

DOSAGEM DO POTÁSSIO E SÓDIO PELO "FOTÔMETRO DE CHAMA" — SUA APLICAÇÃO EM ANÁLISE DE SOLO (1)

R. A. CATANI e J. E. DE PAIVA NETO, *engenheiros agrônomos, Secção de Agrogeologia, Instituto Agronômico de Campinas*

1—INTRODUÇÃO

A dosagem do potássio e sódio tem merecido ampla investigação, pela importância que êsses dois elementos apresentam em muitos fenômenos biológicos.

O potássio, por exemplo, elemento imprescindível à vida vegetal, encontra-se nos solos sob a forma trocável, em teores muito baixos, exigindo, para sua dosagem, métodos precisos e sensíveis, como o do cobaltio-hexanitrito. Êste método, aplicado em condições adequadas, permite dosar, com segurança, até 0,01 equivalente-miligramma de potássio em 2 ml de solução, consoante já foi descrito (3).

Entretanto, como em nossos solos o teor dêste ion é muito baixo, somos obrigados a concentrar a solução, após a extração. De acôrdo com o que já tivemos oportunidade de esclarecer em outro trabalho (4), somente depois de eliminar a matéria orgânica, sais amoniacaes, etc., e de filtrar e concentrar novamente, é que procedemos à precipitação, para depois efetuar a determinação.

Com êsse método de trabalho, o rendimento máximo que se pode obter é de oito a doze análises por dia.

A dosagem do potássio em rochas constitui, também, um problema bastante difícil, porque, após a fluorização da rocha em meio sulfúrico, a solução obtida é muito rica em ferro, alumínio, etc., o que pode prejudicar a marcha analítica. Surge, então, a necessidade de eliminar aquêles elementos, assim como o excesso de ácido sulfúrico que permanece em solução.

Quanto ao sódio, os que já tiveram oportunidade de dosá-lo, sabem muito bem da morosidade dos métodos usados, quer aplicados em solos, quer em rochas e outros materiais. O método químico mais indicado para a sua dosagem é o do acetato de zinco e de uranila de Barber e Kolthoff, conforme citam Kolthoff e Sandell (6). Para precipitar o sódio, na forma de acetato triplo de sódio, zinco e uranila, é necessário eliminar os sulfatos com cloreto de bário, o excesso de bário com carbonato de amônio, o ferro, alumínio e fosfatos com hidróxido de amônio e, por último, os sais de amônio. Depois de tôda esta marcha analítica, o que já prejudica, em parte, a precisão da análise, é necessário filtrar o precipitado de acetato triplo em cadinho filtrante de vidro sinterizado, lavar com o reativo precipitante (acetato

(1) Trabalho apresentado à Segunda Reunião Brasileira de Ciência do Solo, realizada no Instituto Agronômico de Campinas, de 11 a 22 de julho de 1949.

de zinco e uranila em ácido acético), lavar com álcool saturado de acetato triplo e, finalmente, lavar com éter sulfúrico, para depois secar ao ar e efetuar a pesagem.

Apesar da elevada sensibilidade deste método gravimétrico, pois 1 mg de sódio origina, aproximadamente, 66,9 mg de precipitado, a sua eficácia torna-se secundária, quando comparado ao método da fotometria de chama.

2—MÉTODO DA FOTOMETRIA DE CHAMA

A espectrografia de chama foi iniciada por Lundegardh, conforme citam Criggs e outros (5), antes de 1929. Esse autor usou, como fonte excitadora, uma chama proveniente de mistura de acetilênio e ar, sobre a qual era feita a aspersão da solução que continha os elementos a dosar. Observando a constância de certas condições, como pressão de ar, pressão do acetilênio e outras, a intensidade das raias emitidas pelos íons e acusadas pelos espectrogramas, apresentou uma correlação com as concentrações daqueles íons nas soluções, permitindo estabelecer um método de dosagem muito cômodo e com apreciável exatidão. Ainda hoje se emprega o método indicado por Lundegardh, conforme Mitchell (7), para a dosagem de potássio, cálcio, magnésio, manganês, cobalto e outros, em solos e plantas. A técnica empregada é a mesma, modificada na parte que se refere às medidas das densidades das linhas nos espectrogramas.

Em 1935, Vansen e colaboradores, de acordo com a citação de Barnes (2) e outros, usando um monocromador para isolar a região desejada do espectro e uma célula fotoelétrica, conseguiram determinar, com sucesso, os metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Assim, de acordo com Barnes e colaboradores (2), uma técnica mais simples foi descrita, por Schuhknecht, para a dosagem do potássio, permitindo que as firmas Siemens e Zeiss fabricassem aparelhos destinados a dosar aquele elemento em solos, fertilizantes e plantas.

Em 1945, a "Perkin-Elmer Corporation" produziu um tipo de fotômetro de chama, que recebeu a designação "Model 18, Perkin-Elmer Flame Photometer", e que, em linhas gerais, obedece ao desenho de Barnes e colaboradores (2).

3—RESULTADOS OBTIDOS

Trabalhando com ultragás (propano) como fonte de energia, e com o Modelo 18, obtivemos, para o potássio, os dados que estão resumidos na figura 1.

Conforme vemos, entre as normalidades de 10^{-4} a 10^{-3} , as leituras são proporcionais às concentrações em potássio, sendo o fenômeno interpretado pela reta *A* da figura 1. Quando a solução apresentar uma concentração superior a 0,001 Normal, a relação entre as leituras e a concentração, em potássio, não é mais uma reta, mas, sim, curvas, conforme *B* e *C* da figura 1.

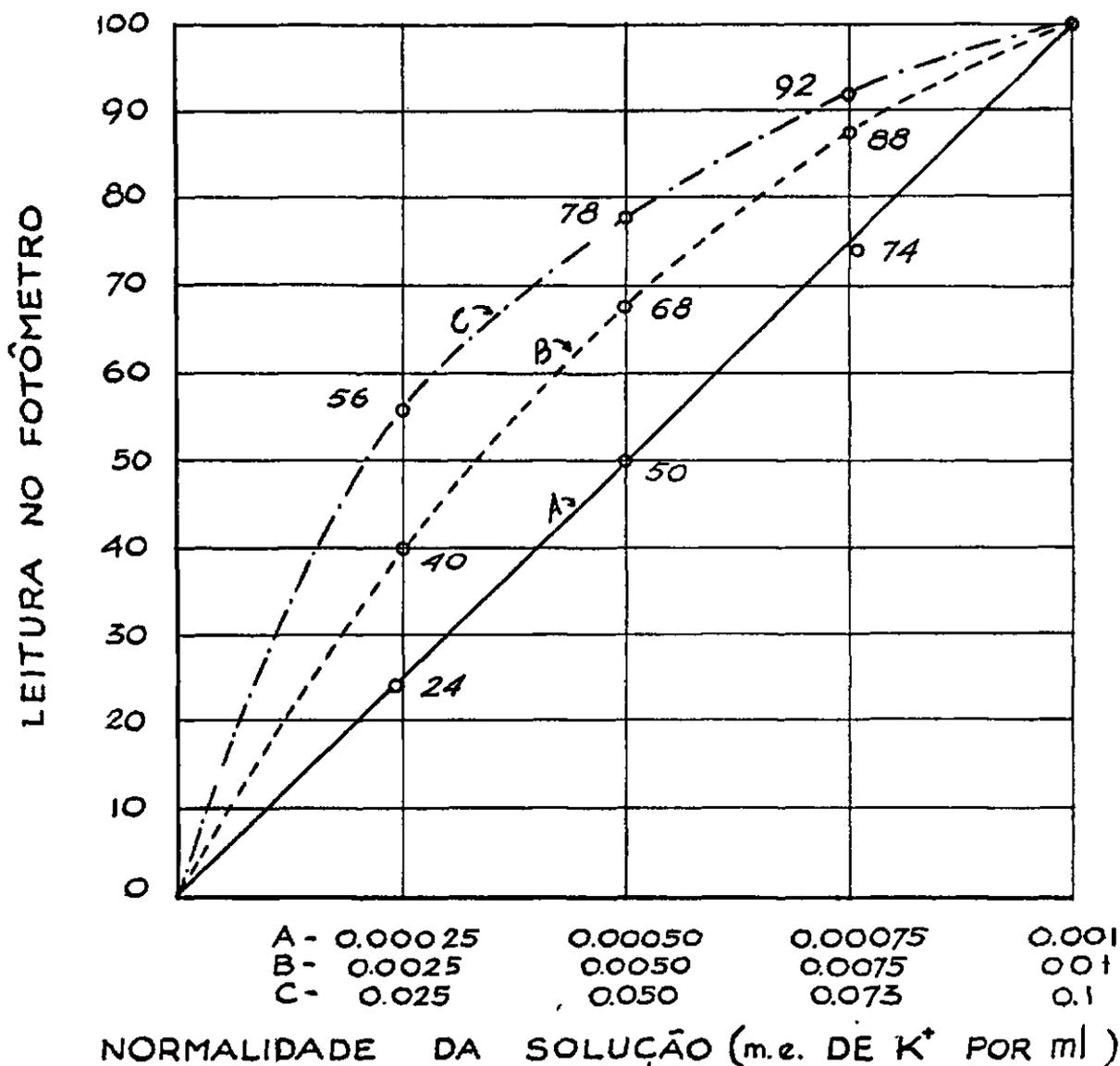


FIGURA 1.—Curvas do potássio obtidas no fotômetro de chama Perkin-Elmer, modelo 18, mostrando as relações entre as leituras e as normalidades da solução em potássio. A—Reta indicando valores proporcionais entre as normalidades de 10^{-4} e 10^{-3} e as leituras no fotômetro. B e C—Curvas indicando valores não proporcionais para normalidades superiores a 10^{-3} .

A sensibilidade que conseguimos obter, usando o ultragás e ar à pressão de 13-14 libras por polegada quadrada, permitia dosar o potássio em soluções com concentrações cuja normalidade em K^+ deveria ser de, no mínimo, 2×10^{-4} , para que os dados obtidos merecessem confiança, o que nos obrigou, em muitos casos, a concentrar a solução, para depois conduzir a determinação.

Em 1948, a "Perkin-Elmer Corporation" lançou no mercado o "Fotômetro de Chama Modelo 52-A", mais sensível e mais preciso que o anterior, que permite realizar dosagens mais rápidas e mais seguras.

Este novo tipo, mais aperfeiçoado, é também de construção relativamente simples, conforme esclarece o catálogo (1).

Trabalhando pelo método da intensidade direta, obtivemos os dados das figuras 2 e 3, que traduzem a sensibilidade e a precisão do aparelho em questão, Modelo 52-A.

Devemos mencionar que as condições de trabalho foram as seguintes : combustível, ultragás ; pressão do ar, de 5 a 10 libras por polegada quadrada, controlada por regulador de pressão.

Nessas condições é que obtivemos os dados das figuras 2 e 3, nas quais, no eixo das abcissas, estão representadas as normalidades das soluções em K^+ e Na^+ , respectivamente, e, no eixo das ordenadas, as leituras.

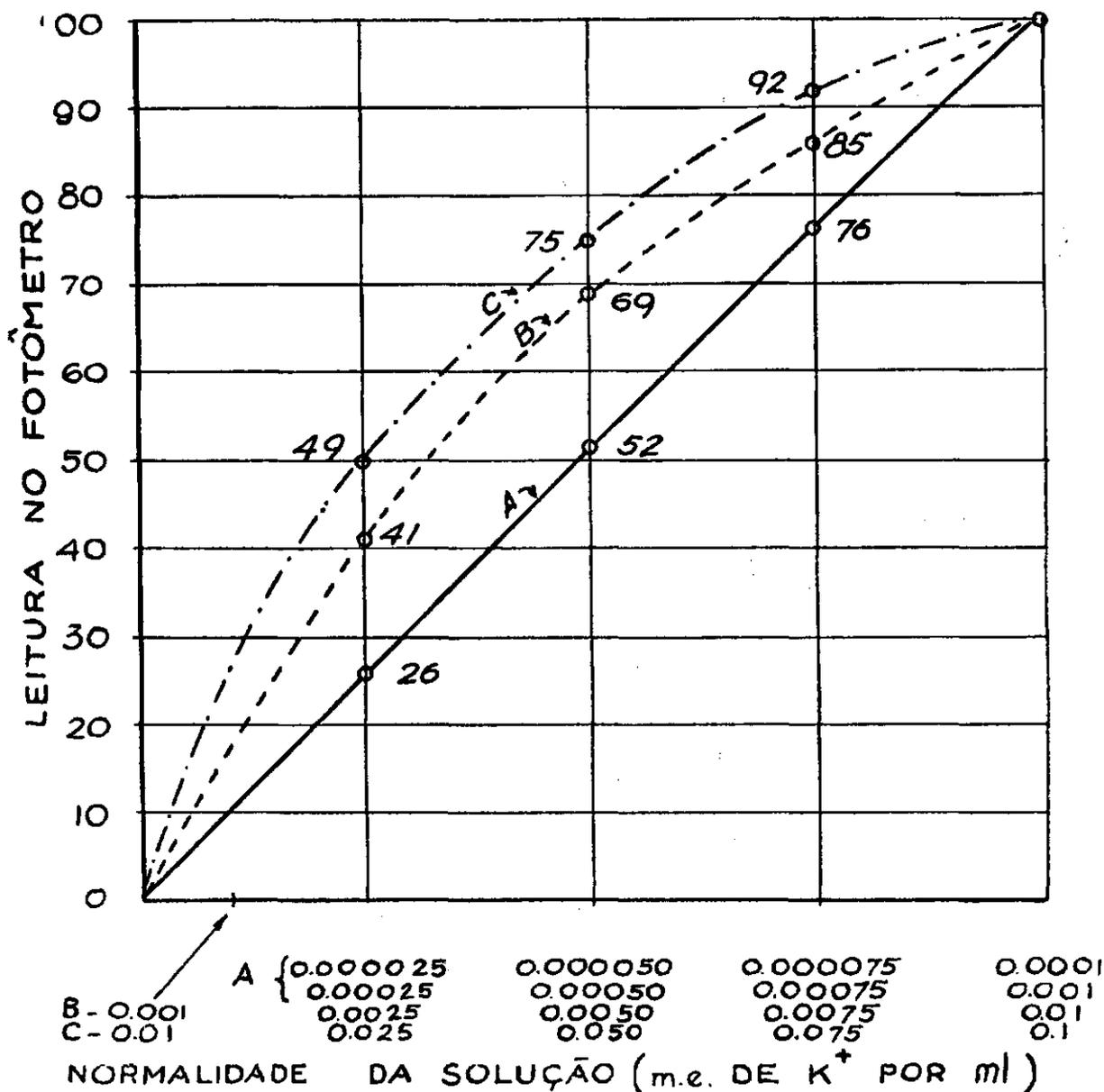


FIGURA 2.—Curvas do potássio obtidas no fotômetro de chama Perkin-Elmer, modelo 52-A, representando as relações entre as leituras e as normalidades de potássio. A—Reta para normalidades entre 10^{-5} e 10^{-3} , indicando leituras proporcionais às concentrações. B e C—Curvas para concentrações superiores a 0,001 N, mostrando valores não proporcionais.

Como vemos, podemos dosar o potássio em soluções desde 0,00001 N (que corresponde a 0,39 ppm de K) até 0,001 N (que corresponde a 39 ppm), por meio da reta *A* da figura 2. As soluções cujas concentrações estão compreendidas entre 10^{-5} a 10^{-3} N fornecem leituras proporcionais às concentrações. Quando a concentração fôr superior a 0,001 N, devemos usar as curvas *B* e *C*, da figura 2.

A sensibilidade para o sódio não foi tão elevada como no caso do potássio. Mesmo assim, os dados obtidos, e apresentados na figura 3, revelam tratar-se de um método de grande alcance.

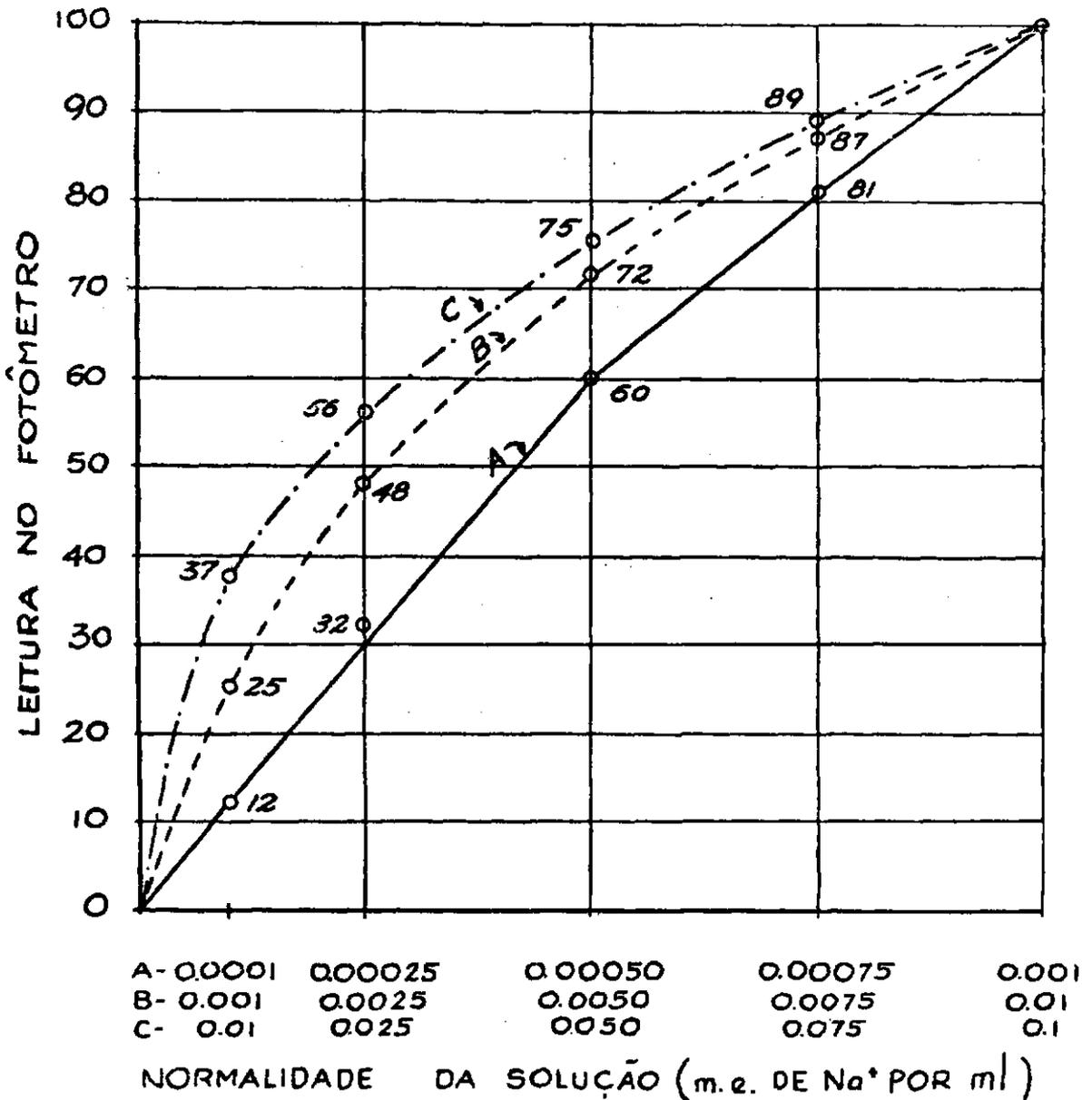


FIGURA 3.—Curvas do sódio obtidas no fotômetro de chama Perkin-Elmer, modelo 52-A, representando as correspondências entre as leituras e as normalidades da solução em sódio. A — Curva (dois segmentos de reta) indicando a relação entre as normalidades 10^{-4} e 10^{-3} e as leituras. B e C — Curvas indicando a relação entre as normalidades 10^{-3} e 10^{-1} e as leituras.

Para o caso do potássio, em particular, estudamos a possível influência que poderiam ter os cations Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} e Fe^{+++} , que se apresentam em concentrações mais elevadas nas soluções de solo.

Assim, verificamos que a determinação do potássio não é afetada quando a concentração em K^+ fôr equivalente à expressa por uma solução 0,000375 N, em K^+ , e, a do cálcio, 0,02 N, isto é, quando temos 20 equivalentes-miligramas de cálcio por litro de solução (400 ppm de Ca^{++}), em presença de 0,375 equivalentes-miligramas de potássio por litro de solução (14,6 ppm de K^+).

O cation Mg^{++} não afeta a determinação do potássio, quando sua concentração fôr da ordem de 0,01 N e o potássio 0,000375 N.

O cation Al^{+++} também não altera os dados do potássio em soluções 0,06 N em Al^{+++} e 0,000375 N em K^+ e mesmo em soluções 0,00015 N em K^+ . É evidente que as concentrações dos cations Ca^{++} , Mg^{++} e Al^{+++} , citadas anteriormente, que não prejudicam a dosagem do potássio, não constituem os limites superiores, mas, sim, os que foram por nós estudados.

Quanto ao cation Fe^{+++} , soluções 0,03 N em Fe^{+++} já produzem um desvio positivo de 8 a 10% em soluções 0,000375 N em potássio. Como os dados que temos obtido não têm sido concordantes, resolvemos deixar êste assunto para ulteriores estudos.

4—COMPARAÇÃO DOS RESULTADOS PELOS MÉTODOS DO FOTÔMETRO E DO COBALTI-HEXANITRITO

A fim de verificar a precisão das determinações feitas pelo Fotômetro de Chama em soluções de solo, procuramos compará-las com o método de cobalti-hexanitrito (3). Os dados obtidos são os do quadro 1.

QUADRO 1.—Teores de potássio, em amostras de solo, determinados pelo método de cobalti-hexanitrito e pelo fotômetro de chama, em soluções de solo, ácida e neutralizada pelo CaCO_3 . Dados em equivalentes-miligramas de K^+ por 100 g de solo

Número da amostra de solo	D e t e r m i n a ç õ e s		
	Método cobalti-hexanitrito	Método do fotômetro de chama	
		solução ácida	solução neutralizada
	<i>m. e.</i>	<i>m. e.</i>	<i>m. e.</i>
214 a	0,16	0,15	0,15
256 a	0,05	0,06	0,06
300 a	0,18	0,20	0,20
302 a	0,11	0,13	0,13
334 a	0,17	0,18	0,17
335 a	0,10	0,09	0,09
411 a	0,31	0,31	0,31
412 a	0,11	0,12	0,12
420 a	0,50	0,55	0,52
247 a	0,09	0,10	0,10

Na primeira coluna do quadro 1, estão representados os números das amostras; na segunda, o teor em potássio em equivalente-miligramas por 100 gramas de solo, de acôrdo com o método do cobalti-hexanitrito; na terceira, o teor, segundo o Fotômetro de Chama, dosado diretamente sôbre a solução de solo (extração com HNO_3 0,05 N), e, na última, o teor em potássio na solução de HNO_3 0,05 N, após terem sido tratados 50 ml com 150 mg de CaCO_3 , para neutralizar.

Como vemos, o teor em K^+ variou de 0,05 a 0,5 equivalentes-miligramas por 100 gramas de solo, e, pelos dados da quarta coluna, observamos que não houve influência do cálcio, adicionado na proporção de 3 equivalentes-miligramas (150 mg CaCO_3), para 0,0025 a 0,025 m. e. de potássio (número de equivalentes-miligramas contidos nos 50 ml da solução de solo obtida tratando-se 10 g de solo com 100 ml de solução de HNO_3 , 0,05 N).

De um modo geral, os dados obtidos são concordes com os fornecidos pelo método do cobalti-hexanitrito, o que vem demonstrar a precisão e sensibilidade da fotometria de chama, além de esclarecer que os cations normalmente presentes na solução de solo não afetam a determinação do potássio.

5—APLICAÇÃO DA FOTOMETRIA DE CHAMA EM ANÁLISE DE SOLO

Assim, com os dados que obtivemos, podemos formular indicações de caráter geral, para a dosagem do potássio trocável em solos do Estado de São Paulo.

Obtida a solução de solo (10 g de solo tratados por 100 ml de HNO_3 0,05 N), neutralizamos com NH_4OH (1+1), usando fenolftaleína como indicador. Evitamos, assim, a ação corrosiva do HNO_3 no aparelho. A seguir, transferimos a solução neutralizada para o funil receptor do fotômetro de chama, após tê-lo regulado para uma leitura 100 com solução 0,0005 N ou 0,0002 N em K^+ .

A leitura fornecida pela "solução-problema" representa uma porcentagem da normalidade da solução usada como referência.

Trabalhando desta maneira, é possível executar cinquenta a sessenta análises de sódio e potássio por dia.

Baseados nas observações realizadas, tiramos as seguintes conclusões:

a) A dosagem de potássio e sódio, feita pelo Fotômetro de Chama, e trabalhando pelo método da intensidade direta, usando ultragás como combustível, é sensível, precisa e rápida.

b) A sensibilidade do método em questão pode alcançar, para o potássio, soluções 0,0001 N e, para o sódio, 0,0002 N, obtendo-se uma leitura igual a 100 no fotômetro.

c) A precisão da fotometria de chama com o Fotômetro de Chama Modelo 52-A, de Perkin-Elmer, foi comprovada pelo método do cobalti-

-hexanitrito, verificando-se que não há discrepâncias entre os resultados obtidos.

d) O rendimento que se pode obter com o Fotômetro de Chama é variável, chegando-se a executar cinquenta a sessenta determinações por dia, com grande economia de drogas, enquanto que, com o processo do cobalti-hexanitrito, não se efetuam mais do que oito a doze determinações por dia.

6—RESUMO

A determinação do potássio no solo exige processos químicos sensíveis e precisos, dado o baixo teor em que, no geral, se encontra êsse ion. A dosagem dêsse elemento, bem como a do sódio, pelos processos comuns, são bastante morosas. Por êsse motivo, resolveu-se estudar a aplicação, para os nossos solos, do método rápido da Fotometria de Chama, já em uso em outros países de clima e solos diferentes, na dosagem do potássio e sódio "trocáveis".

As determinações foram, a princípio, realizadas com o Fotômetro de Chama Perkin-Elmer, modelo 18, e, posteriormente, com o modelo 52-A.

Os dados obtidos permitiram formular indicações de caráter geral para a dosagem do potássio "trocável" nos solos do Estado de São Paulo.

Em linhas gerais, o método adotado nas determinações do potássio consiste no seguinte: Após a extração dos cations com uma solução 0,05 N de HNO_3 , a solução do solo é neutralizada com NH_4OH . A seguir é levada ao fotômetro, para a dosagem do potássio, pelo processo da leitura direta da intensidade das radiações emitidas pelo elemento em análise. Como fonte de energia foi usado o ultragás (propano), misturado com ar, à pressão de 6 a 7 libras por polegada quadrada. Com relação ao potássio, o aparelho permite dosá-lo em soluções desde 0,00001 N em K^+ (0,39 ppm de K) até 0,001 N (39 ppm de K). Nesses limites, as leituras são proporcionais às concentrações, e são representadas por uma reta.

Foram também estudadas as interferências dos elementos Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} e Fe^{+++} nas determinações do potássio. Verificou-se que êsses ions, nas concentrações em que usualmente se encontram nas soluções de solo, não interferem na dosagem do potássio.

Para verificar a precisão das determinações de potássio pelo Fotômetro de Chama, foram elas aferidas pelo método do cobalti-hexanitrito. De um modo geral, os resultados obtidos em ambos os métodos foram bastante concordantes, confirmando a precisão e a sensibilidade da Fotometria de Chama.

Conseguiu-se, por êsse método, realizar cinquenta a sessenta determinações diárias do potássio, ao passo que, pelo método do cobalti-hexanitrito, não se consegue realizar mais do que oito dessas determinações por dia, o que mostra a eficiência do Fotômetro de Chama.

SUMMARY

The determination of small amounts of potassium ions in soils requires sensitive and precise chemical methods. Measurements of potassium and sodium by the chemical methods are time consuming. The flame photometer method of measuring these ions is more rapid and has proved reliable for soils under temperate environmental conditions. It was the purpose of this study to determine whether the rapid flame photometer method of measurement of exchangeable potassium and sodium could be used effectively and with accuracy on soils in São Paulo.

The first results, in the experiments undertaken, were obtained using the Perkin-Elmer flame photometer Model 18; subsequently the newer model 52-A was employed.

The data obtained from the tests have been found to give a general indication for determining exchangeable potassium in the soils of the State of São Paulo. The following method of treatment of soil samples was found to give the most reliable results. After extraction of the cations with a solution of HNO_3 0.05 N, the soil solution was neutralized with NH_4OH . This solution was then placed in the photometer in order to measure the amount of potassium by means of reading directly the intensity of radiations emitted by this element. Ultragas (propane) mixed with air and at a pressure of 6 to 7 pounds per square inch was used as a source of energy.

The apparatus used in these tests permitted determination of potassium in solution from 0.00001 N of K^+ (0.39 ppm of K) to 0.001 N (39 ppm of K). Within these limits the readings were proportional to the concentrations and can be represented by a straight line.

A study was also made of the interference of the elements Ca^{++} , Mg^{++} , Al^{+++} and Fe^{+++} and it was found that these ions, in the concentration in which they usually exist in the soil solutions, did not interfere with the determination of potassium.

In order to verify the accuracy of the determinations of potassium by the flame photometer, the method of cobalti-hexanitrite was employed using comparable soil samples. In general the results obtained by both methods were the same, thus confirming the accuracy and sensitivity of the flame photometer. This latter method has a great advantage in that it is possible to make 50 to 60 determinations of potassium in one day whereas the cobalti-hexanitrite method is more laborious and allows analyses of only about 8 samples per day.

LITERATURA CITADA

1. **Anônimo.** *Em* Instruction Manual, Flame Photometer model 52-A. The Perkin-Elmer Corporation, pág. 1-27, Glenbrook, Connecticut. 1948.
2. **Barnes, B. R., D. Richardson, J. W. Berry and R. L. Hood.** Flame Photometry. *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **17** : 605-611. 1945.
3. **Catani, R. A.** Semimicro dosagem do potássio. *Anais. Ass. Quím. Bras.* **3** : 131-138. 1944.
4. **Catani, R. A. e A. Küpper.** Algumas características dos solos do Estado de São Paulo e sua interpretação analítica. *Bragantia* **6** : 147-164. 1946.
5. **Criggs, M. A., R. Johnstin and E. Elledge.** Mineral Analysis of biological materials. *J. Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **13** : 99-101. 1941.
6. **Kolthoff, I. M. and E. B. Sandell.** *Em* Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis, pág. 416-418, Revised edition, Mac Millan, New York. 1943.
7. **Mitchell, R. L.** Applications of Spectrographic Analysis to Agricultural Problems. *Brit. Sci. News* **1** : 13-16. 1948.