

ESTUDO COMPARATIVO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE NITRATO EM ÁGUAS NATURAIS*

Jorge José do Vale OLIVEIRA**
Maria Isabel VALLILO**
Nilva Aparecida R. PEDRO**
Odair ZENEBO**

RIALA6/623

OLIVEIRA, J.J.V.; VALLILO, M.I.; PEDRO, N.A.R. & ZENEBO, O. — Estudo comparativo de métodos para determinação de nitrato em águas naturais. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 47(1/2):25-30, 1987.

RESUMO: Foram feitos estudos comparativos entre quatro métodos para determinação de nitrato em amostras de águas naturais, colhidas em dez poços na cidade de São Paulo. Procurou-se destacar os problemas operacionais e os possíveis interferentes para cada método. Com base nos resultados obtidos, foi sugerido o método do ácido fenoldissulfônico como o mais apropriado para o uso em análises de rotina de amostras de água.

DESCRITORES: água natural, determinação de nitrato em; nitrato em água natural, determinação; métodos, estudo comparativo.

INTRODUÇÃO

Nitratos e óxidos de nitrogênio são reconhecidos como importantes poluentes em água e ar, respectivamente. Os nitratos estão presentes naturalmente em solos, águas, plantas e carnes, não excedendo 10 µg/l. Este nível pode ser aumentado pelo uso de fertilizantes nitrogenados⁶, proteínas em decomposição oriundas de plantas, animais, excrementos, e por resíduos provenientes de várias operações industriais^{2,3,10}.

Concentrações de nitratos e nitritos em alimento e água constituem um risco para a saúde dos adultos; porém, em crianças até 3 meses, o teor é crítico uma vez que o sistema enzimático do trato gastrointestinal não está totalmente desenvolvido e, nestas condições, a formação de metahemoglobina aumenta, resultando em condição clínica característica (meta-hemoglobinemia). Por esta razão, o "International Standards for Drinking Water" recomenda um nível de nitrato até 45mg/l, em águas potáveis^{3,5,10}.

Muitos métodos são citados na literatura para a determinação de nitrato. Alguns destes são baseados na nitração de compostos fenólicos, como o do ácido cromotrópico^{1,9}, do 2,4-xilenol^{2,7}, do ácido fenoldissulfônico^{1,4} e do resorcinol⁸, e outros são fundamentados na eletroquímica, como o do eletrodo seletivo e o da redução da coluna de cádmio¹. Uma determinação direta de nitrato pode ser efetuada pelo método espectrofotométrico na região do ultravioleta¹.

Com o objetivo de escolher a melhor conduta para determinar nitratos em amostras de águas naturais em trabalhos de rotina, foi proposto um estudo comparativo entre quatro métodos, levando em consideração facilidade de operação, estudo de interferências e obtenção de bons resultados na faixa de concentração estudada. Os métodos estudados foram: método do ácido fenoldissulfônico, da espectrofotometria direta na região do ultravioleta, do resorcinol e da redução em coluna de cádmio, sendo este último um método praticamente livre de interferentes.

* Realizado na Seção de Águas e na de Equipamentos Especializados do Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, SP. Apresentado na 39ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência, Brasília, 1987.

** Do Instituto Adolfo Lutz.

MATERIAIS

Foram analisadas 10 amostras de águas naturais colhidas de poços na cidade de São Paulo.

Aparelhagem

Espectrofotômetro*
Cubetas de 1,00 cm de caminho óptico
Potenciômetro**

Reagentes

Água bidestilada e desmineralizada
Ácido acético glacial
Ácido clorídrico (0,1N e 1,0N)
Ácido sulfanílico
Ácido sulfúrico (concentrado e fumegante)
Hidróxido de amônio a 10%
Hidróxido de sódio 12N

Solução-padrão de Nitrato de potássio
Nitrato de potássio 0,722g
Água até completar 1.000 ml
(1 ml desta solução corresponde a 0,01 mg de nitrogênio)

Solução estoque de nitrato de sódio (0,01 g/l)
Sulfato de cádmio a 20% (p/v)
Bastões de zinco
Solução de resorcinol a 5% (p/v)
Solução-tampão (pH 9,6-9,7)

Adicione 20 ml de ácido clorídrico concentrado a 500 ml de água, e agite. A seguir, adicione 50 ml de hidróxido de amônio concentrado e complete o volume até 1.000 ml, em balão volumétrico.

Solução de alfa-naftol
Aqueça, a 50°C, 50 ml de ácido acético em 360 ml de água. Transfira para um frasco escuro contendo 0,25 g de ácido sulfanílico e agite até completa dissolução. Adicione, sob agitação, 0,20 g de alfa-naftol, esfrie até a temperatura ambiente e adicione 90 ml de solução de hidróxido de amônio, a 10%. O pH da solução deve ficar em 4,0±0,5.

Solução de ácido fenoldissulfônico
Adicione 150 ml de ácido sulfúrico concentrado a 25 g de fenol, e agite. A seguir, adicione 75 ml de ácido sulfúrico fumegante (15% em SO₃) e aqueça a 100°C, por duas horas, em capela.

MÉTODOS

Método do ácido fenoldissulfônico

Curva-padrão — Pipete 50ml da solução estoque de nitrato de potássio em cápsula de porcelana e evapore até a secura, em banho-maria. Esfrie e adicione 2ml da solução de ácido fenoldissulfônico. Transfira para balão volumétrico de 500ml e complete o volume com água bidestilada e desmineralizada. Pipete alíquotas com concentração de 0 a 0,2mg de nitrogênio/nitrato para balões volumétricos de 100ml, adicione respectivamente, 1ml de ácido fenoldissulfônico, aproximadamente 20ml de água e solução de hidróxido de sódio 12N até desenvolvimento da cor amarela. Complete o volume com água e meça a transmitância a 400nm, usando um branco para calibração do espectrofotômetro.

Determinação de nitrato — Pipete 50ml de amostra e coloque em cápsula de porcelana. Evapore em banho-maria até secura, esfrie e adicione 1ml da solução de ácido fenoldissulfônico. Para desenvolvimento de cor e medida de transmitância proceda como descrito na curva-padrão. Determine a concentração de nitrato nas amostras, em termos de mg N/NO₃⁻, a partir da curva-padrão.

Método da espectrofotometria direta na região do ultravioleta

Curva-padrão — Pipete 50ml da solução estoque de nitrato de potássio e dilua até 500ml com água. Pipete alíquotas com concentração de 0 a 0,2mg de nitrogênio/nitrato em balões volumétricos de 50ml, adicione 1ml de ácido clorídrico 1M e complete o volume com água. Meça a transmitância a 220nm, usando um branco para calibração do espectrofotômetro.

Determinação de nitrato — Pipete 30ml da amostra em balão volumétrico de 50ml, adicione 1ml de ácido clorídrico 1 M e complete o volume com água. Para a medida de transmitância, proceda como na curva-padrão. Determine a concentração de nitrato nas amostras, em termos de mg N/NO₃⁻, a partir da curva-padrão.

Método do resorcinol

Curva-padrão — A partir da solução estoque de nitrato de potássio, pipete alíquotas com con-

* Varian Series 634.

** Methron Herisau.

centrações de 0 a 0,06mg de nitrogênio/nitrato, coloque em balões volumétricos de 50ml, adicione 1 ml de resorcinol a 5% e agite. A seguir, adicione lentamente 26ml de ácido sulfúrico concentrado, esfrie até a temperatura ambiente e complete o volume com água. Meça a transmitância a 360nm, usando um branco para calibração do espectrofotômetro.

Determinação de nitrato — Pipete 20ml de amostra em balão volumétrico de 50ml, adicione 1 ml de resorcinol a 5% e, lentamente, 26ml de ácido sulfúrico concentrado, complete o volume com água. Para a medida da transmitância, proceda como na curva-padrão. Determine a concentração de nitrato nas amostras, em termos de mg N/NO₃⁻, a partir da curva-padrão.

Método da redução em coluna de cádmio

Curva-padrão — A partir da solução estoque de nitrato de sódio, pipete alíquotas com concentrações de 4 a 40µg de nitrito e coloque em balão volumétrico de 25 ml, adicione 5ml da solução tampão, 10ml da solução alfa-naftol e complete o volume com água. Deixe durante 30 minutos em banho-maria de 25° a 30°C, esfrie até a temperatura ambiente e meça a transmitância a 474nm, usando um branco para calibração do espectrofotômetro.

Preparo da coluna de cádmio — Coloque bastão de zinco em 100ml de solução de sulfato de cádmio a 20%; após 3 horas, remova o depósito esponjoso de cádmio, triture com 250ml de água e

passe em peneira de 20 a 40 malhas. Transfira a esponja de cádmio para uma coluna de vidro (1,5cm de diâmetro e 12cm de comprimento), à qual esteja adaptado um funil de separação de 50ml e mantenha a coluna com água. Antes da determinação de nitrato, lave a coluna com 25 ml de ácido clorídrico 0,1N, a seguir com 50ml de água e, finalmente, com 25 ml de solução tampão diluída 10 vezes.

Eficiência da coluna — Teste a eficiência da coluna, passando solução de nitrato de potássio através da mesma, e determine a quantidade de nitrito, a partir da curva-padrão. Os dados obtidos encontram-se na tabela 1.

Determinação do nitrato — Pipete um volume adequado de amostra e coloque no funil de separação da coluna, adicione 5ml de solução-tampão e passe pela coluna a uma velocidade de 5 ml/min. A seguir, passe água até recolher 100ml de eluído. Pipete 10ml do eluído para um balão volumétrico de 25ml. Para desenvolvimento de cor e medida de transmitância, proceda como descrito na curva-padrão. Determine o teor de nitrito pela curva-padrão.

RESULTADOS

Os resultados da análise das amostras pelos quatro métodos citados, encontram-se relacionados na tabela 2 da página seguinte.

TABELA 1

Recuperação da coluna de cádmio

Quantidade de NO ₃ ⁻ passado na coluna µg	Quantidade teórica correspondente a NO ₂ ⁻ µg	Quantidade encontrada de NO ₂ ⁻ µg	Recuperação da coluna %
100	74,19	74,62	100,59
140	103,87	103,66	99,80
160	118,70	121,09	102,02
200	148,38	154,18	103,91
300	222,58	216,77	97,39

TABELA 2

*Resultados das determinações de nitrato pelos métodos comparativos**

Amostra Nº	Método do ácido fenoldissulfônico (N/NO ₃ ⁻) mg/l	Método do Resorcinol (N/NO ₃ ⁻) mg/l	Método espectro-fotométrico (N/NO ₃ ⁻) mg/l	Método de redução da coluna de cádmio (N/NO ₃ ⁻) mg/l
1	1,61	1,81	2,00	1,73
2	2,25	2,33	2,39	2,21
3	0,56	0,93	0,80	0,97
4	1,63	1,95	1,88	1,69
5	1,22	1,29	1,37	1,34
6	13,99	12,82	12,71	11,66
7	1,71	1,87	1,98	1,88
8	0,14	0,08	0,36	0,20
9	2,36	1,90	2,67	2,53
10	1,73	1,95	2,03	1,91

* Média de 3 valores.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Os valores obtidos para as determinações de nitrato, pelos métodos estudados, apresentaram-se satisfatórios entre si, como mostra a tabela 2, evidenciando que qualquer um dos métodos poderia ser recomendado para análise de rotina. Restrições, porém, podem ser feitas com relação à operacionalidade e interferências de cada método.

O método do ácido fenoldissulfônico apresenta a desvantagem de, além de utilizar volume relativamente grande de amostra, envolve várias etapas de reações que podem levar a erros por parte do analista, tendo porém a vantagem da grande estabilidade do composto final obtido, não requerendo controle rígido do tempo de determinação. Altos teores de cloreto podem interferir nesta dosagem de nitrato porém, para concentrações até 5.000mg/l, não se observou nenhuma interferência.

Com relação ao método da espectrofotometria direta na região do ultravioleta, apesar de ser rápido e simples, apresenta desvantagem em sua aplicabilidade por requerer que as amostras sejam isentas de matéria orgânica interferente, condição pouco provável de se ter na prática. Em nosso trabalho, obtiveram-se teores de matéria orgânica abaixo de 0,50mg/l, inferiores aos citados na literatura.

Quanto ao método do resorcinol, sua grande desvantagem é com relação à necessidade de ma-

nipulação com ácido sulfúrico concentrado. Amostras de água freqüentemente apresentam concentrações significativas de ions de ferro (II) e ferro (III), que são interferentes neste método, como mostram as figuras 1 e 2 da página seguinte, ocasionando resultados mais elevados que os esperados. Nas amostras analisadas foram obtidos valores de ferro-total abaixo de 0,20mg/l.

O método da redução em coluna de cádmio apresenta algumas restrições, apesar de ser considerado padrão, em virtude de não apresentar problemas de interferência, excetuando a presença de nitrito, que pode ser eliminada através da diferença da concentração de nitrito antes e depois de passar pela coluna de cádmio, e pode ser utilizado praticamente para todo tipo de amostra. Cuidados devem ser tomados com relação à sua operacionalidade: evitar que a coluna seque, tempo de escoamento, de 20 minutos, e checagem periódica da eficiência da coluna.

Com base nos estudos realizados, levando em consideração em primeiro lugar o problema de interferentes e em segundo lugar a operacionalidade, o método mais apropriado para análises de rotina de águas naturais é o do ácido fenoldissulfônico, pois estas amostras dificilmente apresentam teores elevados de cloretos. Sugerimos, como método alternativo, o da redução em coluna de cádmio, para amostras que apresentam teores elevados de cloretos.

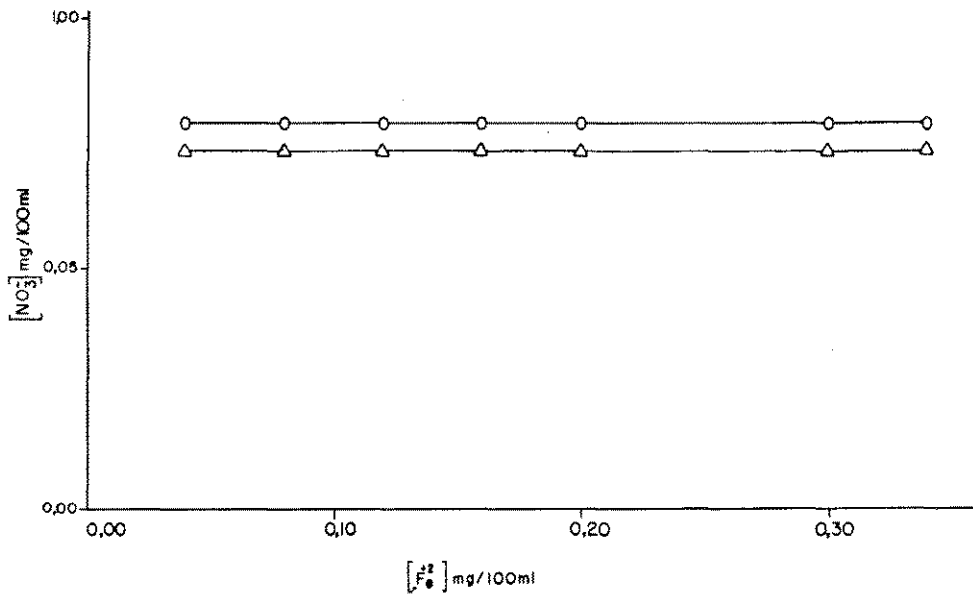
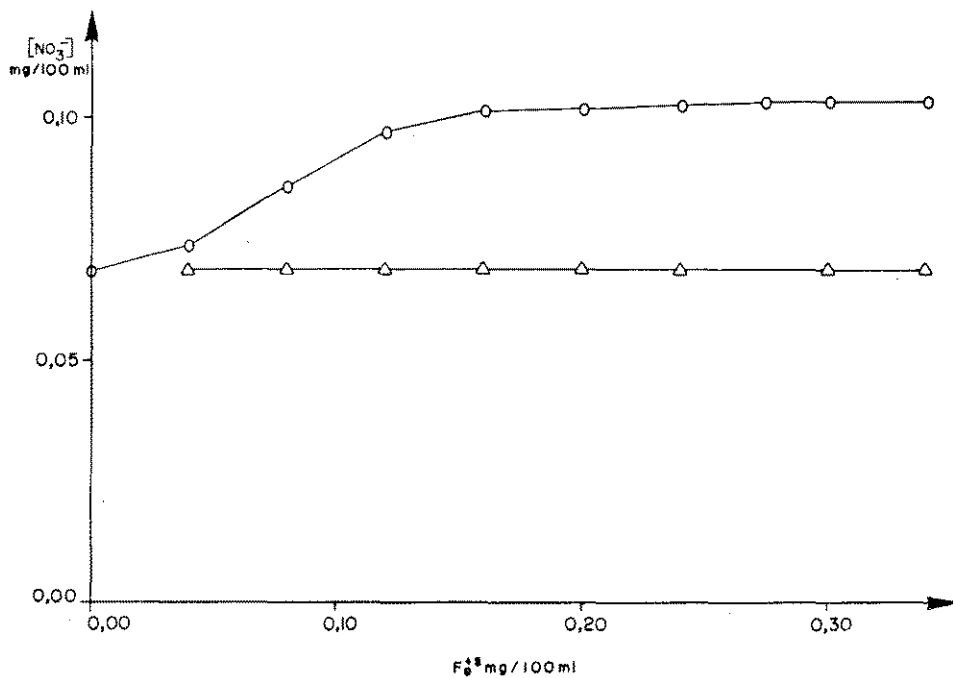


FIGURA 1 — Interferência do íon Fe (II) na determinação de NO_3^- pelo método do resorcinol.



○-CONCENTRAÇÃO REAL DE NO_3^- (sem Fe^{3+})

△-DESVIO DA CONCENTRAÇÃO REAL DE NO_3^- COM ADIÇÃO DE Fe^{3+}

FIGURA 2 — Interferência do íon Fe (III) na determinação de NO_3^- pelo método do resorcinol.

OLIVEIRA, J.J.V.; VALLILO, M.I.; PEDRO, N.A.R. & ZENEBO, O. — Comparative study of methods for determination of nitrate in water from wells drilled in metropolitan São Paulo. *Rev. Inst. Adolfo Lutz*, 47(1/2):25-30, 1987.

ABSTRACT: Four methods for nitrate determination in natural waters were employed in water samples from 10 wells drilled in Metropolitan São Paulo. The operational problems and the occurrence of interference were examined for each of the four methods. The phenoldisulfonic acid method is suggested for routine analysis of natural water samples.

DESCRIPTORS: natural water, nitrate determination in; nitrate in natural water, comparative methods of determination.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION — *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 16th ed. Washington, APHA, 1985. p. 391-404.
2. BARNES, H. — A modified 2:5-xenol method for nitrate estimations. *Analyst.*, 75:388-92, 1950.
3. BURDEN, E.H.W.J. — The toxicology of nitrates and nitrites with particular reference to the potability of water supplies. *Analyst*, 86:429-33, 1961.
4. HORA, F.B. & WEBBE, P.J. — A source of serious error in the determination of nitrates by the phenoldisulphonic acid method and its remedy. *Analyst.*, 85:567-9, 1960.
5. HUNTER, H. & COMLY, Y.D. — Cyanosis in infants caused by nitrites in well water. *J. amer. med. Assoc.*, 129:112-6, 1945.
6. KHOL, D.H.; SHEARER, G.B. & COMMONER, B. — Fertilizer nitrogen: contribution to nitrate in surface water in a corn belt watershed. *Science.*, New Y., 174:1331-4, 1971.
7. MONTGOMERY, H.A.C. & DYMOCK, J.F. — The rapid determination of nitrate in fresh and saline waters. *Analyst.*, 87:374-8, 1962.
8. WELGHE, N. & CLAEYS, A. — Rapid spectrophotometric determination of nitrates in mineral waters with resorcionol. *Analyst.*, 110:313-4, 1985.
9. WEST, P.W. & RAMACHANDRAN T.P. — Spectrophotometric determination of nitrates using chromotropic acid, *Anal. Chim. Acta*, 35:317-24, 1966.
10. WHO TASK GROUP ON ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA FOR NITRATES, NITRITES AND N-NITROSO COMPOUNDS. Lyon, 1976. *Nitrates, nitrites and N-nitroso compounds*. Geneva, WHO, 1978. p. 17, 31, 32. (Environmental Health Criteria 5)

Recebido para publicação em 3 de abril de 1987.