

AMOSTRAGEM BINÁRIA EM SISTEMA DE ANÁLISES QUÍMICA EM FLUXO EMPREGANDO A FORÇA GRAVITACIONAL PARA MOVIMENTAR AS SOLUÇÕES. DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CLORETO

Boaventura Freire dos Reis e Maria Fernanda Giné

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo - Av. Centenário, 303 - CP 96 - 13416-000 - Piracicaba - SP

Cristiane de Azevedo Tumang

Instituto de Química de S. Carlos - Universidade de São Paulo

Recebido em 12/5/95; aceito em 16/8/95

BINARY SAMPLING IN FLOW ANALYSIS EXPLOITING GRAVITATIONAL FORCE FOR SOLUTION PROPELLING. A continuous flow procedure based on the binary sampling approach for spectrophotometric determination of chloride in natural waters, employing gravitational force to propel sample and reagent solutions is described. A flow network consisted of solenoid valves controlled by a 386 microcomputer, was designed to implement the binary sampling process. The main parameters concerned with the binary sampling approach were investigated. The feasibility of the flow network was demonstrated by spectrophotometric determination of chloride in natural waters, using the reaction with mercury thiocyanate in an acid medium containing iron (III). Profitable features such as a throughput of 160 determination per hour, a relative standard deviation of 0.6% and a reagent consumption of 57.2 μl (0.11 mM $\text{Hg}(\text{SCN})_2$) per determination were achieved.

Keywords: flow analysis; binary sampling; chloride determination; low reagent consumption.

INTRODUÇÃO

O processo de análise química por injeção em fluxo (FIA), como proposto há 20 anos¹, tem como princípio básico a inserção de uma alíquota da amostra em um fluido carregador que a transporta para o detector. Os reagentes, em geral, são adicionados à amostra por confluência ao longo do percurso analítico². Este processo apresenta como grande atração, a possibilidade de automatização da análise química com pouco dispêndio de recursos, pois o mesmo pode ser implementado empregando-se equipamento de baixo custo e de uso comum em laboratório de química analítica.

O módulo de análise elaborado para executar um dado procedimento analítico, em geral emprega para inserir a amostra no percurso analítico, as válvulas de 6 vias³ e em menor escala, o injetor comutador⁴. Embora tenham estrutura física distintas, estes dispositivos operam sobre o conceito de comutação solidária e os diagramas de fluxo são elaborados em função desta característica.

As válvulas solenóides de três vias podem ser agrupadas para formar uma unidade de comutação, podendo inserir as alíquotas da amostra no percurso analítico de maneira semelhante aos dispositivos citados, tendo como vantagem não possuir partes móveis externas⁵.

Empregando-se válvulas solenóides, o diagrama de fluxo pode ser arranjado de modo que cada válvula pode ser acionada individualmente, o que possibilita implementar o módulo de análise com uma estrutura ativa, cujas funções podem ser selecionadas por software. Lançando-se mão destes recursos, foram propostos módulos de análise para efetuar diluição em linha⁶ e para automatizar o processo de adição de padrões⁷.

Quando empregamos o processo FIA usual, o módulo de análise tem um canal de bombeamento para cada solução, assim em espectrofotometria de absorção molecular, o diagrama de fluxos mais simples necessita de três canais independentes: um para encher a alça de amostragem; um para o fluido carregador; e outro para o reagente cromogênico.

O emprego de válvulas solenóides como componentes básicos do módulo de análise possibilitou o desenvolvimento de dois novos processos para inserir a amostra e os reagentes no percurso analítico, empregando diagramas de fluxo com um único canal de bombeamento^{8,9,10}. Como propulsor de fluido foram usados gás comprimido⁸ e bomba peristáltica^{9,10}.

No processo de amostragem binária, a inserção da amostra e do reagente no percurso analítico é feita por tempo, portanto a eficiência do processo e a precisão dos resultados analíticos dependem, substancialmente, da qualidade da bomba peristáltica empregada para movimentar as soluções. Em geral, a bomba peristáltica é o equipamento de custo mais elevado na implantação de um procedimento de análise química em fluxo. O módulo de análise empregando gás comprimido para movimentar as soluções dos reagentes⁸, não tem o custo da bomba peristáltica, mas é necessário dispor de um regulador de pressão para manter a vazão constante durante a execução das análises.

A aceleração da gravidade tem sido empregada em substituição à bomba peristáltica, sendo que bons resultados foram obtidos, quando a reação necessitava apenas de um reagente e foi usado como carregador¹⁰. Quando são necessários dois reagentes, os quais não podem ser misturados previamente, um deles é, obrigatoriamente, adicionado à amostra por confluência, e as dificuldades surgem a partir deste fato. Quando é empregada a força gravitacional para movimentar uma solução, a vazão do fluido depende de vários parâmetros: altura do reservatório da solução em relação ao descarte; comprimento e diâmetro interno da tubulação; viscosidade da solução; etc. Uma vez mantidos constantes estes parâmetros, a vazão é a mesma ao longo do percurso analítico, independente das confluências empregadas para adicionar as soluções de reagentes. Quando é necessário misturar duas soluções por confluência, ocorre uma divisão da vazão cuja partição depende do diâmetro dos tubos, das alturas dos reservatórios das soluções e da viscosidade das mesmas. Em consequência qualquer flutuação nestes parâmetros afeta a precisão das medidas.

No processo de amostragem binária^{9,10} é aberto em cada instante um único canal, por meio do qual é efetuada a inserção no

percurso analítico de uma alíquota da amostra ou da solução de reagente. Neste caso, não ocorre divisão da vazão total na confluência, quando o reagente ou a amostra está sendo inserido no percurso analítico.

Considerando-se as características deste processo de amostragem, pretende-se desenvolver um módulo de análise empregando a aceleração da gravidade para movimentar as soluções. O desempenho do módulo de análise será averiguado determinando-se cloreto em extratos de solo por espectrofotometria. A detecção será baseada na formação do composto tiocianato férrico, usando como meio reacional uma solução de cloreto de mercúrio e nitrato férrico em meio levemente ácido¹².

PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e acessórios

O módulo de análise foi constituído por um espectrofotômetro Fento, modelo 432, registrador potenciométrico ECB 201, microcomputador 386 equipado com interface digital⁹, válvulas solenóides de três vias e bobinas de reação feitas com tubo de polietileno com diâmetro interno de 0,8mm.

O espectrofotômetro foi usado com celas de fluxo de 30 e de 70 μ l, construídas em acrílico, tendo passo óptico de 5 e 11mm, respectivamente¹³.

O software desenvolvido para controlar o acionamento das válvulas, foi escrito em Quick BASIC 4.5 e permitia programar o acionamento das válvulas em intervalos de tempo múltiplos de 0,1s.

Soluções

Em todos os experimentos foram usados reagentes de grau analítico e água destilada e deionizada. A solução do reagente cromogênico, 37,1mM em sulfato férrico e 1,9mM em tiocianato de mercúrio (II), foi preparada da seguinte forma: dissolveu-se 0,6260g de Hg(SCN)₂ em 150ml de álcool etílico, e a esta solução foi adicionado 140 ml de uma solução de ácido nítrico 1,4M; dissolveu-se 14,850g de Fe₂(SO₄)₃ em 600ml de água sob aquecimento; e após esfriar esta solução à temperatura ambiente, as duas foram misturadas e o volume foi completado para 1000ml. Soluções padrões 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; e 50,0mg/l de cloreto em ácido nítrico 0,014M, foram preparadas por diluição a partir de uma solução estoque de 1000mg/l. Como fluido carregador foi usada uma solução de ácido nítrico 0,014M.

Descrição do funcionamento do módulo de análise

O processo de amostragem binária tem como conceito básico, a inserção no percurso analítico de uma alíquota da amostra seguida por uma alíquota do reagente. O módulo de análise representado pelo diagrama de fluxo da figura 1, foi projetado para implementar este processo. Na posição mostrada no diagrama, todas as válvulas estão desligadas, e somente a solução carregadora (Ca) está escoando através do percurso analítico.

Acionando-se ao mesmo tempo as válvulas solenóides V₁, V₃ e V₄, conforme está indicado no diagrama de tempo, interrompe-se o fluxo da solução carregadora Ca, sendo que ao mesmo tempo, a amostra começa a fluir através das válvulas V₃ e V₄. Esta etapa tem como finalidade encher com a amostra, o percurso compreendido do reservatório que a contém, até o ponto de confluência Y. Deste modo, além de lavar este percurso com a solução da amostra, evita-se que bolhas de ar inseridas durante a troca da amostra, penetrem no percurso analítico.

Acionando-se as válvulas V₁ e V₂ ao mesmo tempo, o fluxo de Ca é interrompido, sendo bombeada em seu lugar a solução da amostra (A). Tendo passado um intervalo de tempo Δt_1 , uma alíquota da amostra de volume $v = v_z \times \Delta t_1$ (v_z = vazão em $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) é inserida no percurso analítico. Esta alíquota

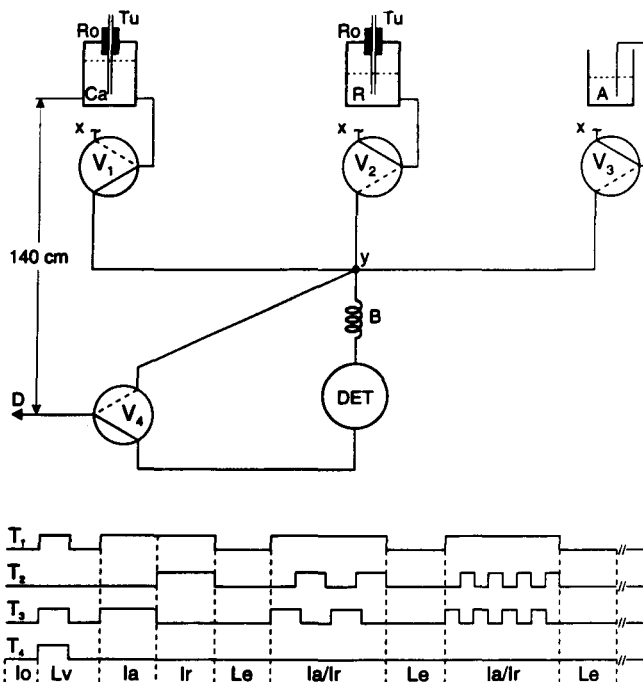


Figura 1. Diagrama de fluxo para fazer amostragem binária. V₁, V₂, V₃ e V₄ = válvulas solenóides de três vias; B = bobina de reação, diâmetro interno = 0,8mm; DET = espectrofotômetro a 480nm; A = amostra ou padrão; Ca = carregador da amostra, ácido nítrico 0,014M; R = reagente; x = bloqueio de uma via das válvulas; y = junção de 5 vias feita de acrílico; Ro = rolha; Tu = tubo de vidro, diâmetro interno = 2mm; e D = descarte de solução. O tubo que liga o recipiente da solução carregadora à válvula V₁, o detector a V₄ e desta ao descarte, tem diâmetro interno de 3mm. T₁, T₂, T₃ e T₄ = tempo de acionamento das válvulas V₁, V₂, V₃ e V₄, respectivamente. O traço em nível mais alto indica que válvula correspondente foi acionada e a largura indica a duração do acionamento. Io = válvulas desligadas, Lv = lavagem do percurso de A até V₄ com a amostra, Ia = inserção da amostra, Ir = inserção do reagente, Le = leitura do sinal, Ia/Ir = inserção sequencial de mais de uma alíquota da amostra e do reagente.

de amostra ocupa uma fração do percurso analítico, de comprimento $x = v/a$ cm (a = área transversal do tubo em cm^2). Desligando-se a válvula V₁ e ao mesmo tempo ligando-se as válvulas V₃ e V₂ durante o mesmo intervalo de tempo, uma alíquota de igual volume do reagente (R) é introduzida no percurso analítico. Desligando-se as válvulas V₂ e V₃, a solução carregadora escoava novamente e transporta as alíquotas da amostra e do reagente para o detector. A amostra e o reagente tem uma interface de contato e durante o deslocamento para o detector, ocorre dispersão mútua a partir desta interface, possibilitando o desenvolvimento da reação química. O grau de mistura aumenta com o percurso analítico, e o ideal seria que houvesse uma completa coalescência entre as duas soluções antes de alcançar o detector.

Dividindo-se a alíquota da amostra e a do reagente em duas partes iguais, e inserindo as mesmas no percurso analítico de forma alternada, serão geradas três interfaces de contato entre as alíquotas das soluções. Isto pode ser implementado, diminuindo-se pela metade o intervalo de tempo de acionamento das válvulas ($\Delta t_2 = \Delta t_1/2$). Executando-se duas vezes o ciclo de amostragem, o volume da amostra e do reagente inseridos no percurso analítico será igual ao do primeiro caso. Este intervalo de tempo pode ser também diminuído mais vezes, seguindo a mesma lógica ($\Delta t_2 = \Delta t_1/2$, $\Delta t_3 = \Delta t_2/2, \dots, \Delta t_n = \Delta t_{n-1}/2$), tomando-se em cada sequência, alíquotas com volumes iguais a metade do volume daquelas da sequência anterior. Assim, a

partir do ponto *y*, o percurso analítico (B) é carregado com uma fila de pequenas alíquotas da amostra, separadas por alíquotas do reagente tendo o mesmo volume. Sem alterar a estrutura física do módulo de análise e mantendo-se a mesma razão entre o volume da amostra e do reagente, podemos melhorar as condições de mistura. Na figura 2 é mostrado o modelo do que supõe-se que ocorre quando o processo descrito é implementado empregando-se um reagente cromogênico.

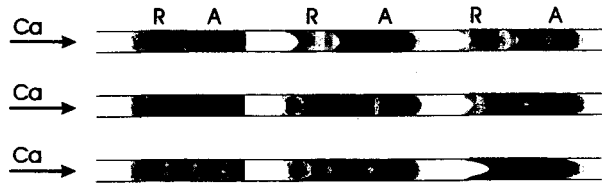


Figura 2. Representação em modelo da amostragem binária. A = amostra, R = reagente.

Os experimentos realizados para estudar os parâmetros que governam a amostragem binária, segundo o modelo da figura 2, foram executados com o módulo de análise da figura 1, empregando-se um espectrofotômetro com cela de fluxo de 30 μ l, uma solução padrão contendo 50mg/l de cloreto. Os frascos contendo a solução carregadora, o reagente e a amostra foram colocados 1,45cm acima do nível do descarte. Os tubos que ligam os reservatórios da amostra e do reagente ao ponto de confluência, tem diâmetro interno de 0,8mm, enquanto o que liga o reservatório da solução carregadora, tem diâmetro interno de 3mm. As vazões foram determinadas, coletando-se o efluente durante 20 min, colocando-se uma bureta no local indicado para descarte (Fig.1). Para os percursos analíticos de 50, 100 e 150cm, as vazões determinadas foram 1,08; 0,89; e 0,67ml/min para a amostra e o reagente e 3,3; 2,9 e 2,2ml/min, para a solução carregadora, respectivamente. A partir das vazões da amostra e do reagente, foram definidos os intervalos de tempo para duração do acionamento das válvulas solenóides. Assim, nos experimentos realizados com os percursos analíticos de 50, 100 e 150cm, as alíquotas da amostra e do reagente inseridas tinham o mesmo volume.

Inicialmente, os intervalos de tempos para acionamento das válvulas $V_1 + V_3$ (inserção da amostra) e $V_1 + V_2$ (inserção do reagente), foram programados para inserir no percurso analítico uma alíquota da amostra de 72 μ l, seguida por uma alíquota do reagente com o mesmo volume. Esta mesma estratégia foi empregada para inserir alíquotas com volumes de 144, 216, 288, 360, 432, 504, 576, 648, 720 μ l. Estes experimentos foram executados, empregando-se percursos analíticos de 50, 100 e 150cm. O teste correspondente a cada volume foi repetido 4 vezes.

Estes experimentos visaram implementar a primeira etapa do modelo (Fig.2), em função dos volumes das alíquotas e do comprimento do percurso analítico. As etapas seguintes foram implementadas, estabelecendo-se a seguinte estratégia: repetiu-se a inserção das alíquotas de 72 μ l; a alíquota de 144 foi dividida em 2 de 72 μ l, a de 216 em 3 de 72 μ l; a de 288 em 4 de 72 μ l; e assim por diante até alíquota de 720 μ l. O acionamento das válvulas $V_1 + V_3$ (inserção da amostra) e $V_1 + V_2$ (inserção do reagente), foi executado de forma alternada, possibilitando inserir no percurso analítico uma fila de alíquotas de amostra de 72 μ l, separadas entre si por alíquotas do reagente tendo também este volume. Nestas condições, os volumes de amostra e de reagente inseridos no percurso analítico, em cada experimento, foi igual ao empregado nos experimentos descritos no parágrafo anterior.

Os experimentos descritos no último parágrafo foram repetidos 3 vezes, com os tempos de acionamento das válvulas solenóides programados para tomar volumes de 36, 18 e 9 μ l.

O ciclo de inserção foi repetido o número de vezes necessário, para que os volumes de cada alíquota de amostra e de reagente inseridos no percurso analítico em cada caso, fossem iguais aos correspondentes a cada etapa descrita no último parágrafo.

O objetivo deste trabalho, além de verificar a possibilidade de usar a força gravitacional para movimentar soluções em um módulo de análise com amostragem binária, é desenvolver um procedimento para determinar cloreto em águas naturais por espectrofotometria de absorção molecular. Nos experimentos descritos nos parágrafos anteriores, empregou-se uma cela de fluxo com passo óptico de 5mm (volume = 30 μ l), para evitar que a diluição provocada pela cela de fluxo, dificultasse o entendimento do processo e para compensar a perda de sensibilidade, usou-se uma solução padrão contendo 50mg/l de cloreto.

A faixa de concentração das amostras a serem analisadas estava abaixo deste valor, então trocou-se a cela de fluxo por uma com passo óptico de 11mm (volume=70 μ l). Considerando-se que as reações químicas envolvidas têm cinética rápida, escolheu-se o percurso analítico 50cm visando alcançar alta velocidade analítica. O programa de controle foi elaborado para acionar as válvulas solenóides para inserir no percurso analítico uma alíquota de amostra de 57,6 μ l, dividida em 8 frações de amostra 7,2 μ l, separadas entre si, por 8 frações do reagente também com volume de 7,2 μ l.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nos sistemas de análise química por injeção em fluxo (FIA) com configuração em confluência, a adição do reagente à zona da amostra é constante, e não depende do comprimento da alça de amostragem. Justamente o contrário ocorre na amostragem binária. As alíquotas da amostra e do reagente são inseridas sequencialmente no percurso analítico, formando uma fila de composição alternada (Fig.2). Enquanto essa fila é transportada para o detector, ocorre dispersão mútua entre as mesmas, o que possibilita o desenvolvimento da reação química para formação do composto a ser detectado. Além da natureza físico-química das soluções, têm um efeito marcante sobre a dispersão, o comprimento do percurso analítico e o volume da alíquota de amostra e do reagente. A extensão em que estes dois parâmetros afetam o sinal analítico, pode ser observada nas figuras 3, 4 e 5. Nestas 3 figuras, o primeiro ponto de cada curva corresponde a inserção de uma alíquota de amostra de 72 μ l, seguida por uma alíquota do reagente tendo o mesmo volume. Portanto os respectivos sinais teriam que ser iguais nas curvas a e b.

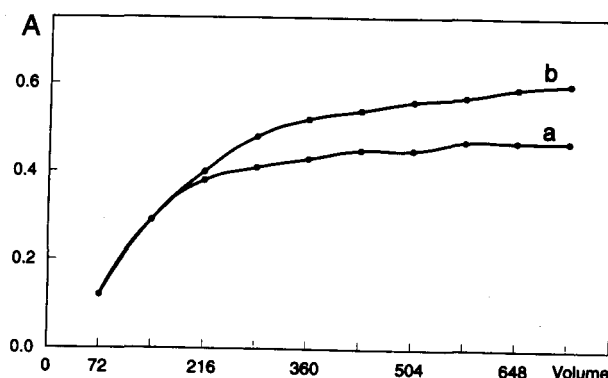


Figura 3. Efeito do volume das alíquotas da amostra em função da forma de inserção. A = absorbância, volume= μ l. Percurso analítico, 50cm; solução padrão, 50mg/l Cl⁻; detecção, 480nm. A curva a corresponde as alíquotas de amostra de 72, 144, 216, 288, 360, 432, 504, 576, 648, 720 μ l, inseridas no percurso analítico seguidas por alíquotas do reagente com o mesmo volume. A curva b corresponde a alíquotas de amostra com os mesmos volumes da curva a, inseridas em frações de 72 μ l separadas entre si por alíquotas do reagente com volume de 72 μ l.

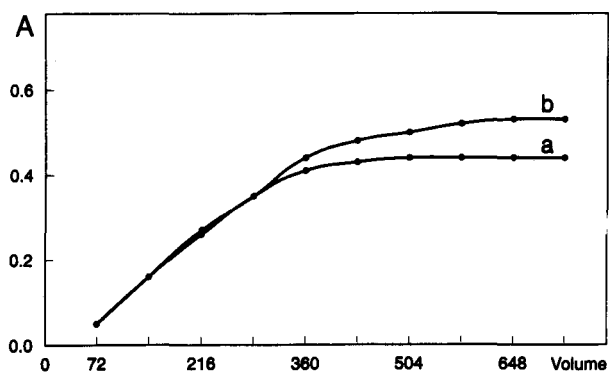


Figura 4. Efeito do volume das alíquotas da amostra em função da forma de inserção. Percurso analítico, 100cm. Os demais parâmetros foram os mesmos da figura 3.

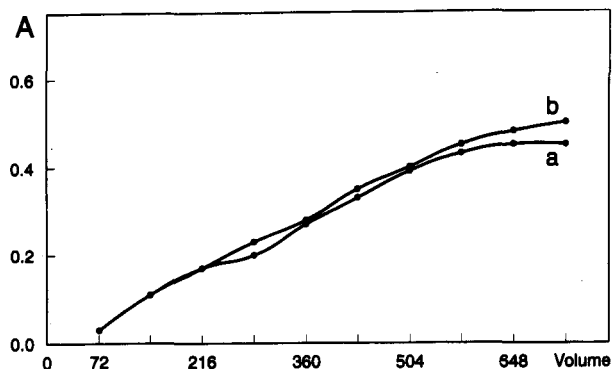


Figura 5. Efeito do volume das alíquotas da amostra em função da forma de inserção. Percurso analítico, 150cm. Os demais parâmetros foram os mesmos da figura 3.

Quando foram empregados percursos analíticos de 50cm, as duas curvas deixaram de ser coincidentes, a partir de alíquotas de amostra com volume acima de 144µl. Este efeito indica que a forma de inserção das alíquotas da amostra e dos reagentes, afetou de forma diferente a mistura das duas soluções e em consequência a estequiometria da reação. Trata-se de uma reação com cinética rápida, portanto podemos imaginar que a diminuição do sinal, observada na curva a, foi causada por uma ineficiente distribuição do reagente em toda extensão da zona da amostra. A alíquota de 216µl ocupava uma extensão do percurso analítico de 43,2cm, o que corresponde a 86% do percurso analítico. Em consequência disto pode-se afirmar que para alíquotas de amostra com volumes desta ordem ou maiores, uma fração considerável da amostra não era misturada com o reagente. A tendência à formação de um platô a partir da alíquota de 288µl, corrobora esta suposição.

A curva b embora tenha um comportamento assintótico, apresenta um ganho de sinal, que chega a 20% em relação a curva a, quando o volume da alíquota inserida foi de 504µl, dividida em 7 frações de 72µl. Neste ponto, durante a amostragem, cada fração da amostra e do reagente ocupava uma extensão de 14cm do percurso analítico, portanto até chegar ao detector percorriam mais 36 cm. Em vista disto, observa-se um aumento do sinal analítico.

Quando foi empregado o percurso analítico de 100cm (Fig.4), observa-se que as curvas são coincidentes até as alíquotas com volume de 288µl (fração do percurso analítico ocupada = 57,6cm). Neste ponto, o comprimento do percurso analítico era 43% maior que o das alíquotas. Os resultados mostram que foi suficiente para possibilitar a mistura entre a amostra e o reagente, equivalente à produzida dividindo-se ambas alíquotas em frações de 72µl (curva b). A diminuição

do sinal da curva a em relação à curva b, para alíquotas com volumes acima de 288µl, pode ser dada a mesma interpretação apresentada no parágrafo anterior para a figura 3.

Analisando-se a figura 5, observa-se que ela é praticamente um corolário das figuras 3 e 4. O intervalo em que as duas curvas são coincidentes, estende-se até as alíquotas com volumes de 504µl. Observa-se, também que nesta faixa, o sinal registrado apresenta uma resposta praticamente linear com o volume das alíquotas. Este efeito é completamente diferente do que se observa nos sistemas FIA, onde é empregado injeção com alça de amostragem. O sinal aumenta com o comprimento da alça de amostragem, mas não apresenta uma resposta linear com o volume injetado².

Outros experimentos foram realizados, diminuindo-se as frações das alíquotas para 36, 18 e 9µl, mantendo-se a mesma estratégia discutida nos parágrafos anteriores. Para o percurso analítico de 150cm, não foi observado nenhuma diferença, entretanto para os percursos de 100 e 50cm, observou-se um aumento significativo do intervalo de coincidência entre as duas curvas, principalmente, para o percurso analítico de 50cm, quando as alíquotas foram divididas em frações de 9µl.

Nos módulos de análise com bomba peristáltica a vazão é constante, sendo independente do comprimento do percurso analítico, do diâmetro do tubo e da viscosidade das soluções, além disto em cada confluência as vazões se somam. Estas características facilitam o projeto do módulo de análise, como a vazão é constante, garante o mesmo tempo de residência para os padrões e para as amostras. Em vista disto, as reações químicas não precisam completar-se, para garantir boa precisão das medidas. Esta é uma das principais características do processo de análise química por injeção em fluxo (FIA).

Quando emprega-se a aceleração da gravidade para movimentar as soluções em um módulo de análise química em fluxo, a vazão depende da impedância hidrodinâmica do módulo de análise, tendo como principais parâmetros o comprimento do percurso analítico, o diâmetros dos tubos e a viscosidade das soluções. Neste trabalho, as reações que ocorrem para formar o composto a ser detectado, tem cinética rápida, portanto variações no tempo de residência da amostra no percurso analítico, provavelmente não afetariam a precisão dos resultados. Entretanto, no processo de amostragem binária a inserção das alíquotas da amostra e do reagente, é feita em função do tempo, conseqüentemente, qualquer variação na vazão afeta de modo significativo a precisão das medidas. Tendo em vista garantir vazão constante ao longo do tempo, empregaram-se frascos de Mariot¹⁰ como reservatório da solução carregadora e do reagente.

Tendo como objetivo verificar a precisão das medidas, efetuou-se 17 inserções sequenciais, sendo os respectivos registros mostrados na figura 6. Observa-se ótima reprodutibilidade dos sinais, de onde calculou-se um desvio padrão relativo de 0,6%. Além disto, o perfil do pico traçado em velocidade mais alta, apresenta ótima estabilidade. Este fato revela que mesmo com um percurso analítico de 50cm de comprimento, a amostra e o reagente alcançam uma boa mistura.

Uma vez estabelecidas as condições operacionais, um conjunto de amostras de águas naturais foram analisadas e o respectivos registros são mostrados na figura 7. Desta figura deduz-se que o módulo de análise em questão, apresenta uma velocidade analítica de 160 determinações por hora e boa estabilidade ao longo do tempo.

O sinal registrado correspondente ao branco apresenta um valor relativamente alto, em comparação com que se observa no sistema FIA usual¹¹, mas era esperado, pois o reagente apresenta cor e absorve no mesmo comprimento de onda do composto formado. Sendo necessário analisar amostras mais diluídas, este efeito pode ser minimizado, diluindo-se o reagente.

Nos módulos de análise que empregam o conceito de amostragem binária^{8,9}, em cada instante somente uma entrada de fluido é

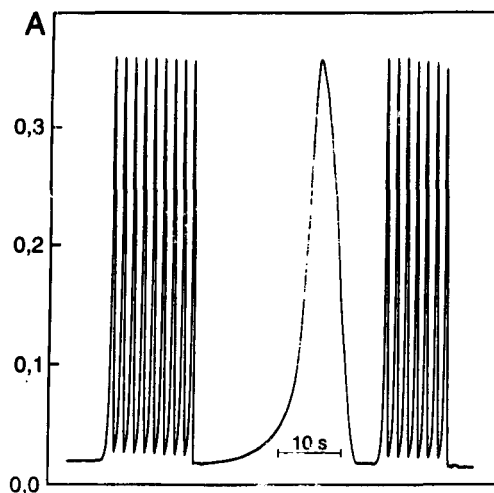


Figura 6. Teste para verificar a reprodutibilidade do sinal analítico. A = absorbância. Percurso analítico = 50cm; cela de fluxo 70 μ l, passo óptico = 11mm. Aliquotas de amostra e de reagentes = 57,6 μ l, divididas em 8 frações de 7,2 μ l e inseridas no percurso de forma alternada. Os demais parâmetros foram os mesmos da figura 3. Foi utilizada uma amostra com concentração em torno de 12mg/l.

ativada. Em vista disso, no módulo de análise deste trabalho (Fig. 1), durante a troca de amostra o fluxo da solução carregadora é interrompido. Para evitar contaminação entre as amostras, foi necessário estabelecer um intervalo de tempo de 12s, para lavar o tubo que conduzia a amostra do recipiente até o ponto de inserção no percurso analítico. Os espaços observados entre as replicatas dos padrões e das amostras, corresponde a este fato. Entretanto, mesmo tendo que estabelecer esta condição, foi possível alcançar uma velocidade de 160 determinações por hora.

Nos sistemas FIA usuais, comuta-se o injetor para a posição de amostragem para encher a alça de amostragem, em seguida desloca-se o injetor para a posição de inserção, então a alíquota da amostra é deslocada pelo carregador e ao passar por uma confluência recebe o reagente. No caso da amostragem binária existe apenas uma etapa, a amostragem é feita, inserindo-se a amostra e o reagente diretamente no percurso analítico, e assim compensando o tempo mais longo necessário à troca de amostra.

Em cada determinação foram inseridos no percurso analítico alíquotas de 57,2 μ l da solução do reagente, assim o consumo de Hg(SCN)₂ foi de 0,11mM por determinação. Este fato tem grande importância, considerando-se que o mercúrio é um poluente, portanto o efluente precisa ser controlado. No procedimento empregando um sistema FIA usual¹², a velocidade analítica é praticamente a mesma, mas o consumo de reagente é de 14 vezes maior do que o observado no presente trabalho.

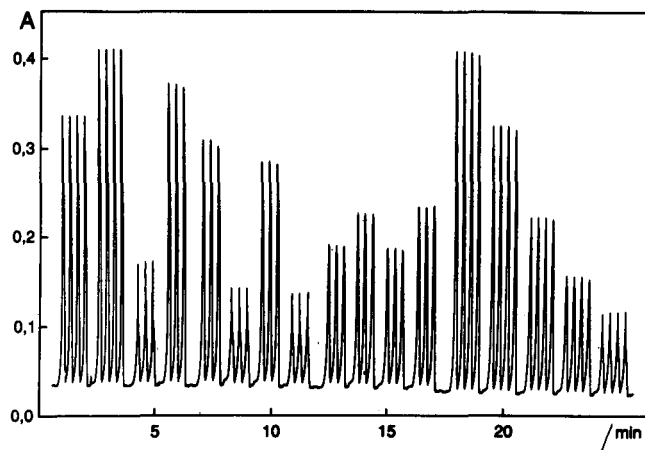


Figura 7. Análise de rotina. Da direita para a esquerda os registros correspondem aos padrões de concentração 0,0; 2,5; 5,0; 10,0; e 15,0mg/l Cl, seguidos por 10 amostras em triplicatas e os padrões de 15,0 e 10,0mg/l Cl. Os demais parâmetros foram os mesmos da figura 6.

AGRADECIMENTOS

FAPESP, CNPq e FINEP.

REFERÊNCIAS

1. Ruzicka, J.; *Analyst* **1994**, *119*, 1925.
2. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Kronka, E. A. M.; *Quím. Nova* **1989**, *12*, 82.
3. Muraki, H.; Higuchi, K.; Sasaki, M.; Korenaga, T.; Tōei, K.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *261*, 345.
4. Reis, B. F.; Bergamin, H. F^o.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 570.
5. Farias, L. C.; Pasquini C.; *Quím. Nova* **1992**, *14*, 216.
6. Reis, B. F.; Mrtelli, P. B.; Menegário, A. A.; Giné, M. F.; *Quím. Nova* **1993**, *16*, 109.
7. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Krug, F. J.; Bergamin, H. F^o.; *J. A. Atom. Spectrometry* **1992**, *7*, 865.
8. Malcome-Lawes, D. J.; Pasquini, C.; *Autom. Chem.* **1988**, *10*, 192.
9. Reis, B. F.; Giné, M. F.; Zagatto, E. A. G.; Lima, J. L. F. C.; Lapa, R. A.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *293*, 129.
10. Martelli, P. B.; Reis, B. F.; Kronka, E. A. M.; Bergamin, H. F^o.; Korn., M.; Zagatto, E. A. G.; Lima, J. L. F. C.; Araújo, A. N.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *308*, 397.
11. Andrade, J. C.; Ferreira, M.; Baccan, N.; *Quím. Nova* **1986**, *9*, 123.
12. Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; Mosbaek, H.; Krug, F. J.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1858.
13. Reis, B. F.; *Quím. Nova* **1994**, *17*, 228.

Publicação financiada pela FAPESP