

ANÁLISE AUTOMÁTICA SIMULTÂNEA DE SÓDIO E MAGNÉSIO EM VINHOS POR FIA COM CONJUGAÇÃO DE DIÁLISE E DIVISÃO DE FLUXO

JOSÉ L. F. C. LIMA ¹; ANTÓNIO O. S. S. RANGEL ²
e M. M. S. ROQUE DA SILVA ¹

¹ Departamento de Química-Física, Faculdade de Farmácia (U. P.),
Rua Aníbal Cunha, 4000 Porto.

² Escola Superior de Biotecnologia (U. C. P.),
Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 4200 Porto.

RESUMO

Neste artigo refere-se a construção e avaliação de uma montagem FIA que incorpora um dialisador que subdivide, por dois fluxos portadores, as espécies presentes no troço de amostra, o que permite determinar simultaneamente sódio e magnésio em vinhos de mesa. Como detectores de fim de linha são usados um fotómetro de chama e um espectrofotómetro de absorção atómica.

A qualidade dos resultados fornecidos pelo sistema desenvolvido, foi avaliada por comparação com os obtidos pelos métodos convencionais de referência, tendo-se verificado a existência de uma boa concordância.

A montagem FIA descrita neste trabalho permite efectuar 360 determinações por hora correspondentes a um ritmo de amostragem de 180 amostras no mesmo intervalo de tempo.

INTRODUÇÃO

A importância do conhecimento da concentração de diversas espécies catiónicas em vinhos é genericamente reconhecida (Amerine e Ough, 1980), originando que a sua determinação nos laboratórios que se dedicam ao seu controlo seja numerosa e frequente.

Contrariamente ao que sucede com outras espécies cuja análise também é sistemática só muito recentemente foram desenvolvidos processos automáticos de análise para a determinação rotineira de espécies catiónicas em vinhos usando a análise por injeção em fluxo (Lima e Rangel, 1990). Este facto

é uma consequência de a maioria dos processos automáticos desenvolvidos até ao momento na área da enologia se basearem na análise por fluxo segmentado (SFA) que é pouco compatível com processos de medida como a fotometria de chama (FC) e a espectrofotometria de absorção atômica (EAA) que são os métodos analíticos recomendados para o doseamento convencional das referidas espécies.

O uso destes métodos instrumentais de análise como sistemas de detecção impõe limitações, pois só podem ser utilizados como processos de fim de linha dificultando o estabelecimento de montagens dedicadas à análise multiparamétrica.

Esta dificuldade pode ser parcialmente ultrapassada usando um dialisador. Neste ocorre uma divisão parcial das espécies contidas no troço de amostra intercalada no sistema, em dois fluxos portadores que são conduzidos simultaneamente para os detectores colocados em fim de linha.

No presente artigo refere-se a construção e avaliação de uma montagem FIA destinada à determinação simultânea de sódio e magnésio em vinhos, e que constitui o primeiro resultado de um trabalho mais geral em curso no nosso Departamento, que tem como objectivo o estudo da possibilidade de usar de dialisadores como base para o estabelecimento de montagens FIA multiparamétricas.

MATERIAL E MÉTODOS

Instrumentação

As soluções foram impulsionadas por uma bomba peristáltica de oito canais da marca Gilson modelo Miniplus 2 que incorporava tubos de impulsão da mesma marca.

A introdução da amostra no fluxo transportador foi realizada com uma válvula Rheodyne Tipo 50.

Os vários componentes da montagem FIA estavam ligados entre si através de tubos de teflon com 0,8 mm de diâmetro interno, da marca Omnifit, sendo as junções entre eles asseguradas por ligadores Gilson. As confluências e o separador de fluxo utilizados na montagem eram de fabrico próprio (Alegret *et al.*, 1987). O dialisador, construído expressamente para este trabalho, seguiu de perto o modelo comercializado pela firma Tecator, com a ref. 5000-0395, sendo a zona de contacto

entre o fluxo dador e receptor de 14,5 cm de comprimento e de 2 mm de largura separadas por uma membrana da marca Tecator, ref. 5588 0002.

Como detectores foram utilizados um espectrofotómetro de absorção atómica Pye Unicam, modelo SP9 e um fotómetro de chama Corning, modelo EEL, aos quais foram ocooplados registadores Metrohm modelo E 586, e Varian modelo A-25.

Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade «p.a.» ou semelhante sem serem submetidos a purificação adicional.

As soluções padrão usadas nas calibrações da montagem FIA foram obtidas por diluições rigorosas de padrões comerciais Spectrosol da marca BDH.

Todas as soluções usadas na calibração da montagem FIA eram preparadas de modo a apresentarem todas uma composição global semelhante à dos vinhos (Pinta, 1971), além de diferentes concentrações na espécie a determinar.

A H₂O utilizada na preparação das soluções foi desionizada, primeiro em colunas de leito separado e seguidamente em colunas de leito misto (condutividade inferior a 0.1 $\mu\text{S cm}^{-1}$).

Métodos e referência

Os valores obtidos pela metodologia FIA foram comparados com os obtidos pelos processos discretos de referência (Anónimo, 1984; Anónimo, 1986) que consistiam basicamente na diluição das amostras, de modo a que as concentrações dos elementos a determinar se situassem na zona de resposta linear do detector. Na determinação de sódio, as soluções foram diluídas 50 ou 100 vezes, de acordo com o seu teor na amostra (Anónimo, 1984) e de 400 vezes no caso da determinação de magnésio (Anónimo, 1986).

RESULTADOS

As características da montagem FIA desenvolvida foram essencialmente ditadas pela extensão da diluição que se pretende que a amostra sofra ao longo do trajecto, de modo a que a concentração ao atingir o detector se situe na sua zona de resposta linear. Procurou-se também condicionar os parâmetros

do sistema de modo a obter bons ritmos de amostragem e uma adequada reprodutibilidade.

A solução anteriormente desenvolvida (Lima e Rangel, 1990) para as situações em que eram requeridas grandes diluições, consistia no uso de montagens com divisão de fluxo associada à utilização de caudais de entrada nos nebulizadores muito superiores aos previstos pelos fabricantes para o regime óptimo de funcionamento dos instrumentos. Esta solução mostrou-se eficaz, na medida em que permitiu obter montagens de grande dispersão global sem comprometer o ritmo de amostragem e contribuir para a obtenção de sinais praticamente independentes do teor alcoólico dos vinhos.

A montagem usada na determinação simultânea de sódio e magnésio que se refere neste trabalho (Fig. 1) utiliza, genericamente, na parte destinada à determinação do magnésio, a estratégia de divisão de fluxo e sobrepressão sobre o nebulizador do espectrofotómetro de absorção atómica. No segmento

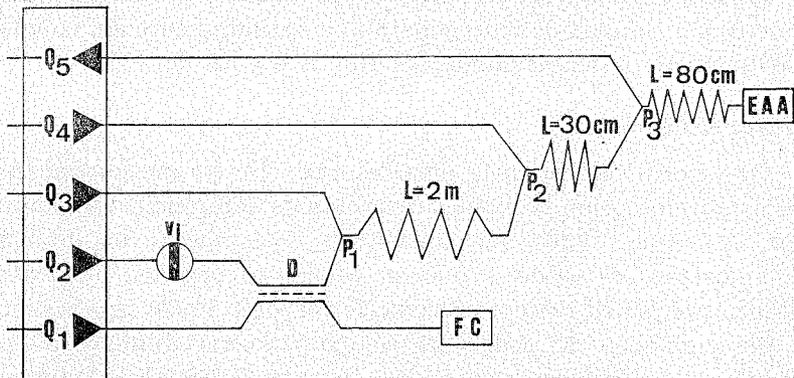


Fig. 1 — Montagem FIA usada na determinação simultânea de sódio e magnésio em vinhos: Q_i — caudais/ mL min.^{-1} ($Q_1 = 8,5$; $Q_2 = 3,5$; $Q_3 = 9,5$; $Q_4 = 7,1$; $Q_5 = 9,5$); V_i — volume de injeção; L — tubos de diluição; P — confluências; EAA — espectrofotómetro de absorção atómica; FC — fotómetro de chama.

Flow injection manifold used in the simultaneous determination of sodium and magnesium in wines: Q_i — flow-rates/ mL min.^{-1} ($Q_1 = 8,5$; $Q_2 = 3,5$; $Q_3 = 9,5$; $Q_4 = 7,1$; $Q_5 = 9,5$); V_i — injection valve; L — dilution tubes; P — confluence points; EAA — atomic absorption spectrophotometer; FC — flame photometer.

destinado à medida do sódio é explorada a redução da concentração condicionada pelo rendimento da operação de diálise.

O volume de amostra introduzido na montagem (100 μ L) é encaminhado imediatamente para o dialisador onde uma pequena parcela do seu conteúdo em sódio é fornecido ao receptor (Q_1), que, sem qualquer tratamento adicional, o encaminha para o fotómetro de chama onde se realiza a medida. Os caudais (Q_1 , Q_2) dos fluxos dador e receptor foram seleccionados de modo a condicionar a extensão da diálise e consequentemente a concentração de sódio à entrada do sistema de detecção.

Depois de atravessado o dialisador, o troço de amostra que mantém praticamente inalterada a sua concentração em magnésio, é submetido a uma primeira diluição na confluência P_1 , seguida de dispersão ao longo de um extenso reactor ($L = 2$ m), sendo depois novamente diluído na confluência P_2 . Por fim, e depois de uma ligeira dispersão ($L = 30$ cm), uma parcela significativa do troço de amostra é retirado do sistema através de Q_5 , sendo a parte restante encaminhada para o espectrofotómetro de absorção atómica com um caudal superior ao previsto para o funcionamento normal do aparelho. É de realçar que a partilha de fluxo que ocorre em P_3 é fundamental à obtenção de elevados ritmos de amostragem. Para uma diminuição adicional do sinal analítico rodou-se o queimador de modo a obter uma redução do sinal de cerca de dez vezes.

A qualidade dos resultados fornecidos pela montagem FIA foi avaliada comparando os resultados obtidos pelo procedimento automático (C_f), com os obtidos pelos processos de referência (C_r), estabelecendo uma relação do tipo $C_f = C_o + sC_r$, quer para as determinações de sódio (Fig. 2) quer para as de magnésio (Fig. 3).

A precisão das determinações foi estimada, calculando o desvio padrão relativo correspondente a 8 determinações consecutivas de sódio e magnésio, em amostras com teores nestes metais próximos do valor médio do intervalo de concentrações considerado neste estudo (ver Fig. 2 e 3). Os valores obtidos para os desvios padrão relativos (expressos em percentagem) foram de cerca de 3% para sódio e 1% para magnésio. Estes valores são ligeiramente superiores aos obtidos anteriormente para os mesmos parâmetros em sistemas uniparamétricos (Lima

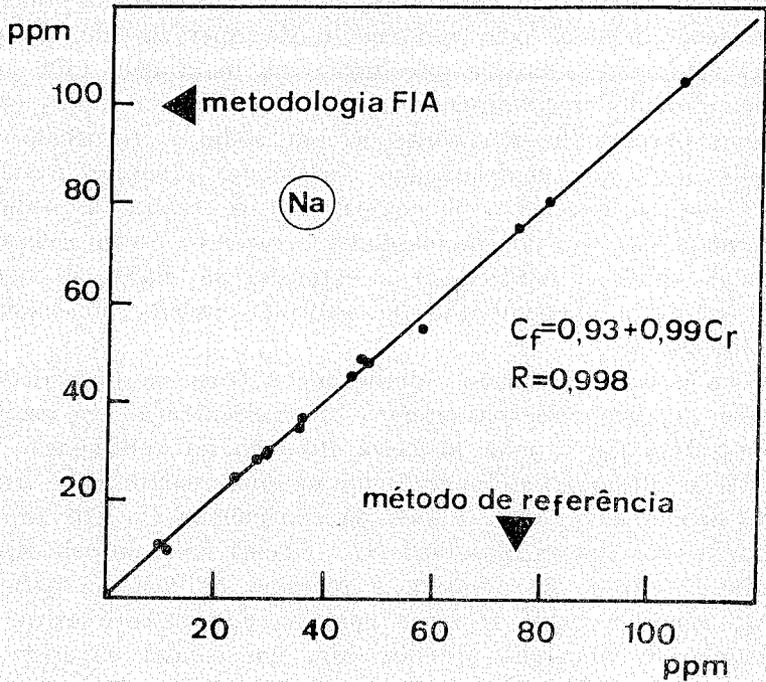


Fig. 2 — Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento de sódio pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

Comparison of the sodium determination results obtained by FIA and by the reference procedure.

e Rangel, 1990) reflectindo esta diminuição de precisão o aumento da complexidade da montagem.

CONCLUSÕES

Os valores obtidos para os teores em sódio e magnésio das diversas amostras analisadas, evidenciam o bom acordo existente entre os valores obtidos pela metodologia FIA e os fornecidos pelos métodos de referência.

O processo desenvolvido é uma boa alternativa aos procedimentos convencionais, em que a preparação da amostra (diluições sucessivas) é a fase mais limitante do número de determinações que um operador pode realizar, ao permitir realizar cerca de 360 determinações por hora. É de vincar adicio-

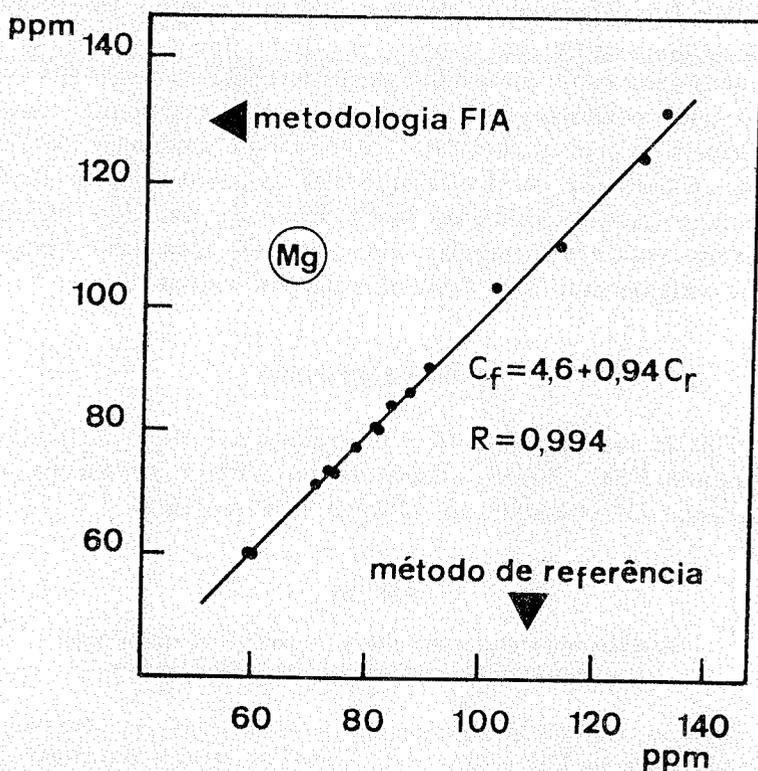


Fig. 3 — Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento de magnésio pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

Comparison of the magnesium determination results obtained by FIA and by the reference procedure.

nalmente que a montagem FIA apresentada neste trabalho, pode dispensar completamente a presença de um operador, caso se disponha de um amostrador automático que seja sincronizável com o sistema.

Em termos mais gerais, este trabalho permite concluir que um sistema dialisador incorporado numa montagem FIA é um processo eficaz de subdividir, entre dois fluidos transportadores as espécies presentes no troço de amostra, e desta forma dispensar o uso sequencial de sistemas de medida (Alonso *et al.*, 1986), viabilizando o uso numa mesma montagem de mais do que um detector de fim de linha.

Por fim, é ainda de realçar, que o trabalho desenvolvido para compatibilizar os caudais do fluxo dador e receptor em contacto através do dialisador permitiu concluir que a sua regulação pode constituir por si só um bom processo de controlo dos níveis de concentração da amostra num sistema FIA. Desta forma, poderá ser possível simplificar as montagens destinadas a realizar grandes diluições, como é o caso das determinações de outras espécies catiónicas, além das referidas neste trabalho, e que vulgarmente são determinadas em vinhos.

AGRADECIMENTOS

Um de nós (M. M. S. R. S.) agradece à J. N. I. C. T. a bolsa de estudo FSE 146/88, concedida no âmbito da execução do programa «Mobilizador em Ciência e Tecnologia».

RÉSUMÉ

Analyse automatique simultanée de sodium et magnésium en vins par FIA avec dialyse et partage de flux

Dans ce travail, on présente une mise en oeuvre de l'Analyse par Injection dans un Flux (FIA) qui permet de séparer les espèces d'un échantillon en deux flux portants au moyen d'un dialyseur avec lequel on peut déterminer les taux de sodium et de magnésium dans les vins de table. Un photomètre de flamme et un spectrophotomètre d'absorption atomique constituent les détecteurs positionnés au bout de la chaîne d'analyse.

Une très bonne concordance a été trouvée entre les résultats obtenus par la technique proposée et ceux obtenus par des techniques classiques. La mise en oeuvre adoptée permet d'effectuer 360 déterminations à l'heure correspondants à l'analyse de 180 échantillons.

SUMMARY

Sodium and magnesium simultaneous FIA determination in wines, employing dialysis and flow splitting devices

In this article, the construction and evaluation of a FIA system using a dialyser in order to divide the sample plug among two streams is described. This configuration was tested by determining simultaneously sodium and magnesium in table wines, using a flame photometer and an atomic absorption spectrophotometer as end-of-line detectors.

A good agreement was obtained between the results provided by the flow injection system and those obtained by the reference procedures.

With this manifold it is possible to carry out 360 determinations per hour, that is, 180 samples in the same time interval.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alegret, S.; J. Alonso; J. Bartroli; A. A. S. C. Machado; J. L. F. C. Lima e J. M. Paulis
1987 Construction of equipment for potentiometric determinations in flow injection analysis. *Quim. Anal.*, **6** (3): 278-292.
- Alonso, J.; J. Bartroli; J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado
1986 Sequential flow injection determinations of calcium and magnesium in waters. *Anal. Chim. Acta*, **179**: 503-508.
- Amerine, M. A. e C. S. Ough
1980 *Methods for Analysis of Musts and Wines* John Wiley and Sons. New York.
- Anónimo
1984 *Official Methods of Analysis* (14th ed.). Association of Analytical Chemists. Washington, D. C.
1986 *Révision de «Recueil»* (1ère partie). OIV-Doc. n. 1373/86. Paris.
- Lima, J. L. F. C. e A. O. S. S. Rangel
1990 Determination of metallic cations in wines by Flow Injection Analysis. *Am. J. Enol. Vitic.* **41** (4): 284-288.
- Pinta, M.
1971 *Spectrométrie d'absorption atomique III*. Masson et Cie, Paris.

