

DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA CIANETO EM FLUXO CONTÍNUO UTILIZANDO DIFUSÃO GASOSA E DETECÇÃO AMPEROMÉTRICA.

Romualdo Gama (Instituto de Física e Química de São Carlos - USP) e Milton Duffles Capelato (Laboratório de Electroanalítica e Bioanalítica - UFSCar, C.P. 678 - São Carlos - SP CEP 13560)

ABSTRACT

DEVELOPMENT OF AN ANALYTICAL METHOD FOR CYANIDE BY FLOW INJECTION ANALYSIS USING GAS DIFFUSION AND AMPEROMETRIC DETECTION.

A flow injection system with gas-diffusion separation and amperometric detector for total cyanide determination is described. It is based on the sensitivity of amperometric flow-detector which generates a transient anodic current proportional to free cyanide ions. An enhance of the selectivity can be achieved by on-line chemical oxidation of the interfering species prior to the gas-diffusion step. The detection limit is 0,03 mg/L when 350 µL samples are injected and the efficiency of gas transference is 20%.

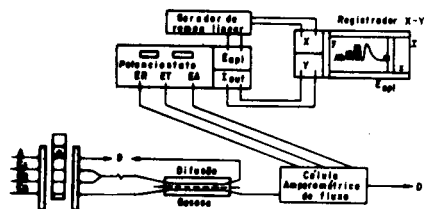
Introdução

A toxicidade do ion cianeto é extensivamente conhecida e a sua presença em efluentes industriais deve ser rigorosamente controlada, utilizando uma metodologia analítica sensível e reprodutível capaz de detectar teores de cianeto a nível de µg-CN/L. Recentemente, foram publicados vários trabalhos envolvendo a utilização de etapas de separação em análises em fluxo, principalmente pelo aumento da seletividade observada utilizando técnicas de microdifusão acopladas a detectores potenciométricos^{1,2} e espectrofotométricos^{3,4}.

Experimental

Os reagentes utilizados neste experimento foram de grau analítico (p.a.). Soluções de cianeto (0,02 M em NaOH 0,1 N) foram padronizadas potenciometricamente. Fluxo doador - ácido sulfúrico 0,5 M e dicromato de potássio 1,0 mM. Fluxo acceptor - hidróxido de sódio 0,1 M.

O arranjo experimental utilizado neste experimento está ilustrado na figura-1.



A = amostra (350 µL)
 C1 = H₂O (1,0 mL/min)
 C2 = H₂SO₄ 0,5M (0,6 mL/min)
 C3 = NaOH 0,1M (1,0 mL/min)

Figura-1 Análise de cianeto com o acoplamento FIA/DG - Detecção amperométrica para análise de cianeto.

Resultados e Discussão

Os experimentos iniciais utilizando um sistema em linha única sem a etapa de difusão gasosa visaram a definição de parâmetros eletroquímicos através de uma série de estudos voltamétricos da oxidação da prata em soluções de cianeto, em regime de fluxo contínuo utilizando a célula amperométrica de fluxo.

O potencial aplicado -0,10V vs. Ag/AgCl, correspondente reação eletrodica entre a prata e o cianeto ($Ag + 2CN^- \rightarrow Ag(CN)_2^- + e^-$).

Uma curva de calibração característica do método de análise obtida pela injeção sucessiva de soluções padrão de

cianeto livre utilizando o módulo de análise sem a etapa de difusão gasosa, aplicando-se um potencial de 0,1V vs. Ag|AgCl, NaCl 0,1M, é apresentada na figura-2. A representação gráfica da corrente de pico I_p vs. C_{CN^-} é linear no intervalo de 0,006-280 mg/L.

O estudo das espécies interferentes, compreendeu basicamente ions metálicos e espécies que reagem anodicamente com a prata.

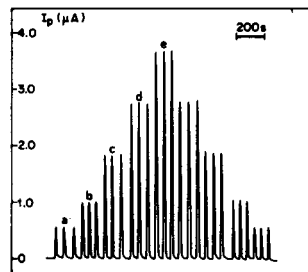


Figura-2. Curva analítica do cianeto obtida pela injeção sucessiva de soluções padrões. (a) 0,05; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3 e (e) 0,5 mg/L.

As amostras foram preparadas fixando-se a concentração de cianeto em 0,1 mg/L variando-se a concentração da espécie interferente ou a mistura delas. Os ions metálicos estudados foram Zn²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺ e Fe³⁺. Observou-se que os ions zinco e cobre e níquel interferem numa concentração acima de 25 mg/L e os ions ferro interferem numa concentração em torno de 10 mg/L.

As espécies aniônicas que interferem mais seriamente são sulfeto, iodeto, tiocianato, e amônio e devem ser eliminadas numa etapa de pré-tratamento da amostra.

Como forma de prevenir a ação dessas espécies interferentes normalmente presentes em efluentes industriais contendo cianeto, uma etapa de difusão utilizando uma membrana de PTFE foi incorporada ao percurso analítico neste sistema e um fluxo doador contendo uma solução oxidante.

A relação entre velocidades de fluxo doador e receptor (nominais) utilizada foi de 1,5/1, na investigação de uma melhor eficiência de transferência. Nestas condições, observa-se um valor de aproximadamente 20% de eficiência de transferência para soluções num intervalo de 0,1 a 0,5 mg/L de cianeto livre (figura-3).

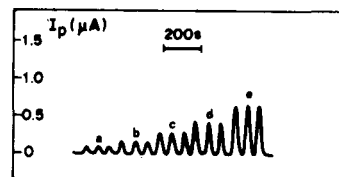


Figura-3. Curva analítica do cianeto obtida pela injeção sucessiva de soluções padrões, utilizando o módulo de análise com a etapa de difusão gasosa. (a) 0,05; (b) 0,1; (c) 0,2; (d) 0,3 e (e) 0,5 mg/L.

Agradecimentos

À FAPESP proc. 89/1602-3 pelo apoio financeiro. Ao CNPq e FAPESP pelas bolsas de estudo concedidas (Gama, R. 91/1770-3).

Referências Bibliográficas

1. Frenzel, W., Liu, C. Y. e Frenzel, J. O., *Anal. Chim. Acta*, (1990) **233**, 77.
2. Frenzel, W., *Fresenius J. Anal. Chem.*, (1990), **336**, 21.
3. Zhu, Z. e Fang, Z., *Anal. Chim. Acta*, (1987), **198**, 25.
4. Marion, P. Rouillier, M. C., Blet, V. e Pons, M. N., *Anal. Chim. Acta*, (1990) **238**, 117.