

ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DO ELETRODO SELETIVO E DA REDUÇÃO PELA COLUNA DE CÁDMIO PARA A DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUA MINERAL *

Jorge J. do Vale OLIVEIRA **

Odair ZENEBON **

Cecília C. M. dos SANTOS **

RIALAG/584

OLIVEIRA, J.J.V.; ZENEBON, O. & SANTOS, C.C.M. — Estudo comparativo dos métodos do eletrodo seletivo e da redução pela coluna de cádmio para a determinação de nitrato em água mineral. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 44(2):141-147, 1984.

RESUMO: Foram feitas dosagens de nitrato em águas minerais pelos métodos da adição de padrão e da curva-padrão com o eletrodo seletivo e os resultados foram comparados com os obtidos pela técnica da redução pela coluna de cádmio. Estudo da interferência de íons cloreto na determinação de nitrato pelo processo potenciométrico foi também efetuado neste trabalho. Os resultados obtidos pelos dois métodos analíticos testados foram satisfatórios e bastante semelhantes, sendo que para análise de rotina o método do eletrodo seletivo é o recomendado.

DESCRITORES: nitrato em água mineral, determinação; água mineral, determinação de nitrato; método do eletrodo seletivo, método da redução pela coluna de cádmio, comparação.

INTRODUÇÃO

A detecção de nitrato em água mineral poderá ser um indicador de poluição, pois sua presença está condicionada ao estágio final da oxidação de compostos orgânicos nitrogenados, sugerindo que ela esteve em contato com material protéico em decomposição. Evidentemente, esta afirmação não é válida, quando o nitrato presente na água for de origem mineral comprovada⁵.

O teor de nitrato na água pode ser avaliado diretamente por reação com diferentes reagentes cromogênicos e posterior leitura espectrofotométrica.

Entre os métodos colorimétricos usados para este fim, está o que utiliza o ácido fenoldissulfônico⁹. Bastante preciso, e também muito utilizado para determinar nitrato em vários tipos de amostra, é o método que se baseia na redução do nitrato por intermédio de coluna de cádmio e posterior deter-

minação colorimétrica do nitrito formado, com reação de diazotização com ácido sulfanílico e alfa-naftol⁶.

O método potenciométrico para determinação de nitrato utiliza eletrodo seletivo para a medida da quantidade do referido íon. Muitos pesquisadores já utilizaram esta técnica para determinação de nitrato em diferentes tipos de amostras, devido à simplicidade, precisão e rapidez quando comparado com métodos colorimétricos^{3, 7, 8}. BRINKHOFF⁴ realizou estudo, com relação à determinação de nitrato, para verificar a qualidade da água de superfície e da água tratada e, comparando os resultados com os de outros métodos colorimétricos clássicos, chegou à conclusão de que o método potenciométrico era o mais adequado para análise de rotina.

Devido à necessidade de se padronizar um método adequado para determinação rotineira de nitrato em água mineral, os autores deste

* Realizado na Seção de Equipamentos Especializados do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

trabalho empreenderam estudo comparativo entre os métodos considerados mais precisos o potenciométrico, em que se usa eletrodo seletivo, e o da redução pela coluna de cádmio. Visto que o íon cloreto é considerado sério interferente na seletividade do eletrodo seletivo para nitrato¹, foi também realizado estudo para verificar sua real interferência na determinação potenciométrica de nitrato em água mineral.

MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizadas amostras de água mineral de diferentes marcas, comercializadas na cidade de São Paulo, para estudo comparativo das duas metodologias propostas para a determinação de nitrato.

1. Método da coluna de cádmio

Foi usado o método descrito por LARA *et alii*⁶, no qual não é necessário o tratamento prévio da amostra.

Reagentes

Solução de sulfato de cádmio a 20%, p/v
Zinco em bastão

Solução tampão (pH 9,6-9,8): adicionar 20 ml de ácido clorídrico a 500 ml de água destilada. Agitar. Adicionar 50 ml de hidróxido de amônio concentrado e completar o volume de 1.000 com água destilada.

Solução de α -naftol: aquecer 360 ml de água destilada e 500 ml de ácido acético a 50°C e transferir para um frasco escuro contendo 0,25 g de ácido sulfanílico. Agitar até dissolver. Adicionar 0,20 g de α -naftol, agitar bem. Esfriar à temperatura ambiente. Adicionar 90 ml de solução de hidróxido de amônio a 10%. O pH desta solução deve ser $4,0 \pm 0,5$.

Preparo da coluna

Estirar uma das pontas de um bulbo de vidro de 1,5 cm de diâmetro e 14 cm de comprimento. Adaptar ao topo de uma coluna um funil de separação de 60 ml, com haste de 1 mm de diâmetro interno e 24 cm de comprimento (fig. 1). Colocar bastões de zinco em um béquer contendo cerca de 100 ml da solução de cádmio a 20%. Após 3 horas, remover o depósito esponjoso formado, e colocá-lo em um béquer contendo água destilada. Transferir o cádmio formado para o copo de um liquidificador, com a ajuda de aproximadamente 200 ml de água destilada, e triturar, durante um a dois segundos. Passar no tamis de 20 a 40 malhas. Colocar na extremidade afilada da coluna um pouco de lã de vidro seguida de uma camada de 1 cm de areia e transferir o cádmio para até quase o topo da mesma, mantendo-a sempre com água para evitar a entrada de ar.

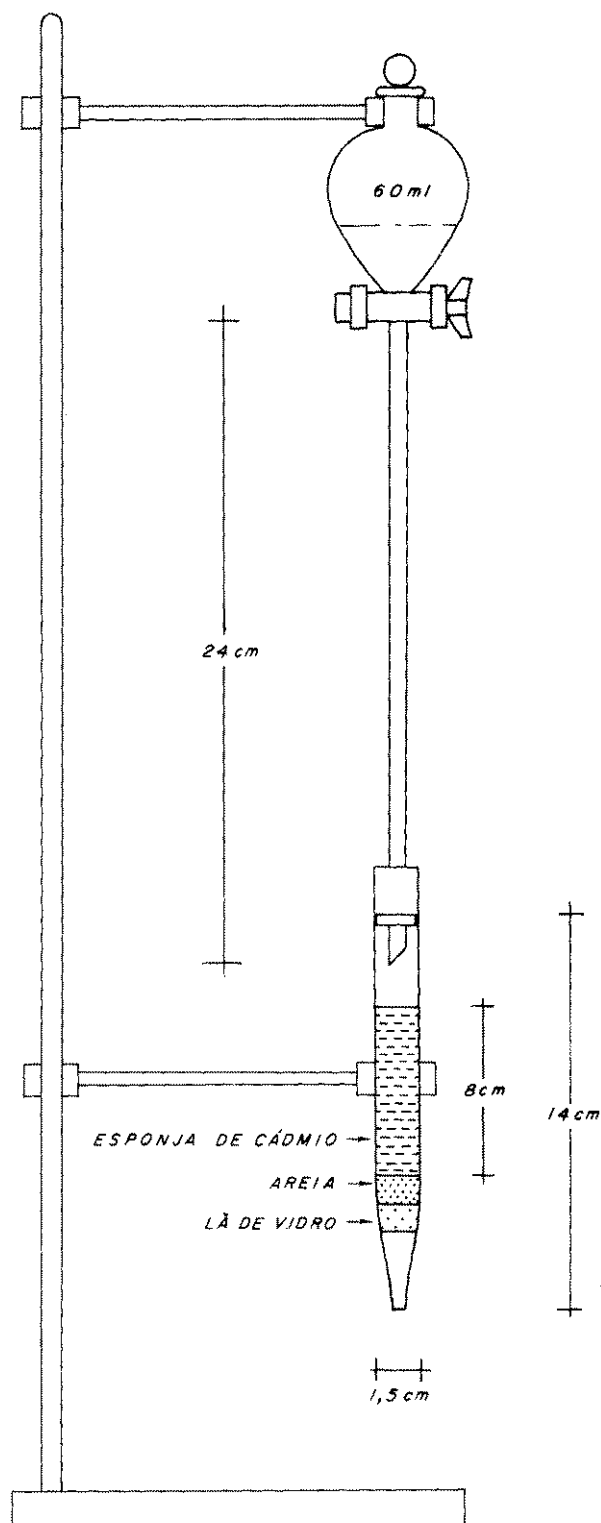


FIGURA 1 — Coluna de cádmio.

Eficiência da coluna: testar a eficiência da coluna passando soluções-padrão de nitrato de sódio através da mesma, determinar a quantidade de nitrito formado, de acordo com o procedimento descrito adiante, e calcular a porcentagem de recuperação. Os dados obtidos com a coluna por nós usada estão na tabela 1, na página 145.

Preparo da curva-padrão de nitrito de sódio

Pesar 0,01 g de nitrito de sódio e dissolver em 1.000 ml de água destilada. Pipetar alíquotas da solução, correspondentes ao conteúdo de 4 a 40 μg de NO_2^- em balões volumétricos de 25 ml. Adicionar 5 ml da solução tampão, 10 ml da solução de α -naftol e completar o volume com água destilada. Deixar os balões durante 30 minutos à temperatura de 25 a 30°C. Esfriar à temperatura ambiente e ler em espectrofotômetro em cela de 1 cm a 474 nm, usando como branco a solução contendo 10 ml do reagente para desenvolver cor, 5 ml da solução-tampão e 10 ml de água destilada. Com os valores obtidos construir a curva-padrão.

Procedimento

Lavar a coluna de cádmio com 25 ml de ácido clorídrico 0,1 N, em seguida, com 50 ml de água destilada e, finalmente, com 25 ml de solução-tampão diluída a 1:9, com água destilada. Pipetar 30 ml da amostra a ser analisada no funil de separação e passar pela coluna de cádmio a uma velocidade de 5 ml/min. Passar água destilada através da coluna até recolher 100 ml do eluado em balão volumétrico, tomando o cuidado para que a coluna não seque. Pipetar uma alíquota, no máximo de 10 ml do eluado, para balão volumétrico de 25 ml, adicionar 5 ml da solução tampão, 10 ml da solução de α -naftol. Deixar 30 minutos em banho de água a 25-30°C. Esfriar à temperatura ambiente, fazer a medida da absorbância em cela de 1 cm em espectrofotômetro, usando como branco uma solução contendo 10 ml do reagente para desenvolver cor, 5 ml da solução-tampão, e água destilada. Calcular o valor do nitrito, usando a curva-padrão pré-estabelecida.

2. Método do eletrodo seletivo

Reagentes

Solução-tampão: dissolver 6,66 g de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$; 1,94 g de ácido sulfâmico em cerca de 40 ml de água destilada. Ajustar o pH a 3,0, acrescentando lentamente solução de hidróxido de sódio 0,1 N e completar o volume para 1.000 ml com água destilada.

Solução-padrão de nitrato de sódio, 1.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$

Solução-padrão de cloreto de sódio, 1.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$

Equipamentos

Analizador de íons, Orion, mod. 901

Eletrodo seletivo para nitrato, Orion, mod. 93-07

Eletrodo de referência de dupla junção, Orion, mod. 90-2

Agitador magnético

Procedimentos

a) *Curva-padrão* — Pipetar alíquotas de 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 ml da solução-padrão de nitrato de sódio, 1.000 $\mu\text{g}/\text{ml}$, e transferi-las respectivamente para balões volumétricos de 100 ml contendo 2 ml da solução-tampão, completar o volume com água desmineralizada, e homogeneizar. Transferir os conteúdos dos balões para béqueres de 150 ml e mergulhar os eletrodos na solução a uma profundidade de 3 cm aproximadamente. Agitar menamicamente a solução e, após a estabilização da mesma, registrar a leitura do potencial do eletrodo no aparelho analisador de íons. Construir a curva-padrão em papel semi-logarítimo, onde os potenciais do eletrodo das soluções-padrão são colocados no eixo linear e as respectivas concentrações, no eixo logarítmico (fig. 2, p. 144). Transferir 2 ml da solução-tampão para cada um dos 10 balões volumétricos de 100 ml. Completar o volume com a amostra a ser analisada e homogeneizar. Fazer a leitura de acordo com o que foi descrito acima e calcular a concentração de nitrato usando a curva-padrão pré-estabelecida.

b) *Adição do padrão* — Colocar 2 ml da solução-tampão em balão volumétrico de 100 ml e completar o volume com a amostra a ser analisada. Transferir o conteúdo desta solução para um béquer de 150 ml e registrar o potencial do eletrodo, antes e após a adição de 1 ml da solução-padrão de nitrato de sódio, conforme descrito em 2a.

Calcular a concentração de nitrato da amostra analisada por intermédio da equação²:

$$\frac{C_A \quad x \quad V_A}{V_x (10^{\Delta E/S} - 1)} = C_x$$

C_A = concentração de nitrato na amostra

V_A = volume de nitrato na amostra

V_x = volume total do nitrato após adição do padrão

ΔE = diferença do potencial antes e após adição do padrão (O ΔE deve estar no intervalo de 10 a 30 mV)

S = Slope do eletrodo do nitrato *

* Alteração no valor do potencial do eletrodo, observado quando a concentração varia por um fator 10.

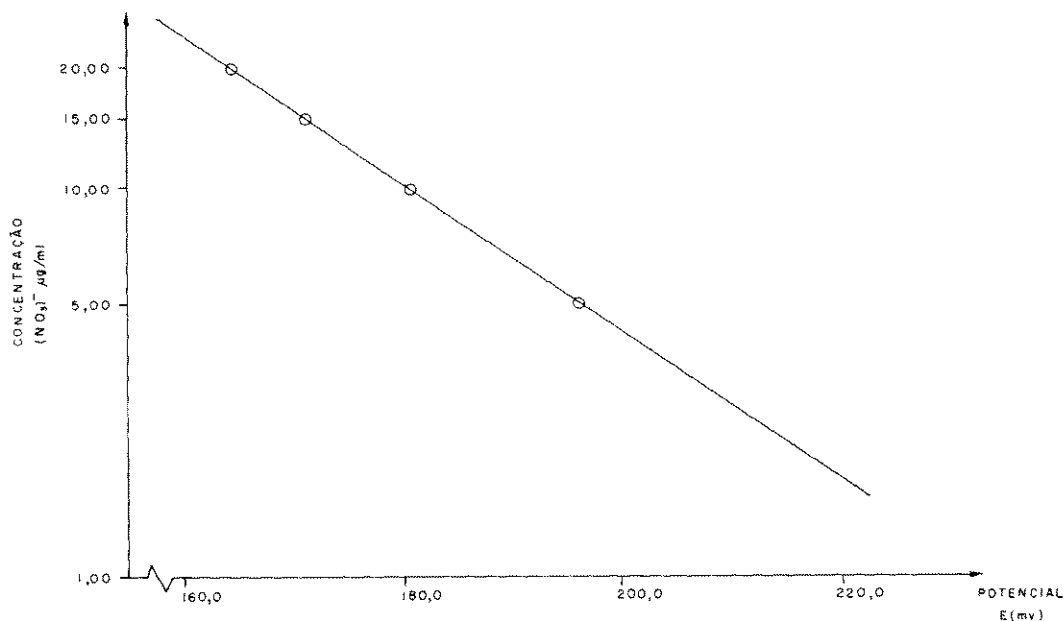


FIGURA 2 — Curva-padrão de nitrato.

Análise da interferência de íons cloreto na determinação de nitrato

Em 11 balões volumétricos de 100 ml, contendo 2 ml de solução-tampão e 1 ml da solução-padrão de nitrato de sódio (1.000 $\mu\text{g/ml}$), colocar respectivamente 0; 0,1; 0,2; 0,4; 0,7; 0,8; 1,0; 1,5; 3,0; 4,0 e 5,0 ml da solução-padrão de cloreto de sódio (1.000 $\mu\text{g/ml}$). Completar o volume com água destilada e fazer as leituras dos potenciais do eletrodo em cada uma das soluções, como foi descrito anteriormente.

RESULTADOS

A eficiência da coluna de cádmio na determinação do nitrato está comprovada pela recuperação do ânion, conforme a tabela 1.

A curva-padrão que relaciona o logaritmo das concentrações de nitrato e as respectivas leituras dos potenciais do eletrodo estão representadas na figura 2 e fornecem a base da determinação quantitativa.

Os níveis de nitrato nas amostras de água mineral obtidos por análises em duplicata pelos métodos do eletrodo específico, processo da curva-padrão, da adição de padrão e da coluna de redução de cádmio são mostrados na tabela 2.

TABELA 1

Eficiência da coluna na recuperação de nitrato

Quantidade de NO_3^- passada na coluna μg	Valor teórico de NO_3^- correspondente a NO_3^- μg	Valor encontrado em NO_3^- μg	Recuperação %
4,5	3,33	3,33	100,00
6,0	4,45	4,35	97,75
7,5	5,56	5,56	100,00
10,5	7,79	7,68	98,69
12,0	8,90	8,90	100,00

OLIVEIRA, J.J.V.; ZENEON, O. & SANTOS, C.C.M. — Estudo comparativo dos métodos do eletrodo seletivo e da redução pela coluna de cádmio para a determinação de nitrato em água mineral. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 44(2):141-147, 1984.

TABELA 2

Teores de nitrato em águas minerais determinados pelos métodos da coluna de cádmio e do eletrodo seletivo

Nitrato em águas minerais			
Amostra	Eletrodo seletivo		Coluna do cádmio µg/ml
	Curva-padrão µg/ml	Adição do padrão µg/ml	
1	16,00	16,69	16,42
2	(...)	11,17	10,83
3	8,59	8,19	7,96
4	7,10	7,88	7,90
5	7,00	7,31	7,00
6	2,95	3,17	3,14
7	2,10	2,46	1,41
8	14,51	14,28	14,65
9	3,75	4,21	3,92
10	2,78	3,89	2,56
11	2,05	2,66	2,19

(...) = teor não determinado.

TABELA 3

Interferência dos íons cloreto na seletividade do eletrodo seletivo para íons nitrato

Concentração da solução-padrão de cloreto adicionada µg/ml	Concentração da solução-padrão de nitrato adicionada µg/ml	Concentração de nitrato encontrada µg/ml
0,00	10,00	9,61
1,00	10,00	10,02
2,00	10,00	9,49
4,00	10,00	9,61
8,00	10,00	9,87
7,00	10,00	10,13
10,00	10,00	10,13
15,00	10,00	9,99
30,00	10,00	9,87
40,00	10,00	9,74
50,00	10,00	9,38

DISCUSSÃO

Analisando os valores de nitrato obtidos pelas duas metodologias testadas nas amostras de água mineral, observamos boa aproximação nos resultados, indicando serem métodos adequados para a determinação do referido íon.

O método da coluna de cádmio em rotina de laboratório é limitado em sua operacionalidade, pois fatores como a constante verificação da capacidade redutora da coluna e o controle de seu fluxo de escoamento exigem do analista atenção contínua durante todo o curso da experiência, o que caracteriza a técnica como desgastante e demorada. Tais aspectos poderiam explicar algumas discordâncias observadas nos resultados da tabela 2. No entanto, uma vantagem deve ser salientada no emprego de tal método, que é a não interferência de ânions na determinação do nitrato, tornando-o indicado para analisar amostras diferentes.

A técnica potenciométrica para a determinação de nitrato em água mineral é preferível, considerando-se a rapidez da análise e a simplicidade da metodologia, sendo necessário apenas um simples tratamento prévio da amostra. Tais vantagens analíticas tornam o método adequado em análise de rotina, quando o teor de cloreto se enquadra na faixa dos valores apresentados na tabela 3. Nesta tabela, os teores de cloreto encontrados nas amostras analisadas estavam abaixo de 50 $\mu\text{g/ml}$; portanto, a sua interferência na seletividade do eletrodo poderá ser negligenciada em função dos valores obtidos.

CONCLUSÃO

Das metodologias estudadas para a determinação de nitrato em águas minerais, a mais adequada é a do eletrodo seletivo, sendo o procedimento da adição de padrão mais apropriado à rotina analítica.

RIALA6/584

OLIVEIRA, J.J.V.; ZENEBO, O. & SANTOS, C.C.M. — Comparative study of the specific potentiometric electrode and the reduction in cadmium-column method for determination of nitrates in mineral water. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 44(2):141-147, 1984.

ABSTRACT: Nitrates were determined in mineral water by standard addition and standard curve with the selective potentiometric electrode. The results were compared with those obtained by the technique of reduction in cadmium-column. The interference of chloride ions in the potentiometric method was also studied. The comparison showed similar results of both methods but the selective electrode procedure seems to be more appropriate for routine determinations.

DESCRIPTORS: nitrate in mineral water, determination; mineral water, determination of nitrate; selective electrode method, cadmium-column method, comparison.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BAILEY, L.P. — *Analysis with ion-selective electrodes*. London, Heyden, 1978. p. 140.
2. *Ibid.* p. 187.
3. BARRADO, E.; BERNAL, J.L. & DEBÁN, L. — Electrodo selectivo de nitratos. II. Aplicaciones. *Afinidad*, Espanha, 38:209-14, 1981.
4. BRINKHOFF, H.C. — Analysis of the nitrate content of surface water and effluent water. Application of a plastic-membrane nitrate-selective electrode in water quality monitors. *Environ. Sci. Technol.*, 12:1392-94, 1978.
5. FALCÃO, H. — *Perfil analítico de águas minerais*. Rio de Janeiro, Depart. Nac. Produção Animal, 1978. p. 14-15. (Bol. n.º 49, vol. II)
6. LARA, W.H.; TAKAHASHI, M.Y. & YABIKU, H.Y. — Níveis de nitratos em alimentos infantis. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 40:147-52, 1980.
7. MILHAM, P.J.; AWAD, A.S.; PAULL, R.E. & BULL, J.H. — Analysis of plants, soils and waters for nitrate by using an ion-selective electrode. *Analyst*, 95:751-7, 1970.

OLIVEIRA, J.J.V.; ZENEON, O. & SANTOS, C.C.M. — Estudo comparativo dos métodos do eletrodo seletivo e da redução pela coluna de cádmio para a determinação de nitrato em água mineral. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 44(2):141-147, 1984.

8. PAUL, J.L. & CARLSON, R.M. — Nitrate determination in plant extracts by the nitrate electrode. *J. agric. Food Chem.*, 16:767-8, 1968.

9. SÃO PAULO. Instituto Adolfo Lutz — *Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz*. v. 1: métodos químicos e físicos para análise de alimentos. 3.^a edição. São Paulo, 1985.

Recebido para publicação em 20 de fevereiro de 1984.

