

# Microdeterminação do arsênico (\*)

**GUIDO RANZANI**

Assistente da 2.a Cadeira — Química Agrícola

## INDICE

Reagentes .....	363
Aparelhamento .....	366
Método .....	368
Summary .....	369
Bibliografia .....	370

(\*) O autor consigna aqui, seus agradecimentos às sugestões do Prof. Dr. José de Mello Moraes, sob cuja orientação geral este trabalho foi feito. Agradece também a valiosa colaboração do seu auxiliar de laboratório Armando Porta.

Os métodos para microdeterminação do Arsênico (12) podem ser enquadrados nos seguintes :

1 — O método de MARSH-BERSELIUS (4, 5 e 6) baseado na formação de um espelho de arsênico, proveniente da decomposição da arsenamina pelo calor.

2 — O método do brometo (2), constante da destilação do arsênico sob a forma de cloreto arsenioso e titulação posterior com bromato de potássio.

3 — Os métodos iodométricos (11), baseados na obtenção da arsenamina, sendo esta recebida em uma solução de cloreto mercúrico, o ácido arsenioso resultante dosado por titulação com iodo; ou o Arsênico é precipitado pelo ácido hipofosforoso (21), dissolvido em excesso (quantidade medida) da solução de Koppeschaar (brometo e bromato potássicos), sendo o holo geno em excesso determinado por iodometria, empregando-se para tal um "buffer", o fosfato bissódico.

4 — Os métodos colorimétricos (12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 e 20), baseados na formação do "complexo azul de molibdênio",

5 — Os métodos nefelométricos (20), fundamentados na medida da turvação, ocasionada pelo pentóxido de arsênico, em presença de ácido clorídrico, solução de cocaína e molibdato de potássio.

6 — O método de GUTZEIT (1, 2, 7, 8 e 24) : formação da arsenamina e reação da mesma com papeis em fitas ou em discos, impregnados com cloreto ou brometo mercúrico. O método de ROSE (9) : a arsenamina atua sobre nitrato de prata; TRUFFERT (10) : emprega papeis fotográficos revestidos com citrato de prata; THORPE (23) : obteve a arsenamina não a partir de zinco e ácido, mas pelo hidrogênio catódico; HOW (7) : substitui os papeis sensibilizados, por tubos capilares contendo cloreto mercúrico depositado por evaporação de uma solução alcoólica desse sal.

Dentre as modificações propostas, algumas conservam relativa simplicidade, enquanto outras, implicam em instalações custosas e aparelhamento especial, requisitos êsses nem sempre dentro das possibilidades dos laboratórios, principalmente para aquêles onde determinações dessa natureza são feitas poucas vezes.

Foram aqui levadas a efeito inúmeras tentativas, mantidas sempre dentro dos limites de material dum laboratório simples, procurando tanto quanto possível, aliar à simplicidade a precisão em determinações de micro e ultra-micro quantidades. Dessas acomodações e ligeiras modificações de métodos,

tendo por base fundamental o método oficial recomendado pela "Assoc. Off. Agr. Chem." resultou uma nova técnica, apresentando as características seguintes :

- a) O emprêgo de blocos cilíndricos de zinco, segundo H. I. GOLDSTONE (1). Para maior precisão, os cilindros foram torneados e cortados no próprio tórno. Empregaram-se 2 cilindros de zinco em cada determinação, oferecendo uma área total de 530,66 mm<sup>2</sup>, o que dispensa a fonte suplementar de gases recomendada por C. E. LACHELE (3).
- b) Adatação de três séries de tubos, ao mesmo conjunto, de tal modo a condicionar a área de papel sensibilizado, à quantidade de arsênico presente na substância em análise. Tal prática conduz, pela redução da área de papel atingida pela arsenamina, à obtenção de discos mais intensamente coloridos, principalmente para trabalhos com ultra-micro quantidades.
- c) Montagem dos discos obtidos, entre duas lâminas de vidro, as quais, quando convenientemente preparadas, contribuem não só para maior durabilidade dos padrões e problema, como também facilitam as comparações.
- d) Distenção dos limites da quantidade de Arsênico, determinável pelos métodos que lhe servem de base, pois fornece resultados comparáveis para 0.00001 mgr. de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ou o que equivale a dizer para 0.000007575 mgrs. de As.

## REAGENTES

### 1 — Solução de Cloreto Estanoso :

Dissolver 40 grs. de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O isento de arsênico, em ácido clorídrico e completar o volume para 100 cc. com o ácido. A solução é mantida em frascos de 50 cc. providos de conta-gotas com rolha esmerilhada.

### 2 — Solução de Iodeto de Potássio :

Dissolver 15 grs. de KI em água e diluir para 100 cc. Conservar em frascos coloridos.

### 3 — Solução de Acetato de Chumbo a 10% :

Dissolver 10 grs. de acetato de chumbo em água, adicionar algumas gotas de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  até clarear a solução e diluir para 100 cc. Conserver em frascos providos de conta-gotas com rolha esmerilhada.

#### **Papel de Acetato de Chumbo :**

Mergulhar na solução de acetato de chumbo papeis de filtro Whatman n.º 41. Secar em posição horizontal sobre bastonetes de vidro. Cortar, com auxílio de um vasador metálico, em discos de 27 mms. de diâmetro.

#### **5 — Solução de Brometo Mercúrico :**

Dissolver 5 grs. de  $\text{HgBr}_2$  em álcool a 95%. Filtrar e, com o mesmo álcool diluir para 100 cc. Conserver em frasco colorido.

#### **6 — Discos de papel sensibilizado :**

Selecionar de acôrdo com o pêso e textura, papeis de filtro S & S n.º 589 os quais, depois de cortados em fitas de mais ou menos 20 mms. de largura, são mergulhados na solução alcoólica de  $\text{HgBr}_2$ . Em vez de preparar papeis sensibilizados cada vez que se pratica uma determinação, (1), um maço constituído por 30-50 fitas de mais ou menos 10 cms. de comprimento é suspenso por uma extremidade na solução alcoólica de  $\text{HgBr}_2$  por um bastonete de vidro prêso à rolha do frasco. O frasco, preferivelmente de vidro escuro é conservado em ausência de luz. Os papeis são assim conservados inalterados por alguns meses (1). Dessa maneira tem-se à mão sempre, papeis recém-preparados.

#### **7 — Hidróxido de Sódio a 20% :**

Dissolver 20 grs. de hidróxido de sódio em água destilada e diluir para 100 cc. A solução é conservada em vidro Pyrex.

#### **8 — Zinco**

H. I. GOLDSTONE (1) reduz o erro no emprêgo do método de GUTZEIT, usando blocos cilíndricos de zinco os quais expõem uma superfície constante ao ataque do ácido. Para moldar as barras cilíndricas empregou tubos Pyrex de 15x125 mm., cuidadosamente escolhidos. Os tubos são suspensos em posição vertical e aquecidos à chama do bico de gás, enquanto quanti-

dade suficiente de zinco é fundida em vaso Pyrex. A massa fundida é trasvazada para o tubo; o zinco é deixado esfriar gradualmente, incidindo a chama na parte superior do tubo de tal modo que essa parte do zinco se mantenha em estado líquido por mais tempo. Esta precaução contribui para a obtenção de cilindros uniformes.

Por falta de quantidade suficiente de tubos uniformes em diâmetro interno e pela dificuldade encontrada em se eliminarem as bolhas de ar na superfície da barra de zinco, procedeu-se à obtenção das mesmas, sendo para isso empregados tubos de mais ou menos 15 m. de diâmetro. O zinco é deixado esfriar; o cilindro é retirado quebrando-se o tubo. Os cilindros foram então torneados, e no próprio tórno, cortados em pedaços de 15 mm. de comprimento por 13 mm. de diâmetro.

Preparou-se (1) uma pasta constituída por carbonato de magnésio e goma arábica. As superfícies planas dos cilindros de zinco são protegidas com essa pasta; pelas extremidades, uma após outra, os cilindros são depois mergulhados em uma mistura de três partes de parafina e uma parte de cera animal, fundidas, repetindo-se a operação de modo a obter uma camada protetora de mais ou menos 1,5 mm. sobre a superfície cilíndrica do zinco. As superfícies planas são então raspadas com auxílio de um canivete e lavadas com água, a fim de remover a pasta e a mistura de cera e parafina aí solidificadas.

Assim preparado, o zinco é ativado como recomenda o método oficial (2), isto é, tratado durante 15 minutos com HCl (1+3) ao qual se adicionam 2 cc. da solução de SnCl<sub>2</sub>. É em seguida guardado sob H<sub>2</sub>O contendo 1 gota de HCl. A parafina exposta, por dissolução do zinco, é retirada antes de se efetuar alguma determinação.

### 9 — Solução de Iodeto de Cádmio :

Dissolver 20 rs. de CdI<sub>2</sub> em água e diluir para 100 cc.

### 10 — Solução padrão de Arsênico :

#### a) Para mili e microgramos

Dissolver 1 gr. de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em 25 cc. de NaOH a 20%. Saturar com CO<sub>2</sub> e diluir para 1.000 cc., 1 cc. desta solução contém 1 mgr. de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diluir 50 cc. desta solução para 1.000 cc. e desta última 20 cc. são diluídos para 1.000 cc.; 1 cc. desta última solução contém 0,001 mgr. de As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (solução A).

**b) Para frações de microgramos.**

1) 10 cc. da solução A são diluídos para 100 cc.; 1 cc. dessa solução contém 0,0001 mgr. de  $AsO_3$  ou 0,0000757 mgrs. de As.

2) 10 cc. da solução A são diluídos para 1.000 cc.; 1 cc. dessa solução contém 0,00001 mgr. de  $As_2O_3$  ou 0,000007575 mgrs. de As.

Estas soluções diluídas têm que ser sempre de preparação recente; a concentração diminui com rapidez (22) em relação ao tempo.

**APARELHAMENTO**

O frasco redutor (fig. 1A), um balão de Jena, fundo chato, de 250 cc., tendo previamente marcado o volume de 50 cc. Para eliminação de  $H_2S$ , sulfetos, etc. empregou-se um pequeno tubo, (tubo lavador) de 23 mm. de diâmetro, afilado numa das extremidades; presta-se para tal, uma alonga da trompa de Kitasato. Carrega-se o tubo lavador com u'a mecha de algodão de vidro, comprimida por um disco de papel de filtro. Uma vez carregado com uma camada de 10 mms. de algodão de vidro, umedecido com 6 a 8 gotas da solução de acetato de chumbo, adaptam-se mais dois discos de papel de acetato de chumbo previamente secos, estes distando um do outro mais ou menos 10 mms. Tal cuidado contribui para melhor retenção da umidade no tubo lavador. (Fig. 1-B.C.).

Os tubos de 20 mm. de diâmetro, para montagem dos diafragmas de papel sensibilizado, como recomenda C. E. LACHELE (3), são aqui substituídos por 3 conjuntos com diâmetro interno respectivamente de 3 mm., 5mm e 9mm., empregados de acordo com a quantidade de arsênico presente na amostra. As duas partes de cada conjunto (fig. 1 D) adaptam-se por suas extremidades planas.

As séries de tubos são empregadas como segue :

a) diâmetro 3 mm., para quantidades compreendidas entre 0,00001 a 0,00070 mgrs. de  $AsO_3$ . (Fig. 1 E).

b) diâmetro 5 mm., para quantidades compreendidas entre 0,0006 a 0,0014 mgrs. de  $As_2O_3$ . (Fig. 1 F).

c) diâmetro 9 mm., para quantidades compreendidas entre 0,001 a 0,020 mgrs. de  $As_2O_3$ . (Fig. 1 G).

Os discos de papel sensibilizado são presos entre as superfícies planas dos dois tubos, em cada conjunto, por meio de um tubo de borracha de 2 cms. de comprimento. (Fig. 1 D).

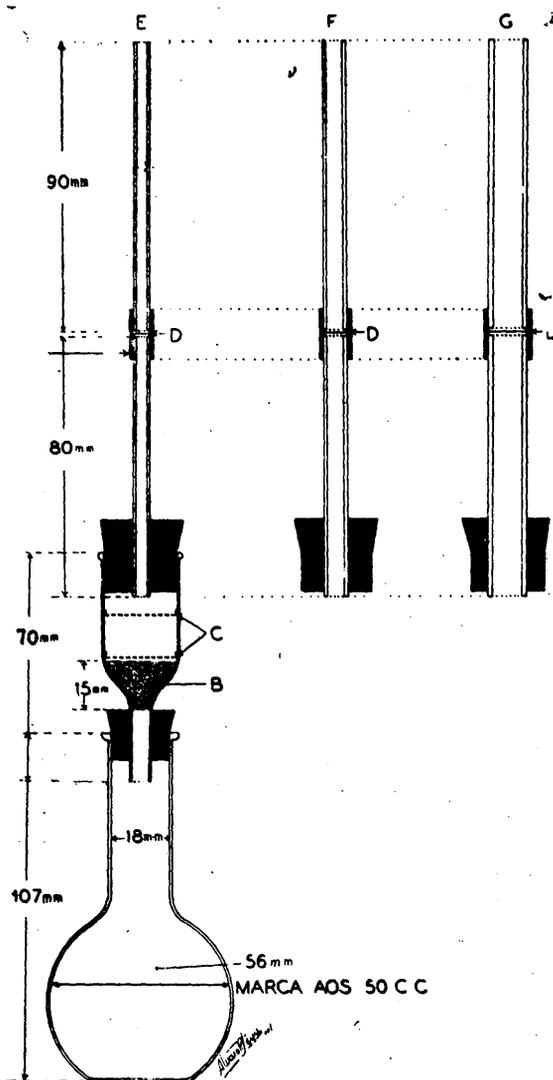


Fig. 1 — A — frasco redutor (Jena 250 cc.). Tubo lavador (B — algodão de vidro). Tubo lavador — (C — papeis de acetato de chumbo). D — conexão de borracha para adaptação dos discos de papel de brometo mercúrico. E — tubos de vidro, diâmetro interno 3 mm. F — tubos de vidro, diâmetro interno 5 mm. G — tubos de vidro, diâmetro interno 9 mm

## MÉTODO

São tomadas porções alíquotas da solução padrão, diretamente no frasco redutor, provido de marca aos 50 cc., empregando-se para isso sempre a mesma bureta. Adicionar 5 cc. de HCl conc. (2) escríar, 5 cc. da solução de KI, e 5 gotas da solução de SnCl<sub>2</sub>. Completar com água o volume até a marca, agitar, e deixar em repouso 30 minutos.

Preparar o restante do aparelho, adaptando ao tubo terminal (parte que fica ligada ao frasco lavador), provido de conexão de borracha (dobrada sobre si mesma, de modo a expor a superfície plana do vidro), o disco de papel sensibilizado, previamente obtido com auxílio de um vasador de diâmetro interno conveniente, e seco entre dois vidros planos; ajustar o outro tubo e ligar as duas partes deslizando a porção dobrada do tubo de borracha.

Colocar dois cilindros de zinco no gargalo do frasco redutor, inclinando-se o frasco de modo a se adaptar o conjunto representado pelo tubo lavador e tubos terminais, antes que os cilindros de zinco entrem em contato com a solução. O conjunto é mantido à temperatura de 25°C., mergulhando o frasco redutor até 3 cms., em água a essa temperatura. Torna-se necessários inclinar levemente o conjunto, de vez em quando, de modo a permitir o destacamento da finíssima rede formada nas superfícies planas dos blocos de zinco, à medida que a produção de gás progride. Os blocos de zinco devem manter-se com as superfícies planas livres, isto é, apoiados sobre a superfície cilíndrica; em tal posição a massa pegajosa, escura — rede formada nas superfícies do metal em contato com a solução — destaca-se pelo próprio desprendimento gasoso, indo aflorar à superfície do líquido. Estas condições são mantidas até o final da reação, o que se consegue depois de 90 minutos.

Quando a reação se completou, os discos de papel são removidos e mergulhados na solução de CdI<sub>2</sub>, afim de fixar a coloração mais fortemente (3), protegendo-a melhor contra a ação da luz e umidade.

Os discos são banhados na solução de CdI<sub>2</sub> até que todo o iodeto mercúrico vermelho, imediatamente formado, se dissolva. Com o uso, a solução de CdI<sub>2</sub> torna-se amarela, devido à formação de complexos — iodeto-cadmio-mercúricos; nessas condições é necessário substituí-la por outra.

O excesso de reagentes é removido agora com água, se-

guindo-se a esta, uma lavagem em álcool a 95%. Os discos são a seguir recebidos sobre papel de filtro para secagem ao ar, em ausência de luz.

Os discos "padrões" obtidos como acima foi exposto estão prontos para o confronto com os discos do "problema", advindos da aplicação do mesmo processo sobre as substâncias em análise.

Depois de inúmeras tentativas para a boa conservação dos padrões, chegou-se à conclusão de que u'a montagem dos discos de papel entre duas lâminas de vidro oferece mais facilidade às comparações. A técnica empregada é a que segue :

Tendo por molde uma lâmina de vidro (de microscópio) 75 x 25 mm., cortar folhas de papel cartolina branco. Nestas pequenas folhas de papel fazer uma série de furos em sentido longitudinal guardando a distância de 5 mms. do bordo livre, (Fig. 2 e 2A). Tal disposição dos furos permite que na própria matriz de papel se façam anotações, que correspondam às amostras, ou aos padrões. As duas lâminas e a matriz de papel já convenientemente preparadas vão para a estufa à temperatura de 70°C, durante 15 minutos; sobre uma das lâminas de vidro, receber os resultados finais (escala colorida) nos furos do papel cartolina; cobrir com a outra lâmina e parafinar a montagem assim conseguida, mergulhando-se um após outro os bordos das lâminas em parafina fundida. Consegue-se deste modo a montagem dos resultados obtidos e, desde que sejam guardados em ausência de luz, conservam-se por muito tempo inalterados.

#### SUMMARY

Studying the application of those methods of microanalysis which avoid costly instalations and attempting to combine high precision with low cost, the author recomends a new method consisting of the following :

a) exposure of a surface of 530.66 mm<sup>2</sup> of Zn to the action of the acid.

b) instalation of 3 series of HgBr<sub>2</sub> paper in test tubes with an internal diameter of respectively 3,5 and 9 mm..

c — mouting between two slides, covering the margins (with parafin etc.) with parafin in order to conserve the results of the determination without change due to the action of light or moisture.

d) the results can be compared at a level of 0.00001 mgr. A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or 0.000007575 mgr. As.

## BIBLIOGRAFIA

- ( 1 ) H. I. GOLDSTONE — Ind. Eng. Chem. Anal. 18-797 (1946).
- ( 2 ) Assoc. Official Agr. Chem., "Official an Tentative Methods of Analysis" 5 th ed. (1940).
- ( 3 ) C. E. LACHELE — Ind. Eng. Chem. Anal 6-255 (1934).
- ( 4 ) CURTMAN, "Qualitative Chemical Analysis", N. Y. Mac. Millan Co., 1931.
- ( 5 ) LUNGE and KEANE "Tecnical Methods of Chemical Analysis", N. Y. D. Van Nostrand Co., 1942.
- ( 6 ) MONIER — WILLIAMS, Analyst, 48-112 (1923).
- ( 7 ) HOW, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 10-226 (1938).
- ( 8 ) JACOBS, "Chemical Analysis of Foods and Foods Products. 1938.
- ( 9 ) FRESENIUS and COHN, "Quantitative Chemical Analysis". 1912.
- (10) TRUFFERT, Ann. Fals., 31-73 (1938).
- (11) CASSIL and WICHMANN. J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 22-436 (1939).
- (12) JACOBS and NAGLER — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14-442 (1942).
- (13) MAECHLING and FLINN. J. Lab. Clin. Med. 15-779 (1930).
- (14) YOUNGBOURG and FARBER — idem — 17-363 (1932).
- (15) ZINZADZE, Ind. Eng. Chem. Anal| Ed., 7,227-230 (1935).
- (16) MORRIS and GALVERY, idem — 9-447 (1937).
- (17) CHANEY and MEGNUSON — idem — 12-691 (1940).
- (18) KUTTNER and COHEN — J. Biol. Chem. 75-517 (1927).
- (19) SCHRICKER and DAWSON — J. Assoc. Offic. Agr. Chem., 22-167 (1939).
- (20) KLEIMANN and PANGRITZ, Biochem. Z., 185-14 (1927).
- (21) SLOVITER, MC NABB and WAGNER — Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 14-516 (1942).
- (22) F. P. TRADWELL — Trat. Quim. Anal. — Tomo II — 181.
- (23) T. E. THORPE — Proc. Chem. Soc. 19-183 (1903).
- (24) J. HEFTI — Tesis doctoral, Zürich, 1907.

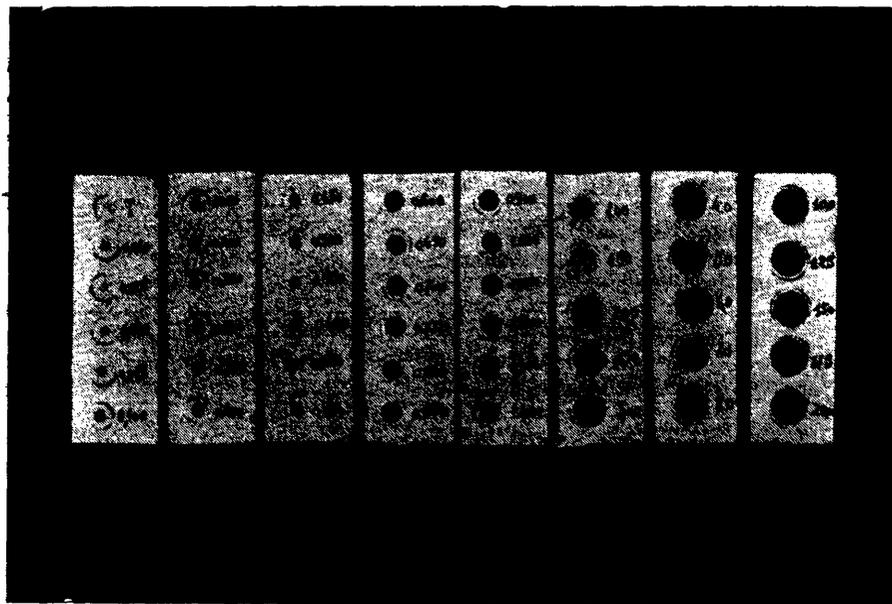
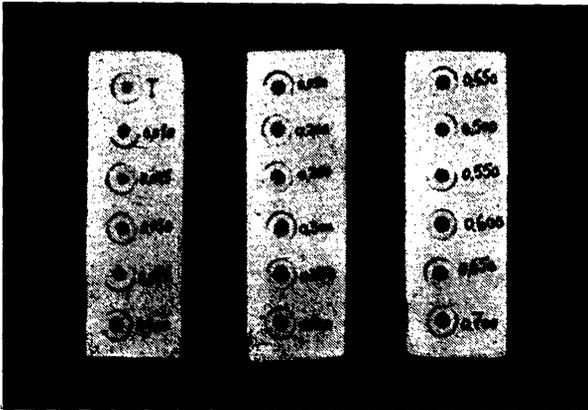
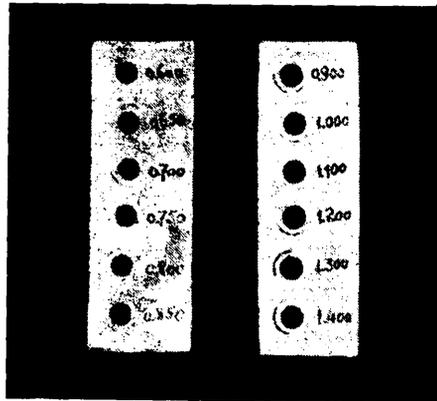


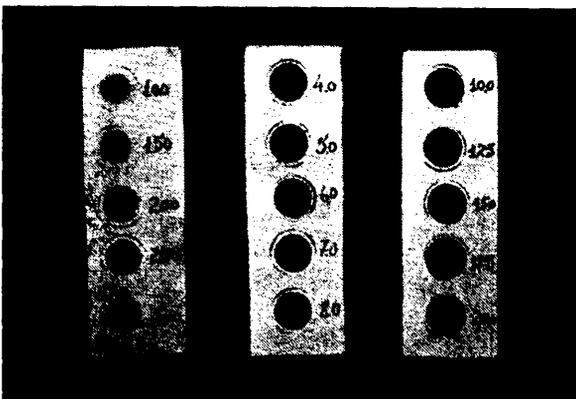
Fig. 2 — Escala colorida (montagem dos padrões) em microgramas.  
De 0,010 a 0,700 u grs. — tubos de 3 mm.  
De 0,600 a 1,400 u grs. — tubos de 5 mm.  
De 1,000 a 20,000 u grs. — tubos de 9 mm.



Tubos de 3 mm.



Tubos de 5 mm.



Tubos de 9 mm.

Fig. 2A — Escala colorida (montagem dos padrões).