

SISTEMA POLIVALENTE DE ANÁLISES QUÍMICAS POR INJEÇÃO EM FLUXO: DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CÁLCIO, MAGNÉSIO E FÓSFORO EM PLANTAS¹

A.R. de A. NOGUEIRA²; G.B. de SOUZA²; F.V. da SILVA^{3,5}; E.A.G. ZAGATTO⁴

²CPSP/EMBRAPA, C.P. 339, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP.

³Depto. de Química/UFSCar, CEP: 13560-970 - São Carlos, SP.

⁴Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP, C.P. 96, CEP: 13400-970, Piracicaba, SP.

⁵Bolsista FAPESP.

RESUMO: Um sistema polivalente de análises químicas por injeção em fluxo foi proposto para a determinação de cálcio, magnésio e fósforo em digeridos ácidos de plantas. *O*-cresolftaleína complexona (CPC) foi selecionado como reagente colorimétrico para a determinação de cálcio e magnésio e molibdato de amônio/vanadato de amônio para a determinação de fósforo. O sistema empregou tampão amônio-amônia (pH 10,5) e EGTA ou 8-hidroxiquinolina como agentes mascarantes para cálcio ou magnésio, respectivamente. Equações de calibração lineares foram obtidas, sendo que para facilitar a utilização do sistema proposto, foi utilizada curva analítica mista (até 40,0 mg Ca L⁻¹, 10,0 mg Mg L⁻¹ e 16,0 mg P L⁻¹), não sendo observadas interferências entre os elementos. Os limites de detecção foram: 0,10; 0,05 e 0,004 µg L⁻¹ respectivamente para Ca, Mg e P. Pequenas modificações no coeficiente das equações de calibração (normalmente < 3%) foram observadas após períodos de 4 h de trabalho. Os resultados apresentaram-se precisos (d.p.r. < 0,02), e em concordância com método alternativo (espectrometria de absorção atômica). Quando o sistema foi aplicado a análises em rotina, boa repetibilidade foi observada, sendo obtidas velocidade de amostragem de 107 amostras h⁻¹ para magnésio e 75 amostras h⁻¹ para cálcio e fósforo, enfatizando a simplicidade, robustez e versatilidade, inerentes aos sistemas de análises por injeção em fluxo.

Descritores: análise por injeção em fluxo, cálcio, magnésio, fósforo, plantas

POLYVALENT FLOW INJECTION SYSTEM: SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF CALCIUM, MAGNESIUM AND PHOSPHORUS IN PLANTS

ABSTRACT: A polyvalent flow injection system was proposed for spectrophotometric determination of calcium, magnesium and phosphorus in acid plant digests. *O*-cresolphthalein complexone (CPC) was the chromogenic reagent for calcium and magnesium determination, and ammonium molybdate/vanadate for phosphorus determination. Ammonium-ammonia was elected as buffer system, and EGTA or 8-hydroxyquinoline as the masking agents for calcium or magnesium. Linearity of the calibration equations was observed up to 40.0 mg Ca L⁻¹, 10.0 mg Mg L⁻¹ and 16.0 mg P L⁻¹. Slight variations in the coefficients of the calibration equations (usually < 3 %) were found after 4-h working periods. Precise results (r.s.d. < 0.02), in agreement with alternative method (flame atomic absorption spectrometry) were obtained. When the system was applied to large scale analysis, good repeatability was observed, and a sample throughput, of about 107 h⁻¹ for magnesium and 75 h⁻¹ for calcium and phosphorus was achieved, emphasizing the simplicity, robustness and versatility inherent to flow analysis.

Key Words: flow injection analysis, calcium, magnesium, phosphorus, plants

INTRODUÇÃO

Elementos tais como cálcio, magnésio e fósforo, desempenham papéis específicos na formação constitucional das plantas, como a estimulação do desenvolvimento das raízes, além do aumento contra resistências a pragas e moléstias

(Malavolta *et al.*, 1989). Propostas visando melhorar a sensibilidade e o tempo despendido para a realização dessas determinações são normalmente requisitadas.

Uma das alternativas bastante viáveis para esse tipo de análise é o emprego de métodos de análises por injeção em fluxo, FIA (do inglês Flow

¹Trabalho financiado pela FAPESP/EMBRAPA.

Injection Analysis) (Ruzicka & Hansen, 1988), os quais se baseiam na injeção da amostra em um fluxo transportador (impulsionado por uma bomba peristáltica), originando uma zona de amostra reprodutível que sofre dispersão contínua durante seu transporte. Após receber os reativos necessários para serem misturados à amostra, o fluxo é direcionado ao detector, onde são realizadas as leituras pertinentes, através da altura do sinal analítico resultante. Como características favoráveis desta metodologia, salientam-se a alta velocidade de amostragem, o baixo consumo de amostras e reagentes, a obtenção de resultados exatos de maneira pronta, a facilidade de automação, e a versatilidade. O grande número de aplicações e publicações surgidas atestam sua aceitação em laboratórios de análises automatizadas (Ruzicka & Hansen, 1988 e Reis, 1996).

Para um aumento na facilidade de implantação destes sistemas, métodos espectrofotométricos, de fácil implantação em laboratórios analíticos, estão sendo acoplados a um único sistema de análise por injeção em fluxo, sendo intenção a realização de diferentes determinações sem modificação do módulo de análise. Métodos anteriormente propostos estão sendo adaptados, de forma a se manter ou até melhorar as condições das reações. Assim, os métodos devem se apresentar mais atrativos na resolução de problemas de contaminação e manipulação do sistema.

Neste trabalho, um sistema analisador FIA polivalente foi desenvolvido para a determinação espectrofotométrica de cálcio, magnésio e fósforo em amostras de plantas, para aplicação em estudos de nutrição e produção vegetal. *O*-cresolphtaleina complexona (CPC) foi utilizado como reagente cromogênico na determinação de cálcio e magnésio (Nogueira *et al.*, 1996). Para se evitarem efeitos de interferências, ácido bis (aminoetil) glicoléter-N,N,N',N'-tetra acético (EGTA), ou 8-hidroxiquinolina (oxina) foram utilizados como agentes mascarantes para cálcio ou magnésio, respectivamente, em sistema tamponado em pH 10,5 com amônio/amônia. Fósforo foi determinado a partir da adaptação de método usualmente empregado em amostras de plantas, envolvendo espectrofotometria através do metavanadato de amônio/molibdato de amônio (Malavolta *et al.*, 1989). Este método baseia-se na formação de composto amarelo vanadomolibdofosfórico em meio ácido.

As medidas espectrofotométricas foram realizadas após modificação dos reagentes, volume

de amostra injetado e comprimento de onda, sem mudança no módulo de análise. Este sistema atualmente está implantado em linha de rotina do Laboratório de Nutrição Animal do Centro de Pesquisa de Pecuária do Sudeste da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, EMBRAPA.

MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema FIA. O sistema compreende uma bomba peristáltica de rotação variável (Ismatec 761A), munida de tubos tygon com diferentes diâmetros internos para bombeamento das soluções; um espectrofotômetro (Femto 432) que possui célula de fluxo (15 mm de caminho óptico e volume interno de 80 μ L), conectado a um registrador potenciométrico (Kipp & Zonen BD 111) para acompanhamento do desempenho; um módulo de análise, constituído de injetor/comutador manual (Krug *et al.*, 1986), tubos de polietileno (0,7 mm. d.i.), confluências e bobinas de reação.

No sistema representado na Figura 1, a amostra é aspirada, preenchendo a alça de amostragem e a alíquota de amostra selecionada é introduzida no fluxo transportador, onde sofre dispersão. A seguir, a amostra recebe o reagente R_1 , passa pela bobina B_1 , recebe o reagente R_2 e a reação ocorre no reator B_2 , imerso em banho termostatizado. O resultado é então monitorado quando da passagem da amostra processada pela célula de fluxos, e o sinal registrado corresponde à concentração do elemento determinado (Ca; Mg ou P).

Reagentes. Todas as soluções foram preparadas utilizando água destilada e deionizada como solvente.

As seguintes soluções foram preparadas para a determinação de cálcio:

- R_1 : solução tampão, 0,5 M NH_3/NH_4 - pH 10,5: 26,7 g NH_4Cl + 20,0 g NaOH, dissolvidos em aproximadamente 800 ml de água. A seguir o pH foi ajustado para 10,5 (com NaOH 2,0 M ou HCl 5,0 M).

- R_2 : reagente colorimétrico, CPC 0,01 % (m/v) + solução mascarante de Mg, oxina 0,2 % (m/v): dissolução de 0,02 g CPC e 0,4 g oxina em 2,0 mL de HCl 5,0 M, sendo a seguir o volume completado a 200 ml com água.

A determinação de magnésio utilizou as seguintes soluções:

- **R₁**: solução tampão 0,5 M NH₃/NH₄ - pH 10,5 + solução mascarante para Ca, 1,5 × 10⁻³ M EGTA + 1,6 × 10⁻³ mol Ba L⁻¹ + 3,0 % (m/v) KCN, preparado a partir da dissolução de 20,0 g NaOH + 26,7 g NH₄Cl + 0,39 g BaCl₂ · 2H₂O + 30,0 g KCN em aproximadamente 800 ml de água, adicionando-se a seguir 0,57 g EGTA. O pH foi ajustado a 10,5 e o volume completado para 1000 ml com água.

- **R₂**: reagente colorimétrico, CPC 0,03 % (m/v): dissolução de 0,06 g CPC em 2,0 ml HCl 5,0 M. A seguir, o volume foi completado a 200 ml com água.

Para a determinação de fósforo as seguintes soluções foram utilizadas:

- **R₁**: reagente colorimétrico, molibdato de amônio 1,6 % (m/v): dissolução de 16,0 g (NH₄)₂MoO₄ em aproximadamente 200 ml de água quente. Após o resfriamento da solução, o volume foi completado para 1000 ml com água.

- **R₂**: solução de metavanadato de amônio, 0,08 % (m/v): dissolução de 0,8 g (NH₄)VO₃ em cerca de 200 ml de água quente. Resfriar, adicionar 112,0 ml HNO₃ concentrado e completar o volume para 1000 ml com água.

As concentrações finais para cada elemento analisado estão representadas na TABELA 1.

As soluções analíticas foram compostas pelas seguintes concentrações, respectivamente para Ca; Mg e P, preparadas em HClO₄ 0,25 M:

A₁: 0,00; 0,00; e 0,00; **A₂**: 5,00; 2,50 e 4,00; **A₃**: 10,00; 5,00 e 8,00; **A₄**: 20,00; 7,50 e 12,00 e **A₅**: 40,00; 10,00 e 16,00 mg L⁻¹; preparadas a partir de diluições de soluções estoques mais concentradas de 1000,0 mg Ca L⁻¹ (CaCO₃, Merck); 250,0 mg Mg L⁻¹ (MgSO₄ · 7H₂O, Merck) e 200,00 mg P L⁻¹ (KH₂PO₄, Merck).

Amostras de *Avena sativa* e do "Programa de Controle de Qualidade Interlaboratorial ESALQ-USP" foram empregadas para comprovação da exatidão analítica. Como técnica comparativa foi utilizada a espectrometria de absorção atômica (Welz, 1985).

Preparo das Amostras. A solubilização por via úmida, através de digestão nítrico-perclórica (Block, 1979), envolveu a transferência das amostras de planta, em duplicata, para os tubos de digestão e adição de 6,0 ml de mistura HNO₃/HClO₄ (2:1; v/v). As misturas foram deixadas em contato com as amostras por um período de 12 h (uma noite), sendo então digeridas em blocos de digestão, com a temperatura lentamente elevada, até 160°C. Esta temperatura foi mantida constante até que o volume fosse reduzido à metade (cerca de 40 min); a

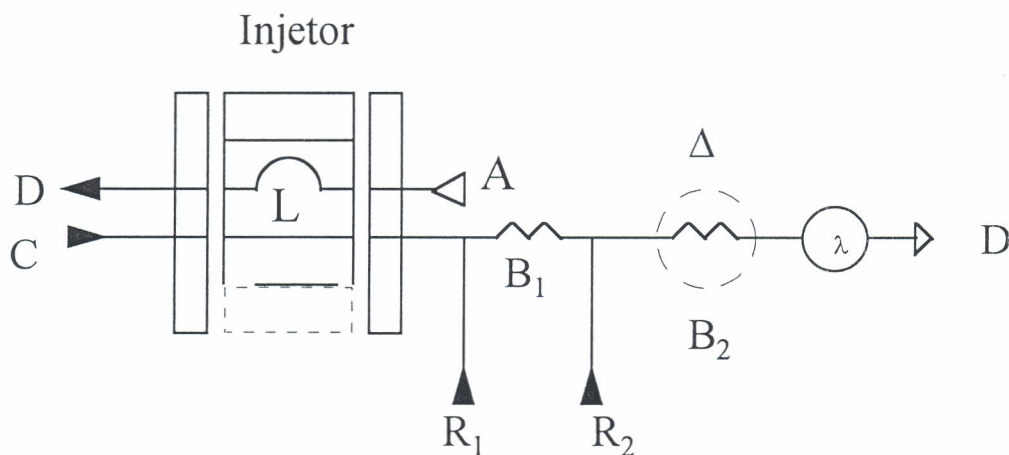


Figura 1 - Diagrama de fluxos. **A**, amostra (3,4 mL min⁻¹); **L**, alça de amostragem (20 cm, ca 100 μL para Mg e P; 7 cm, ca 35 μL, para Ca); **C**, fluxo transportador (2,0 mL min⁻¹); **R₁**, reagente, (3,5 mL min⁻¹); **R₂**, reagente (2,0 mL min⁻¹), **B₁** e **B₂**, bobinas de reação (50 e 100 cm, respectivamente); Δ, banho termostático (35 °C); λ, detector (575 nm, para Ca e Mg; 420 nm para P); **D**, descarte.

TABELA 1 - Soluções utilizadas no Sistema Polivalente.

| Reagentes/ Vazão* | Elemento Determinado | | |
|--|---|--|--|
| | Ca | Mg | P |
| R ₁ (3,5 ml min ⁻¹) | 0,5 M NH ₃ /NH ₄ - pH 10,5. | 0,5 M NH ₃ /NH ₄ + 1,5 mmol L ⁻¹ EGTA + 1,6 mmol Ba L ⁻¹ + 3,0 % (m/v) KCN | 1,6 % (m/v) (NH ₄) ₂ MoO ₄ |
| R ₂ (2,0 ml min ⁻¹) | 0,01 % (m/v) CPC + 0,2 % (m/v) Oxina | 0,03 % (m/v) CPC. | 0,08 % (m/v) (NH ₄)VO ₃ |
| C (2,0 ml min ⁻¹) | HClO ₄ 0,25 M | HClO ₄ 0,25 M | HClO ₄ 0,25 M |

* Reagentes e vazões referem-se às descrições da Figura 1.

temperatura foi então novamente elevada até 210 °C e mantida constante até serem obtidos fumos brancos de HClO₄ e o extrato apresentar-se incolor, mantendo-se a digestão nessas condições durante cerca de 20 min; o digerido foi resfriado e transferido para balões volumétricos (100,0 ml), completando-se o volume com água. Nessas condições, ocorre a eliminação total do HNO₃ e possível redução do volume de HClO₄. A concentração final do extrato é de aproximadamente 0,25 M, considerando-se a diluição final do procedimento de preparo da amostra (100 ml). O transportador do sistema foi mantido nessa concentração, diluindo-se, assim, alguma diferença em acidez proveniente do procedimento de solubilização.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A otimização de um método foi feita conjuntamente ao outro, procurando-se manter as vazões e bobinas de reação constantes, variando-se as concentrações dos reagentes, volume de amostragem e comprimento de onda. Testes visando melhoria em sensibilidade e linearidade foram realizados, estudando-se as variações nas concentrações dos reagentes, temperatura e efeitos de íons potencialmente interferentes. Melhoria em seletividade foi conduzida com o objetivo de se aumentar a aplicabilidade dos métodos analíticos.

Determinação de cálcio e magnésio. A oxina foi empregada para o mascaramento do magnésio presente na amostra. Em meio alcalino, forma o íon oxinato e complexa com magnésio para formar MgOx₂. Por não ser solúvel em meio básico, esta foi dissolvida em HCl com a CPC. Para mascaramento de cálcio, na determinação de magnésio, foi utilizado EGTA, que é pouco solúvel em água, mas facilmente solúvel em solução de álcali.

O método empregado para determinação de cálcio e magnésio baseia-se na formação do complexo colorido entre CPC e cálcio ou magnésio.

Efeitos relacionados a tempo de reação, acidez, concentração de CPC, EGTA e oxina, foram discutidos em trabalho anterior (Nogueira *et al.*, 1996). No presente trabalho, os métodos anteriormente propostos foram adaptados ao sistema estudado, de forma a se manterem as condições de reação. Fator importante a ser definido foi a concentração de EGTA, que deveria ser suficiente para o mascaramento do cálcio, sem contudo afetar a reação Mg-CPC de uma maneira pronunciada. A concentração de 1,5 x 10⁻³ M EGTA foi estabelecida por satisfazer esses dois requisitos. A Figura 2 representa as diferenças entre curvas de calibração preparadas com soluções analíticas mistas de magnésio (2,50 - 15,00 mg Mg L⁻¹) (a); magnésio + cálcio (mesmas concentrações de Mg + 5,0 - 80,0 mg Ca L⁻¹) (b); magnésio + cálcio + fósforo (mesmas concentrações de Mg e Ca + 4,0 - 24,0 mg P L⁻¹) (c). Observa-se, na concentração estabelecida para o EGTA (1,5 x 10⁻³ M), um mascaramento até 20,0 mg Ca L⁻¹, sendo que concentrações superiores exigiriam aumento na concentração do mascarante, nestas condições da reação. Na prática, o cálcio é completamente mascarado pelo EGTA. Entretanto, testes unicamente com magnésio, sem a presença de cálcio, apresentaram uma tendência à saturação do sinal analítico do magnésio em altas concentrações, como pode ser observado pela Figura 2.

Isso evidencia o mascaramento do magnésio pelo EGTA. Para se evitar esta competição, foi avaliada a introdução de cloreto de bário na reação. Bário, por possuir valor de constante de estabilidade com EGTA entre o cálcio e o magnésio (log_{BaX} = 8,4) (Wada *et al.*, 1983) e não reagir com a CPC, apresentou-se como uma alternativa viável, pois evita a complexação do magnésio pelo EGTA, que,

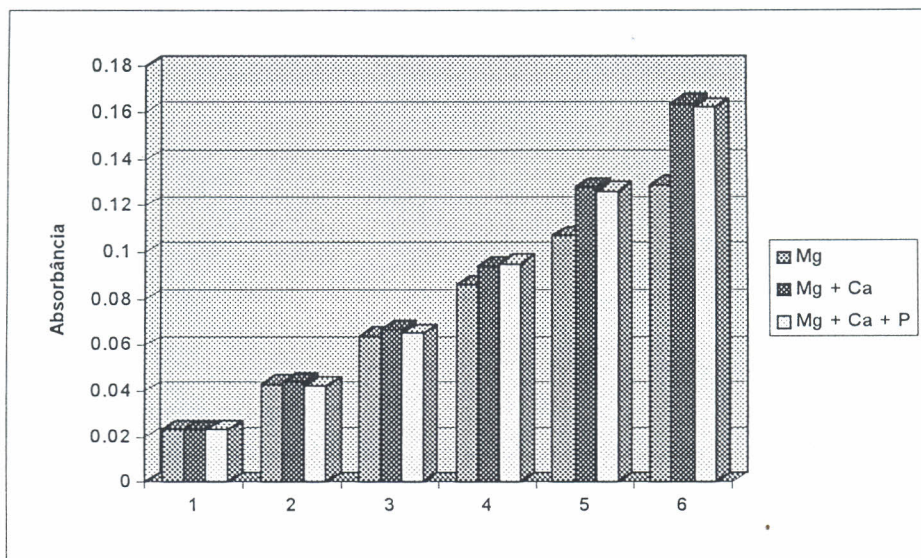


Figura 2 - Curvas analíticas para Mg: (a) Mg; (b) Mg + Ca e (c) Mg + Ca + P. Referem-se à determinação de magnésio em soluções padrão com as seguintes concentrações: 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 12,5 e 15,0 mg Mg L⁻¹; 5,0; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0 e 80,0 mg Ca L⁻¹ e 4,0; 8,0; 12,0; 16,0; 20,0 e 24,0 mg P L⁻¹.

se não estiver complexado com o cálcio, estará com o bário.

Mesmo com a proposta para a determinação polivalente, com as soluções analíticas mistas (havendo sempre a presença de Ca, como ocorre nas amostras de plantas), a adição de bário foi importante para a obtenção de aumento de sensibilidade na determinação de magnésio, conforme pode ser observado pela inclinação da curva de calibração obtida sem o bário e com a adição desse reagente (Figura 3). Assim, a faixa de concentração de trabalho foi ampliada, podendo-se trabalhar com uma maior gama de amostras, devido ao aumento de sensibilidade.

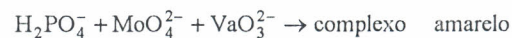
O pH da reação foi mantido em 10,5 na determinação de cálcio e magnésio, pois apresenta melhor repetibilidade e maior sensibilidade. Em valores inferiores de pH, são observados decréscimos em sensibilidade, devido à competição dos íons hidrogênio pela CPC. Em contrapartida, valores mais elevados de pH provocam a completa dissociação da CPC e a coloração resultante era semelhante àquela formada com Ca ou Mg. O sistema tampão preparado a partir de 0,5 M NH₃/NH₄ apresentou-se satisfatório para este sistema, apesar de fluxo transportador ser ácido (0,25 M HClO₄).

Concentrações de CPC para a determinação de cálcio foram avaliadas, e em função da linearidade

e concentração das amostras estudadas, fixada em 0,010 % (m/v). Para a determinação de magnésio, optou-se por uma concentração de 0,015 % (m/v).

Variações na linha base empregando-se 0,30 % (m/v) de oxina para o mascaramento do magnésio. Concentrações equivalentes a 0,20 % (m/v) de oxina resultaram em total mascaramento de magnésio. Soluções padrão contendo 10,00 mg Ca L⁻¹ + 10,00 mg Mg L⁻¹ foram facilmente analisadas. Essa concentração, 0,20 % (m/v) de oxina, foi fixada para o sistema polivalente.

Determinação de fósforo. A determinação do fósforo deu-se pela formação do composto amarelo do sistema vanadomolibdofosfórico em meio ácido:



Esta reação se apresenta promissora em função da inerente sensibilidade e seletividade adequada para análise de plantas. Estudos visando adaptação do método manual (Malavolta *et al.*, 1989) ao sistema polivalente proposto foram realizados.

O comprimento da bobina de reação foi fixado em 100 cm. Assim, perfeita mistura era obtida entre amostras e reagentes. A temperatura do banho termostatizado foi mantida em 35 °C, apesar de não

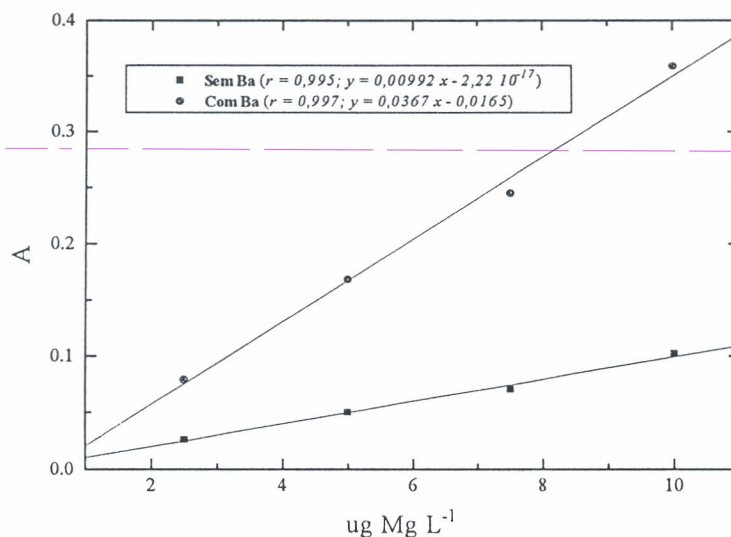


Figura 3 - Curvas analíticas para determinação de Mg (até 10,0 mg L⁻¹): (a) com adição de Ba; (b) sem adição de Ba. Maiores informações, no texto.

TABELA 2 - Dados referentes à seletividade. Desvios 1, 2 e 3 referem-se aos desvios, em porcentagem, nas medidas provocados pela adição de potenciais interferentes a 40,0 mg Ca L⁻¹; 10,0 mg Mg L⁻¹ e 16,0 mg P L⁻¹, respectivamente.

| Íon | Concentração mg L ⁻¹ | desvio1 (%) | desvio 2 (%) | desvio 3 (%) |
|----------------------|------------------------------------|-------------|--------------|--------------|
| Na(I) | 200,0 | + 4,6 | + 0,6 | - |
| K(I) | 200,0 | + 2,2 | + 3,5 | - |
| Zn(II) | 10,0 | - (*) | - 4,0 | - |
| Cu(II) | 10,0 | + 2,9 | - 9,5 | + 4,0 |
| | 5,0 | - | - 5,6 | - |
| | 2,0 | - | - | - |
| Fe(III) ^a | 10,0 | + 9,0 | - 38,9 | + 5,3 |
| Fe(III) ^b | 50,0 | - | - | - |

(*) Não apresentaram desvios.

(^a): R₁ sem KCN; (^b): R₁ com adição de 3,0 % (m/v) KCN.

TABELA 3 - Valores comparativos das análises de cálcio, magnésio e fósforo, em g Kg⁻¹, com base na matéria seca. Espectrometria de absorção atômica (EAA) e pelo sistema Polivalente proposto.

| Amostra | Sistema Polivalente | | | EAA | | |
|---------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| | Ca | Mg | P | Ca | Mg | P |
| 1 | 7,4 (0,1)* | 5,1 (0,8) | 2,7 (0,0) | 7,6 (0,3) | 5,2 (0,4) | 2,5 (0,4) |
| 2 | 6,6 (0,5) | 6,0 (0,3) | 2,7 (0,2) | 6,4 (0,4) | 5,8 (0,3) | 2,4 (0,3) |
| 3 | 5,7 (0,2) | 5,8 (0,7) | 2,1 (0,3) | 5,9 (0,3) | 4,6 (0,4) | 2,1 (0,5) |
| 4 | 5,9 (0,1) | 4,9 (0,2) | 2,0 (0,7) | 6,1 (0,5) | 5,2 (0,2) | 2,0 (0,7) |
| 5 | 6,8 (0,9) | 4,4 (0,5) | 1,7 (0,0) | 6,5 (0,2) | 4,5 (0,4) | 1,6 (0,2) |

* Números entre parênteses representam a estimativa do desvio padrão (%), após três repetições.

ser necessária para a reação. Como esta temperatura não interfere na reação do cálcio e magnésio, optou-se por estabelecê-la como padrão. Dessa forma, também foram evitados efeitos interferentes de alterações na temperatura ambiente, que poderiam vir a resultar em variações nos resultados.

Avaliação de interferentes. Interferências de elementos normalmente presente nas plantas foram avaliadas preparando-se soluções padrão individuais do elemento potencialmente interferente e 40,0 mg Ca L⁻¹, 10,0 mg Mg L⁻¹ ou 16,0 mg P L⁻¹. A TABELA 2 apresenta a variação do sinal analítico em função da concentração dos elementos interferentes.

A presença de ferro em concentração igual ou superior a 10,0 mg Fe L⁻¹ causa redução de aproximadamente 39% no sinal analítico do magnésio; aumento de cerca de 9,0% no cálcio e 5,3% no fósforo (TABELA 2). Como opção, foi estudada a adição de cianeto de potássio (3,0 % (m/v) KCN) ao reagente R₁ (tampão + Ba + EGTA). Para completa complexação do Fe/CN, foi importante a presença da bobina de reação (B₁, 50 cm) entre R₁ e R₂. Esses resultados demonstraram o total mascaramento de ferro até 50,0 mg Fe L⁻¹. Como em amostras de plantas os teores de cálcio, magnésio e fósforo são sempre muito superiores aos teores de ferro, as amostras geralmente são diluídas, e, conseqüentemente, a concentração do interferente tende a cair proporcionalmente.

Aplicação do método proposto. Após o estabelecimento das concentrações, temperaturas e volumes injetados, o sistema foi aplicado a amostras de plantas. A precisão foi estimada em termos do desvio padrão relativo de uma amostra processada dez vezes, e a exatidão com a determinação de amostras de plantas também determinadas por espectrometria de absorção atômica (Welz, 1985) (TABELA 3).

O sistema descrito na Figura 1, aplicado à determinação de cálcio, magnésio ou fósforo em amostras de plantas, é bastante estável, como pode ser observado na Figura 4, que representa os resultados obtidos com o emprego desse sistema.

Não foram observadas grandes alterações na linha base durante períodos consecutivos de trabalho e boa repetibilidade foi obtida em todos os experimentos. Linearidade do gráfico de rotina (e velocidade de amostragem de 107 amostras h⁻¹ para magnésio e 75 amostras h⁻¹ para cálcio e fósforo) são outras características favoráveis desta configuração,

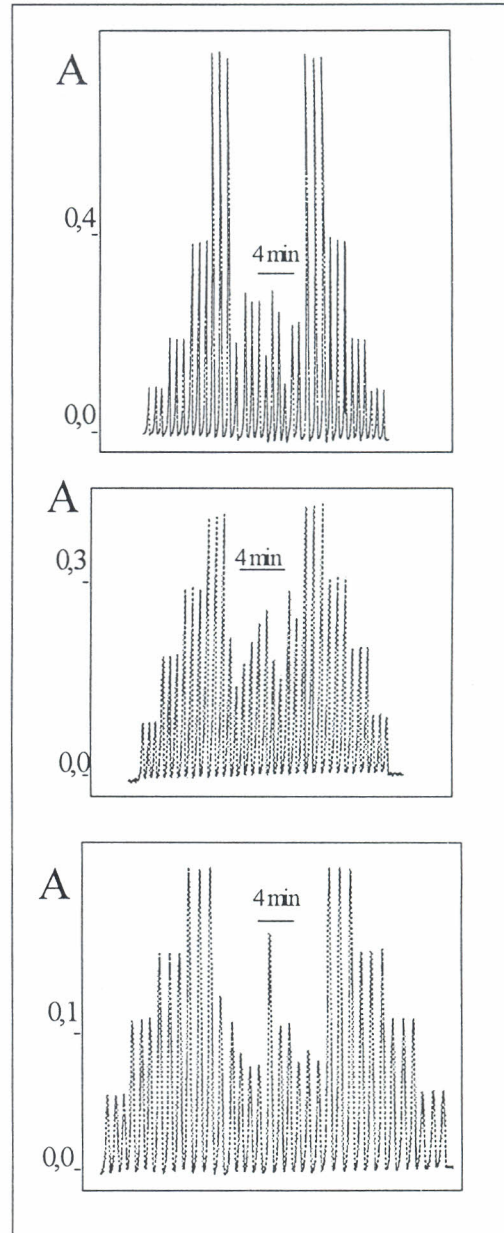


Figura 4 - Gráficos de rotina. De cima para baixo, da esquerda, em triplicata: 5,0; 10,0; 20,0 e 40,0 mg Ca L⁻¹; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mg Mg L⁻¹ ou 4,0; 8,0; 12,0 e 16,0 mg P L⁻¹, 10 amostras (injetadas em uma única vez) e novamente a curva analítica, em triplicata. O sistema utilizado está descrito na Figura 1.

além da facilidade que se obtém pela não necessidade de modificações na configuração do sistema quando se deseja mudar o elemento analisado.

O sistema mostra-se até o momento aplicável a determinações de cálcio, magnésio e fósforo e, seguramente, também poderá ser estendido a outros constituintes das plantas, tornando-se então de fato um sistema polivalente, pronto para ser empregado em laboratórios com alta demanda de amostras. O sistema FIA também pode ser considerado um ambiente fechado, não polui e não é poluído. Além disso, a utilização de baixas concentrações dos reagentes apresentam diminuição dos riscos de contaminação do meio, quando comparados aos métodos usualmente empregados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BLOCK, R. *Handbook of decomposition methods in analytical chemistry*. London: Internat Textbook, 1979. 345p.
- KRUG, F. J.; BERGAMIN FILHO, H.; ZAGATTO, E. A. G. Commutation in flow injection analysis. *Analítica Chimica Acta.*, v.179, p.103-106. 1986.
- MALAVOLTA, E.; VITTI, G. C.; OLIVEIRA, S. A. *Avaliação do estado nutricional das plantas: princípios e aplicações*. Piracicaba: POTAFOS, 1989. 201p.
- NOGUEIRA, A.R.A., BRIENZA, S.M.B., ZAGATTO, E.A.G., COSTA LIMA, J.L.F., ARAUJO, A.N., Flow Injection System with Multisite Detection for Spectrophotometric Determination of Calcium and Magnesium in Soil Extracts and Natural Waters. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.44, p.165-169, Jan./Feb. 1996.
- REIS, B.F. Análise química por injeção em fluxo: vinte anos de desenvolvimento. *Química Nova*, v.19, p.51-58, jan./fev. 1996.
- RUZICKA, J.; HANSEN, E.H. *Flow injection analysis*, 2ed. New York: John Wiley, 1988. 497p.
- WADA, H.; YUCHI, A.; NAKAGAWA, G, Spectrophotometric determination of magnesium by flow injection analysis with a ligand buffer for masking calcium, *Analítica Chimica Acta*, v.149, p.291-296, 1983.
- WELZ, B. *Atomic absorption spectrometry*. 2ed. Weinheim: VHC Publi., 1985. 505p.

Recebido para publicação em 25.04.97

Aceito para publicação em 30.09.97