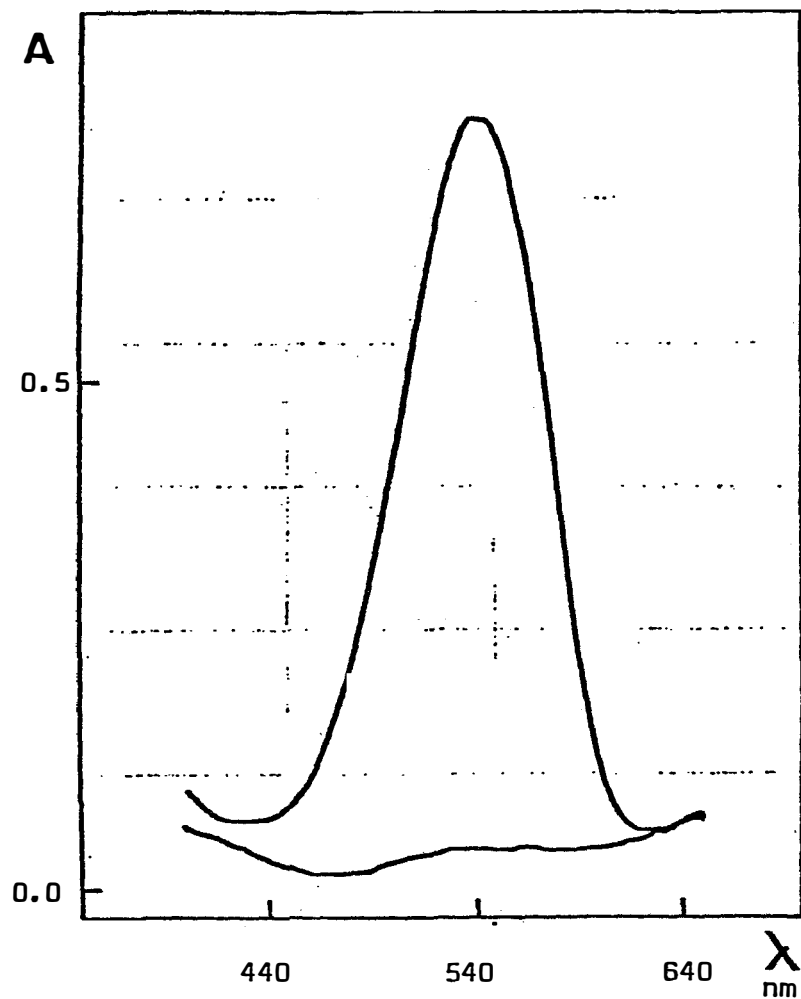


FIG. 6. Espectro de absorção do complexo relativo a um padrão de nitrito 0,5 ppm N-NO<sub>2</sub> e o espectro correspondente ao branco obtido em forma similar.

A redução de nitrato a nitrito é função do tempo de residência da amostra na coluna; isto é apresentado na Figura 7, correspondente ao experimento descrito no item 5.7.2.



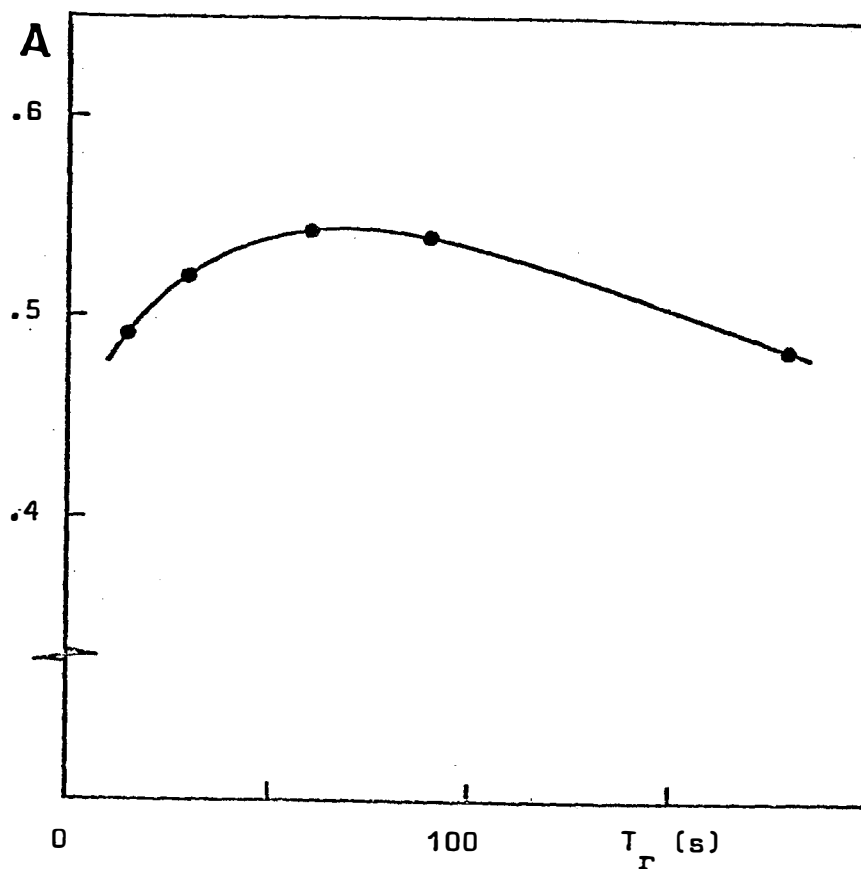


FIG. 7. Efeito do tempo de redução  $T_r$  na sensibilidade do método. O gráfico foi obtido para uma amostra de 0,6 ppm N-NO<sub>3</sub>, em configuração de amostra infinita. Efetuaram-se bloqueios sequenciais dentro da coluna com duração de 15, 30, 60, 90 e 180 segundos.

A porcentagem de redução do sistema é calculado a partir da Figura 8, e é dada pela relação das alturas dos picos, de acordo ao descrito no item 5.7.7.

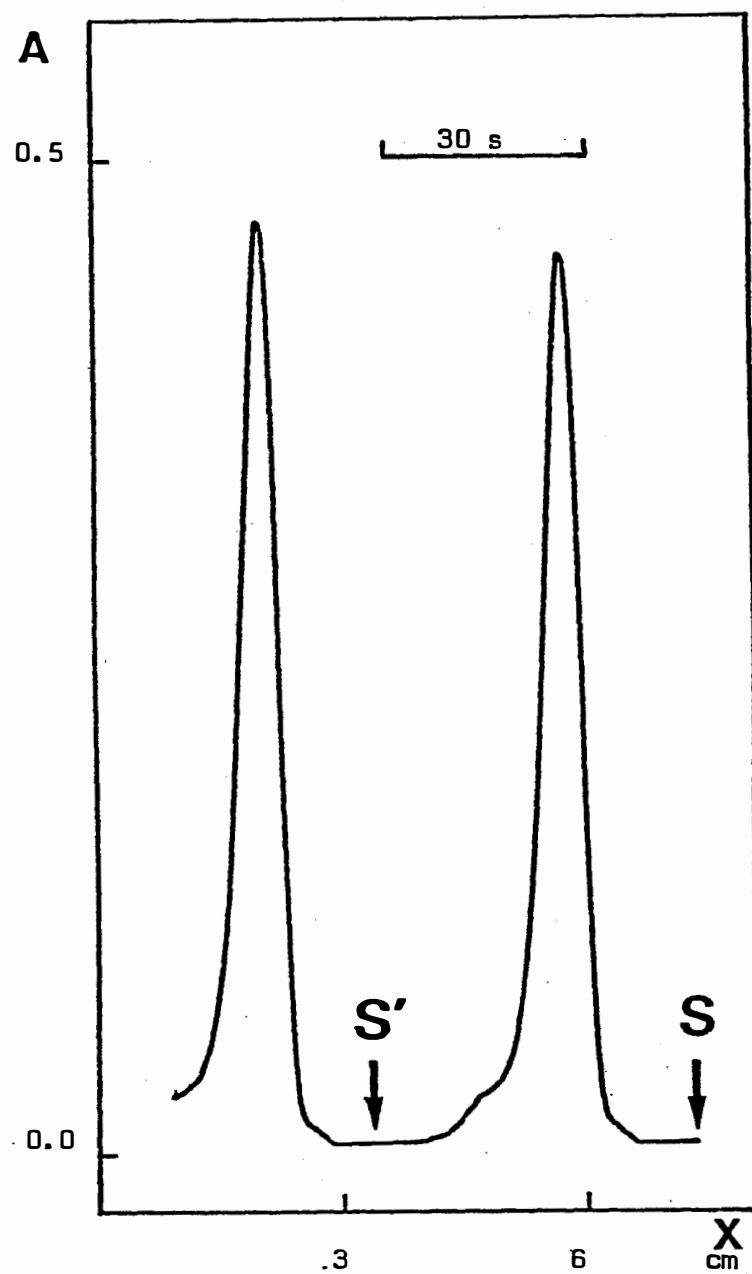


FIG. 8. Porcentagem de redução. O sinal à direita corresponde a uma amostra de 0,5 ppm  $\text{N-NO}_2^-$  e o da esquerda a uma amostra de 0,5 ppm de  $\text{N-NO}_3^-$ , ambos obtidos com a coluna na linha de fluxo.

A Figura 9, mostra o efeito do comprimento da coluna de cádmio cobreado na redução de nitrato a nitrito, de acordo com o descrito no item 5.7.4. A linha de base corresponde à situação de redução nula (coluna fora da linha de fluxo) e o patamar indica a redução conseguida com volume infinito de amostra.

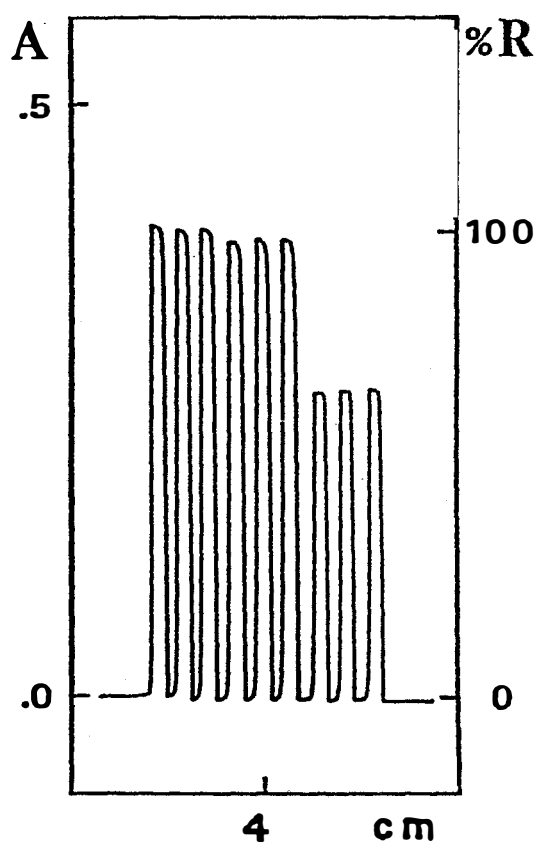


FIG. 9. Efeito do comprimento da coluna de redução. Os sinais de esquerda para a direita correspondem aos comprimentos de 10,7; 3,5 e 2 cm, cada um com três repetições.

O tamanho da bobina de reação determina a porcentagem de completação da reação. O cálculo é feito através da relação entre as alturas do sinal obtido em condições de equilíbrio dinâmico (zona à direita,

Fig. 10) e na situação de equilíbrio estático correspondente (zona à esquerda, Fig. 10) como foi descrito no item 5.7.3.

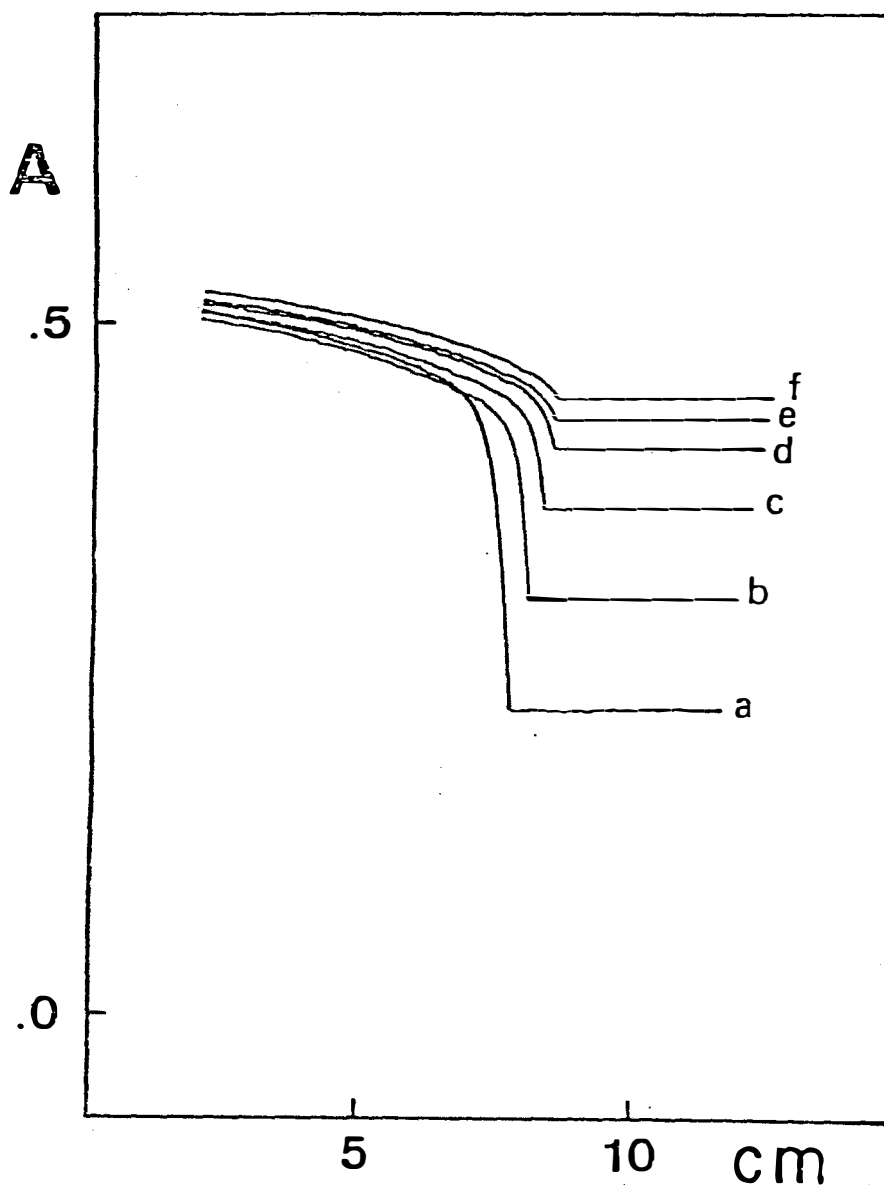


FIG. 10. Influência do comprimento da bobina de reação. As curvas a-f correspondem aos comprimentos 20, 44, 94, 150, 200 e 250 cm, respectivamente. À direita, mostra-se a zona de fluxo conforme o desenvolvimento da reação na cubeta de fluxo. A inflexão das curvas indicam o instante de desligar a bomba peristáltica e a zona à esquerda indica o desenvolvimento da reação. Velocidade do papel: 0,5 cm/min.

Da Figura 10 pode-se calcular a porcentagem da completação da reação e os efeitos produzidos pelo aumento de uma unidade no comprimento da bobina de reação. A Tabela I apresenta os dados da Figura 10 para a zona de fluxo.

TABELA I. Efeito produzido pelo aumento da bobina de reação.

x	h	C	$\Delta h/\Delta x$	$\Delta C/\Delta x$
cm	cm	%		
20	67	51,9	0,458	0,354
44	78	60,4	0,340	0,250
94	95	72,9	0,161	0,114
150	104	79,2	0,120	0,082
200	110	83,3	0,060	0,028
250	113	84,7		

onde:

x = comprimento da bobina

h = altura do pico, curvas a-f (Fig. 10)

C = % completação da reação

$\Delta h/\Delta x$  = incremento da altura do pico por incremento unitário do comprimento da bobina de reação

$\Delta C/\Delta x$  = incremento da completação da reação por incremento unitário no comprimento da bobina de reação.

De acordo ao descrito no item 5.7.8, obtem-se um fator de dispersão de 0,35 pelo sistema B correspondente a 15  $\mu$ l do padrão de 0,5 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, e 0,05 pelo sistema A utilizando "loop" de amostra de 75  $\mu$ l do

mesmo padrão.

A relação entre os dois fatores de dispersão ( $\alpha$ ), é calculada através da relação entre as alturas dos picos apresentados na Figura 11. No item 5.8. encontra-se o método de cálculo do fator  $\alpha$ .

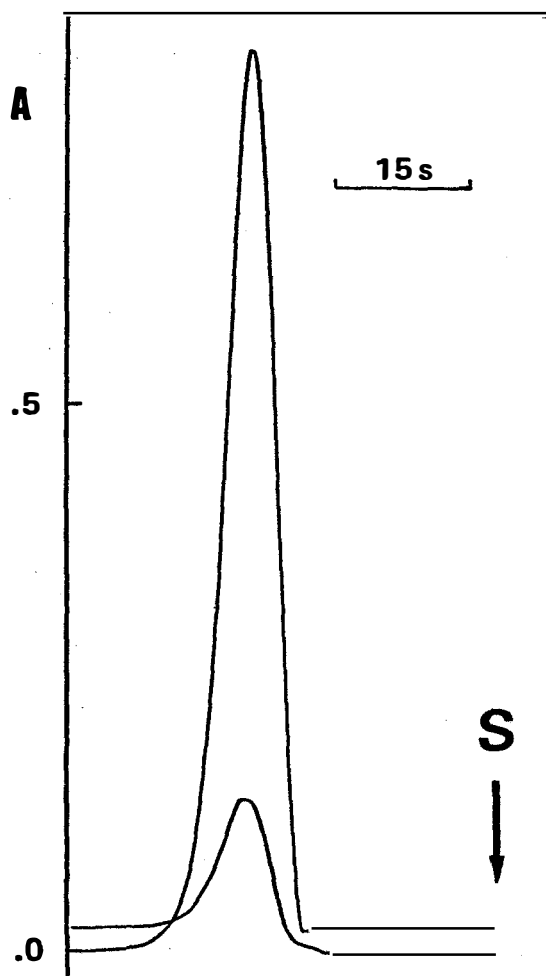


FIG. 11. Efeito produzido na passagem de um padrão de 0,5 ppm  $\text{N-NO}_2^-$  pelos dois percursos analíticos. O ponto S indica o local de injeção do padrão.

A partir dos resultados referentes a redução, cinética da

reação e dispersão, em conjunto com o sistema de fluxo proposto no item 4 Fig. 4, procede-se à montagem do sistema de fluxo esquematizado na Figura 12.

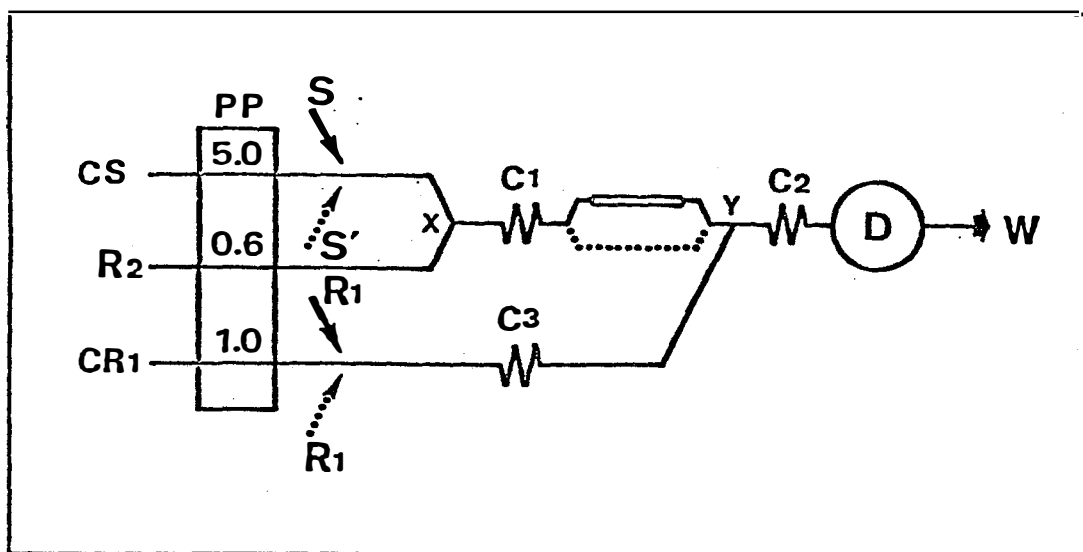


FIG. 12. Sistema de análises simultânea de nitrato e nitrito por injeção em fluxo contínuo. Apresentam-se dois sistemas, um esquematizado em linha cheia que determina  $N\text{-NO}_2^- + N\text{-NO}_3^-$ , e outro, linha pontilhada, que serve para determinação de  $N\text{-NO}_2^-$ . A unidade representada por PP é a bomba peristáltica, os números indicados sobre as linhas de fluxo correspondem as vazões em ml/min. CS é o fluxo carregador da amostra,  $R_2$  é o fluxo tampão e catalisador,  $CR_1$  corresponde ao fluxo carregador do reagente  $R_1$ . S. e S' representam as amostras:  $C_1$ ,  $C_2$  e  $C_3$  são as bobinas: misturadora (15 cm), de reação (150 cm) e de sincronização (15 cm), D é o detetor e W o esgoto.

Algumas das características analíticas do método proposto, derivam-se do conjunto de curvas de calibração apresentados na Figura 13.

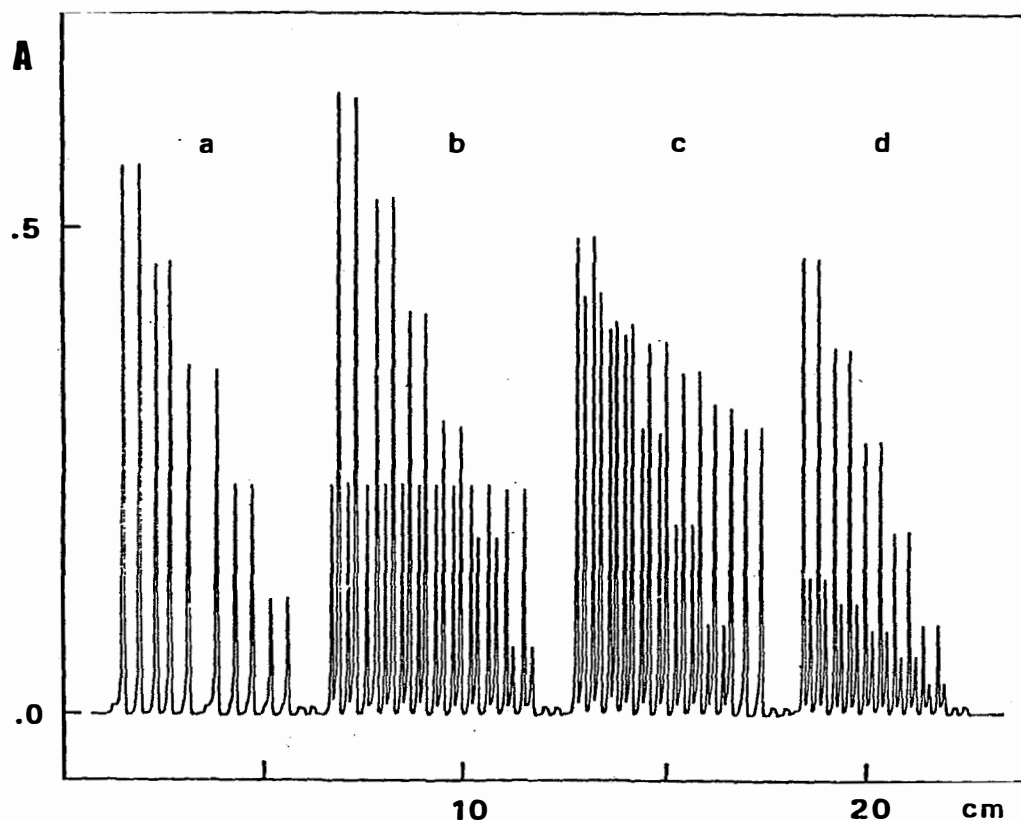


FIG. 13. Características do sistema proposto. A curva de calibração (a) refere-se a padrões contendo sô  $N-NO_3^-$  nas concentrações de 5,0; 4,0; 3,0; 2,0; 1,0 e 0,0 ppm de  $N-NO_3^-$ , a curva de calibração (b) refere-se a padrões mistos contendo 5,0; 4,0; 3,0; 2,0 e 1,0 ppm de  $N-NO_3^-$  + 0,5 ppm de  $N-NO_2^-$ , constante em todas elas; a curva de calibração (c) refere-se a padrões mistos contendo 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 e 0,0 ppm  $N-NO_2^-$  + 2,5 ppm  $N-NO_3^-$ ; e a curva (d) são padrões contendo sô  $N-NO_2^-$  nas concentrações 1,0; 0,8; 0,6; 0,4; 0,2 e 0,0 ppm  $N-NO_2^-$ .

A velocidade analítica é calculada da Figura 14, conforme o descrito na seção 5.9.1, correspondendo a 90 amostras por hora, com interpenetração ("carryover") menor que 1%.



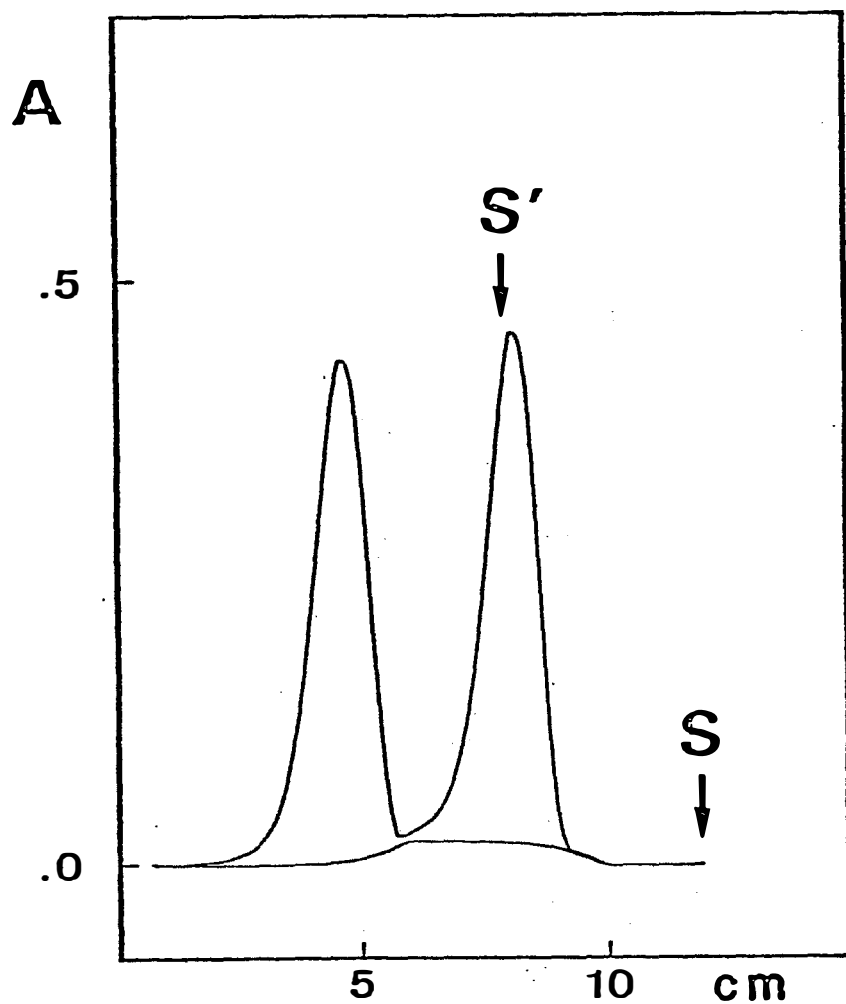


FIG. 14. Perfil dos picos de alta velocidade. Foram conseguidos com padrões mistos ( $3,0 \text{ ppm N-NO}_3^- + 0,5 \text{ ppm N-NO}_2^-$ ) e do branco. S e S' representam os pontos de injeção da amostra para as análises de  $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^-$  e  $\text{N-NO}_2^-$  respectivamente. Velocidade do papel:  $12,5 \text{ cm/min}$ .

A Figura 15 apresenta os resultados de uma análise de rotina para águas e o resultado do teste de adição padrão efetuado segundo o item 5.9.3.

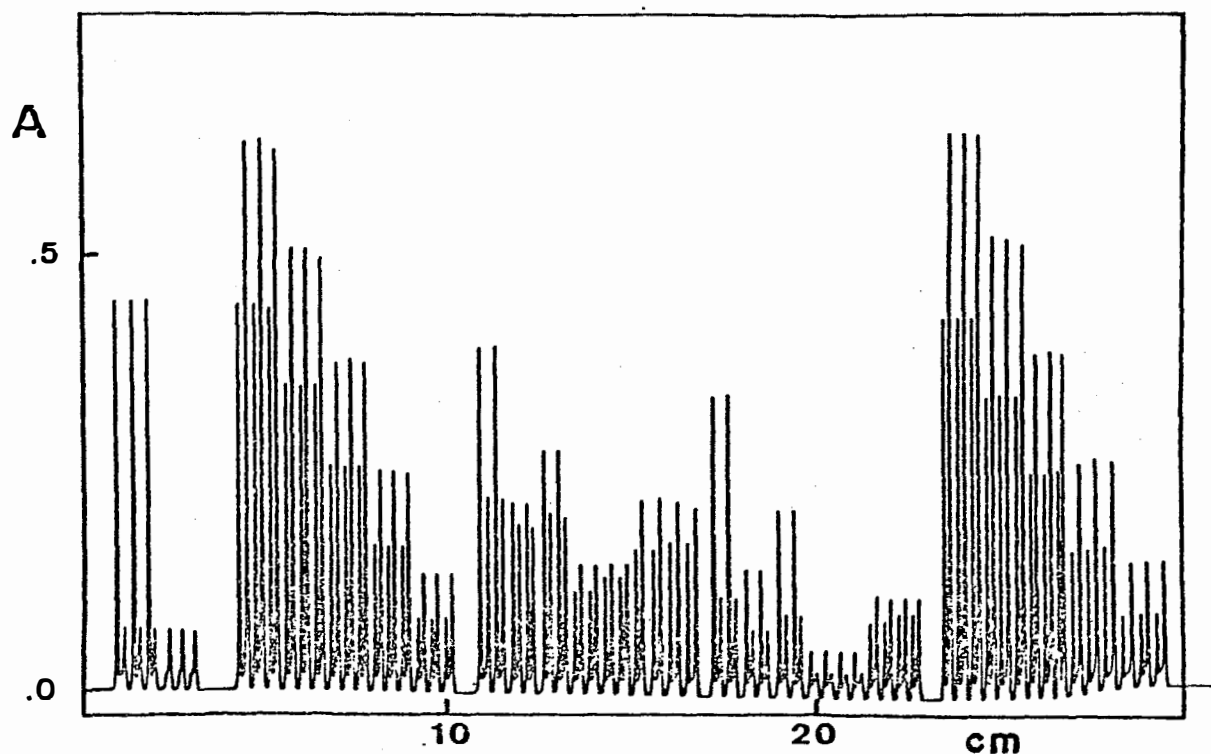


FIG. 15. Gráfico de rotina para 7 amostras de águas originais e com adição de padrão interno. A sequência dos picos da esquerda a direita é a seguinte: padrão de 0,5 ppm  $\text{N-NO}_2^-$ , padrão de 0,5 ppm  $\text{N-NO}_3^-$ , curva de calibração com padrões mistos (5,0-1,0 ppm  $\text{N-NO}_3^-$  mais 0,5-1,0 ppm  $\text{N-NO}_2^-$ ), 7 amostras de águas originais e a curva de calibração. Velocidade do papel: 0,5 cm/min. Padrões em triplicata e amostras em duplicata.

O gráfico apresentado na Figura 16 foi obtido para 7 amostras de solos extraídos de acordo ao item 5.5. Apresentam-se também, os resultados do teste de adição de padrão interno de acordo ao descrito no item 5.9.3. Estando a concentração abaixo de 0,05 ppm  $\text{N-NO}_2^-$ , o nitrato foi determinado por extrapolação linear das alturas dos picos com uma série de padrões de  $\text{N-NO}_3^-$ .

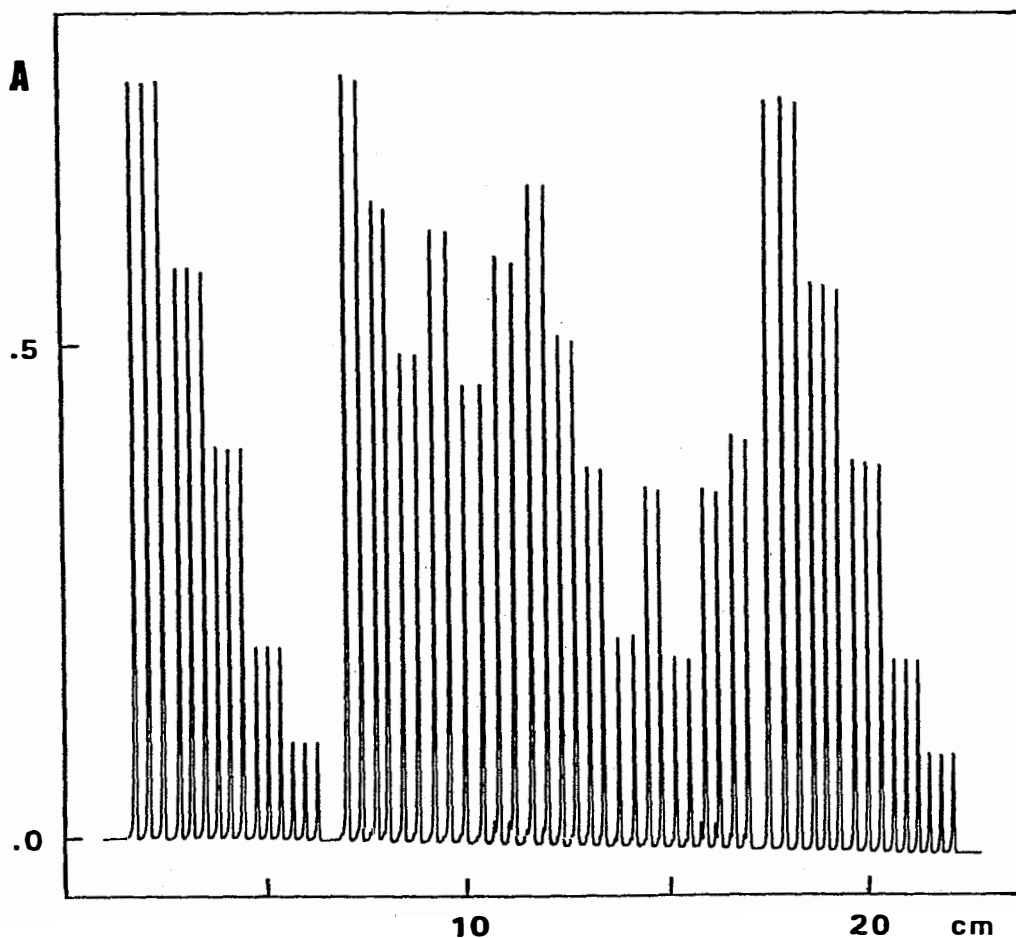


FIG. 16. Análises de rotina para solos contendo  $\text{N-NO}_2^-$  abaixo de 0,05 ppm. Apresenta-se a curva de calibração de  $\text{N-NO}_3^-$  (1,0; 2,0; 4,0; 6,0 e 8,0 ppm  $\text{N-NO}_3^-$ ), 7 extrações de solos com adição de padrão in terno de  $\text{N-NO}_3^-$ , 7 extratos de solos livres de adição e a curva de calibração, na sequência esquerda-direita.

A Tabela II apresenta os resultados obtidos no teste de re cuperação dos  $\text{N-NO}_3^- + \text{N-NO}_2^-$  adicionados para águas, e o  $\text{N-NO}_3^-$  adicionado nas amostras de solos.

TABELA II. Teste de recuperação do nitrogênio adicionado como padrão interno em amostras de águas e solos.

ÁGUAS			SOLOS		
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ppm	Recuperação %	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	Recuperação %	N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ppm	Recuperação %
0,11	102,6	0,84	98,3	4,39	98,8
0,10	101,8	0,88	97,9	3,82	95,2
0,07	99,8	0,17	100,4	1,97	98,0
0,07	88,0	0,17	98,6	3,80	102,1
0,25	99,7	0,55	97,3	2,22	100,4
0,17	100,0	0,46	99,8	4,02	98,9
0,40	100,5	0,57	98,3	5,43	95,1

TABELA III. Teste de comparação do método proposto com o do eletrodo para análises de águas.

Método proposto (ppm N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	Método potenciométrico (ppm N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
0,40	0,5
0,50	0,6
0,40	0,5
0,58	0,5
0,56	0,5
0,45	0,5
0,15	0,1

## 7. DISCUSSÃO

A absorptividade molar do complexo do nitrito com a sulfanilamida e o cloridrato de N-1 naftil etilendiamino é bastante elevado  $4.10^4$  (MARCZENKO, 1976, p. 395), não sendo, portanto, fator limitante do método proposto. A Figura 6 mostra um espectro de banda larga, podendo as leituras serem efetuadas na faixa de 520 a 540 nm. Desta forma a abertura da janela do instrumento não é uma variável primordial para este método.

Experimentos iniciais indicaram que a redução do nitrato a nitrito pode ser efetuada utilizando uma solução de sulfato de hidrazina em meio alcalino. Ao redor de 100% de redução pode ser conseguido; entretanto o aparecimento de bolhas de gás resultantes da reação, afetavam a medição espectrofotométrica. Foram em vão as tentativas realizadas para eliminar tais interferências sem prejudicar a sensibilidade, reprodutibilidade e velocidade analítica. Optou-se então, por estudar a redução efetuada numa coluna de cádmio cobreada. As primeiras colunas foram construídas utilizando cádmio cobreado em grânulos de 2 mm de diâmetro médio, conseguindo-se como máximo 60% de redução. Focalizou-se então a pesquisa para obtenção de redução próxima ao total, o qual foi conseguido utilizando

do-se limalhas de cádmio cobreado (20-40 mesh).

No capítulo 4 foi assinalado que a reação de oxi-redução do nitrato a nitrito utilizando cádmio cobreado é caracterizada por uma cinética lenta. Isto foi observado no experimento que levou a obtenção da Figura 7, onde é determinada a relação entre o grau de redução e o tempo de residência dos ions na coluna. A curva da Figura 7, relaciona ambos parâmetros apresentando o máximo de absorvância entre 60 e 90 segundos, com decréscimo posterior possivelmente devido à continuação da redução para estados de menor oxidação.

Foi previsto no capítulo 4, que dois parâmetros controlam o tempo de residência da amostra na coluna; um deles é o fluxo carregador da amostra e o outro, é o tamanho da coluna de redução. Por outro lado, nesse mesmo capítulo, indicou-se a existência de um compromisso entre o fluxo carregador da amostra e a velocidade analítica. Por isto, para se obterem melhores resultados, fixou-se um fluxo carregador de  $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , considerando-se uma velocidade analítica adequada para a cubeta de fluxo empregada (volume interno  $80 \mu\text{l}$ ).

Observa-se da familia de curvas da Figura 9, que ao mudar o comprimento da coluna de 2,0 a 3,5 cm, consegue-se aumentar a redução de 28,7%; no entanto ao mudar o comprimento de 3,5 a 10,0 cm a redução aumenta só de 3%. O uso de coluna de 5,2 cm provoca a diferença de absorvância menor que 1% relativamente à de 10 cm, sendo este comprimento de coluna considerado adequado para o sistema.

Nos resultados apresentados na Figura 9 não foi previsto

o possível erro devido à diferença de compactação do material dentro das colunas; no entanto foi utilizado o mesmo procedimento de cobreamento descrito no item 5.3.5. Note-se que nos resultados apresentados na Figura 9, para cada comprimento de coluna, a redução é uma constante e o sinal é reprodutível, sendo isto válido para as determinações realizadas num mesmo dia. Uma das vantagens dos sistemas de injeção em fluxo contínuo é que a redução não precisa ser total, pois esta afeta por igual a padrões e amostras. A estabilidade da coluna deve ser testada antes de iniciar as análises de rotina, obtendo-se os dados que permitem medir a porcentagem de redução, conforme item 5.7.7. e Figura 8.

A família de curvas da Figura 10, apresenta uma região à direita correspondente aos patamares obtidos para um mesmo padrão, reagindo em bobinas de diferentes comprimentos. Utilizou-se a configuração de amostra infinita, descrita no capítulo 4, para evitar a concorrência dos efeitos produzidos pela dispersão e a completação da reação (BERGAMIN *et alii*, 1978b).

Os resultados apresentados na Tabela I, indicam o grau de completação da reação (C) conseguido com cada comprimento de bobina (x). Fazendo-se um gráfico dos resultados C vs x, a curva obtida tende à forma assintótica, como pode ser percebido pelos valores de  $\Delta C/\Delta x$ . À medida que o comprimento da bobina de reação aumenta, o valor da tangente tende a zero, ou seja a completação da reação atinge o máximo. Considerando-se que o comprimento da bobina de reação afeta a velocidade analítica do método, definiu-se o seu comprimento como 150 cm, com o que consegue-se aproximadamente 88% de completação da reação e adequada velocidade analítica.

Na zona apresentada à esquerda na Figura 10, observa-se que as absorvâncias correspondentes aos diferentes estados de equilíbrio estático decrescem com a diminuição do comprimento da bobina de reação, o que define o tempo de reação. Este resultado ampliou a visão com respeito à cinética da reação, sendo de grande utilidade no projeto do sistema. Nas reações muito rápidas, não é possível observar as curvas apresentadas na região à esquerda da Figura 10 (REIS, 1978).

Até o presente ponto, foram apenas discutidos os problemas de dimensionamento da coluna de redução e da bobina de reação; analogamente ao processo efetuado para um sistema simples. Nos parágrafos seguintes, analisa-se o sistema proposto como duas unidades independentes, com relação à percursos analíticos, dispersão e volumes de amostras injetadas.

Por tratar-se de dois sistemas diferentes com um detetor comum (Figura 4), cada um dos sistemas apresenta sua linha de base característica como se pode observar nas Figuras 11, 13 e 15.

No sistema proposto por STEWART (1976) para determinação simultânea de nitrogênio e potássio utilizando divisão da amostra ("splitting"), também foram observadas diferentes linhas de base para cada sistema, causadas pelos diferentes graus de "carryover".

Observa-se na Figura 11, que o fator de dispersão para cada percurso analítico é diferente. O fator de dispersão de amostra no sistema B (com redução) é de 0,35 e no sistema A (só para nitrito) é 0,05. Estes valores referem-se à injeção de 15  $\mu$ l de amostra no sistema B e



75  $\mu$ l no sistema A, originando-se desta forma dois picos cujas áreas sob as curvas são proporcionais aos volumes de amostras injetados. Com volume de amostras iguais, os fatores de dispersão pelos diferentes sistemas dependem somente do percurso analítico. Os fatores de dispersão foram obtidos através do dimensionamento dos volumes da amostra, visando a conveniência de obtenção de curvas de calibração de padrões mistos  $N-NO_3^- + N-NO_2^-$  nas faixas de ocorrência destes ions nas águas e extratos de solos. No entanto, isto pode ser modificado, variando os volumes das amostras, conseguindo assim melhorar a sensibilidade.

Para efeito de cálculo do  $N-NO_3^-$ , portanto, interessa conhecer a relação entre os dois fatores de dispersão obtidos da Figura 11, a qual é utilizada na Equação 1. Considerando-se que o fator de dispersão do sistema A é menor que do sistema B a relação entre eles deve ser sempre menor que 1. Em vista desta restrição o "loop" da amostra do sistema A não pode ser aumentado indefinidamente.

Considerando-se a discussão feita em parágrafos anteriores sobre o comprimento da bobina de reação e somando o efeito da dispersão aos resultados da Tabela I, nota-se que: se a bobina de reação for muito longa, o aumento da sensibilidade não é significativo. Se se aumentar o comprimento da bobina de reação, sem modificar o volume injetado da amostra, a dispersão aumenta afetando a sensibilidade (*RUZICKA et alii, 1975*). Em vista disso o  $\Delta h/\Delta x$  da Tabela I decresce acentuadamente porque o incremento da dispersão é maior que o da reação, podendo chegar à situação desfavorável onde  $\Delta h/\Delta x$  muda de sinal. Existe, portanto, um compromisso entre tamanho da bobina de reação, sensibilidade, volume de amostra e velo

cidade analítica.

A insuficiência do reagente complexante com respeito ao tamanho do "loop" ou a concentração da amostra, pode afetar a completação da reação. Da Tabela I, a curva C vs x dá a variação do comprimento da bobina de reação com o progresso da reação, apresentando um patamar característico para cada volume injetado de amostra. Se o reativo complexante for insuficiente a curva apresenta o patamar antes do previsto. Isto é visualizado, em geral, quando a curva de calibração perde linearidade nos padrões mais concentrados.

Algumas das características analíticas do método proposto, podem ser observadas através dos conjuntos de curvas de calibração da Figura 13. A curva de calibração (a) refere-se aos padrões sô de  $N-NO_3$ , correspondendo ao sinal gerado pelo sistema B enquanto que pelo sistema A observa-se sô a mudança da linha de base.

A curva de calibração (d) foi obtida com padrões sô de  $N-NO_2$ , apresentando sinal pelos dois sistemas. Desta curva, calculou-se o valor  $\alpha=0,131$  (fator que relaciona as dispersões), com coeficiente de variação de 4,3%. Entre as curvas de calibração (a) e (d) comparando-se as alturas de pico correspondentes a 1,0 ppm de  $N-NO_3$  e 1,0 ppm de  $N-NO_2$ , pelo sistema B, encontra-se que a redução foi da ordem de 91%.

A curva de calibração (b), obtida para padrões de  $N-NO_3$  com adição constante de 0,5 ppm  $N-NO_2$ , permite determinar a contribuição do  $N-NO_2$  no pico correspondente à soma. A diferença das alturas de pico em (b) com as dos correspondentes padrões, a situação (a), indicam a concen

tração de  $N-NO_2^-$  adicionado, dado que ambas foram obtidas com o mesmo fator de redução. Na Figura 13, observa-se que, os picos de  $N-NO_2^-$  apresentaram um desvio padrão de 0,9%.

A curva de calibração (c) permite calcular o desvio padrão correspondente as alturas de pico produzidas por adição de 2,5 ppm  $N-NO_3^-$ , na série de padrões de  $N-NO_2^-$ . A diferença de alturas entre os picos, pelo sistema B, das curvas (a) e (d) apresenta um desvio padrão de 1,8%.

Nota-se que o desvio padrão para  $N-NO_3^-$  é maior que o calculado para  $N-NO_2^-$ . Este resultado era esperado tendo em vista a teoria da propagação dos erros, sendo que o cálculo das alturas dos picos correspondentes a  $N-NO_3^-$  é baseado em duas medições, uma delas a do pico de  $N-NO_2^-$  que já contém em si um erro de 0,9%.

As curvas de calibração da Figura 13 apresentam linearidade na faixa de 0,0-1,0 ppm  $N-NO_2^-$  e 1,0-5,0 ppm  $N-NO_3^-$ , dadas pelos coeficientes de correlação respectivos.  $r = 0,999^3$  para  $N = 6$  pelo sistema A e  $r = 0,995$  para  $N = 6$  pelo sistema B.

A Figura 14 apresenta os picos de alta velocidade e os pontos de injeção das amostras respectivas. A velocidade analítica teórica é calculada através da medida da distância entre o ponto de injeção das amostras e o ponto onde a interpenetração das amostras seja no máximo 1%.

Na Figura 15, apresenta-se o modelo a seguir para análises de rotina. Os primeiros picos correspondem a um padrão de  $N-NO_2^-$  que per

mite calcular o fator  $\alpha$  (neste caso  $\alpha = 0,15$ ). A seguir picos correspondentes a um padrão de  $N-NO_3^-$  da mesma concentração em N, que nos indica a porcentagem de redução do sistema (neste caso a redução é próxima de 100%) Em continuação, apresenta-se a curva de calibração relativa a padrões mistos. A velocidade real das análises de rotina apresentadas nesta Figura é de 75 amostras por hora.

A Figura 16 apresenta análises de rotina para nitratos em extratos de solos. Entretanto existe a possibilidade de extratos de solos apresentarem quantidades apreciáveis de  $N-NO_2^-$ , tornando necessário o uso do sistema simultâneo. Como não foram observados teores de  $N-NO_2^-$  em solos, superiores à 0,05 ppm, e considerando-se que o fator  $\alpha$  era 0,15, não houve interferências significativas do  $N-NO_2^-$  na análise de  $N-NO_3^-$ . Na mesma Figura pode-se observar a linearidade da curva de calibração o que indica que a redução manteve-se constante. O teor de  $N-NO_3^-$  das amostras foi calculado por extrapolação linear das alturas dos picos obtidos para os padrões.

Os resultados dos testes de recuperação para águas e extratos de solos são apresentados na Tabela II. Para amostras de águas obteve-se uma recuperação de  $N-NO_2^-$  próxima a 100% em 6 amostras. Uma amostra apresentou um resultado discrepante, o qual pode ser rejeitado baseando-se no critério de rejeição que estipula que se a relação entre o desvio do resultado duvidoso/desvio padrão dos outros resultados for maior que 2,5 (KOLTHOFF, 1965, p. 276) pode-se rejeitar o resultado. Neste caso a relação anterior deu 10,6 o que indica que o resultado, 88% de recuperação, pode ser rejeitado. Na recuperação de nitrato em amostras de águas,

notou-se uniformidade nos resultados, conseguindo-se recuperações entre 97 e 100%. Nas amostras de solos a faixa de recuperação foi de 95 a 100%. As quantidades adicionadas para efetuar os testes de recuperação foram determinadas de forma a modificar as concentrações dos ions  $N-NO_2^-$  e  $N-NO_3^-$  nas amostras por um fator próximo a dois. Portanto o teste de adição de um padrão interno teve recuperação, tanto para amostras de águas como para extratos de solos, no intervalo de 95 a 102,6%, sendo que a média está próxima de 99%.

No funcionamento do sistema com confluência de zonas, durante os intervalos entre duas injeções, o reagente é enviado a um reservatório sem sofrer diluição. Quando o injetor é comutado (Figura 5) para coletar a próxima amostra, o "loop" de reagente está cheio com o respectivo carregador que é bombeado para o reservatório. Desta forma durante a comutação do injetor o reagente está sendo diluído, sendo esta diluição exclusivamente função do número de amostras analisadas, podendo ser prevista antes de iniciar as análises. Esta diluição é calculada multiplicando-se o volume do "loop" de reagente pelo número de amostras analisadas, possibilitando seu recondicionamento para utilização posterior.

A utilização da confluência de zonas para o reagente do nitrito, reflete-se em 75% de economia deste reagente relativamente ao sistema de bombeamento contínuo, cálculo esse baseado numa velocidade analítica de 75 amostras por hora. A diluição do reagente do nitrito no reservatório é de 6% depois de analisar 75 amostras, utilizando um "loop" de 80  $\mu$ l.

O sistema de confluência de zonas utiliza ácido fósforico diluído a 10% como fluxo carregador do reagente. Desta forma evitam-se os problemas devidos a diferença de índices de refração entre reagente e carregador bem como a diluição do reagente com um diluente que impedisse o seu acondicionamento.

No que refere-se ao cádmio, o consumo é pequeno, sendo necessário menos de 1 g para o enchimento da coluna.

A Tabela III apresenta o teste de comparação entre métodos. Nota-se que o método potenciométrico não discrimina bem entre valores próximos devido à resposta logarítmica do eletrodo, a análise estatística revelou a inexistência de variação entre os métodos ao nível de 99% de probabilidade.

## 8. CONCLUSÕES

- a. O método proposto é aplicável para amostras de águas e extratos de solos.
- b. A sensibilidade do método pode ser aumentada até o limite de 0,02 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>.
- c. A coluna aumenta a dispersão ao redor de 20%.
- d. A relação entre os fatores de dispersão é de 0,131; indicando o fator de correção aplicado no cálculo do teor de nitrato da amostra.
- e. A existência de duas linhas de base correspondentes aos dois sistemas empregados, não afeta os resultados.
- f. O método é caracterizado por reprodutibilidade de 1,8% para nitrato e 0,9% para nitrito. Nos casos em que a redução é menor este nível de precisão persiste. No método proposto a eficiência de redução é da ordem de 91%. É recomendável fazer duas determinações por amostra.
- g. A redução processa-se com cinética lenta, o que possibi

lita a determinação do nitrito formado antes que seja reduzido para outras espécies.

- h. É recomendável, testar a estabilidade da coluna cada vez que se inicia a operação do sistema.
- i. A cinética da complexação permite observar o equilíbrio estático em base ao qual foi definida a completação da reação.
- j. A velocidade analítica teórica do método, obtido através dos picos de alta velocidade é de 90 amostras por hora. É possível duplicar esta velocidade separando os sistemas de detecção. Nas análises de rotina a velocidade analítica média é de 75 amostras por hora.
- l. A utilização do princípio de zonas confluêntes reflete-se num decréscimo de ao redor de 75% do consumo de reagente complexante, com relação ao sistema com bombeamento contínuo. O consumo de reagente é de 170  $\mu$ l por amostra, correspondentes a 3,4  $\mu$ g de sulfanilamida e 0,17  $\mu$ g de cloridrato de N-1 naftiletilenodiamino por amostra.
- m. A recuperação foi da ordem de 99% indicando a exatidão do método proposto. Do teste de comparação entre o método proposto e o método potenciométrico achou-se um nível de significância menor que 1%.
- n. Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a possibilidade do desenvolvimento de outros sistemas simultaneos.



## 9. SUMMARY

An automated method for the simultaneous analysis of nitrate and nitrite in natural waters and soil extracts using flow injection analysis is described.

Nitrate is reduced to nitrite, with a copperized cadmium column, with further diazotation and coupling reactions to form a coloured nitrite complex.

The merging zones approach was used in order to minimize nitrite reagent consumption.

A reduction column and an injector commutator were specially designed for this project. The commutator port defines two systems, in one system the sample is directed through the reduction column and the commutation switches the column off-line. Two peaks are then obtained, one corresponding to nitrite plus nitrate and the other to originally sample nitrite.

A routine sampling rate of about 75 samples per hour was achieved a precision better than 0,9% for nitrite (between 0.1 and 1.0 ppm N-NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) and 1.8% for nitrate (in the range 1.0 to 5.0 ppm N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)

## 10. LITERATURA CITADA

*AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, Washington 1975. "Standard Methods for the examination of water and wastewater", 14<sup>th</sup> Ed., 620-624.*

*BERGAMIN F<sup>o</sup>, H.; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978a. "A new device for improving sensitivity and stabilization in Flow Injection Analysis". Anal. Chim. Acta, 97:427-431.*

*BERGAMIN F<sup>o</sup>, H.; J.X. MEDEIROS; B.F. REIS e E.A.G. ZAGATTO, 1978b. "Solvent extraction in continuous flow injection analysis. Determination of Molibdenium in plant material". Anal. Chim. Acta, 101:9-16.*

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

*BLACK, C.A., 1965. "Methods in Soil Analysis. Part 2". Am.Soc.of Agron. Inc. Pu. Madison U.S.A., p. 1185-1217.*

*BRAY, R.H., 1945. "Nitrate tests for soil and plant tissues". Soil Sci., 60:219.*

*BREMMER, J.M.* em *C.A. BLACK*, 1965. "Methods of soil analysis". Amer.Soc. of Agronomy, Madison, p. 1215.

*BRITT, R.D.*, 1962. "Precise automatic analysis in the low parts per billion range". Anal. Chem., 34:1728-1731.

*FRITZ, J.S.; G.H. SCHENK*, 1974. "Quantitative analytical chemistry". 3 Ed. Boston Allyn and Bacon Inc., p. 506.

*GINÉ, M.F.; E.A.G. ZAGATTO e H. BERGAMIN Fº*, 1979. "Semiautomatic determination of manganese in natural waters and plant digests by flow injection analysis". Analyst, 104:371-374.

*HANSEN, E.H.; F.J. KRUG; A.K. GHOSE e J. RUZICKA*, 1977. "Rapid determination of nitrogen, phosphorus and potassium in fertilisers by flow injection analysis". Analyst, 102:714-722.

*HENRIKSEN, A.*, 1965. "An automated method for determining nitrate and nitrite in fresh and saline waters". Analyst, 90:83.

*HENRIKSEN, A.; SELMER-OLSEN*, 1970. "Automatic methods for determining nitrate and nitrite in water and soil extracts". Analyst, 95:514-518.

*JØRGENSEN, S.S.; H. BERGAMIN Fº; E.A.G. ZAGATTO; F.J. KRUG e S.R.B. BRIN GEL*, 1977. "Determinação de nitrito em águas naturais através do sistema de injeção em fluxo contínuo". Boletim Científico nº 47. Piracicaba, CENA. p. 28.

*KOLTHOFF, I.M. e E.B. SANDELL*, 1965. "Textbook of quantitative inorganic analysis". New York. Mac Millan Co., p. 276.

KRUG, F.J.; H. BERGAMIN F<sup>o</sup>; E.A.G. ZAGATTO e S.S. JØRGENSEN, 1977. "Rapid determination of sulphate in natural waters and plant digests by continuous flow injection turbidimetry". Analyst, 102:503-508.

LAMBERT, R.S. e R.J. du BOIS, 1971. "Spectrophotometric determination of nitrate in the presence of chloride". Anal. Chem., 43(7):955-957.

LATIMER, W.M., 1959. "Oxidation potentials". New York. Prentice Hall Inc., p. 94.

LITCHFIELD, M.H., 1967. "The automated analysis of nitrite and nitrate in blood". Analyst, 92:132-136.

MARCZENKO, Z., 1976. "Spectrophotometric determination of elements". New York. John Wiley, p. 395-400.

MARGOSHES, M., 1977. "Pumping pressure and reagent consumption in continuous flow analysis with unsegmented reaction streams" Anal. Chem., 49:17-19.

MEDEIROS, J.X., 1979. "Determinação de molibdênio em material de plantas por extração com solventes em fluxo contínuo". Piracicaba, ESALQ/USP, 100 p. (dissertação de mestrado).

MORRIS, A.W. e J.P. RILEY, 1963. "The determination of nitrate in sea water". Anal. Chim. Acta, 29:272-279.

MULLIN, J.B. e J.P. RILEY, 1955. "The spectrophotometric determination of nitrate in natural waters with particular reference to sea water". Anal. Chim. Acta, 12:464-480.

- PETTS, K.W., 1977.* "A triple channel Technicon Autoanalyzer AAI system for the simultaneous determination of nitrogen compounds with automatic print-out of results". Water Research Center, Stevenage Inglaterra (Technicon Memorandum TM-108).
- REIS, B.F., 1978.* "Determinação colorimétrica de alumínio em águas, plantas e solos por injeção em fluxo contínuo". Piracicaba, ESALQ/USP. p. 64 (dissertação de mestrado).
- REIS, B.F.; H. BERGAMIN FO; E.A.G. ZAGATTO e F.J. KRUG, 1979.* "Merging zones in flow injection analysis. Part 3. Spectrophotometric determination of aluminium in plant and soil materials with sequential addition of pulsed reagents". Anal. Chim. Acta, 107:309-317.
- RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1975.* "Flow injection analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis". Anal. Chim. Acta, 78:145-157.
- RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1977.* "Flow injection analysis. Part VII. Use of ion-selective electrode for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate". Anal. Chim. Acta, 88:1-16.
- RUZICKA, J. e E.H. HANSEN, 1978.* "Flow injection analysis. Part X. Theory, techniques and trends". Anal. Chim. Acta, 99:37.
- RUZICKA, J.; E.H. HANSEN; H. MOSBAEK e F.J. KRUG, 1977.* "Exchange of comments: pumping pressure and reagents consumption in flow injection analysis". Anal. Chem., 49(12):1858.

- RUZICKA, J.; J.W.B. STEWART e E.A.G. ZAGATTO, 1976.* "Flow injection analysis. Part IV. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters". Anal. Chim. Acta, 81:387.
- SKEGGS, L.T., 1957.* "Automatic method for colorimetric analysis". Am.J. Clin. Pathol., 38:311-22. In Chem. Abstract, 1958, 1694 i.
- STAINTON, M.P., 1974.* "Simple, efficient reduction column for use in the automated determination of nitrate in water". Anal. Chem., 46:1616.
- STEWART, J.W.B.; J. RUZICKA; H. BERGAMIN Fº e E.A.G. ZAGATTO, 1976.* "Flow injection analysis. Part II. Comparison of continuous flow spectrophotometry and potentiometry for the rapid determination of the total nitrogen content in plant digests". Anal. Chim. Acta, 81:371-386.
- STEWART, J.W.B. e J. RUZICKA, 1976.* "Flow injection analysis. Part V. Simultaneous determination of nitrogen and phosphorus in acid digests of plant material with a single spectrophotometer". Anal. Chim. Acta, 82:137-144.
- TERREY, D.R., 1966.* "An automatic absorptiometric method for the determination of nitrate". Anal. Chim. Acta, 34:41-45.
- USHER, C.D. e G.M. TELLING, 1975.* "Analysis of nitrate and nitrite in food stuffs. A critical review". J. Sci. Food Agric., 2:1793:1805.

ZAGATTO, E.A.G.; F.J. KRUG; H. BERGAMIN FØ; S.S. JØRGENSEN e B.F. REIS,  
1979. "Merging zones in flow injection analysis. Part 2. Determination  
of calcium, magnesium and potassium in plant materials by continuous  
flow injection atomic absorption and flame emission spectrometry".  
Anal. Chim. Acta, 104:279-284.