

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DO CHUMBO

Do estudo comparativo de diferentes métodos propostos para doseamento espectrofotométrico do chumbo pela ditizona (1), (2), (3), (4) resultou uma nova técnica que permite evitar a maioria dos inconvenientes que aqueles apresentam quando aplicados a doseamentos em série. As diferenças encontradas entre os diversos métodos citados referem-se principalmente ao solvente orgânico empregado na extracção do ditizonato de chumbo e à solução ácida utilizada na reextracção do chumbo existente na fase orgânica.

Trabalha-se sempre em meio citrato-cianídrico [ou tartrato-cianídrico (1)] para evitar a precipitação de metais estranhos sob a forma de hidróxidos.

A extracção do chumbo pela ditizona em tetracloreto de carbono é completa entre pH 7,5 e 11,5 (1) e em clorofórmio entre pH 9 e 11 (2).

Na técnica que se propõe no presente trabalho utilizou-se como solvente o tetracloreto de carbono por oferecer melhores condições de manipulação que o clorofórmio e permitir maior rapidez de trabalho. Trabalhou-se a pH 9 e a extracção de chumbo da solução de ditizonato em tetracloreto de carbono foi feita com HNO_3 1:100.

A lei de BEER é verificada acima de 1 p.p.m. Não se trabalhou, no entanto, com curvas-padrão, pois a solução de ditizona é facilmente alterável. Curvas-padrão preparadas com a mesma solução de ditizona, em intervalos de 24 horas, não serão rectas coincidentes mas rectas paralelas. A ordenada na origem depende da idade da solução de ditizona.

MÉTODO EXPERIMENTAL

APARELHAGEM

As determinações espectrofotométricas foram realizadas num espectrofotómetro Unicam SP 500 com tinas de vidro de 1 cm de espessura.

O material de vidro utilizado foi sempre lavado com HNO_3 1:10 e água desionizada quente. Só se utilizou vidro Pyrex.

REAGENTES

Todos os reagentes empregados foram «para análise». A água foi desionizada e bidestilada em aparelho de quartzo.

Solução de citrato de amónio — pesou-se 250 g de $C_6H_5O_7(NH_4)_3$, May & Baker, e dissolveu-se perfazendo 500 ml. Filtrou-se e purificou-se por extracções sucessivas com ditizona.

Solução de cianeto de potássio — dissolveu-se 50 g de KCN , Merck p.a., em água e completou-se o volume de 500 ml. A solução deve repousar dois dias antes de ser utilizada.

Solução de cloridrato de hidroxilamina — pesou-se 10 g de $NH_2OH + HCl$, Merck p.a., e dissolveu-se para um volume final de 100 ml. Deve renovar-se esta solução todos os oito dias, pois altera-se com facilidade.

Solução de ditizona — dissolveu-se 100 mg de ditizona, Merck, e perpez-se o volume de 1000 ml em tetracloreto de carbono. A solução deve guardar-se ao abrigo da luz, em frasco escuro e refrigerado, para retardar a sua alteração.

Solução de HNO_3 — diluir 10 ml de HNO_3 ($d = 1,40$), pró análise, Merck, para 1000 ml.

Solução-padrão de chumbo — preparou-se, dissolvendo, em 1 l. 159,85 mg de $Pb(NO_3)_2$, Merck p.a., e recristalizado. A partir desta solução fez-se uma diluição de 1:50 para se obter uma solução contendo 2 γ de chumbo por mililitro.

TÉCNICA

Introduzir um volume conveniente de solução contendo chumbo (1 a 20 γ deste elemento) numa ampola de decantação de 125 ml.

Juntar 2,5 ml de ácido clorídrico concentrado e agitar 2 minutos. Adicionar 10 gotas de azul de timol, amónia concentrada gota a gota até viragem a azul e, depois, um excesso de 1,5 ml. Juntar 20 ml de solução de citrato de amónio, 5 ml de solução de cianeto de potássio e 2 ml de solução de cloridrato de hidroxilamina (para redução do ferro). Verificar a cor do indicador, que se deve manter azul.

De uma bureta graduada, adicionar ao conteúdo de ampola solução de ditizona até que fique em excesso (cor verde-azeitona).

Preparar dois brancos, seguindo esta mesma técnica e adicionando-lhes o mesmo volume de ditizona que à solução, contendo chumbo. Agitar as três ampolas durante 2 minutos.

Deixar repousar e passar as fases orgânicas a outras ampolas, assim como as pequenas quantidades de tetracloreto de carbono utilizadas posteriormente na lavagem das soluções aquosas respectivas.

Juntar a estas soluções orgânicas 10 ml de HNO_3 1:100

ou quantidade superior, se necessário, e agitar até que todo o ditizonato de chumbo tenha sido destruído, devido à passagem de chumbo à fase aquosa. Eliminar as fases orgânicas correspondentes.

Adicionar às soluções ácidas contidas nas três ampolas 10 ml de solução de cianeto de potássio e umas gotas de amónia concentrada — para uma única extracção ácida, 5 gotas são suficientes. Verificar o pH por toque em papel, num dos brancos (admite-se um desvio de $\pm 0,5$).

As determinações são mais rápidas por este método do que por qualquer dos restantes métodos referidos. Esta técnica permite evitar emprego de curvas-padrão, sem no entanto ficar sujeita aos erros cometidos nas interpolações em relação a padrões afastados, já que os padrões preparados têm teores em chumbo absolutamente equivalentes aos das amostras.

Por outro lado, em virtude de os brancos, os padrões e as soluções a analisar sofrerem exactamente os mesmos tratamentos de extracção, não se torna neces-

Tabela 1

Chumbo presente	2			4			6			10		
Chumbo encontrado	2,05	1,95	2,0	3,90	4,10	4,05	6,0	6,10	6,05	10,10	10,10	10,20
Desvio	+ 0,05	- 0,05	0	+ 0,10	+ 0,10	+ 0,05	0	+ 0,10	+ 0,05	+ 0,10	+ 0,10	+ 0,20

À ampola que contém chumbo, adicionar, de uma bureta, solução de ditizona, até que fique em ligeiro excesso — cor verde-azeitona —, e, em seguida, juntar a mesma quantidade aos dois brancos. Agitar as três ampolas.

A um dos brancos adicionar, de uma microbureta, solução-padrão diluída de chumbo e agitar até obter uma cor idêntica à da solução que contém chumbo. Utilizar como padrão a solução assim preparada — esta solução tem um teor em chumbo praticamente igual ao da solução a analisar.

Para baixas concentrações de chumbo pode tomar-se o teor do padrão como sendo igual ao da amostra, pois nestas condições a comparação visual dá resultados aceitáveis. No entanto, a determinação espectrofotométrica conduz a resultados mais rigorosos, sendo portanto preferível.

Para teores médios ou elevados (mas sempre inferiores a 10 γ de chumbo) já a determinação espectrofotométrica é absolutamente necessária, pois os erros cometidos na comparação visual são significativos. Para a determinação espectrofotométrica passar as soluções — branco, padrão e amostra — directamente às células do espectrofotómetro e ler a 520 $m\mu$, com uma abertura de fenda de 0,07 mm.

RESULTADOS E DISCUSSÃO DO MÉTODO

Esta técnica foi aplicada a soluções contendo teores de chumbo entre 2 e 10 γ , obtendo-se os resultados constantes da tabela 1.

sário fazer purificações dos reagentes, visto as suas interferências ficarem compensadas. Excepcionalmente, purificou-se o citrato de amónio, que apresentava notáveis quantidades de vestígios metálicos.

Actualmente, no nosso laboratório, aplicamos esta técnica a análises de rotina, especialmente em produtos alimentares. No entanto, prosseguimos ainda o seu estudo e aperfeiçoamento sob o ponto de vista de interferências.

BIBLIOGRAFIA

1. Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», Interscience, London, 1959, pp. 563 e 571.
2. Snell, F. D., Snell, C. T. e Snell, C. A., «Colorimetric Methods of Analysis», vol. IIA, D. Van Nostrand, New York, 1959, pp. 10 e 13.
3. Pinta, M., «Recherche et Dosage des Éléments Traces», Dunod, Paris, 1962, p. 244.
4. «Estudo de Diferentes Técnicas de Doseamento de Chumbo. Aplicação a Produtos Alimentares e Ligas Metálicas». Estudos de Química, n.º 1, Instituto Nacional de Investigação Industrial, 1964 (em publicação).

MARIA INÊS VALENTE SOARES

Laboratório de Química-Física
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa-6

Recebido 29 Fev. 1964