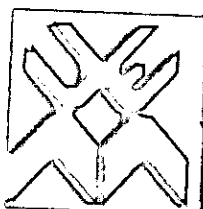


Q. AN. 11



UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

**FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

TRABALHO DE LICENCIATURA

TEMA: Contribuição à determinação de cobre, chumbo e cádmio em águas naturais, por potenciometria inversa com permuta de meios.

AUTOR: José Coffe Jemuce Chirombo

Maputo, Agosto/2000

UNIVERSIDADE EDUARDO MONDLANE

FACULDADE DE CIÊNCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE LICENCIATURA

TEMA: Contribuição à determinação de cobre, chumbo e cádmio em águas naturais, por potenciometria inversa com permuta de meios.

AUTOR: *José Coffe Jemuce Chirombo*

SUPERVISOR: *Doutor Rui Carlos da Maia*

U. E. M. DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA
R. E. 34-1616
DATA 17.07.2000
AQUISIÇÃO... P.F.E.R.T.A
COTA.....

Maputo, Agosto/2000

DEDICATÓRIA

Dedico esta obra aos meus pais Chico Jemuca (Falecido) e Maguesse Coffe, aos meus irmãos Quizito, Maria (falecida), Domingos, Tomás, Esmeralda e Belinha.

O Autor

(José Coffe Jemuca Chirombo)

DECLARAÇÃO SOB PALAVRA DE HONRA

O presente trabalho de licenciatura foi elaborado pelo autor com base na bibliografia que se faz referência ao longo do relatório.

Maputo, Agosto do ano 2000

O Autor

(José Coffe Jemuca Chirombo)

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, quero exprimir os meus sinceros agradecimentos e reconhecimento ao meu supervisor Doutor Rui Cárlos da Maia pela direcção, orientação eficaz e pelos ensinamentos transmitidos ao longo da realização do presente trabalho; pelo apoio prestado na composição e pela correcção do relatório.

Ao departamento de Química Analítica e Marinha da Universidade de Gotborg – Suécia, na pessoa do Professor Daniel Jagner pela revisão científica do trabalho.

À SAREC vão os meus especiais agradecimentos por ter suportado todos os encargos financeiros; ao Laboratório Nacional de Controle de Qualidade de Água – MISAU, à Prof. Doutora Fung Dai Kin, ao Dr. Felisberto Pagula pelo apoio prestado, manifesto o meu reconhecimento e a minha gratidão.

Quero também deixar expresso os meus agradecimentos à minha colega Carolina Dolores Simbine pelos conselhos, paciência e pelo apoio prestado a quando da realização deste trabalho; aos funcionários do Departamento de Química – U.E.M. em particular ao Sr. Ernesto Panguene, Sr^a Amélia , Sr^a Argentina e Sr^a. Madalena pelo apoio prestado na realização das tarefas diárias; o meu muito obrigado.

Maputo, Agosto do ano 2000

O Autor

(José Coffe Jemuca Chirombo)

RESUMO

O Presente trabalho sumariza estudos relacionados com a determinação analítica de cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) em amostras da água por potenciometria inversa, fazendo uso de eléctrodo de trabalho composto, com permuta de meios e em presença de cloreto de lítio.

A utilidade do método foi provada analisando-se uma amostra certificada da água do mar, NASS- 4 tendo-se obtido um resultado comparável aos valores já publicados na literatura.

Com um limite de detecção estimado em $0.08\mu\text{g/l}$, para uma duração da análise de cerca de 10 minutos por amostra, a técnica proposta tem um campo de aplicação igual ou mesmo superior ao da espectroscopia de absorção atómica electrotermal na medida em que esta necessita de ser conjugada às técnicas de pré-concentração dos iões em estudo.

ÍNDICE	N ° Pagina
Dedicatória-----	i
Declaração sob palavra de honra-----	ii
Agradecimentos-----	iii
Resumo-----	iv
Índice-----	v
Lista de tabelas-----	vi
Lista de abreviaturas e símbolos-----	vii
Lista de figuras-----	viii
1.SOBRE O PRESENTE TRABALHO -----	1
2.INTRODUÇÃO TEÓRICA -----	4
3.PARTE EXPERIMENTAL -----	5
3.1.Instrumentação -----	5
3.2.Eléctrodos -----	5
3.3.Permutador de amostras SAC80 -----	6
3.4.Reagentes e soluções-----	6
4.PROCEDIMENTO ELECTROANALÍTICO-----	13
5.TÉCNICA DE PERMUTA DE MEIOS (Medium exchange)-----	15
6.RESULTADOS E DISCUSSÃO-----	16
6.1.Investigações preliminares sobre a determinação de metais pesados-----	16
6.2.Otimização da metodologia-----	17
a) Estudo do efeito da variação da concentração de cloreto de	

lítio na solução de stripping-----	18
b) Estudo do efeito da variação da concentração de cloreto de lítio na solução de stripping sobre os potenciais de oxidação dos iões metálicos-----	18
c) Estudo do efeito da variação do pH da amostra sobre os sinais analíticos do cobre, chumbo e cádmio-----	18
d) Estudo da pré-concentração dos iões metálicos sobre as colunas de resina de diferentes valores de pH-----	18
e) Preparação de curvas de calibração-----	18
f) Desenvolvimento da técnica de avaliação dos resultados-----	19
7. CONCLUSÕES-----	32
8. BIBLIOGRAFIA-----	34
ANEXOS	

LISTA DAS TABELAS

TABELA.....	Pag.
Tab. 1. Identificação e utilidade das soluções na plataforma SAC 80	7
Tab. 2. Descrição detalhada da composição das soluções nos copos da SAC 80.....	13
Tab. 3. Dados relativos às curvas de calibração de cobre, chumbo e cádmio.....	27
Tab. 4. dados da análise da amostra NASS – 4.....	31

LISTA DAS ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. M^{n+} - ião metálico
2. n, m – número de electrões
3. Aox – espécie oxidada
4. Ared – espécie reduzida
5. V- Volt
6. K – constante
7. Tstrip – tempo de oxidação
8. tdep – tempo de deposição
9. ms – milisegundo
10. TAP2 – software para análise de metais pesados
11. PSU20 – potencióstato
12. SAC80 – plataforma da amostra
13. Ag/AgCl – eléctrodo de referência
14. NASS- 4 – amostra certificada da água do mar
15. pH – portância do hidrogénio
16. SAREC – Agencia Sueca de Investigação e Cooperação com os países em Desenvolvimento
17. MISAU – Ministério de Saúde
18. $\mu\text{g/l}$ – micrograma por litro

LISTA DAS FIGURAS

Pag

Fig. 1. Estudo do aumento da quantidade do cloreto de lítio injectado sobre 25.0 g da solução de stripping.....	20
Fig. 2. Efeito da adição de LiCl na solução de stripping sobre os potenciais de oxidação dos iões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II).....	21
Fig. 3. Esquema da instalação de pré-concentração dos metais pesados por permuta iónica.....	22
Fig. 4.a. Efeito da variação do pH na solução artificial sobre o valor dos sinais analíticos de cobre.....	24
Fig. 4.b. Efeito da variação do pH na solução artificial sobre o valor dos sinais analíticos de Chumbo.....	24
Fig. 4.c. Efeito da variação do pH na solução artificial sobre o valor dos sinais analíticos de cádmio.....	25
Fig. 5. Curva potenciométrica corrigida obtida para Cu, Cd e Pb após 5 min de electrólise a - 0.750 V.....	26
Fig. 6a. Curva de calibração para o cobre.....	28
Fig. 6b. Curva de calibração para o chumbo.....	28
Fig. 6c. Curva de calibração para o cádmio.....	29
Fig. 7. Curva de calibração corrigida para a análise da amostra NASS - 4, após 5 minutos de electrólise	31

1. Sobre o presente trabalho

O presente trabalho sumariza estudos relacionados com a determinação analítica de cobre(II), cádmio(II) e chumbo(II) em amostras da água por potenciometria inversa, fazendo uso de um eléctrodo de trabalho composto, com permuta de meios e em presença de cloreto de lítio. A utilidade do método foi comprovada analisando-se uma amostra certificada de água do mar, NASS-4 tendo-se obtido um resultado comparável aos valores já publicados na literatura.

Este trabalho enquadra-se na linha de investigação do meio ambiente "Water Quality and Environment in Mozambique" em curso no departamento de Química em cooperação com a Universidade de Gotborg, Suécia.

2. Introdução teórica

A análise electroquímica usando métodos indirectos ou inversos é composta por duas fases, a da pré-concentração e a da medição. Na fase de pré-concentração a substância a determinar é acumulada potencioestaticamente, directamente sobre o eléctrodo de trabalho inserido na solução em estudo. Na fase da medição, a substância acumulada no eléctrodo pode ser ou oxidada ou reduzida electroquimicamente. Esta última fase é normalmente designada por fase de remoção (stripping) e daí a utilização do termo "stripping analysis" na literatura anglo-saxónica. A fase da pré-concentração torna este tipo de técnica muito mais sensível que a análise electroquímica directa uma vez

que a concentração do anólito no ou à volta do eléctrodo é cerca de 100 a 1000 vezes maior do que no seio da solução em análise [1-3]. A técnica de "stripping analysis" pode ser dividida em dois grandes grupos, nomeadamente a voltametria inversa, e a potenciometria inversa (stripping voltammetry and stripping potentiometry). Estas técnicas diferem uma da outra na forma como a remoção (stripping) é realizada e em como se faz o registo do sinal analítico[4].

Na voltametria inversa a remoção é feita rastreando-se o potencial do eléctrodo de trabalho na direcção anódica ou catódica, de forma linear ou aplicando-se pulsos de diferentes tipos de forma de onda (onda quadrada, etc..). A corrente resultante é registada como uma função do potencial aplicado como acontece nos métodos geralmente designados por polarografia e voltametria [5].

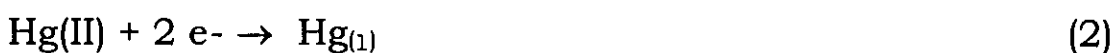
Na potenciometria inversa não existe controle potencioestático do potencial do eléctrodo de trabalho. Em vez disso os anólitos depositados no eléctrodo de trabalho são oxidados ou reduzidos por meio ou de uma reacção química espontânea, pela aplicação de uma corrente constante ou muitas vezes por uma combinação dos dois modos. Durante a fase de stripping o potencial do eléctrodo de trabalho é registado como uma função do tempo[6].

A determinação de componentes traços ou ultratraços em amostras reais de origem ambiental, clínica, alimentar ou industrial representa um grande desafio em química analítica. Nestas matrizes torna-se quase sempre necessária um certo tipo de pré-concentração da substância de interesse antes da medição propriamente dita. A fase da pré-concentração produz a acumulação da substância de interesse e ao mesmo tempo melhora a selectividade da análise na medida em que se consegue a separação do anólito do resto da matriz complexa. No caso da

pré-concentração electroquímica por potenciometria inversa os iões metálicos do anólito, M^{n+} , são reduzidos e simultaneamente dissolvidos no eléctrodo de trabalho, sendo a reacção do eléctrodo a seguinte:



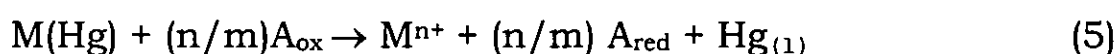
Sendo o eléctrodo ou um filme de mercúrio ou um filme de ouro, formado previamente pela redução de iões de mercúrio(II) ou ouro(III) sob um eléctrodo inerte (fibra de carbono vidrado, platina, etc..) de acordo com:



Os filmes de ouro ou mercúrio podem ser produzidos previamente ou numa solução em separado ou *in situ* adicionando-se iões de mercúrio(II) ou ouro(III) na solução a analisar. Acompanhando as reacções 1 e 2 existem outras espécies que podem ser reduzidas no eléctrodo de trabalho como por exemplo o oxigénio dissolvido ou outros oxidantes presentes na amostra. Essas reacções podem ser denotadas como:



Onde A_{ox} e A_{red} indicam as formas oxidadas e reduzidas respectivamente. Em potenciometria inversa, o circuito potentiostático é automaticamente desligado no fim do período de acumulação a um potencial constante (i.e. no fim do tempo de electrólise). A oxidação dos metais no eléctrodo de filme de mercúrio é levada a cabo por agentes oxidantes A_{ox} presentes na solução segundo:



A relação entre o tempo de medição (stripping time), T_{strip} , a concentração da substância M^{n+} a analisar e o tempo de deposição aplicado t_{dep} pode ser dado por :

$$T_{strip} = K \times [M^{n+}] \times t_{dep} \quad (6)$$

onde k representa uma constante que tem em conta os coeficientes de difusão das espécies electroactivas, e a largura da camada de difusão [6] sendo "n" e "m" correspondentes aos electrões transferidos no processo electroquímico. Da representação gráfica da equação anterior relacionando o tempo de remoção com a concentração, resulta uma linha recta que nos permite o traçado de curvas de calibração e desse modo se pode realizar a determinação quantitativa dos iões metálicos de interesse na análise.

3. Parte experimental

3.1 Instrumentação

As medições electroquímicas foram feitas fazendo-se uso de um analisador de potenciometria inversa, PSU 20 (Radiometer Analytical S.A., France) acoplado a um computador IBM-compatível trabalhando com o programa TAP2. O software permite a implementação completamente automática dos procedimentos analíticos incluindo o control dos parâmetros experimentais, a avaliação dos resultados, assim como a realização da técnica de permuta de meios (medium exchange) em conexão com um permutador de amostras SAC 80 também produzido pela Radiometer.

3.2 Eléctrodos

Todas as medições foram feitas usando-se um eléctrodo composto, contendo num único corpo, um disco de carbono vidrado com indicador, um fio de prata recoberto com cloreto de prata (Ag/AgCl) como referência e um fio de prata como contra-eléctrodo. A solução interna de enchimento do eléctrodo é constituída por ácido clorídrico 3.0 M HCl e todos os potenciais são dados versus Ag/AgCl(3 M Cloretos). Ao ser introduzido e a seguir removido de uma solução este eléctrodo retinha na sua base uma gota da solução testada, garantindo-se deste modo o contacto eléctrico entre os três componentes através de uma placa cerâmica porosa colocada de forma circular, à volta do disco de carbono vidrado. Deste modo o potencial pode ser controlado durante os movimentos do eléctrodo de solução em solução.

3.3 Permutador de amostras SAC80

Este instrumento é constituído por um disco rotativo contendo espaços para a colocação de copos com as soluções a analisar ou a integrar no ciclo total de uma análise. Tais soluções são normalmente pesadas em copos de polietileno e dependendo da sua função na análise (lavagem, formação do filme de mercúrio, análise etc.) tem uma composição apropriada ou seja tanto poderão ter simplesmente água destilada, como uma solução com um certo valor de pH ou então conter a amostra a analisar.

A plataforma SAC 80 contém espaço para 20 copos e no caso deste trabalho só uma parte destes foi ocupada com as soluções indicadas na tabela 1.

3.4 Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados são de grau analítico. Os ácidos minerais foram purificados por evaporação lenta (sub-boiling distillation) num destilador de quartzo. As diluições foram feitas usando-se água tridestilada.

Soluções de trabalho de cobre, cádmio e chumbo

Estas soluções contendo cobre(II) e cádmio(II) e chumbo(II) foram produzidas por diluição apropriada de soluções de stock a 1000 ppm (Fluka) em frascos de polietileno. Tais soluções eram normalmente preparadas de fresco.

Tabela 1. Identificação e utilidade das soluções na plataforma SAC 80.

Posição	Nome	pH	Utilidade
1	Solução de Hg(II), 1000 ppm	<2	Formação do filme de Hg
2	Água tridestilada	7	Lavagem do eléctrodo
3	Tampão diluído	5	Preparação do eléctrodo
4	Tampão diluído acetato de amónia /ácido acético	5	Condicionamento do eléctrodo
5	Amostra	5	Amostra em análise
6	Tampão diluído de acetato de amónia/ácido acético	6	Condicionamento do eléctrodo
7	Solução tampão concentrada de stripping	6	Solução de stripping
8	Tampão diluído de acetato de amónia/ácido acético	9	Lavagem do eléctrodo
9	Água tridestilada	7	Lavagem final do eléctrodo

Solução de HCl a 3 M

Pesa-se 17.05 g de HCl concentrado (32%, d= 1.1593) para um frasco de polietileno de 100 ml e junta-se água tridestilada até o peso de 50 g.

Soluções de acetato de amônia a vários valores de pH.

Foram preparadas soluções tampão de acetato de amônia com valores de pH variando de 3 a 9.

Tampão a pH 5

Pesam-se 73.37 g de ácido acético concentrado (a 99.9%, d=1.049) para um frasco de polietileno, e juntam-se 27.32 g de amônia concentrada (a 25%, d= 0.82) para se produzir uma solução aproximadamente de 7.5 M de acetato de amônia / 2.5 M de ácido acético. O valor do pH final era verificado por meio de merck pH sticks. Todas as soluções foram preparadas em frascos de polietileno.

Tampão a pH 3

Pesam-se 26.6 g de solução tampão a pH 5 e adiciona-se 10g de HCl concentrado (32%, d= 1.1593).

Tampão a pH 4

Pesam-se 26.6 g de solução tampão a pH 5 e adiciona-se 5 g de HCl concentrado.



Tampão a pH 6

Pesam-se 20 g de solução tampão a pH 5 e junta-se 10 g de solução concentrada de amônia.

Solução de stripping a pH 6

Pesam-se 20 g de solução tampão a pH 5 e junta-se 10 g de solução concentrada de amônia. Adiciona-se a seguir 5 mL de solução 8 M de cloreto de lítio.

Tampão a pH 7

Pesam-se 20 g de solução tampão a pH 5 para um frasco de polietileno e juntam-se 13 g de amônia concentrada.

Tampão a pH 8

Pesa-se 20 g de solução tampão a pH 5 para um frasco de polietileno e juntam-se 15 g de amônia concentrada.

Tampão a pH 9

Pesa-se 73.37 g de amônia concentrada e adiciona-se 27.32 g de ácido acético concentrado.

Tampão amoniacal a 4M

Este tampão com pH 9.2 foi preparado misturando-se 32 mL (36.8 g) de ácido clorídrico suprapuro (Merck) com 32 mL (29.1 g) de amônia p.a. (Merck) e 36 mL de água tridestilada.

Solução de cloreto de lítio, 8 M

Uma solução de cloreto de lítio aproximadamente 8 M, (densidade = 1.18 g/mL) foi preparada dissolvendo-se 32 g do sal p.a. (Merck) em 80 g de um tampão amoniacal a 0.1 M, produzido por diluição do tampão amoniacal a 4 M

As soluções indicadas acima eram usadas ou directamente ou na sua forma diluída para o procedimento analítico. Assim na tabela 2 se indica a forma de preparação das soluções utilizadas. A tendência geral correspondia em se utilizar a quantidade mínima possível de solução de determinado pH, acrescentando-se então água até ao peso de 25 g, para se evitar contaminações originadas pelas soluções concentradas de ácido acético ou amônia na medida que mesmo tendo em conta que estes ácidos eram previamente destilados, a sua manutenção ao longo do tempo representava um risco potencial de arraste de metais das paredes dos recipientes.

No caso de amostras de água do mar estas devem ser acidificadas a pH de cerca de 2, por adição de 1mL de ácido nítrico concentrado por cada litro da amostra, logo a seguir à amostragem como forma de se manter a sua estabilidade pelo que se tornou necessária uma quantidade maior de solução tampão (copo da posição 5) de forma a se conseguir obter o

valor desejado de pH no procedimento analítico. Os diferentes valores de pH referenciados resultaram de um trabalho preliminar de optimização da metodologia, tendo-se estudado aspectos como a forma dos sinais analíticos, a sua separação, a estabilidade do potencial, a sensibilidade e outros aspectos relevantes para o desenvolvimento da técnica. A colocação de soluções de lavagem na plataforma SAC 80 visa muitas vezes evitar o arraste de soluções anteriormente usadas para os copos seguintes. Assim a colocação de água destilada no copo da posição 2 visa unicamente evitar que quantidades crescentes de mercúrio [II] da posição 1 sejam paulatinamente transportadas até ao copo da solução da amostra, transportando-se então sérias impurezas tendo em conta a sua alta concentração (1000 ppm Hg(II)).

De facto a questão da contaminação representou uma das maiores fontes de dificuldades no desenvolvimento da técnica analítica pelo que é recomendável um controle cerrado e diário através da realização de ensaios em branco de forma a se detectar qualquer anomalia. Várias eram as fontes de contaminação a começar pelo próprio eléctrodo composto que por motivo da sua construção num único corpo cilíndrico se torna bastante difícil de lavar e conservar limpo e adequado á análise. Muitos procedimentos foram desenvolvidos para a sua preparação desde polimento com papel duro, utilização de mistura de ácido clorídrico com javel comercial para oxidação de metais encravados na placa cerâmica porosa até a lavagem com álcool a 90% para remoção de impurezas orgánicas adsorvidas.

Tudo indica que não existe um procedimento geral e válido ao longo do tempo para a limpeza do eléctrodo pelo que se recomenda o controle do sinal do ensaio em branco dentro de parâmetros aceitáveis e que se situem abaixo de 40% do valor das concentrações mínimas a determinar nas amostras de água. Recomenda-se a mudança diária da solução

interna do eléctrodo de modo a se eliminarem os vestígios resultantes da história de trabalho do eléctrodo.

Lavagem dos recipientes usados na análise

As soluções usadas no procedimento analítico eram introduzidas em recipientes (copos) de polietileno lavados por imersão em ácido clorídrico (1 + 1) durante 15 dias. Seguidamente os copos foram lavados com água bidestilada e guardados em sacos plástico protegendo-os da poeira até ao momento de uso. Durante a análise todos os copos e instrumentos eram sempre manuseados com luvas de plástico.

Recomenda-se o cuidado de se mexer e remexer regularmente os recipientes nos banhos de imersão usando-se uma haste de plástico para garantir que todos os recipientes tem acesso ao ácido . Por outro lado os banhos ácidos devem ser regularmente renovados não se devendo usar após os 90 dias. É necessário garantir que os recipientes estejam protegidos da poeira pelo que devem ser fechados de preferência numa sala isolada e dentro de um nicho. Deve-se também prover a sala de um bom sistema de exaustão para permitir uma remoção permanente de vapores ácidos para protecção dos operadores e equipamentos. A operação de remoção dos recipientes era sempre levada a cabo com a utilização de luvas apropriadas.

A utilização de banho de ácido nítrico parece ser mais efectiva na remoção de metais pesados dos recipientes. Acontece porém que o ácido nítrico destroi os fracos de polietileno pelo que não é recomendável.

Tabela 2. Descrição detalhada da composição das soluções nos copos da SAC80

Posição do copo no permutador SAC80	Descrição da composição da solução
1	Solução de Hg, 1000 ppm em 0.1 M HCl
2	Água tridestilada
3	1.25g de tampão a pH 5, água até massa total de 25.0 g.
4	1.25g de tampão 5, água até massa total de 25.0 g
5	2.6 g de tampão a pH 5 e 22.4 g de amostra de água do mar
6	1.25g de tampão a pH 6, água até massa total de 25,0g.
7	25.0 g de tampão concentrado a pH 6
8	1.25g de tampão a pH 9, água até massa total de 25,0g
9	Água de lavagem

4. Procedimento electroanalítico

Antes da análise propriamente dita, deve-se produzir um filme de mercúrio por electrodeposição por um período de 4 minutos a um potencial fixo de -0.6 V, numa solução de mercúrio(II) em 0.1 M HCl na posição 1 da plataforma SAC 80. Em seguida o eléctrodo é automaticamente deslocado para a solução na posição 2 contendo água destilada por 10 segundos sendo o potencial mantido como anteriormente. A seguir o eléctrodo é inserido na posição 4 para lavagem e acondicionamento por 20 segundos, sendo depois colocado no copo com amostra (posição 5) para uma deposição de 5 a 10 minutos conforme o tempo de electrólise desejado, a um potencial de -0.75 V debaixo de forte agitação. Com o potencial fixo a -0.75 V, o eléctrodo é a seguir inserido no copo da posição 6 para condicionamento ao meio de permuta sendo logo a seguir colocado no meio de remoção com agitação por 5 segundos. A agitação é anulada e o eléctrodo é automaticamente levantado com uma gota do meio de remoção (stripping solution) pendendo sobre a base. Após alguns segundos de repouso inicia o ciclo de medição (stripping). O eléctrodo é então lavado nas soluções colocadas nas posições 8 e 9 a um potencial de -0.1 V para remover todos os metais do filme de mercúrio.

Depois da medição da amostra fazem-se injeções com uma solução padrão contendo cobre(II), cádmio(II) e chumbo(II), sobre o recipiente da amostra, na posição 5 e repete-se o ciclo de medição indicado acima, fazendo-se de cada vez o registo dos sinais analíticos obtidos para cada um dos iões metálicos indicados acima.

Todos os copos usados na análise continham uma massa total de 25 gramas ou de água, de solução de lavagem ou amostra consoante o

indicado no procedimento da análise. A amostra era preparada juntandose 2.6 g de tampão de pH 5 com 22.4 g de amostra de água do mar.

5. A técnica de permuta de meios (medium exchange)

A solução utilizada para a permuta de meio (stripping solution) deve ser um electrólito puro e concentrado de tal modo que haja baixa concentração para o oxigénio dissolvido, e haja alta viscosidade de maneira a se diminuir a velocidade da oxidação química.

Na técnica de permuta de meios, a separação entre o compartimento da amostra e o compartimento do meio de permuta dá-nos a possibilidade de variar de forma independente as condições da análise de acordo com as condições mais óptimas para cada caso. Assim a composição da solução da amostra, o seu pH podem ser optimizados para garantir máxima eficiência durante o processo de deposição, enquanto que uma outra solução e outro valor de pH provavelmente mais favorável podem ser aplicados na solução de stripping a ser usada na fase de medição. A título de exemplo, enquanto se fixa um valor de 5 para o pH da solução da amostra, o pH da solução de stripping pode ser continuamente variado de 3 a 10 e tais efeitos podem ser avaliados registando-se gradualmente os respectivos sinais analíticos. Tal não seria possível se as fases de deposição e medição se realizam na mesma solução da amostra conforme se faz na abordagem clássica vulgarmente chamada como "batch measurement mode".

Além disso os potenciais dos sinais analíticos dependem das propriedades complexantes dos meios de stripping pelo que uma escolha acertada do meio pode trazer-nos separações dramáticas entre os picos sobrepostos [7]. A técnica de medium exchange é também bastante robusta e pouco vulnerável às contaminações uma vez que o tempo de

residência do eléctrodo no meio de remoção é de facto bastante curto (alguns segundos) quando comparado com o tempo de residência do eléctrodo na solução de amostra que ronda os 5 a 40 minutos para o caso de análise de metais traço. A técnica de permuta de meio é neste caso possível graças ao facto de se usar um eléctrodo misto que se desloca de solução em solução sempre mantendo o controle sobre o potencial na medida em que pela sua construção arrasta sempre uma gota de líquido na sua base, mantendo sempre a condução eléctrica entre os componentes do eléctrodo (entre os três eléctrodos).

6 Resultados e discussão

Indicam-se a seguir os processo de optimização da metodologia electroanalítica.

6.1 Investigações preliminares sobre a determinação de metais pesados.

A determinação de metais pesados em águas naturais é normalmente levada a cabo pelo método de absorção atómica com forno de grafite após a extracção com freon ou ditizona [8] ou após o uso de resinas de permuta iónica [9, 10] . Mais recentemente, tem sido usados também os métodos electroquímicos directos, nomeadamente a voltametria inversa anódica e a potenciometria inversa em conjugção com permuta de meios[11] . As técnicas de potenciometria inversa com permuta de meios tem o potencial de possuírem limites de detecção superiores aos correspondentes métodos espectroscópicos o que teoricamente permitiria uma análise directa sem a necessidade de extrações ou outra forma de pré-concentração. Na prática surgem muitas dificuldades quando se

tabalha com amostras de águas costeiras ou poluídas onde a presença de materiais orgânicos representa uma séria limitação aos processos electroquímicos. Uma vez que não consta da literatura mais recente nenhuma abordagem ligando a aplicação de potenciometria inversa com permuta de meios em conjunção com um sistema de préconcentração de iões, aplicável ao estudo dos teores de metais pesados em águas naturais, pareceu plenamente justificável avaliar o potencial dessa possibilidade e desse modo se poder desenvolver uma técnica de análise aplicável aos estuários e baías poluídas.

6.2 Optimização da metodologia

Se bem que a utilização de sistemas electroquímicos com permuta de meio tenha sido profundamente abordada em publicações recentes [12,13] para o estudo de amostras de referência, deve-se notar que a sua aplicação para o estudo de águas costeiras em estuários e baías não se encontra ainda bem documentada. A acrescentar a isso ressalta também o facto de nesses estudos se haver detectado erros sistemáticos particularmente no caso da determinação do cobre, que podem ser atribuídos à grande dificuldade de se conseguir uma integração precisa do sinal em consequência da sua assimetria e do facto de ocorrer a um valor muito próximo do da oxidação do mercúrio. Por outro lado e nos testes por nós realizados com amostras de água do mar, tornava-se praticamente impossível detectar os sinais de cádmio e chumbo tomando-se em conta o tipo de potencióstato usado que era de uma frequência de recolha de dados de 30 MHz, bastante inferior a da instrumentação usada nas referências acima.

Desse modo era necessário acoplar um certo sistema de pré-concentração dos iões metálicos para melhorar os limites de detecção

para o cádmio(II) e o chumbo(II) e estudar-se uma composição adequada para encontrar uma melhor composição para a solução de stripping, para se eliminarem os erros na determinação do cobre(II).

Foram levados a cabo os seguintes estudos:

- a) Estudo do efeito da variação da concentração de cloreto de lítio na solução de stripping.

Este estudo visava saber qual o efeito do aumento do teor de cloreto sobre o tamanho dos sinais analíticos, como uma base para avaliação preliminar da sensibilidade da determinação;

- b) Estudo do efeito da variação da concentração do cloreto de lítio na solução de stripping sobre os potenciais de oxidação dos iões metálicos.

Este estudo visava ver que tipo de deslocações de potencial eram possíveis para se conseguir boa sensibilidade e separação entre os vários sinais analíticos registados;

- c) Estudo do efeito da variação do pH da amostra sobre os sinais analíticos do cobre, cádmio e chumbo.

Este estudo visava verificar os dados da literatura e confirmar o melhor pH para a fase de electrólise.

- d) Estudo da pré-concentração dos iões metálicos sobre as colunas de resina de diferentes valores de pH.

- e) Preparação de curvas de calibração;
- f) Desenvolvimento da técnica de avaliação dos resultados.

Após a determinação das condições de operação optimizadas iniciaram-se testes com amostras artificiais para a determinação da técnica de avaliação dos resultados nomeadamente a verificação do sinal dos metais em amostras de água destilada para controle do sinal em branco.

Estudo do efeito da variação da concentração de cloreto de lítio na solução de stripping.

Colocou-se na posição da amostra uma solução de cobre a 3 µg/l e a 1.5 µg/l para o chumbo e o cádmio. O tempo de deposição na solução da amostra correspondia a 5 minutos. Na solução de stripping na posição 7 contendo 25 g de solução de tampão concentrado a pH 6 iam sendo injectadas quantidades crescentes de uma solução de cloreto de lítio a 8 M, tendo-se para cada caso procedido ao registo dos respectivos sinais analíticos obtidos para os metais em estudo. A Figura 1 mostra o efeito dessa variação. O sinal de cobre baixa drasticamente com a introdução de cloreto de lítio e depois se mantém constante com novas adições. Tal deve-se unicamente a uma melhor integração do sinal em consequência do indicado na figura 2.

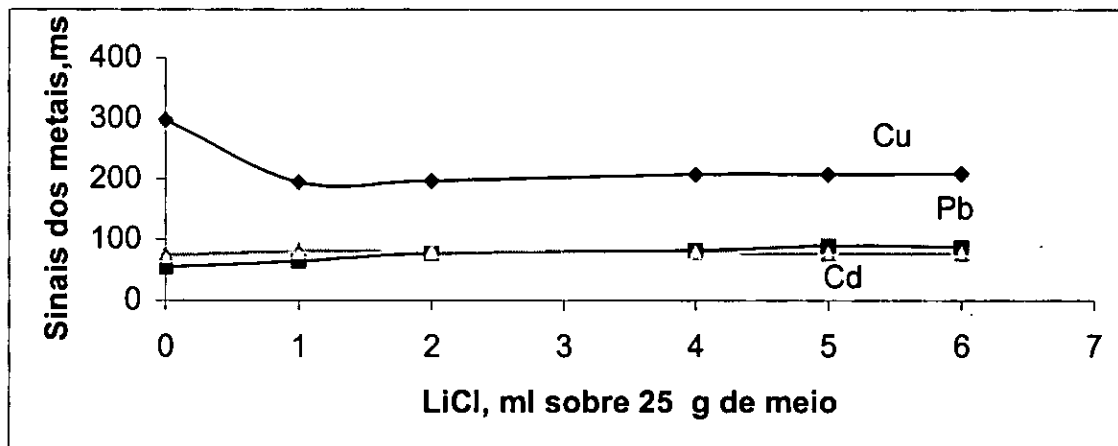


Fig. 1. Efeito do aumento do quantidade de cloreto de lítio injectada sobre 25 g da solução de stripping. Cu, 3 $\mu\text{g/l}$, Cd e Pb, 1.5 $\mu\text{g/l}$. electrólise por 5 min a -0.75 V .

Estudo do efeito da variação da concentração do cloreto de lítio sobre potenciais de oxidação dos iões metálicos.

Ao mesmo tempo que se registavam os sinais analíticos segundo o indicado no estudo acima, também se recolhiam os potenciais de oxidação em função da concentração de cloreto de lítio no meio de stripping. A Fig. 2 indica tal efeito

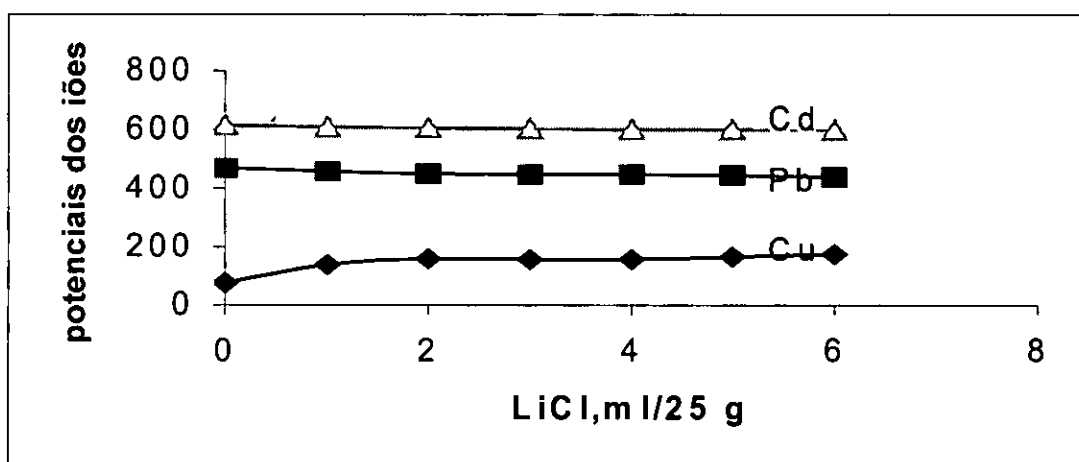


Fig. 2 Efeito da adição de LiCl na solução de stripping sobre o potenciais de oxidação dos íons cobre(II), Pb(II) e Cd(II).

Verifica-se mais uma vez que o cobre é o íon mais afectado na medida em que se verifica um deslocamento de cerca de 100 mV (desde -0.076 v até -0.178 V) em consequência da adição de cloreto de lítio, facto este de grande importância na medida em que se separa melhor o sinal do cobre da base do sinal de mercúrio e dessa maneira se pode conseguir uma melhor integração dos sinais respectivos.

O valor de pH para a solução da amostra foi adoptado como 5 com base nos dados da literatura [13].

Estudo da préconcentração dos íons metálicos sobre as colunas de resina de diferentes valores de pH.

De forma a se minimizar o manuseamento da amostra, optou-se pela utilização de resinas de permuta iónica para a pré-concentração dos íons metálicos no lugar de se usar um sistema de extracção de solventes. Tomando em conta as condições laboratoriais prevaletentes, a utilização

de permuta iônica apresentava melhores vantagens pois minimizava-se o uso de reagentes, recipientes e como tal diminuía-se o potencial de contaminação.

Cerca de 2 mL de suspensão contendo a resina Chelex-100 na sua forma amoniacal foi colocada numa coluna de permuta iônica com as dimensões 2 x10 cm. A parte inferior da coluna é a seguir acoplada a uma bomba rotativa Gilsson, a uma velocidade de 10 mL/min, que é ajustada através de tubagem plástica [9] segundo o esquema indicado na figura 3. A parte superior da coluna é então ligada á base de um funil de separação de propileno com capacidade para 1 litro.

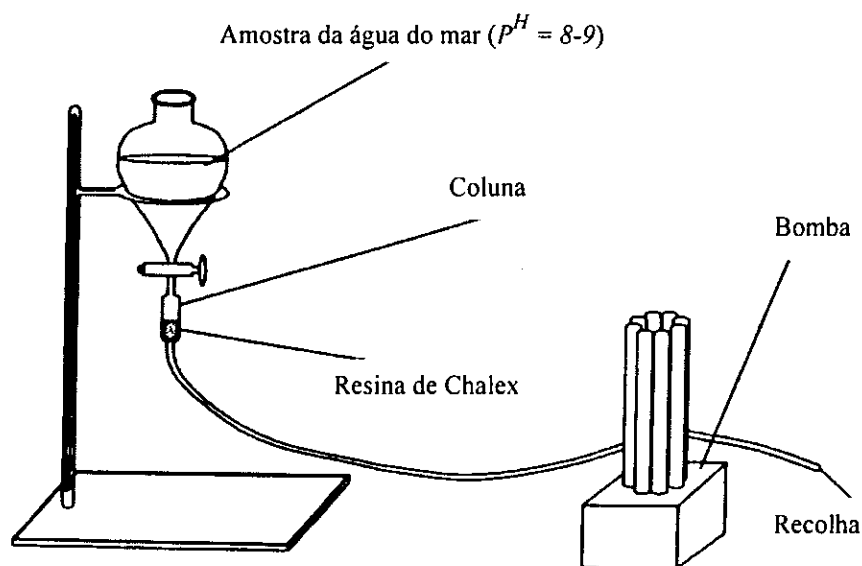


Fig. 3. Esquema da instalação de pré-concentração de metais pesados por permuta iônica

Meio litro de uma solução 0.5 M foi colocada no funil de propileno, munido de torneira e acoplado a coluna contendo Chelex -100. Tal solução é passada gradualmente pela coluna forçada pela bomba peristáltica Gilson. Seguidamente a resina é regenerada por adição de 2 mL de tampão amoniacal. Adiciona-se finalmente 250 mL da amostra artificial constituída por água tridestilada e acidificada (1 mL HNO₃ conc. /L) e injectam-se os metais Cu(II), Cd(II) e Pb(II). O pH é então ajustado a um valor desejado por adição de soluções tampão adequadas.

A amostra artificial é então corrida através da coluna de Chelex até a secura. Junta-se então 3 mL de HCl 2 M e a seguir 15 mL de água destilada sobre a resina seca para remover os iões sendo o volume total do extracto recolhido num copo de polipropileno. Adiciona-se água até uma massa final de 25 g e submete-se o extracto a análise por potenciometria inversa.

O presente estudo visava encontrar o pH mais adequado para a extracção dos metais. Desta forma as soluções artificiais colocadas no funil de polipropileno tinham valores de pH variando entre 3 e 9. Após cada pré-concentração registava-se os sinais analíticos para os três metais e valor obtido corrigido do sinal em branco era graficado em função do pH usado. A figura 4 a) b) e c), indica a variação dos sinais analíticos de cobre, chumbo e cádmio com o pH na solução artificial.

O mesmo processo é repetido utilizando-se amostras de água do mar com ou sem injeção de soluções padrão dos metais pesados a analisar e para desse modo se testar o rendimento do processo de extracção.

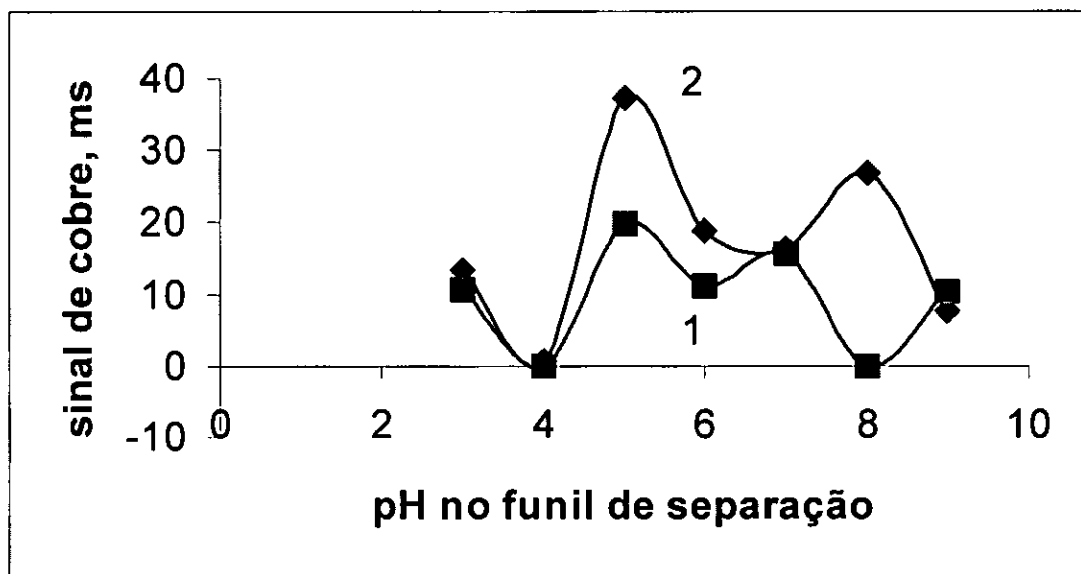


Fig 4 a). Efeito da variação do pH na solução artificial sobre o valor dos sinais analíticos do cobre. Curva 1= Branco. Curva 2 = branco + 1 $\mu\text{g/l}$ Cu(II).

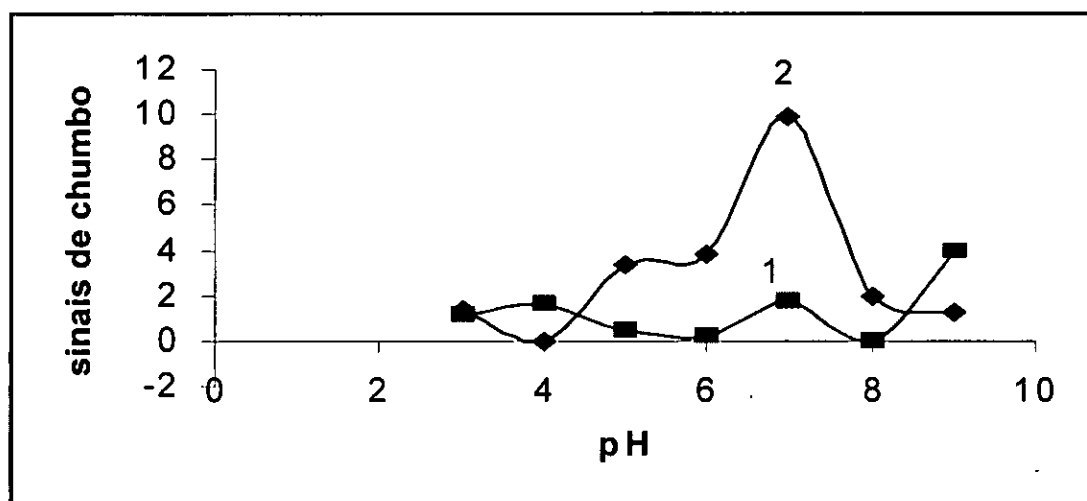


Fig 4 b). Efeito da variação do pH na solução artificial sobre o valor dos sinais analíticos do chumbo. Curva 1= Branco. Curva 2 = branco + 0.5 $\mu\text{g/l}$ Pb(II).

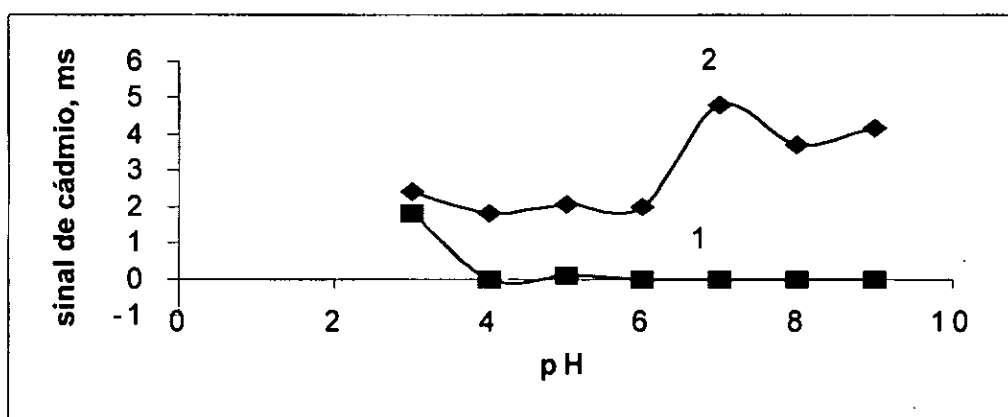


Fig 4 c) . Efeito da variação do pH na solução artificial sobre o sinal analítico do cádmio. Curva 1 = branco. Curva 2 = branco + 0.5 µg/l Cd.

Da análise da figura 4 constata-se que um valor de pH correspondente a 8 serve à pré-concentração do cobre sendo o valor de 7 o mais recomendável para o chumbo, enquanto que para a pré-concentração de cádmio, qualquer valor de pH entre 7 e 9 é satisfatório. Verifica-se por outro lado uma sensível diminuição da sensibilidade em relação ao cádmio se compararmos o seu sinal analítico com o do chumbo, partindo do princípio de que as concentrações destes iões metálicos eram iguais durante o procedimento experimental.

Devido a necessidade de realização de diferentes pré-concentrações a diferentes valores de pH para se abarcar os 3 metais optou-se por não aprofundar o desenvolvimento de tal técnica na medida em que representava um grande consumo da amostra e de tempo de análise. Desta maneira não se prosseguiu com o estudo do rendimento da pré-concentração tendo-se optado pelos métodos directos baseados no emprego de longos tempos de electrólise para se obter sinais analíticos adequados à determinação.

Estudo das curvas de calibração

Após se haver fixado as condições de trabalho, tornou-se necessária a verificação da linearidade da relação entre o sinal analítico dos iões em estudo e a sua concentração usando-se para tal soluções artificiais de água destilada. A concentração do Cobre(II) na amostra foi variada entre 0 e 3 $\mu\text{g/l}$ enquanto que a concentração de Chumbo e Cádmiu era variada entre 0 e 1.5 $\mu\text{g/l}$, em todos os casos por injeção de uma solução padrão contendo os três iões metálicos, sobre o copo na posição 5, contendo solução do ensaio em branco e uma certa quantidade de meio electrolítico constituído por 7.5 M acetato de amónia/2.5 M ácido acético conforme indicado nas tabelas apresentadas anteriormente.

As curvas de calibração apresentadas a seguir bem como as curvas potenciométricas representadas na fig. 5 foram produzidas seguindo-se o procedimento analítico apresentado no ponto 4.

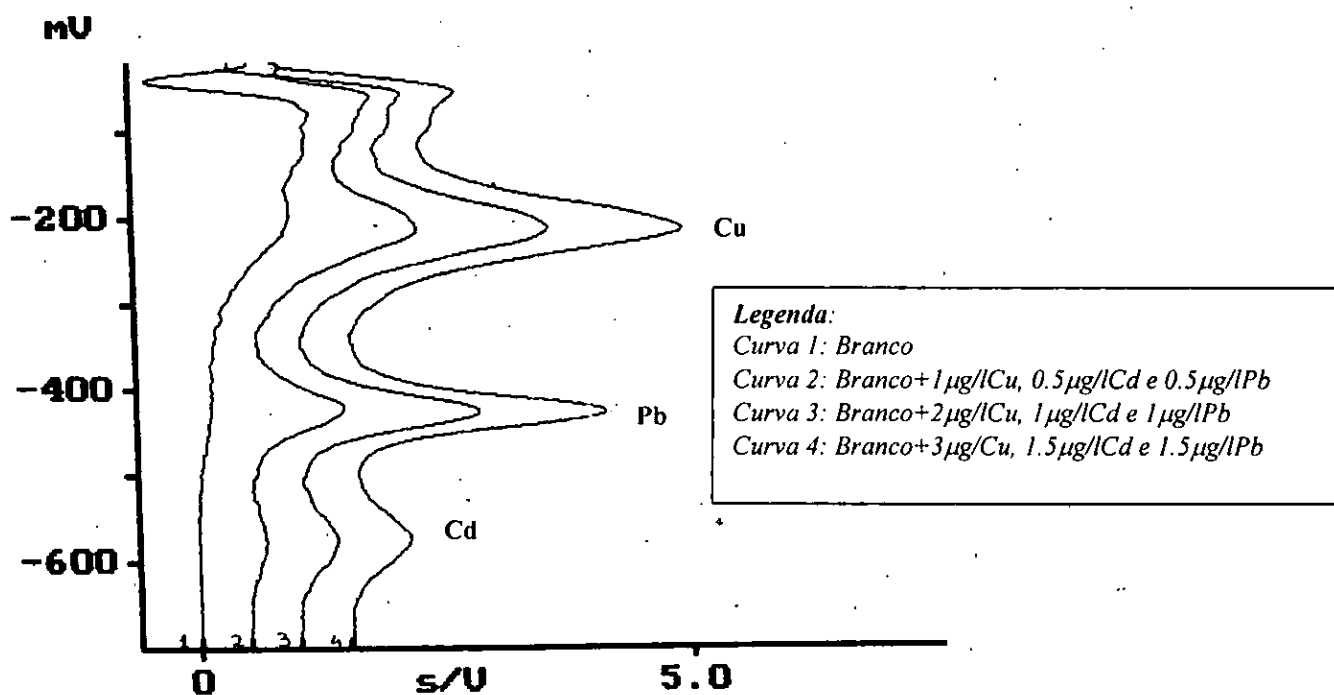


Fig. 5. Curvas potenciométricas corrigidas obtidas para Cu, Cd e Pb após 5 minutos de electrólise a - 0.750V.

A tabela 3 indica os dados numéricos usados para o traçado das respectivas curvas de calibração enquanto que a figura 5 indica as respectivas curvas potenciométricas.

Tabela 3. Dados relativos às curvas de calibração de cobre, chumbo e cádmio

Zinco adicionado, µg/L	Sinal de Cobre, ms	Sinal de Chumbo, ms	Sinal de Cádmio, ms
0.0	16.8	3.1	0
0.5		53.0	8.6
1.0	83.7	95.0	23.60
1.5		123.0	37.3
2.0	161.4		
3.0	226.2		

As rectas de calibração apresentadas na figura 6 a) b) e c) referem-se ao cobre, chumbo e cádmio, e indicam todas um óptimo coeficiente de correlação ($R^2 = 0.999$), como prova da grande precisão da determinação e da robustez do procedimento analítico

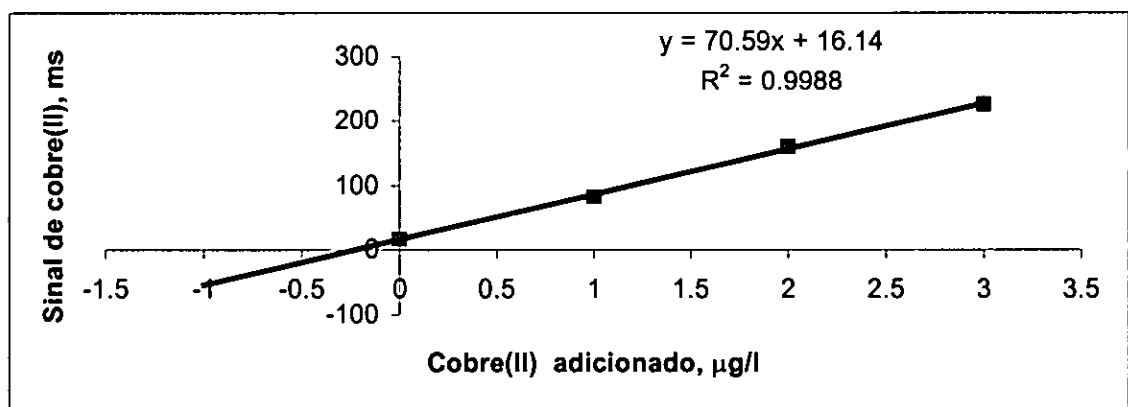


Figura 6 a) Curva de calibração para o cobre(II). Electrólise a -0.75 v por 5 min.

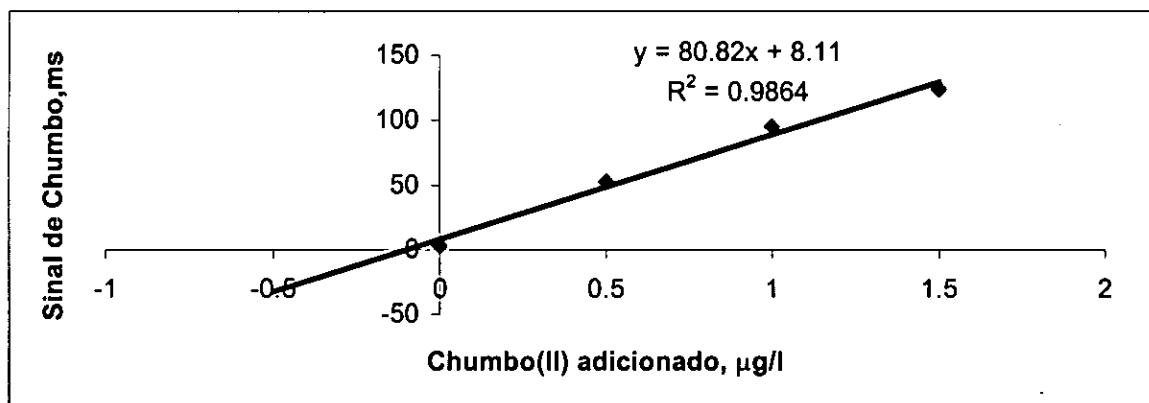


Figura 6 b) Curva de calibração para o chumbo(II). Electrólise a -0.75 v por 5 min.

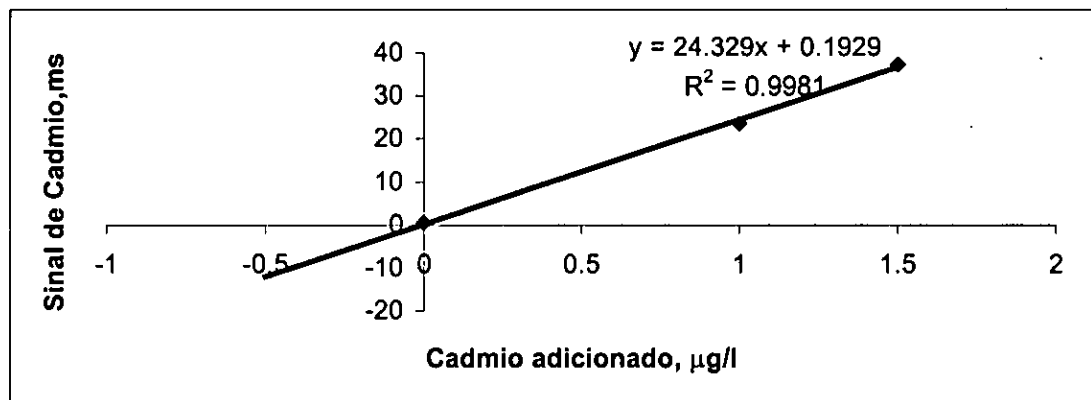


Figura 6 c) Curva de calibração para o Cádmiio(II). Electrólise a -0.75 v por 5 min.

O método proposto serve para a determinação de cobre tanto em amostras de água doce como em amostras de água salgada, podendo a avaliação ser feita tanto pelo método da curva de calibração como pelo método de adição padrão. Em geral e nas condições da experiência, tomando-se em conta a qualidade de reagentes utilizados, pode-se estimar um limite de detecção [15] correspondente a $0.08 \mu\text{g/l}$ de cobre, valor estimado com base na fórmula $C_L = Ks_B/b$, para um tempo de electrólise de 5 minutos. Nessa fórmula C_L indica o limite de detecção em unidades de concentração, K uma constante do nível de segurança estatística, normalmente tomada como 2 ou 3, s_B o desvio padrão obtido na leitura dos sinais analíticos do ensaio em branco e b o declive da recta de calibração obtida no estudo.

No caso de se pretender determinar concentrações dos metais abaixo dos limites indicados deve-se utilizar reagentes de qualidade *Suprapur* e muito provavelmente trabalhar em laboratórios especializados do tipo *clean room*, onde são tomadas sérias precauções para se controlar a qualidade da água destilada para as diluições, ultrafiltração do ar que

circula no laboratório assim como muitos cuidados com a roupa, o cabelo e os sapatos dos analistas que realizam tal trabalho.

Desenvolvimento da técnica de avaliação dos resultados

Dado que não havia acesso às condições de pureza absoluta tipo clean room, descritas acima, optou-se por centrar as nossas acções nos procedimentos de lavagem do material de laboratório em uso e no controle dos resultados do sinal das soluções dos *brancos* de controle da análise. Tomava-se a precaução de se proceder a uma análise só quando o sinal obtido no teste de uma *solução de controle* correspondesse a menos de 20% do tamanho do sinal mínimo a determinar nas amostras de interesse. Se num certo dia o sinal do ensaio em branco fosse acima dos limites esperados a análise era interrompida e os recipientes utilizados eram lavados de novo com soluções ácidas transferindo-se o trabalho analítico para o dia seguinte. Desse modo e dependendo da qualidade dos reagentes é de facto possível ocasionalmente determinar teores dos metais a níveis situados abaixo dos valores limitantes indicados anteriormente.

Para servir de demonstração da técnica aqui proposta inclui-se a verificação da concentração de cobre numa amostra certificada de água do mar NASS-4 cedida pela National Research Council do Canada, com uma concentração indicativa de $0.228 \pm 0.009 \mu\text{g}/\text{l}$ de cobre. Para tal procedeu-se a redistilação repetitiva do ácido acético e da solução de amoníaco. Os recipientes utilizados para a análise foram mantidos cerca de 4 semanas em solução de ácido nítrico (1+1) para eliminar a sua contribuição com vestígios de iões metálicos. A avaliação do resultado é feita usando-se o método de adição padrão após a correcção dos sinais

analíticos obtidos com a amostra e com a amostra injectada, do valor médio dos sinais analíticos obtidos para o cobre nos ensaios em branco. A tabela abaixo indica os dados relativos à análise da amostra NASS-4

Tabela 4. Dados da análise da amostra NASS-4

Leitura, ms	Cobre adicionado, $\mu\text{g/l}$	Esclarecimento
20.9	0	Ensaio em branco
25.3	0	Ensaio em branco
20.45	0	Ensaio em branco
31.7	0	amostra NASS-4
32.5	0	amostra NASS-4
31.1	0	amostra NASS-4
177	2	amostra NASS-4 +2 $\mu\text{g/l}$ Cu
178.9	2	amostra NASS-4 +2 $\mu\text{g/l}$ Cu
242.4	3	amostra NASS-4 +3 $\mu\text{g/l}$ Cu
238.4	3	amostra NASS-4 +3 $\mu\text{g/l}$ Cu
240.1	3	amostra NASS-4 +3 $\mu\text{g/l}$ Cu

A recta de calibração indicada abaixo foi traçada graficando-se os valores médios das leituras, corrigidas do valor do ensaio em branco contra as concentrações de cobre adicionadas à amostra NASS-4.

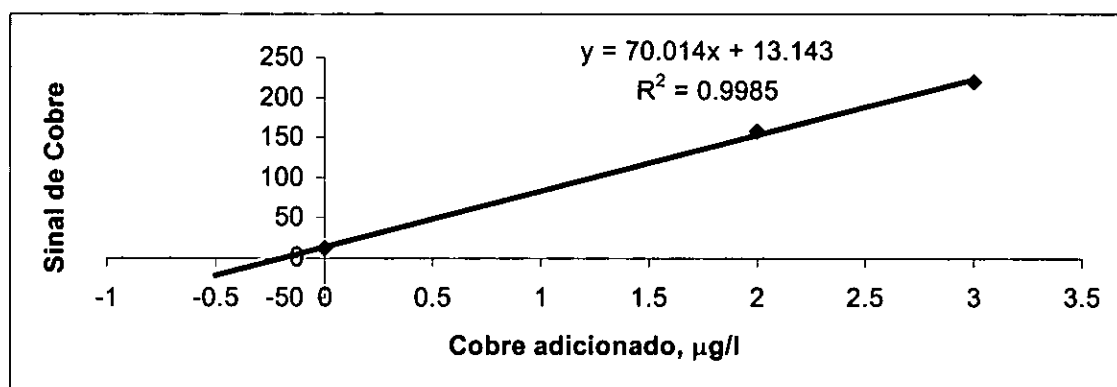


Fig. 7 Curva de calibração corrigida para a análise da amostra NASS-4, após 5 minutos de electrólise.

Após a correcção do valor obtido graficamente por multiplicação com um factor de diluição obteve-se um valor de $0.174 \pm 0.04 \mu\text{g/l}$ (média + desvio padrão, para $n = 4$), valor praticamente situado no limite inferior da concentração indicativa mencionada anteriormente. Este valor é da mesma forma igual ao valor detectado por outros autores ($0.176 \pm 0.01 \mu\text{g/l}$) utilizando um procedimento analítico semelhante [13]

Para os casos do chumbo e do cádmio os seus teores na água do mar são tão baixos (Pb, $0.025 \mu\text{g/l}$, Cd $0.020 \mu\text{g/l}$, Cu, $0.1 \mu\text{g/l}$) que se necessita do uso de longos tempos de electrólise, à volta de 50 minutos. Deve-se ainda acrescentar que a determinação de cádmio por esta técnica enferma de falta de sensibilidade causada pela presença de altos teores de cloretos no meio de medição. Apesar de a determinação simultânea dos 3 iões ser perfeitamente possível, ela não é recomendada devido ao grande desnível entre as concentrações dos 3 iões na água do mar.

7. Conclusões

No âmbito deste trabalho procedeu-se ao estudo da aplicação do método de potenciometria inversa em conjunto com um procedimento de permuta de meios para o desenvolvimento de uma técnica para a determinação de vestígios de cobre, cádmio e chumbo em amostras de águas naturais. São válidas as seguintes conclusões:

1. A adição de cloreto de lítio provoca um deslocamento sensível do potencial de meia onda (potencial do pico) do cobre num valor de mais de 100 mV no sentido negativo. Isto melhora sobremaneira a precisão da análise na medida em que melhora-se a forma do pico de cobre tornando-o mais simétrico e diminuindo-se assim o erro na integração das áreas. Isso também diminui a influência do pico de oxidação do mercúrio sobre a base do pico do cobre. Os

potenciais do chumbo e do cádmio mantêm-se constantes com a adição de cloreto de lítio;

2. Foi verificado um efeito de interferência de cloretos na análise de cádmio que se manifesta sob a forma de uma diminuição drástica do tamanho do sinal analítico que em presença de cloreto de lítio chega a ser metade do tamanho do sinal de chumbo, para uma mesma concentração dos dois iões. Tal é um facto negativo tomando-se em conta que os níveis de cádmio em amostras de águas naturais são muito baixos;
3. Foi constatado que o método proposto só pode ser aplicado em amostras de água naturais se houver acesso a reagentes de alta pureza que garantam um limite de detecção adequado. É recomendável a utilização de reagentes redistilados de fresco
4. A utilidade do método foi comprovada analisando-se uma amostra certificada de água do mar, NASS-4 tendo-se obtido um resultado comparável aos valores já publicados na literatura;
5. Apesar de a determinação simultânea dos 3 iões ser perfeitamente possível, ela não é recomendada devido ao grande desnível entre as concentrações desses iões na água do mar;
6. Com um limite de detecção estimado em $0.08 \mu\text{g/l}$, para uma duração de cerca de 10 minutos por amostra, a técnica proposta tem um campo de aplicação igual ou mesmo superior ao da espectroscopia de absorção atómica electrotermal na medida em que esta necessita de ser conjugada às técnicas de pré-concentração dos iões em estudo.

9. Bibliografia

- [1] F. Vydra, K. Stulik and E. Julakova, 1976. *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Horwood, Chichester, England.
- [2] J. Wang, 1985. *Stripping Analysis, Principles, Instrumentation and Application*, VCH Publishers, Inc. Deerfield Beach, Florida.
- [3] J. Wang, 1996. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry* (P.T. Kissinger and w. R. Heineman eds.), Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 719-737.
- [4] D. Jagner, Analyst 1982. 107. 593
- [5] D. Skoog and J. Leary, 1992. *Principles of Instrumental Analysis*, SC Publishing, EUA.
- [6] D. Jagner and A. Granéli, 1976. *Potentiometric Stripping Analysis*. Analytica Chimica Acta, 83, 19.
- [7] Almestrand, L., 1989. *Flow Stripping Potentiometry. Automated Methods for Industrial, Environmental and Clinical Applications*. PhD Thesis, University of Lund, Sweden.
- [8] Danielsson, L.G., Magnusson B., Westerlund S., 1982. Trace metal determinations in estuarine waters by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction on dithiocarbamate complexes into freon. Analytica Chimica Acta, 144, 183.

- [9] Maia, R., 1994. Determination of cadmium in surface sweater from Maputo bay. 32n Convention of the South African Chemical Institute. Programme and Abstracts
- [10] Blain et al., 1990. Application of a tetraaza macrocycle immobilized on an organic polymer to the determination of trace amounts of manganese in sea water. *Analytica Chimica Acta*, 232, pp. 331-336.
- [11] Jagner, D. and Ären, K., 1979. Potentiometric Stripping Analysis for Zinc, Cadmium, Lead and Copper in Sea Water. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 107, pp. 29-35.
- [12] Jagner, D. Sahlin, E. and Renman, L., 1994. Determination of cadmium and lead in the low ng/l range by stripping potentiometry employing medium exchange in batch mode and multiple stripping in a hanging stripping medium drop. *Talanta*, Vol. 41, No. 4, 515 - 522.
- [13] Jagner, D., Sahlin, E., Renman, L., 1995. Experimental and computational study of species formed during electrochemical stripping oxidation of copper in chloride media. Determination of copper(II) in the ng/l range by stripping potentiometry. *Talanta*, 42, 1447 - 1455.

- [14] Miller J.C., e Miller J.N., 1988. Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry. Part I. Statistics of repeated measurements. Analyst, Vol 113, pp.1351-1356
- [15] Miller J.N., 1991. Basic Statistical Methods for Analytical Chemistry. Part II. Calibration and regression methods. Analyst, Vol 116, pp. 3-14

ANEXO

PROGRAMA AUTOMÁTICO TAP-2

Procedimento principal da análise

FOLHA 1

1
2
3 RCVR ELEC – 200, STIR OFF
4 CALL Define sample- 2
5 CALL Define peaks – 33
6 MESS Treating samples
7
8 CASE ? New Film
9 CALL Hg Plantinig- 41
10 CASE End
11
12 LOOP 5
13 CALL Film renewal 1-42
14 CALL sample Elec – 11
15 CALL Stripping – 21
16 CALL Save Data – 50
17 CALL Print curves – 6
18 NEXT
19
20 SACC Up
21
22 DISP
23
24
25

FOLHA 2

1 PROC Define sample - 2
2 ASKC Name
3
4
5 ASKC STD1
6 ASKC STD2
7 ASKC STD3
8 ASKC STD4
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

Folha6

1PROC	Print curves-6
2RTAB	Clear
3SCLE	20
4	
5SLCT	Sample
6FILT	8,9
7INGT	1 2 3 4
8DISP	Save
9SLCT	Back
10FILT	8,9
11INTG	1 2 3 4
12DISP	Save
13SLCT	Corr
14FILT	8,9
15INTG	1 2 3 4
16DISP	Save
17	
18	
19FRMT	Small,Short
20DISP	3 2 1,100
21	
22	
23	
24	
25	

Folha11

1PROC	Sampleelec-11
2	
3CALL	Movetobeaker(2)
4SACC	Down
5STIR	3
6Loop	5
7Elec	0
8HOLD	0,01
9ELEC	-600
10HOLD	0,01
11NEXT	
12STIR	0
3OLD	0,05
4-SACC	3
15-SACC	Down
16-ELEC	-600
17STIR	3
18HOLD	0,05
19STIR	0
20HOLD	0,02
21SACC	Up
22CALL	Movetobeaker(4)
23SACC	Down
24 HOLD	0,05
25CALL	Sampleelec-12

FOLHA12

1PROC	Sampleelec-12
2CALL	Movetobeaker(5)
3SACC	STIR
4HOLD	0,02
5STIR	3
6HOLD	0,02
7ELEC	-600
8CALL	Pulselect-13
9STIR	0
10HOLD	0,02
11	
12SACC	Up
13ELEC	-750
14CALL	Bufferrinse
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

FOLHA13

1PROC	Pulseelec-13
2STIR	5
3ELEC	-750
4HOLD	5.00
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

FOLHA15

1PROC	Bufferrinse-15
2CALL	Rinseonce(6)
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

FOLHA16

1PROC	Rinseonce
2	
3CALL	Movetobeaker(para)
4SACC	Down
5STIR	3
6HOLD	0.05
7STIR	0
8HOLD	0.02
9SACC	Up
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

FOLHA21

1PROC	Sitripping-21
2CALL	Movetobeaker(7)
3SACC	Down
4STIR	3
5ELEC	-750
6HOLD	0,05
7SRIR	0
8HOLD	0,02
9SACC	Up
10TMR1	Start
11CALL	Definestip-30
12HOLD	0,05-TMR1
13ELEC	-750
14STRP	Sample
15ELEC	-750
16STRP	Backgr
17TRNS	
18SACC	Down
19STIR	3
20ELEC	-50
21HOLD	0,45
22STIR	0
23HOLD	0,02
24SACC	Up
25CALL	Washagain

FOLHA22

1PROC	Washagain-22
2SACC	9
3SACC	Down
4STIR	3
5HOLD	0,15
6STIR	0
7HOLD	0,02
8SACC	Up
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

FOLHA30

1PROC	Define strip-30
2	
3	
4MLIM	-1500,0
5CURR	V1
6MAXT	180
7RESP	0
8	
9	
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

FOLHA33

1 PROC	Define Peaks-33
2TAG1	Cu
3POT1	-300, 100
4WID1	250
5MOL1	Cu, 63,55
6SUP1	Error
7TAG2	Pb
8POT2	-400, 50
9WID2	200
10MOL2	Pb, 270,19
11SUP2	Error
12TAG3	Cd
13POT3	-550, 100
14WID3	150
15MOL3	Cd, 112,40
16SUP3	Error
17TAG4	Zn
18POT4	-950, 100
19WID4	300
20MOL4	Zn, 65,37
21SUP4	Error
22	
23	
24	
25	

FOLHA41

1PROC	Hg plating-41
2	
3CALL	Movetobeaker(1)
4	
5SACC	Down
6STIR	3
7ELEC	-1200
8	
9LOOP	100
10ELEC	-1100
11ELEC	-100
12NEXT	
13SITR	3
14ELEC	-600
15HOLD	4.00
16ELEC	-100
17HOLD	0,20
18STIR	0
19HOLD	0,05
20SACC	Up
21SACC	20
22SACC	Stir
23STIR	5
24HOLD	0,05
25SACC	Up

FOLHA42

1PROC	Filmrenewall-42
2	
3SACC	20
4SACC	Down
5STIR	3
6ELEC	-100
7HOLD	0,05
8 STIR	0
9HOLD	0,02
10SACC	1
11SACC	Down
12STIR	3
13ELEC	-2000
14BEEP	0,2000
15LOOP	10
16ELEC	-600
17HOLD	0,02
18NEXT	
19ELEC	-200
20HOLD	0,20
21STIR	0
22HOLD	0,02
23SACC	Up
24	
25	

FOLHA48

1	
2DFIL	00-11-10
3DATA	Lood,4
4SCLT	Corr
5FILT	8,9
6POT1	-200, 100
7POT4	-900, 100
8WID1	200
9WID4	300
10INTG	1 4
11SCLE	10
12FRMT	Large,short
13DISP	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

FOLHA49

1PROC	Movetobeaker
2	
3CASE	Para=20
4SACC	1
5CASE	Else
6SACC	Para+1
7CASE	End
8	
9SACC	Back
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	

FOLHA50

1PROC

2

3DFIL

4IDNO

5DATA

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

25

Savedata-50

Dfil size+1

Save