

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

"Este exemplar corresponde a
per Mário César Ugulino de Araújo
Emissão Julgadora"



Tese de Doutorado

Orientador: Roy Edward Bruns

"DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS AUTOMATIZADOS DE A-
DIÇÕES PADRÃO E ELIMINAÇÃO DE INTERFERÊNCIAS EM
ANÁLISES ESPECTROFOTOMÉTRICAS DE ROCHAS, MINE-
RAIS E LIGAS PELA APLICAÇÃO DO MÉTODO GENERALI-
ZADO DE ADIÇÕES PADRÃO".

- Mário César Ugulino de Araújo -

Campinas - 1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A minha esposa Regiane, ao meu filho Tiago,
à minha mãe Cristina, ao meu pai Leonardo
(in memoriam) e a toda minha família,

DEDICO

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Roy E. Bruns, pelo projeto de pesquisa, pela orientação e pela amizade durante todo este trabalho.
- Ao Prof. Dr. Célio Pasquini, que sempre nos acompanhou em todos os passos do desenvolvimento deste trabalho, orientando, incentivando, discutindo e dando idéias.
- Ao grupo de radioquímica e química analítica do CENA, Krug, Jacintho, Fernanda, Boaventura, Bergamin e em especial ao Zagatto, pela colaboração, apoio, incentivo, dedicação e amizade.
- A UFPB e em especial aos professores do Departamento de Química pela oportunidade concedida.
- Ao Geraldo e Marileide Lira pela acolhida e amizade.
- Aos colegas do laboratório do prof. Godinho, pela paciência.
- A Marilene e Antônio do Vale pela colaboração.
- A todos colegas e amigos da UNICAMP que de forma direta ou indireta colaboraram para elaboração deste trabalho.
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.
- Aos membros da Comissão Examinadora deste trabalho de quem aguardo críticas construtivas e sugestões para desenvolvimento futuro.
- A CAPES e ao CNPq pelas bolsas concedidas.

INDICE

	página
Abreviações	
Resumo	
Abstract	
Capítulo I - Introdução	1
I.1 - Análise por Injeção em Fluxo	4
I.2 - As Técnicas Automatizadas de Adições Pa- drão	6
I.3 - Objetivos do Trabalho	13
Capítulo II - O Método Generalizado de Adições Padrão (MGAP)	14
II.1 - Desenvolvimento Matemático	14
II.2 - Considerações sobre o Programa GSAM	19
II.3 - O Programa GSAMIN	20
Capítulo III - O Método AIF de Adições Padrão por Zo- nas Confluentes (APZC)	23
III.1 - Parte Experimental	24
III.1.1 - Reagentes, Padrões e Amostras	24
III.1.2 - Materiais e Equipamentos	25
III.1.3 - O Sistema APZC	27
III.1.4 - Dimensionamento do Sistema APZC	27

III.1.5 - Procedimento das Análises	31
III.2 - Correção da Assimetria do Sistema APZC	32
III.3 - Resultados e Discussão	35
Capítulo IV - O Método AIF de Adições Padrão por Vari- ação do Volume Injetado (APVVI)	43
IV.1 - Parte Experimental	45
IV.1.1 - Reagentes, Padrões e Amostras	45
IV.1.2 - Materiais e Equipamentos	46
IV.1.3 - O Sistema APVVI	47
IV.1.4 - Dimensionamento do Sistema APVVI	49
IV.1.5 - Procedimento das Análises	51
IV.2 - Cálculo das Concentrações Adicionadas .	52
IV.3 - Correção da Assimetria do Sistema APVVI	53
IV.4 - Resultados e Discussão	56
Capítulo V - O Método AIF de Adições Padrão por Explo- ração do Gradiente de Concentração APEGC	58
V.1 - Parte Experimental	60
V.1.1 - Reagentes, Padrões e Amostras	60
V.1.2 - Materiais e Equipamentos	62
V.1.3 - Os Sistemas APEGC	62
V.1.4 - Dimensionamento dos Sistemas APEGC	65
V.1.5 - Procedimento das Análises	67
V.2 - Cálculo das Concentrações Adicionadas . .	70
V.3 - Correção da Assimetria dos Sistemas APEGC	71
V.4 - Sistema Digital de Aquisições de Dados	

para o Sistema APEGCC	71
V.5 - Resultados e Discussão	73
Capítulo VI - Conclusões	82
Referências	86
Apêndice A - Programa GSAMIN:FOR	
Apêndice B - Programa MQLRG.FOR	
Apêndice C - Programa COLEDAD.ASM	

FIGURAS

II.1 - O método de adições padrão para amostra sem efeito de matriz (A); com efeito de matriz (B) e com efeito de matriz mais interferência espectral (C)	16
III.1 - Diagrama do sistema APZC	28
III.2 - Efeito da vazão de bombeamento que atinge o EEAPI no sinal (I)	36
IV.1 - Diagrama do sistema APVVI	48
IV.2 - Sinais correspondentes à determinação de Ca por EAAC na amostra de rocha fosfática usando o sistema APVVI	51

V.1 - Diagramas dos sistemas APEGCC usados para análise das amostras sintéticas (a) e certificadas (b)	63
V.2 - Sinais obtidos pela aplicação do sistema APEGCC à análise de K por FC	68

TABELAS

III.1 - As condições de operação do EEAPI	26
III.2 - Resultados das concentrações iniciais (mg/l) para análises da amostra sintética	38
III.3 - Matriz [K] relacionada à análise da amostra sintética usando o sistema APZC-EEAPI-MGAP . .	40
III.4 - Resultados das concentrações iniciais (mg/l) para análises das ligas	41
IV.1 - Resultados (em porcentagem de CaO) para análise de Ca nas amostras certificadas	57
V.1 - Resultados (em mg/l) para análise de Ca quando a vazão de ar no FC é variada	74
V.2 - Resultados (mg/l) para análise de Ca, K e Na em diferentes amostras sintéticas em etanol	76
V.3 - Resultados (mg/l) para análise simultânea de Ca, K e Na em duas soluções etanólicas	77
V.4 - Matriz [K] relacionada a análise usando o sistema APEGCC-FC-MGAP da amostra sintética que contém 200 mg/l de Ca, 10,0 mg/l de K, 2,50 mg/l de Na e 10% (v/v) de etanol	78

V.5 - Resultados (em porcentagem dos respectivos óxi- dos) para análise de Ca, K e Na nas amostras certificadas	79
V.6 - Resultados (em molaridade) para análise de Ni, Co, Cu e Cr_2O_7 em uma amostra sintética	80

ABREVIACÕES

AIF - Análise por Injeção em Fluxo.

APEGC - Sistema AIF de Adições Padrão por Exploração do Gradiente de Concentração.

APVVI - Sistema AIF de Adições Padrão por Variação do Volume Injetado.

APZC - Sistema AIF de Adições Padrão por Zonas Confluentes.

EAAC - Espectrometria ou Espectrômetro de Absorção Atômica em Chama.

EAM - Espectrofotometria ou Espectrofotômetro de Absorção Molecular UV-Visível.

EEAPI - Espectrometria ou Espectrômetro de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido em Argônio.

FC - Fotometria ou Fotômetro de Chama.

MAP - Método de Adições Padrão.

MGAP - Método Generalizado de Adições Padrão.

"Desenvolvimento de Sistemas Automatizados de Adições Padrão e Eliminação de Interferências em Análise Espectrofotométricas de Rochas, Minerais e Ligas pela Aplicação do Método Generalizado de Adições Padrão".

Orientado: Mário César Ugulino de Araújo

Orientador: Roy Edward Bruns

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas-SP (Brasil).

RESUMO

A correção de interferências químicas, físicas, espectrais e/ou matriciais por métodos de adições padrão, necessita geralmente da preparação de uma série de soluções padrão e a adição destas soluções à amostra. Se procedimentos manuais de adições são empregados eles, além de trabalhosos, usualmente apresentam um consumo relativamente alto de reagentes e amostras e uma baixa velocidade analítica; além de que, são geralmente acessíveis às contaminações devido ao grande número de etapas analíticas (por exemplo, pipetagens) envolvidas. Para superar estes problemas, foram desenvolvidos neste trabalho três sistemas de adições padrão que utilizam a técnica de análise por injeção em

fluxo (AIF) - o sistema baseado no processo de zonas confluentes (APZC); o baseado na variação do volume injetado (APVVI) e o baseado na exploração dos gradientes de concentração (APEGC). Para o sistema APEGC foi desenvolvido um processo de controle e aquisição de dados usando um "kit" de microprocessador, acoplado a um microcomputador encarregado do armazenamento e tratamento matemático dos dados.

Os sistemas desenvolvidos aqui foram aplicados à análises simultânea de Ni, Cu e Zn em ligas Níquel-Cobre, usando espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido; de Ca, Na e K em amostras certificadas de calcário, cimento e rocha fosfática, usando fotometria de chama e de Ni, Co, Cu e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ em amostras sintéticas, usando espectrometria de absorção molecular UV-Visível. O método generalizado de adições padrão foi usado para corrigir os efeitos de interferências intercomponentes. O tempo necessário para o completo procedimento envolvendo a determinação de um componente, ficou geralmente em torno de 10 min para os sistemas APZC e APVVI e de 2 min para o sistema APEGC. Os desvios padrão relativos dos resultados obtidos ficaram sempre abaixo dos 3% . Nas análises das amostras certificadas, verificou-se sempre uma boa concordância entre os valores experimentais obtidos e os valores teóricos esperados. Portanto, além de minimizar as principais desvantagens dos procedimentos manuais de adições, o uso destes sistemas AIF possibilita que técnicas de adições padrão tornem-se muito mais atrativas do ponto de vista prático e que problemas de interferências possam ser encarados sem mais de longa.

"Development of Automatized Systems for Standard Addition and Interference Elimination in Spectrophotometric Analysis of Rocks, Minerals and Alloys Using the Generalized Standard Addition Method".

Student: Mário César Ugulino de Araújo

Supervisor: Roy Edward Bruns

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas - SP (Brasil).

ABSTRACT

Correction for the chemical, physical, spectral and/or matrix interferences by standard addition methods generally requires preparation and addition to the sample of a series of standard solutions. If manual addition procedures are employed, they, besides being tedious, usually involve a relatively large consumption of reagents and samples and a low analytical rate. Further, they may lead to contamination resulting from the large number of analytical steps (for example, pipetting) involved. To overcome these problems, three systems of standard addition which utilize the flow injection analysis (FIA) technique were developed in this work - a system based on the confluent zones process

(APZC); one based on the variation of volume injected (APVVI) and one based on exploration of concentration gradients (APEGC). For the APEGC system, a data acquisition and control process was developed using a microprocessor kit, coupled to a microcomputer charged with storing and mathematical treatment of the data.

The systems developed in this work were applied to the simultaneous analysis of Ni, Cu and Zn in nickel-copper alloy, using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy; Ca, Na and K in certified samples of limestone, cement and phosphatic rock, using flame photometry and Ni, Co, Cu and $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ in synthetic samples, using UV-Visible molecular absorption spectrometry. The generalized standard addition method was used to correct for intercomponent interference effects. The time necessary for the complete procedure which involves the determination of a component was generally around 10 min for the APZC and APVVI systems and 2 min for the APEGC system. The relative standard deviations of the results obtained were always lower than 3%. In the analysis of certified samples, a good agreement was always found between the experimental and theoretical values. Thus, apart from minimizing the principal disadvantages of manual addition procedures, the use of FIA systems renders the standard addition technique very much more attractive from the practical point of view and resolves the interference problems without undue delay.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A maioria dos métodos instrumentais nas áreas de espectrofotometria, eletroanalítica, etc., utiliza, para a determinação da concentração de uma espécie química em uma amostra, a comparação do seu sinal de resposta contra os sinais de resposta de uma série de soluções de concentrações conhecidas (a chamada curva de calibração). Este procedimento, frequentemente utilizado, é válido somente se o ambiente onde está o analito* é semelhante ao ambiente em que foram preparadas as soluções de concentrações conhecidas (os padrões). Se existem diferenças em propriedades como: pH, força iônica, temperatura, viscosidade, tensão superficial, etc, a comparação é falsa, isto é, a determinação da concentração do analito é inexata. Costuma-se, às vezes, para contornar este problema denominado de efeito de matriz, preparar os padrões para calibração no mesmo ambiente que a amostra, porém com a condição que se conhece todas as propriedades da matriz, e isto muitas vezes é impossível na prática. Para melhor contornar este problema tem-se empregado o Método de Adições Padrão (MAP) [1]. O MAP é bastante conhecido pelos químicos analíticos, pois a descrição do método pode ser encontrada em quase todos os livros texto que tratam da análise química instrumental [2]. O método

* Do inglês: "analyte".

consiste em se medir a resposta antes e após várias soluções padrão terem sido adicionadas à amostra, o que corresponde fazer uma calibração na própria amostra, contornando, assim, o efeito de matriz. Se a curva de respostas com os incrementos de concentração é linear, a concentração do analito na amostra pode ser obtida pela extrapolação da linha reta (Resposta x Concentração) para o eixo da concentração, encontrando o valor absoluto da interseção neste eixo.

A aplicação do MAP requer que a resposta do analito antes das adições padrão seja "zerada", isto é, na ausência deste analito na amostra uma resposta zero seja obtida, ou seja, que interferências químicas, físicas e/ou espectrais [3-5], que surtem de outras espécies presentes na amostra, sejam eliminadas. Na maioria dos casos, a ausência total de interferências não é obtida na prática, e o isolamento de cada analito de todos os outros interferentes por um método de separação pode tornar-se trabalhoso. Portanto, é importante para um químico analítico, envolvido com esses problemas, que ele possa detectar, caracterizar matematicamente e corrigir estas interferências e/ou os efeitos de matriz. Este método não forneceria apenas uma análise mais exata de todas as espécies envolvidas, mas também serviria para caracterizar a seletividade do instrumento analítico e, por conseguinte, ser de grande importância no desenvolvimento do método analítico. Recentemente, o Laboratório de Quimiometria de Seattle, EUA, desenvolveu a base matemática para tal método [3-10]. Ele é uma combinação do MAP e o comum esquema de análise multicomponente empregando a técnica dos mínimos quadrados. Chamado de Método Ge-

neralizado de Adições Padrão (MGAP)*, ele é uma generalização por incluir qualquer número de analitos, interferentes e interferidos. O MGAP tem sido aplicado à espectrofotometria de absorção molecular UV-Visível [3,7,8,11], espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido em argônio** [5,6,12-15], voltametria de redissolução*** [16,17], fotometria de chama [18], e potenciometria com eletrodo íon-seletivo [19].

Apesar de que a utilização do MGAP possibilita, com algumas restrições (Capítulo II), superar eventuais efeitos de matriz e interferências químicas, físicas e/ou espectrais [3-5], a sua execução necessita geralmente da preparação de uma série de soluções padrão dos analitos interferentes e interferidos e da adição destas soluções à solução da amostra. Se procedimentos manuais convencionais de adições padrão são utilizados [4,5], além de trabalhosos, eles apresentam geralmente um alto consumo de reagentes e amostras e uma baixa velocidade analítica, e além disso são geralmente acessíveis às contaminações devido ao grande número de etapas analíticas (por exemplo, pipetagens) envolvidas. Para superar estes problemas, foram desenvolvidos neste trabalho três sistemas de adições padrão que utilizam a técnica de Análise por Injeção em Fluxo (AIF)**** - o sistema AIF baseado no proces-

* Do inglês: "The Generalized Standard Addition Method (GSAM)".

** Do inglês: "Inductively Coupled Argon Plasma Atomically Emission Spectrometry (ICP-AES).

*** Do inglês: "Stripping Voltammetry"

**** Do inglês: "Flow Injection Analysis" (FIA).

so de zonas confluentes, o baseado na variação do volume injetado e o baseado na exploração dos gradientes de concentração. Estes sistemas foram utilizados em análise por Espectrometria de Emissão Atômica com fonte de Plasma Induzido em argônio (EEAPI)*, Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (EAAC)*, Fotometria de Chama (FC)*, Espectrofotometria de Absorção Molecular UV-Visível (EAM)*.

1.1 - Análise por Injeção em Fluxo

Existe forte controvérsia sobre a origem da técnica AIF. Embora a grande maioria dos trabalhos que utiliza AIF [15] tem atribuído a sua origem ao trabalho de Ruzicka e Hansen, em 1975 [20], Stewart afirma, em artigo de revisão [21], que o primeiro trabalho utilizando esta técnica foi feito pelo seu grupo em 1974 [22]. Uma visão mais clara e objetiva sobre os aspectos históricos da técnica AIF foi apresentado por Valcarcel e Luque de Castro [23], em concordância com Mottola [24] que também tem um trabalho na mesma época [25]. Eles esquematizam cinco grupos antecedentes aos dois grupos acima que utilizaram esta técnicas: Bladel e Hicks em 1962 [26] e 1965 [27] ; Pungor et al. em 1970 [28,29] e 1974 [30]; Bergmeyer et al. [31] e White e Fitzgerald [32] em 1972 e Franz e Hare [33] em 1973. Deve-se reconhecer en-

* Neste trabalho as siglas EEAPI, EAAC, FC e EAM serão utilizadas para especificar tanto a técnica (por exemplo, espectrometria) como o instrumento (por exemplo, espectrômetro).

tretanto, que foi a partir do trabalho de Ruzicka e Hansen [20], onde a técnica foi batizada com o nome de "Flow Injection Analysis (FIA)", que esta ganhou grande impulso e, desde então, mais de oitocentos trabalhos usando esta técnica tem sido encontrados na literatura [34].

Uma definição sobre o que é AIF não englobaria todos os aspectos em que ela tem sido utilizada [16,35]. Entretanto, pode-se dizer que AIF é uma modalidade da análise em fluido contínuo, desenvolvida por Skeggs [36], que apresenta geralmente fluido(s) carregador(es) contínuo(s) não segmentado(s) por ar*, três características essenciais:

- injeção** de volumes de soluções (reagentes, amostras, padrões) no(s) fluido(s) carregador(es);
- dispersão controlada da(s) solução(ões) injetada(s);
- tempo de operação reprodutível;

e quatro elementos essenciais de montagem:

- uma unidade de propulsão do(s) fluido(s) com vazão constante;
- um sistema de injeção (injetor proporcional, válvula, etc);
- um local de dispersão (bobina, câmara de mistura, etc);
- um detector com (colorímetro, potenciômetro, etc) ou sem cela de fluxo*** (EEAPI, EAAC, FC, etc.,).

* Do inglês: "Nonsegmented Continuous Carrier Stream" [37].

** o verbo injetar será mantido aqui por carácter histórico, embora intercalar [15] e inserir [23] têm sido também usados.

*** Do inglês: "Flow Cells".

O grande interesse por AIF ocorre devido as suas características de simplicidade, versatilidade, baixo consumo de reagentes (custo) e amostras, precisão e alta velocidade analítica. Foi levando em consideração estas características, que procurou-se neste trabalho utilizar a técnica AIF com o objetivo de automatizar as adições padrão necessárias a aplicação do MAP e/ou do MGAP. Os aspectos teóricos e experimentais da técnica AIF, de forma bem detalhada, podem ser encontrados em duas monografias [23,37].

1.2 - As Técnicas Automatizadas de Adições Padrão

Uma das primeiras tentativas de automatizar as adições padrão foi proposto por Leiritie e Mattson [38]. As adições padrão eram realizadas com ajuda de um tubo capilar em forma de um 'Y', onde por um ramo do tubo colocava-se a amostra, noutro ramo colocava-se as soluções padrão a serem adicionadas e o ramo restante era conectado ao nebulizador de um EAAC. Esta metodologia foi aplicada à determinação de Mg, Ca, Ti, Mn, Cr e V em vários tipos de amostras certificadas. A vazão de aspiração em ambos os ramos do capilar depende da dimensão dos mesmos. A aplicação deste método de adição, embora de grande simplicidade, pode fazer com que reprodutibilidade das taxas de aspirações pneumáticas em ambos os ramos comprometam a precisão das medidas.

Kalivas e Kowalski [8] desenvolveram um sistema automático para realização das adições padrão, onde as adições eram feitas por pesagem, em vez de adições por medidas de volumes, co-

mo são feitas convencionalmente. A quantidade de solução padrão a ser adicionada era pesada e, em seguida, bombeada continuamente para um recipiente contendo a amostra já inicialmente pesada. Após a agitação, essa solução resultante era bombeada em direção à cela de fluxo do sistema de detecção. Este método foi aplicado à determinação de Ni, Co e Cu por EAM em amostras simuladas. O MGAP foi utilizado para compensar os efeitos de matriz e as interferências espectrais simuladas. A balança, a bomba e o espectrofotômetro eram controlados por um computador PDP 11/05. Após obtenção das medidas, este computador era também utilizado para o cálculo envolvendo a aplicação do MGAP. Como desvantagem deste sistema, além do alto custo, tem-se que considerar a baixa velocidade analítica obtida.

Tyson e Idris [35] propuseram um método AIF de adições padrão e, mais tarde, aplicaram-o à determinação de Cr em aços por EAAC [39]. O método utiliza o sistema AIF de linha única [37], onde a amostra é bombeada continuamente em direção ao detector, e diferentes soluções padrão são injetadas sobre este fluido carregador. Os sinais obtidos (alturas de pico) eram positivos quando a concentração do analito na solução padrão era maior que na amostra, e negativos, quando menor. Greenfield [40] aplicou esta mesma metodologia para a determinação de Ca em cimento Portland e Israel e Barnes [41] à determinação de Si em amostras simuladas e, ambos utilizaram um EEAPI. Uma importante restrição na aplicação do MAP é que a cada adição padrão deve-se ter certeza que esta não altera a composição da matriz [42], isto é, o efeito de matriz é uma constante durante todo o processo de

adições padrão. Todavia, utilizando o método AIF proposto por Tyson e Idris, para cada nível de adição corresponde a um diferente grau de diluição da amostra e, conseqüentemente, uma diferente extensão do efeito de matriz sentida pelo detector. A não ser que pequenos volumes de padrão sejam adicionados a um grande volume de amostra, de modo que uma variação significativa da composição da matriz não seja sentida pelo detector, os planejamentos experimentais de adições padrão propostos por Jochum et al. [4] e Kallivas e Kowalski [5,8] apresentam também este mesmo problema.

O sistema AIF de Adições Padrão por Zonas Confluentes* (APZC) foi desenvolvido neste trabalho com objetivo de realizar as adições padrão sobre constante diluição da amostra, eliminando o problema apresentado pelo sistema AIF de adições padrão, desenvolvido por Tyson e Idris [35]. Neste sistema, um volume da amostra e da solução padrão a ser adicionada são injetados simultaneamente em dois fluidos carregadores. Após dispersão, as duas zonas confluem-se formando uma única zona de amostra mais padrão, que vai para o detector. Para cada adição padrão corresponde uma mesma diluição da amostra, isto é, a matriz da amostra é mantida constante durante todo o processo de adições padrão. Este sistema foi aplicado à determinação de Ni, Cu e Zn em ligas por EEAPI, usando o MGAP para superar interferências espectrais interanalitos*. Diagramas AIF, dimensionamento, procedimento analítico e os resultados obtidos usando o sistema APZC são discutidos no Ca-

* Do inglês: "Merging Zones" [43].

* Do Inglês: "interanalytes".

pítulo III. Trabalhos preliminares sobre o desenvolvimento deste sistema AIF podem ser encontrados nas referências [12,44,45]. Para um melhor tratamento matemático por regressão linear, diferentes soluções padrão por analito necessitam ser preparadas e, depois, injetadas em confluência com a amostra. Portanto, este sistema AIF necessita da preparação de uma série de soluções padrão por analito.

Giné et al. [46] demonstraram que uma única solução padrão por analito é suficiente para a realização de quantas adições forem requeridas, se um sistema AIF de zonas confluentes for combinado com o processo de reamostragem de zonas**. Neste sistema, a solução padrão é introduzida em um primeiro fluido carregador e, após um intervalo de tempo definido, uma alíquota desta zona dispersada é introduzida em um segundo fluido carregador, simultaneamente com adição da amostra em um terceiro carregador. Estas duas últimas zonas confluem-se formando uma única zona de amostra mais padrão, que é medida no detector. Selecionando diferentes intervalos de tempo, diferentes concentrações, para uma única solução padrão por analito, podem ser adicionadas a amostra. Este procedimento foi aplicado à determinação de nitrato em plantas por EAM. Recentemente, esta mesma metodologia foi utilizada para a avaliação da performance do EEAPI na análise de rochas, aplicando o MGAP [13,14]. Este sistema, além de requerer um elaborado sistema AIF, a cada adição padrão realizada corresponde a um repetido volume reamostrado da zona de padrão inicialmente

** Do Inglês: "Zone-Sampling" [47]

dispersada, isto é, cada adição padrão corresponde a uma injeção da solução padrão e da amostra. Isto faz com que a velocidade analítica seja baixa, o consumo de amostra seja alto e o número de adições padrão seja limitado, principalmente quando se compara este sistema com os sistemas AIF de adições padrão, que utilizam exploração de gradientes de concentração [Capítulo V, 48].

Um sistema AIF mais simples que o proposto por Giné et al. [46], o sistema AIF de Adições Padrão por Variação do Volume Injetado (APVVI), que necessita também de apenas uma solução padrão por analito, foi desenvolvida neste trabalho e é detalhado no Capítulo IV. Neste sistema AIF, as diferentes adições padrão são obtidas variando o volume (o "loop"x) injetado de padrão. Após dispersão, esta zona de padrão conflui com a amostra colocada sobre regime de volume infinito [37] e vai para o detector. A introdução da amostra desta maneira faz com que a composição da matriz seja, como nos sistemas que utilizam o processo de zonas confluentes, mantida constante durante todo o processo de adições. Este sistema AIF de adições padrão foi aplicado a determinação de Ca em amostras certificadas de rocha fosfática, cimento e calcários por FC, usando o MAP.

Levando em consideração o procedimento de introdução de amostra sob regime de volume infinito, onde, para todas as adições padrão o efeito de matriz é mantido constante, Zagatto et al. [49] propuseram uma modificação ao sistema APVVI, explorando

* "Loop" - palavra inglesa de uso comum em português para quem utiliza sistemas de análise por injeção em fluxo.

a capacidade dos injetores proporcionais desenvolvidos por seu grupo de pesquisa [23,45,50,51]. As adições são obtidas quando dois volumes ("loops") da mesma solução padrão são injetados simultaneamente em série, em um fluido carregador que conflui com a amostra, colocada sob regime de volume infinito. Controlando as dimensões do sistema AIF, as medidas relacionadas a valores de máximo e mínimo, do perfil de concentração-tempo, são tomadas como níveis de adição. Este sistema foi aplicado à determinação de Cu em etanol por EAAC, usando o MAP. Segundo estes autores, as medidas em máximo ou mínimo são menos susceptíveis às variações dos parâmetros dos sistemas AIF, as quais podem deteriorar a precisão das medidas. O não rígido controle destes parâmetros pode ser um fator limitante para precisão das medidas em técnicas que utilizam exploração de gradientes de concentração.

Um sistema AIF de Adições Padrão por Exploração de Gradiente de Concentração (APEGC), com maior velocidade analítica e menor consumo de amostra do que os sistemas de adições padrão apresentados até aqui, foi desenvolvido neste trabalho e é detalhado no Capítulo V. Este sistema AIF de adições é baseado na exploração do perfil de concentração-tempo, gerado quando um volume de solução padrão injetado em fluido carregador é transportado em direção ao detector. O gradiente de concentração do padrão aí criado conflui com a amostra colocada também sob regime de volume infinito. Pela escolha de tempos adequados, vários níveis de adições padrão podem ser obtidos com uma única injeção de padrão, o que faz com que seja necessária a preparação de uma única solução padrão por analito. Este sistema AIF foi aplicado à determinação

simultânea de Ca, Na e K em amostras certificadas de rocha fosfática, cimento e calcários, usando FC. O sistema APEGC foi também utilizado para a determinação de Ni, Cu, Co e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ por EAM em amostras simuladas. Em ambas determinações, o MGAP foi utilizado para superar eventuais efeitos de matriz e interferências espectrais. Trabalhos preliminares sobre o desenvolvimento deste sistema AIF podem ser encontrados nas referências [18, 52-55]. Uma vez que, sistemas AIF que utilizam a técnica por exploração de gradientes de concentração necessitam geralmente de sistemas de controle eletrônico de tempo, desenvolveu-se para o sistema APEGC, um sistema de controle e aquisição de dados utilizando um "kit"* de microprocessador, acoplado ao sistema APEGC e ao instrumento de medida. Este "kit" era sempre, após obtenção das medidas, interfaciado a um microcomputador, o qual era encarregado do armazenamento e do tratamento matemático dos dados.

Recentemente, Zhaolun et al. [48] também utilizaram a técnica AIF por exploração de gradientes de concentração [23,37] para realização das adições padrão. Neste sistema AIF, um volume de amostra é injetado sobre uma solução padrão utilizada como fluido carregador, tendo água na frente da zona da amostra. Considerando que a dispersão na frente e na cauda da zona da amostra são idênticas, pares de tempos com mesma dispersão podem ser escolhidos. Se a zona da amostra for larga o suficiente para prevenir excessiva penetração da solução padrão carregadora, temos na seção gradiente da parte da frente a amostra diluída com água e,

* palavra inglesa sem adequada tradução para o português.

na parte da cauda, uma mistura do padrão com a amostra, obtendo aí o gradiente com adições padrão. A concentração adicionada nesta região pode ser calculada conhecendo a concentração do padrão e a dispersão em cada tempo. Três diferentes níveis de dispersão correspondentes a três níveis de adições, com uma única injeção de amostra, foram utilizadas para determinação de cálcio em extratos de solos, usando FC. Deve-se salientar que entre níveis diferentes de dispersão corresponde a diferentes composições de matriz, isto é, o efeito de matriz não é mantido constante durante todo o processo de adições padrão.

1.3 - Objetivos do Trabalho

O objetivo deste trabalho foi desenvolver sistemas AIF para automatizar as adições padrão e fazer com que o MAP e/ou MGAP tornem-se mais atrativos do ponto de vista prático. A automação das adições padrão possibilita também que o MAP e/ou MGAP tornem-se de uso habitual em laboratórios de análises de rotina e, que problemas de interferências sejam encarados sem mais delonga. Assim, a utilização destes sistemas AIF tem também como objetivo corrigir possíveis interferências químicas, físicas, espectrais e/ou matriciais que surgem em análises espectrométricas de amostras reais. Estes sistemas AIF foram sempre planejados de modo a manter todo o procedimento de adições sob efeito de matriz constante.

CAPÍTULO II

O Método Generalizado de Adições Padrão (MGAP)

II.1 - Desenvolvimento Matemático

Supondo que uma resposta linear para as 'n' adições padrão realizadas sobre uma determinada amostra é obtida e, considerando que mais de um sensor 's' possa ser utilizado para um determinado analito (por exemplo, dois ou mais comprimentos de onda, dois ou mais eletrodos íon-seletivo, etc), a expressão matemática para o método de adição padrão (MAP) é dada por:

$$R_{m,s} = (\Delta C_m + C_0) \cdot K_s \quad (m = 1, \dots, n) \quad (1)$$

onde, $R_{m,s}$ é a resposta do sensor 's' para a m-ésima adição padrão ΔC_m , C_0 é a concentração inicial do analito na amostra e K_s é a constante linear de resposta para o sensor 's'. A resposta do sensor 's' antes do início das adições padrão, $R_{0,s}$, necessita ser também medida. C_0 e K_s podem ser determinadas por regressão linear simples.

Uma vez que nas adições de soluções padrão as concentrações não são sempre aditivas, respostas com correção de volume, $Q_{m,s}$ devem ser utilizadas. Levando em consideração este problema, a Equação (1) pode ser reescrita como:

$$R_{m,s} = (\Delta N_m / V_m + N_o / V_m) \cdot K_s$$

da qual se obtém,

$$Q_{m,s} = R_{m,s} \cdot V_m = (\Delta N_m + N_o) \cdot K_s \quad (2)$$

onde, ΔN_m é a quantidade (número de moles ou massa) adicionada, V_m é o volume após a m-ésima adição. N_o é a quantidade inicial do analito na amostra a ser determinado, o qual pode ser convertido para concentração conhecendo-se o volume inicial, V_o , da amostra.

A Figura 11.1 mostra graficamente a aplicação do MAP para análise de três amostras contendo a mesma quantidade inicial, N_o , do analito. Considerando que na primeira amostra o analito está em um ambiente onde não existe efeito de matriz, curva (A), na segunda amostra o analito está em um ambiente onde existe efeito de matriz, curva (B), e na terceira ele está em um ambiente onde, além do efeito de matriz, existe interferência espectral de um outro analito, i, curva (C). Uma resposta $Q'_{o,s}$ maior do que $Q_{o,s}$ foi mostrada, considerando que um efeito de matriz positivo estava ocorrendo (por exemplo, a presença de etanol em análise por fotometria de chama). Na aplicação do MAP à primeira e segunda amostras, o mesmo valor da quantidade inicial do analito, N_o , foi obtido. A diferença na inclinação entre as curvas (A) e (B) ocorre devido a presença do efeito de matriz na segunda amostra. Entretanto, a presença de uma interferência espectral $Q_{o,i}$ faz com que um resultado maior na quantidade inicial do analito, N'_o , seja obtido. Portanto, algumas restrições à aplicação do MAP

devem ser enfatizadas:

- (a) a função que relaciona resposta com concentração deve ser linear;
- (b) a resposta $Q_{0,s}$ deve ser "zerada", isto é, na ausência do analito na amostra, deve-se obter uma resposta zero;
- (c) como resultado de (b), se a propriedade medida é afetada por outros componentes que não o analito de interesse, então, os efeitos destes componentes devem ser de alguma forma eliminados.

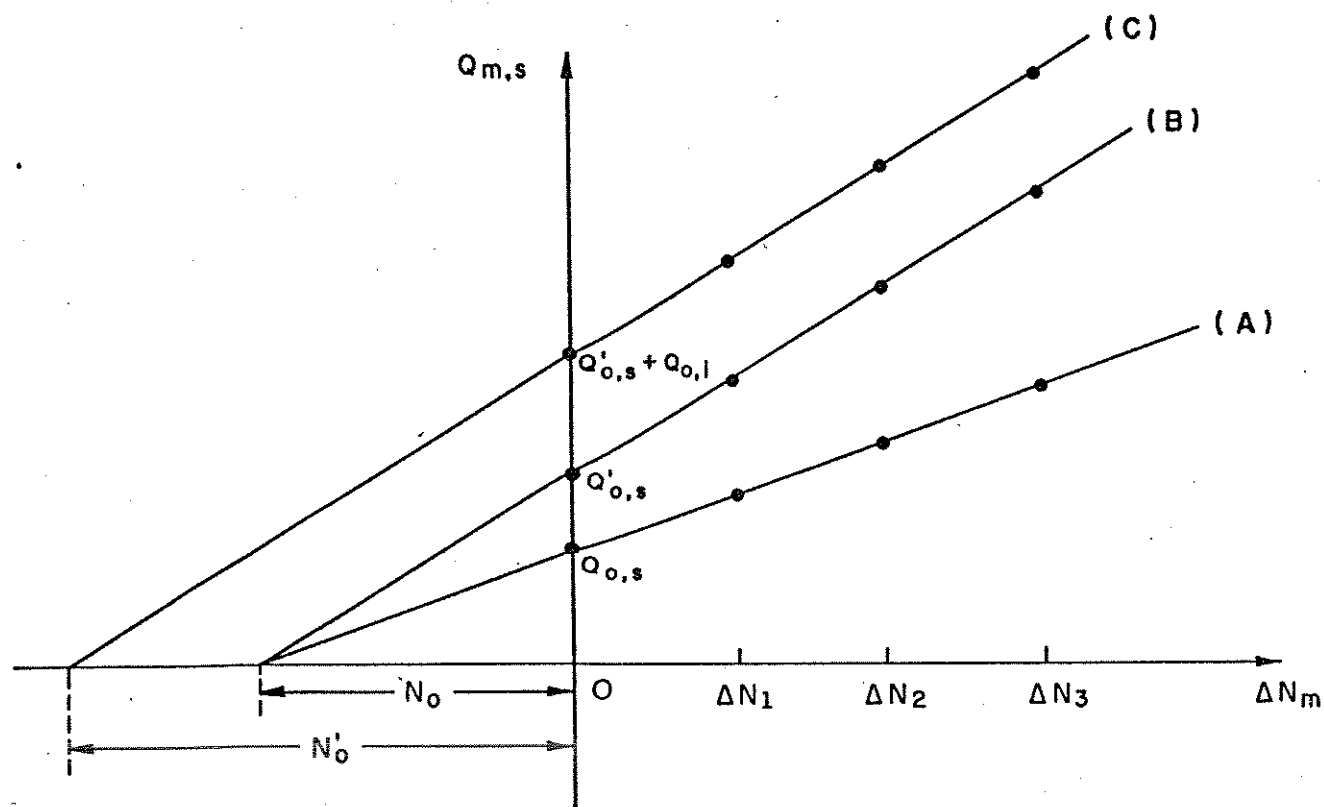


Fig. II.1 - O método de adição padrão para amostra sem efeito de matriz (A); com efeito de matriz (B) e com efeito de matriz mais interferência espectral (C). $Q_{m,s}$ é a resposta do sensor 's' para 'm'-ésima quantidade (número de mols ou massa) adicionada, ΔN_m .

Quanto à restrição (a), esta não é um problema, pois a grande maioria dos métodos de análise química instrumental apresentam, para pelo menos uma faixa de concentração, uma relação linear entre a resposta do sensor e a concentração. Todavia, quanto as restrições (b) e (c), se a resposta do sensor 's' de um analito 'a' é afetada, em uma maneira linear, pelos 'r' componentes da amostra (interferência química, física e/ou espectral), esta resposta pode ser expressa por uma equação análoga a Equação (2), porém, estendida para incluir as contribuições dos 'r' componentes, obtendo-se então:

$$Q_{m,s} = \sum_{a=1}^r (N_{m,a} + N_{o,a}) \cdot K_{a,s} \quad (m=1,2,\dots,n); (s=1,2,\dots,p) \\ (a=1,2,\dots,r)$$

que dá:

$$Q_{m,s} = \sum_{a=1}^r \Delta N_{m,a} \cdot K_{a,s} + \sum_{a=1}^r N_{o,a} \cdot K_{a,s} \quad (3)$$

onde, $Q_{m,s}$ é a resposta do s-ésimo sensor para a m-ésima adição padrão do analito 'a', $\Delta N_{m,a}$. $N_{o,a}$ é a quantidade inicial do analito 'a' na amostra e $K_{a,s}$ é a constante linear de resposta que caracteriza o quanto cada componente 'a' afeta o sensor 's'. Conhecendo-se o volume inicial da amostra, V_o , e as respostas iniciais dos 'r' sensores antes das adições, $R_{o,s}$, tem-se:

$$Q_{o,s} = R_{o,s} \cdot V_o = \sum_{a=1}^r N_{o,a} \cdot K_{a,s}$$

e a Equação (3) torna-se:

$$Q_{m,s} = \sum_{a=1}^r \Delta N_{m,a} \cdot K_{a,s} + Q_{0,s} \quad (4)$$

Considerando apenas as variações de respostas, Q obtêm-se:

$$\Delta Q_{m,s} = Q_{m,s} - Q_{0,s} = \sum_{a=1}^r \Delta N_{m,a} \cdot K_{a,s} \quad (5)$$

A Equação (5) pode ser escrita em notação de matriz como:

$$[\Delta Q] = [\Delta N] \cdot [K]$$

(6)

onde, $[\Delta Q]$ é uma matriz $n \times p$ das variações de respostas com correção de volume, $[\Delta N]$ é uma matriz $n \times r$ das quantidades adicionadas e $[K]$ é uma matriz $r \times p$ das constantes lineares de resposta.

Para resolver a Equação (6), um programa computacional, escrito em FORTRAN, foi desenvolvido pelo grupo de Seattle [3-10], e encontra-se disponível pela Infometrix, Inc [56]. Este programa, chamado de GSAM, utiliza a inversa generalizada de $[\Delta N]$ definida por $([\Delta N]^T \cdot [\Delta N])^{-1} \cdot [\Delta N]^T$, e o método de regressão linear múltipla pelos mínimos quadrados. Assim, a matriz $[K]$ é obtida (se $n \geq r$ e $p \geq r$) pela expressão:

$$[K] = ([\Delta N]^T \cdot [\Delta N])^{-1} \cdot [\Delta N]^T \cdot [\Delta Q] \quad (7)$$

Após a determinação da matriz $[K]$, com a inversa generalizada de $[K]^T$ definida por $([K] \cdot [K]^T)^{-1} \cdot [K]$, o vetor das quantidades iniciais de cada analito na amostra, N_0 , é obtido por:

$$N_0 = ([K] \cdot [K]^T)^{-1} \cdot [K] \cdot Q_0 \quad (8)$$

onde, N_0 é um vetor $r \times 1$, e Q_0 é um vetor $p \times 1$.

Dois modos de cálculo podem ser realizados pelo programa GSAM para obtenção da matriz $[K]$ e o vetor N_0 , o modo de cálculo TDC ("Total Difference Computation" [4]) e o modo de cálculo IDC ("Incremental Difference Computation" [4]). A diferença entre estes dois modos de cálculo reside apenas na definição das matrizes de entrada $[\Delta N]$ e $[\Delta Q]$, usadas em ambos modos de cálculo. No cálculo TDC a matriz de entrada $[\Delta N]$ é aquela correspondente às quantidades acumulativas adicionadas, enquanto que para o cálculo IDC, $[\Delta N]$ corresponde justamente às quantidades adicionadas. No modo de cálculo TDC, a matriz de entrada $[\Delta Q]$ corresponde às variações totais das respostas, a partir de Q_0 , enquanto que para o cálculo IDC $[\Delta Q]$ corresponde às variações entre cada resposta.

Na aplicação do MGAP para o cálculo usando o programa GSAM as seguintes restrições são feitas:

- (a) $n \geq r$, o número de adições padrão deve ser maior ou igual ao número de analitos, isto é, pelo menos uma adição, de cada analito, é necessária;
- (b) $p \geq r$, o número de sensores deve ser maior ou igual ao número de analitos, ou seja, pelo menos um sensor, para cada analito, é necessário.

11.2 - Considerações sobre o Programa GSAM

Utilizando regressão linear múltipla, sabe-se teoricamente que a precisão dos elementos da matriz $[K]$ pode ser melhorada simplesmente pelo aumento no número de adições padrão, se o erro experimental é de comportamento aleatório. Todavia, a exatidão da matriz $[K]$ e, conseqüentemente, do vetor N_0 , depende da exatidão de cada resposta e do planejamento experimental das adições padrão. Assim, foi incluído no programa GSAM algoritmos de controle do planejamento experimental das adições e da exatidão das respostas [4]. O primeiro algoritmo é o número de condição generalizado da matriz $[AN]$, que fornece o quanto o planejamento experimental contribue na exatidão da matriz $[K]$. O segundo é o número de condição da matriz $[K]$, que fornece o quanto o vetor N_0 é influenciado pela exatidão do vetor Q_0 e da matriz $[K]$. Portanto, ambos números de condição calculados pelo programa GSAM dão uma idéia da propagação de erro obtido, devido a exatidão das respostas e o bom planejamento experimental das adições padrão.

11.3 - O Programa GSAMIN

Um programa de computação foi desenvolvido, a partir do programa GSAM [56], de modo a ser utilizado em microcomputadores. Este programa, chamado de GSAMIN [13], foi escrito em linguagem FORTRAN e é apresentado no Apêndice A. O programa GSAMIN permite se fazer cálculos quando as adições padrão forem realizadas ou por procedimentos manuais ou por procedimentos usando sistemas AIF. O programa GSAM foi desenvolvido para procedimentos manuais de adições padrão [4,5]. Além disso, este programa oferece ao

usuário uma maior flexibilidade no sentido de adequar a quantidade de trabalho e tempo de análise com a qualidade dos resultados analíticos obtidos pela aplicação do MGAP. Três níveis de análise são permitidos usando tal programa:

(a) Para uma série de amostras com efeito de matriz semelhante, aplica-se o MGAP aos analitos de interesse para apenas uma amostra, calcula-se a matriz [K] para essa amostra e armazena-se esta matriz em um arquivo em disco. As concentrações iniciais dos analitos de interesse, em todas as amostras, são calculadas pelo GSAMIN, utilizando esta matriz [K] e as respostas iniciais, $Q_{0,s}$, dos analitos de cada amostra. Se flutuações do aparelho de medida ocorrem, periódicas aplicações do MGAP para obtenção da matriz [K] são necessárias.

(b) Se o efeito de matriz é desprezível, uma matriz [K] armazenada no computador, obtida por procedimentos de calibração, é utilizada pelo GSAMIN, juntamente com as respostas $Q_{0,s}$, para o cálculo das concentrações dos analitos. Se flutuações do aparelho ocorrem periódicas matrizes [K] devem ser obtidas.

(c) Se entre as amostras existirem diferenças significativas do efeito de matriz, um procedimento completo do MGAP, para cada amostra, deve ser aplicado. As concentrações iniciais dos analitos são obtidas utilizando a matriz [K] de cada amostra e suas respectivas respostas $Q_{0,s}$.

Para os níveis (a) e (b), às vezes é necessário apenas modificar e/ou acrescentar alguns elementos da matriz [K]. Estes elementos são obtidos por um dos procedimentos (a) e (b) de interesse e, utilizando o programa GSAMIN, eles são acrescentados e/

ou modificados no arquivo em disco da matriz [K]. Posteriormente, esta matriz [K] modificada poderá ser utilizada para o cálculo das concentrações iniciais dos analitos.

Portanto, o programa GSAMIN permite aceitar dados referentes às adições padrão efetuadas, utilizando ou procedimentos manuais ou procedimentos usando AIF, e realizar cálculos de modo a tornar mais rápidas as análises que necessitam do MGAP (análises de níveis (a), (b)). Assim, com uma adequada matriz [K] na memória de um microcomputador acoplado ao instrumento de medida, a velocidade analítica pode tornar-se igual a velocidade de leitura das respostas iniciais $Q_{0,s}$. Também, uma coleção histórica de matrizes [K] guardadas em arquivo em disco pode ser utilizada para avaliações periódicas da performance dos instrumentos analíticos; por exemplo, como anda a sensibilidade de um determinado sensor (fotomultiplicadora), o alinhamento ótico, etc. Além do mais, este programa é escrito em linguagem acessível ao usuário, permitindo que o método de cálculo e controle possam ser estudados e compreendidos, ao contrário dos pacotes de "software"* normalmente oferecidos por fabricantes dos instrumentos analíticos. Todavia, alguns algoritmos de controle e cálculo podem ainda ser adicionados e/ou modificados, como, por exemplo, o algoritmo proposto por Vandeginste et al. [11] sobre o controle da validade do modelo linear durante o estágio de adição, o algoritmo PLS [9] pode ser usado em lugar da regressão linear múltipla convencional, etc. Tais algoritmos serão objetivos de estudos futuros.

* Do inglês: "software".

CAPÍTULO III

O Método AIF de Adições Padrão por Zonas Confluentes - APZC

Nos primeiros trabalhos usando a técnica AIF, a amostra era injetada sobre o reagente bombeado continuamente. Nestes sistemas AIF, mesmo na ausência de amostra, isto é, no período entre injeções, o reagente era sempre consumido, ou seja, desperdiçado. Isto talvez não seja algumas vezes problema, pois os volumes de reagente consumidos durante uma análise pela técnica AIF geralmente ficam na faixa de microlitros [37]. Se, entretanto, caros reagentes, como por exemplo, algumas enzimas, estão sendo consumidos, este desperdício torna-se relevante, principalmente quando um grande número de amostras está sendo analisado. Foi pensando neste problema que pesquisadores brasileiros do CENA-USP (Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo) em Piracicaba, desenvolveram o processo de zonas confluentes [43]. O processo consiste em injetar separadamente a amostra e o reagente em dois fluidos carregadores inertes (água, tampão, etc), de tal forma que as zonas dispersadas da amostra e do reagente confluem simultaneamente em um mesmo ponto. Neste processo o desperdício de reagente é evitado, pois apenas volumes definidos necessários de reagente são consumidos. O sistema APZC utiliza este processo de zonas confluentes para automatizar as adições padrão, onde as soluções padrão a ser adicionadas são usadas em lugar do reagente.

Inicialmente, o sistema APZC foi utilizado para analisar uma amostra sintética por EEAPI, usando o MGAP para superar interferências espectrais interanalito. A amostra sintética (40,0 mg/l de Cu + 40,0 mg/l de Ni + 2,00 mg/l de Zn em 4% (v/v) de ácido nítrico) foi a mesma utilizada por Kalivas e Kowalski [5] em seu procedimento manual de adições padrão. Depois, o sistema APZC-EEAPI-MGAP foi usado para a determinação de Ni, Cu e Zn em ligas metálicas de níquel-cobre.

III.1 - Parte Experimental

III.1.1 - Reagentes, Padrões e Amostras

Soluções padrão estoque foram preparadas a partir de substâncias espectrograficamente puras da Johnson Matthey Chemicals Limited. A referência [14] apresenta as concentrações das soluções estoque e as substâncias (sais) utilizadas para suas preparações. As soluções padrão de adição (20,0 - 40,0 - 60,0 mg/l de Ni e Cu e 1,00 - 2,00 - 3,00 mg/l de Zn), a amostra sintética e as soluções usadas para o estudo da vazão total de bombeamento que atinge o nebulizador, foram preparadas, todas em 4% (v/v) de ácido nítrico, por adequadas diluições de suas respectivas soluções estoque. A solução branco, usada como fluido carregador da amostra e do padrão, era uma solução 4% (v/v) em HNO_3 .

As ligas (250 mg) foram dissolvidas em 10 ml de água régia (3 volumes de HNO_3 e 1 volume de HCl). Após levar à secura e deixar esfriar, o volume foi aferido a 100 ml com o branco. Antes

das medidas, as amostras foram diluídas manualmente 25 vezes com o branco, de modo a se trabalhar na faixa linear do aparelho. Esta diluição poderia ser obtida simplesmente injetando um pequeno volume de amostra. Isto não foi possível por problemas no sistema de detecção, os quais serão discutidos posteriormente na seção III.1.4.

Ácido nítrico e clorídrico de grau analítico e água recém-destilada e deionizada foram sempre utilizadas.

III.1.2 - Materiais e Equipamentos

Um EEAPI Jarrel-Ash, modelo 975 ICAP Atom Comp foi utilizado como detector para o sistema APZC. O "software" padrão fornecido pelo fabricante, para controle do instrumento pelo computador PDP-8, foi mantido e, nenhum recurso de correção instrumental de interferência foi aplicado. As condições de operação do EEAPI usadas neste trabalho estão especificadas na Tabela III.1. As medidas foram registradas em um teletipo acoplado a este aparelho. Um estudo sobre o acoplamento de sistemas AIF ao EEAPI foi inicialmente realizado por Jacintho et al. [57] e, depois, por Greenfield [40]. Uma avaliação da performance do EEAPI para análise de rochas, utilizando sistemas AIF de adições padrão e o MGAP, foi recentemente realizado [13,14].

Um EAAC da Perkin-Elmer, modelo 306 foi utilizado para análise por absorção atômica. As condições de operação utilizadas no EAAC foram aquelas recomendadas no manual fornecido pelo fabricante. Uma chama de ar/acetileno foi utilizada.

O injetor proporcional feito de acrílico, amplamente desenvolvido pelo grupo do CENA, com três seções de comutação [23,50], foi utilizado. Detalhes da construção deste injetor ou comutador (como é algumas vezes chamado pelos membros do grupo) pode ser obtido junto ao Dr. B. F. Reis [58], que descreveu o desenvolvimento deste injetor em seu relatório ao CNPq [59].

TABELA III.1

As condições de operação do EEAPI.

- Vazão de argônio	23 l/min (esfriante)
	0,5 l/min (nebulizador)
- Potência de entrada do plasma	incidente 1,5 kW
	refletido 5 W
- Altura de observação	16 mm
- Tempo de pré-queima	13 s
- Período de integração	10 s
- Comprimentos de onda	Ni 243,7 nm
	Cu 324,7 nm
	Zn 213,8 nm

Tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno sempre foi utilizado. As bobinas de mistura foram construídas enrolando, de forma helicoidal, estes tubos de polietileno, em frascos ou tubos de PVC com aproximadamente 2 cm de diâmetro.

A propulsão dos fluidos foi realizada através de uma bomba peristáltica ISMATEC, modelo MP13-GJ4, equipada com 13 canais de bombeamento, 10 velocidades de rotação e tubos de tygon para bombeamento.

III.1.3 - O Sistema APZC

O diagrama do sistema APZC é mostrado na Fig. III.1. Quando o injetor (I) encontra-se na posição de amostragem como indicada na Fig. III.1, ambas soluções da amostra (A) e do padrão (P) a ser adicionado são bombeadas para encher os seus respectivos "loops" (L_a e L_p), sendo o excesso descartado pelo dreno (D). Após o período de amostragem, a parte central deslizante do injetor é movida para a posição alternativa, de modo que os volumes selecionados de amostra (L_a) e de padrão (L_p) são introduzidos em seus correspondentes fluidos carregadores (C_a e C_p), originando duas bem definidas e reproduzíveis [23,37] zonas de amostra e padrão. Estas duas zonas confluem no ponto (Y) e misturam-se melhor na bobina (BM), formando uma única zona de amostra mais padrão, a qual vai para o detector (EEAPI), onde, após medida, esta zona é descartada. O injetor é retornado à posição inicial, a solução padrão é trocada, a amostra é mantida e um novo ciclo é reiniciado. Após sucessivas medidas, envolvendo a adição de todos os padrões, inclusive a adição de um branco para obtenção da resposta $Q_{0,S}$, uma próxima amostra pode ser processada.

III.1.4 - Dimensionamento do Sistema APZC.

Antes de dimensionar o sistema APZC, foram checadas as linearidades do EEAPI para Ni, Cu e Zn, na faixa de concentração a

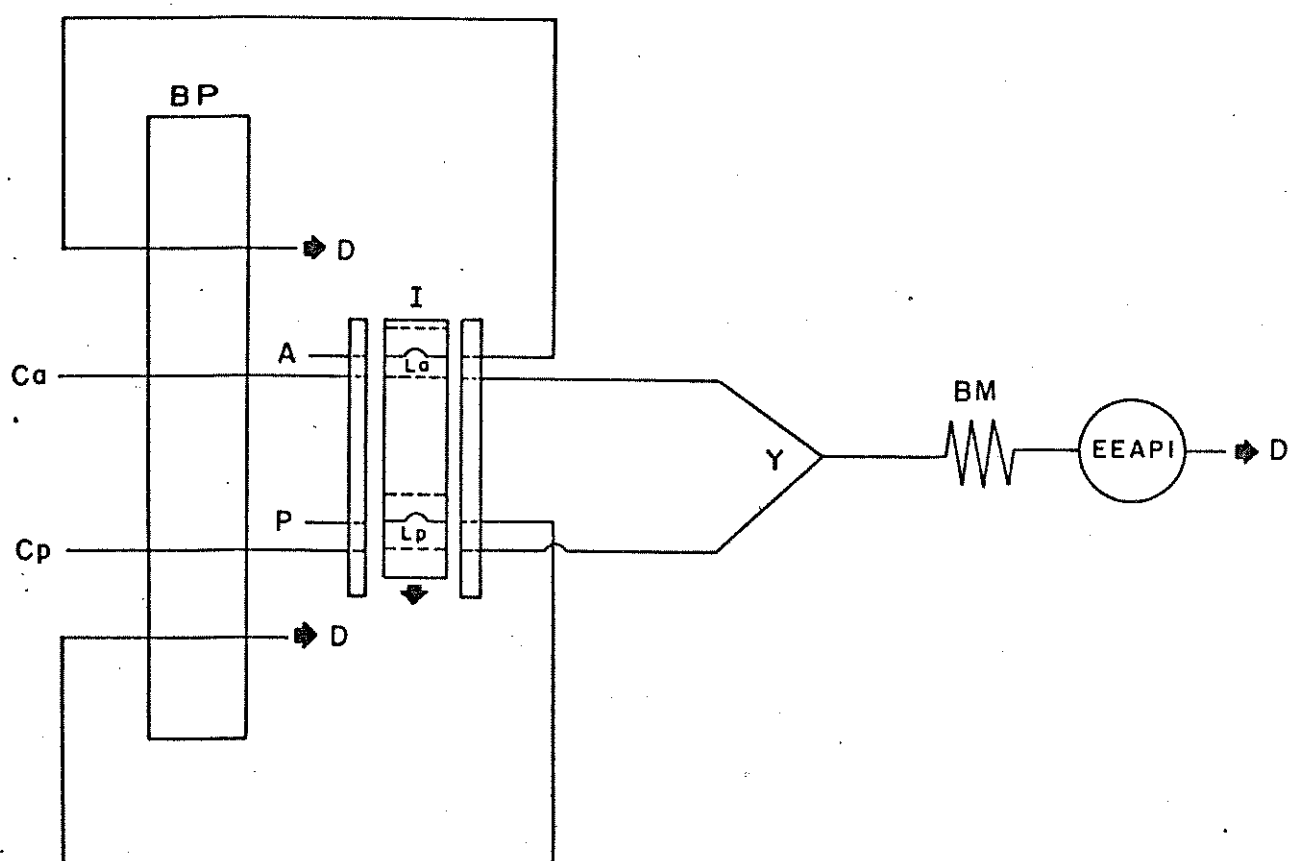


Fig. III.1 - Diagrama do sistema APZC. BP é a bomba peristáltica; I é o injetor proporcional na posição de amostragem por onde as soluções da amostra (A) e do padrão (P) enchem os "loops" (La e Lp) que serão introduzidos nos seus respectivos fluidos carregadores (Ca e Cp). Y é o ponto de confluência; Bm é a bobina de mistura e D é o dreno.

ser trabalhada nesta aplicação. Depois, foi necessário investigar a vazão total dos fluidos bombeados peristalticamente que deve atingir o nebulizador do EEAPI. Uma solução padrão contendo 10,0 mg/l de Ni, de Cu e de Zn foi bombeada continuamente em 10 diferentes vazões entre 0,5 e 6,5 ml/min, mantendo a vazão de aspiração pneumática para a nebulização em 1,0 ml/min. Verificou-se que uma vazão de 2,0 ml/min era o melhor compromisso entre repetibilidade das medidas, velocidade analítica e minimização de interpenetração de amostras*. Assim, para o sistema quase simétrico utilizado neste trabalho, uma vazão de aproximadamente 1,0 ml/min para cada fluido carregador Cp e Ca (Fig. III.1) foi escolhida.

Depois de escolhidas as vazões dos fluidos carregadores, o efeito do comprimento da bobina de mistura (BM) na precisão das medidas foi estudado. A repetibilidade das medidas não foi quase afetada, quando o comprimento da bobina foi variado de 40, 70 e 110 cm. Logo, a BM não apresenta um papel importante na precisão das medidas, ao contrário do que ocorre em outros sistemas AIF que utilizam detecção sem nebulização [23,37]. Este mesmo comportamento foi também observado nos outros sistemas AIF de adições padrão estudados, quando fotometria de chama e espectrometria de absorção atômica em chama foram utilizadas. Acredita-se que nestes casos, a mistura é dominada pela câmara de nebulização. Portanto, o comprimento da bobina (BM = 40 cm) foi mantido tão pequeno quanto possível de modo a permitir ainda alguma mistura. Deve ser lembrado que uma curta bobina significa um aumento na

* Do inglês: "carryover".

velocidade analítica.

Apesar do controle eletrônico do tempo de injeção por um "timer"* [59], foi observado que ocorriam diferenças entre o tempo de injeção e acionamento do EEAPI para início da tomada das medidas. Desde que o "software" do computador PDP-8, que controla as medidas do EEAPI, não é facilmente acessível, ajuste entre o tempo de injeção, acionamento do EEAPI e início de tomadas das medidas não foi possível. Todavia, se um largo perfil da zona de amostra mais padrão é obtido, isto faz com que o período de integração da medida (tempo de queima)** possa ser localizado na parte central desta zona, onde o gradiente de concentração é constante. Sobre tais condições, pequenas diferenças entre o tempo de injeção e início da tomada das medidas passam a ser insignificantes, e a técnica de padrão interno, como usadas anteriormente [57], torna-se desnecessária. Experimentos paralelos confirmaram que a precisão das medidas sem um padrão interno foi sempre melhor do que a precisão obtida baseada na razão de intensidades, quando o cádmio foi usado como padrão interno. Para se obter um largo perfil e um período de integração de 10 segundos, os volumes injetados escolhidos foram de 500 microlitros, que correspondem a "loops" L_a e L_p de 100 cm. Estes grandes volumes permitem também que os fatores de dispersão [37] da amostra e do padrão sejam altos e, conseqüentemente, a perda em sensibilidade seja menor.

* palavra inglesa sem conveniente tradução para o português.

** Do inglês: "burn time".

O tempo de pré-queima* foi escolhido analisando a forma do perfil da amostra mais padrão, quando volumes L_a e L_p de um determinado padrão e a amostra sintética foram injetados simultaneamente em seus respectivos fluidos carregadores. A análise mostrou que um tempo de 13 s era suficiente para permitir o início de operação do EEAPI.

III.1.5 - Procedimento das Análises.

Após dimensionamento do sistema APZC, os valores de dispersão f_p e f_a para Cu, Ni e Zn foram determinados. Para cada analito, estes fatores foram obtidos, primeiro bombeando continuamente cada uma das soluções padrão (40,0 mg/l de Cu, 40,0 mg/l de Ni e 2,00 mg/l de Zn) em lugar dos fluidos carregadores C_p e C_a (Fig. III.1), de modo que os sinais em estado estacionário**, H_{max} , foram registrados. Em seguida, os fluidos carregadores C_p e C_a (o branco) foram retornados, o fluido A foi trocado pelo branco e cada volume L_p destas soluções padrão foi injetado no fluido carregador C_p , sendo os sinais de pico H_p medidos. Depois, o fluido P foi trocado pelo branco e cada volume L_a , destas soluções padrão foi injetado no fluido carregador C_a , sendo seus sinais de pico H_a medidos. Os fatores de dispersão f_a e f_p foram calculados pelas relações:

* Do inglês: "Preburn time" - intervalo de tempo entre o acionamento do EEAPI e o início da medida.

** Do inglês: "Steady State" [37].

$$f_p = H_p/H_{\max} \quad \text{e} \quad f_a = H_a/H_{\max}.$$

Após obtenção dos fatores de dispersão, o sistema APZC foi então utilizado para análises de Ni, Cu, e Zn na amostra sintética e nas ligas níquel-cobre por EEAPI, usando o MGAP. Estas amostras foram também analisadas por um procedimento manual de adições padrão. Neste procedimento manual, volumes iguais (10,0 ml) de amostras e de padrões (os mesmos especificados acima), foram misturados em nove diferentes béqueres e medidos EEAPI pelo procedimento convencional com aspiração pneumática. Para a obtenção das respostas $Q_{0,s}$, volumes de 10,0 ml de amostra e do branco foram misturados em um décimo béquer e medidos no EEAPI.

O procedimento convencional de análise do EEAPI via curva de calibração e aspiração pneumática foi também utilizado para analisar as amostras. A calibração foi baseada em dois pontos de padronização, pelo branco e pelas concentrações das soluções padrão de 40,0 mg/l de Ni e 40,0 mg/l de Cu e 2,00 mg/l de Zn. Misturas de padrões não foram utilizadas, para evitar efeitos de interferências espectrais.

A espectrometria de absorção atômica convencional foi também utilizada para analisar Ni, Cu e Zn, nas amostras acima. As mesmas soluções utilizadas nos procedimentos de adições padrão foram aqui utilizadas, após adequadas diluições das amostras e dos padrões com o branco.

III.2 - Correção da Assimetria do Sistema APZC

A construção de um sistema APZC perfeitamente simétrico, onde a amostra e o padrão sofrem a mesma dispersão, é muito difícil de se obter na prática. Por exemplo, tubos de bombeamento exatamente iguais, que produzam exatamente a mesma vazão, são difíceis de se encontrar comercialmente. Dois tubos que dizem bombear 1,00 ml/min, podem algumas vezes, um bombear 0,95 e o outro 1,05 ml/min, causando, entre os dois, uma diferença percentual em torno de 10%. Entretanto, uma possível assimetria do sistema APZC pode ser corrigida facilmente, como demonstraremos a seguir.

A expressão matemática para o método de adição padrão realizado pelo sistema APZC, obtida a partir da Equação (2) é dada por:

$$Q_{m,s} = (fp \cdot \Delta N_m + fa \cdot N_o) \cdot K_s \quad (m=1,2,\dots,n) \quad (11)$$

onde, fp e fa são, respectivamente, os fatores de dispersão do padrão e amostra. Uma vez que a concentração inicial do analito na amostra, N_o , não é conhecida, dois procedimentos de cálculo para obtenção do valor de N_o podem ser feitos: a) multiplicando os valores das concentrações adicionadas ΔN_m pela razão fp/fa , ou b) usando os mesmos valores de ΔN_m sem considerar a sua dispersão e multiplicando o valor de N_o'' obtido no cálculo pela razão fp/fa .

No primeiro caso a expressão matemática para o MAP é dada por:

$$Q_{m,s} = (\Delta N'_m + N_o) \cdot K'_s \quad (12)$$

como neste caso $\Delta N'_m = (fp/fa) \cdot \Delta N_m$, temos que:

$$Q_{m,s} = ((fp/fa) \cdot \Delta N_m + N_o) \cdot K'_s \quad (13)$$

fazendo $K'_s = K_s \cdot fa$ pode se verificar que a mesma expressão da Equação (11) é obtida. Portanto, usando a Eq. (13) o valor de N_o obtido é o mesmo, apenas o coeficiente linear de resposta é alterado.

No segundo caso a expressão matemática para o MAP é dada por:

$$Q_{m,s} = (\Delta N_m + N''_o) \cdot K''_s \quad (14)$$

neste caso, $N_o = (fp/fa) \cdot N''_o$ tal que, $N''_o = (fa/fp) \cdot N_o$ logo,

$$Q_{m,s} = (\Delta N_m + (fa/fp) \cdot N_o) \cdot K''_s \quad (15)$$

fazendo $K''_s = K_s \cdot fp$ pode se verificar novamente que, a mesma expressão da Eq. (11) é obtida. Assim, usando a Eq. (14) e multiplicando por fp/fa o valor de N''_o obtido no cálculo, o mesmo valor de N_o é obtido porém, novamente, apenas a constante linear de resposta é alterada.

Se um sistema APZC for perfeitamente simétrico, ambas as soluções padrão e amostra sofrem o mesmo grau de dispersão, de modo que $fp = fa$. Logo, nenhuma correção para $\Delta N'_m$, no primeiro método de cálculo e de N''_o , no segundo método, é necessário pois,

$$\Delta N'_m = (fp/fa) \cdot \Delta N_m = 1 \cdot \Delta N_m \text{ então, } \Delta N'_m = \Delta N_m ;$$

$$N''_o = (fa/fp) \cdot N_o = 1 \cdot N_o \text{ então, } N''_o = N_o ;$$

$$K'_s = fp \cdot K_s \quad \text{e} \quad K''_s = fa \cdot K_s \text{ logo, } K'_s = K''_s$$

Deve ser enfatizado entretanto, que sistemas APZC assimétricos permitem uma mais ampla faixa de aplicações analíticas, principalmente quando diferentes diluições de amostras e padrões são requeridas. Estas diferentes diluições podem ser obtidas simplesmente variando os volumes ("loops" L_a e L_p) injetados, a vazão dos fluidos carregadores e/ou os comprimentos dos percursos analíticos da amostra e dos padrões.

Resumindo, na aplicação do MGAP com o sistema APZC, os valores das concentrações iniciais procuradas podem ser obtidos ou, corrigindo os valores de $\Delta N_{m,a}$, multiplicando-os por fp/fa na entrada dos dados para o cálculo do programa GSAMIN ou, deixando os mesmos valores de $\Delta N_{m,a}$ e multiplicando os valores $N''_{o,a}$, obtidos no final do cálculo do GSAMIN, por fp/fa . O segundo caso foi sempre o utilizado neste trabalho.

III.3 - Resultados e Discussão.

Desde que o EEAPI possibilita a análise simultânea de 10, 20 ou mais analitos, um estudo sobre a vazão total de bombeamento que atinge o nebulizador deve ser realizado ao se dimensionar um sistema AIF, que irá ser acoplado ao EEAPI. Mantendo a as-

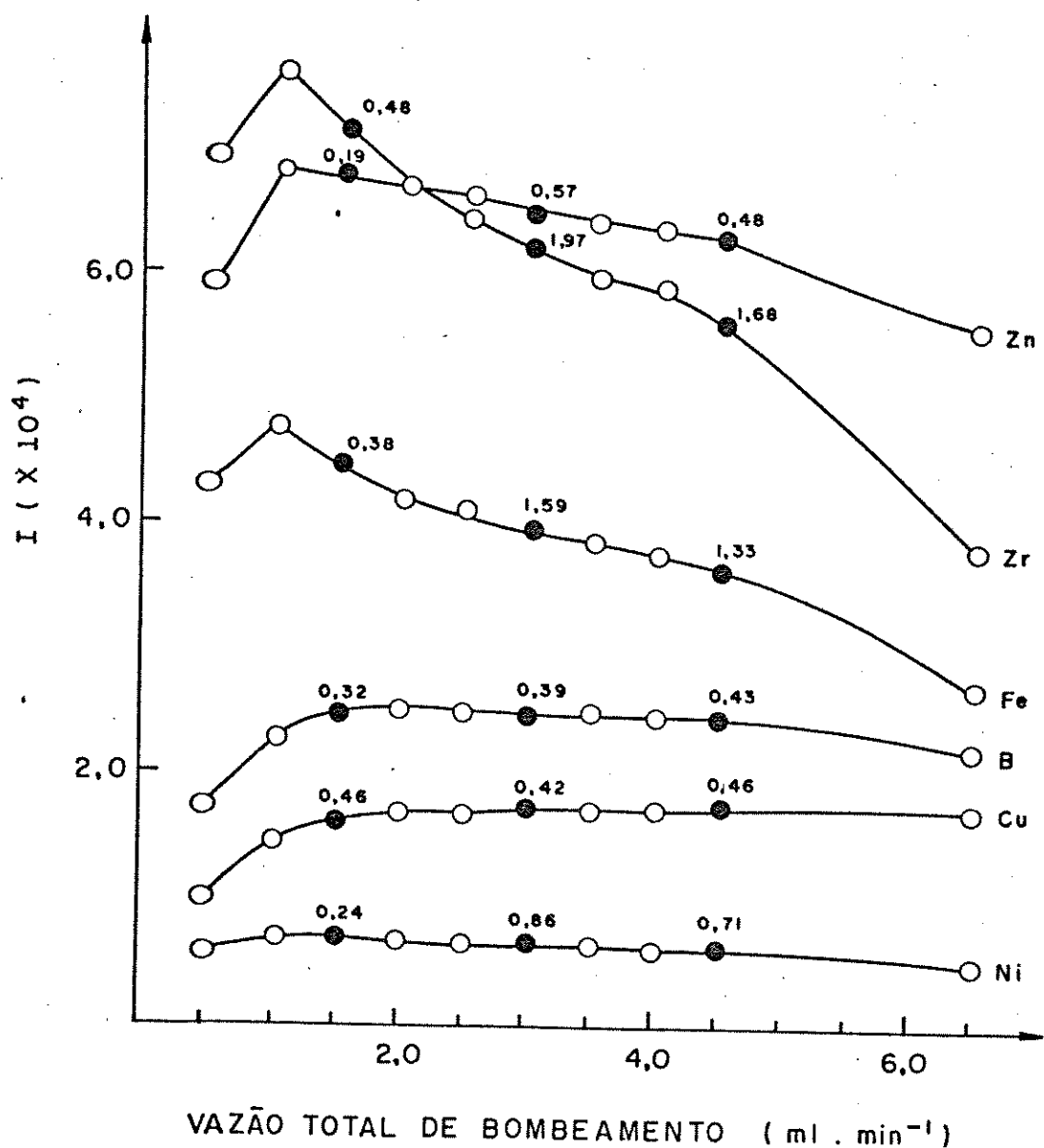


Fig. III.2 - Efeito da vazão de bombeamento que atinge o EEAPI no sinal (I). As curvas referem-se aos sinais obtidos para uma solução contendo 50,0 mg/l de Fe e Zr e 10,0 mg/l de Ni, Cu, Zn e B. Os números próximos aos pontos cheios indicam o desvio padrão relativo para 10 repetidas medidas. Por problema de escala, os sinais para o Fe foram divididos à metade.

aspiração pneumática para nebulização em 1,0 ml/min, a influência da vazão de bombeamento foi avaliada através dos sinais obtidos para uma solução contendo 50,0 mg/l de Fe, Al e Zr e 10,0 mg/l de Mn, Zn, B, Co, Pb, Ni, Sr, Cr, Cu, K, Na, Ca, Mg, Ti, V, P e Ba, em 10 diferentes vazões de bombeamento entre 0,5 e 6,5 ml/min. A Fig. III.2 mostra o comportamento obtido para alguns elementos, que de uma maneira geral, foi o mesmo obtido para todos os outros. Em geral, a maior sensibilidade é obtida quando a vazão de bombeamento é de 1,0 ml/min. Esta é a vazão ótima estabelecida pelo fabricante do EEAPI para todos analitos, quando aspiração pneumática é utilizada. Vazões abaixo de 1,0 ml/min sempre causam uma perda em sensibilidade, do mesmo modo que, vazões tão altas quanto 6,5 ml/min. O desvio padrão relativo (DPR) para 10 repetidas medidas em três diferentes vazões de bombeamento (1,5, 3,0 e 4,5 ml/min) é também mostrado na Fig. III.2. Para vazões de 3,0 e 4,5 ml/min, além da perda em sensibilidade, temos que o DPR foi, de uma maneira geral, mais alto que o de 1,5 ml/min. Esta perda em repetibilidade tem sido atribuída à estabilidade do plasma [57]. Para vazões em torno de 2,0 ml/min verificou-se que a perda em sensibilidade é pequena para a maioria dos elementos estudados. Assim, na aplicação do sistema APZC à análise de Ni, Cu e Zn em ligas, a vazão total de bombeamento, que atinge o nebulizador, foi escolhida em 2,0 ml/min, como sendo o melhor compromisso entre sensibilidade, repetibilidade, velocidade analítica e minimização de "carryover". Deve ser enfatizado aqui que uma vazão de bombeamento acima da vazão de aspiração pneumática, faz com que a vazão que atinge o nebulizador seja dominada pelo bombeamento e

aspiração não prejudique a constância da vazão que atinge o nebulizador. Assim, uma vazão de bombeamento de 0,5 a 1,0 ml/min acima da vazão de aspiração deve sempre ser escolhida. Vazão de bombeamento muito acima da vazão de aspiração não é recomendada devido a problemas de repetibilidade.

Inicialmente, com o objetivo de avaliar a performance do sistema APZC, o procedimento manual de adições padrão e o APZC foram aplicados, para comparação dos resultados, à análise de uma amostra sintética por EEAPI, usando o MGAP para superar interferências espectrais interanalitos. As concentrações iniciais dos analitos foram calculadas usando o programa GSAMIN no modo de cálculo TDC, e seus valores são mostrados na Tabela III.2. Os valores obtidos para o modo de cálculo IDC foram quase idênticos.

TABELA III.2

Resultados das concentrações iniciais (em mg/l) para análises da amostra sintética.

<u>Analito</u>	<u>MANUAL-MGAP</u>		<u>APZC-MGAP</u>		<u>APZC-MAP</u>	<u>VALOR ESPERADO</u>
	<u>C</u>	<u>Cond[K]</u>	<u>C</u>	<u>Cond[K]</u>	<u>C</u>	<u>C</u>
Cu	39,5		40,4		41,1	40,0
Ni	39,2	10,0	39,8	9,6	40,2	40,0
Zn	1,99		1,98		2,34	2,00

As respostas utilizadas para o cálculo foram aquelas obtidas diretamente do EEAPI, porém subtraídas das respostas para o branco.

Os resultados para o procedimento manual e o APZC estão concordes com os valores esperados. Os números de condição da matriz $[K]$ (Cond $[K]$) [5] em ambos procedimentos, mostrados também na Tabela III.2, são aproximadamente iguais; isto indica que para ambos procedimentos de adições padrão as concentrações iniciais obtidas são influenciadas, na mesma extensão, pela exatidão das matrizes $[K]$ e dos vetores $Q_{O,S}$. Isto ocorreu porque o procedimento manual de adições padrão foi planejado de modo a se assemelhar com o procedimento usando o sistema APZC. Desvios padrão relativos de 1,5% para o Ni, 2,0% para o Cu e 2,0% para o Zn foram obtidos para três determinações feitas, usando o procedimento APZC. É importante neste caso comparar os resultados obtidos pelo sistema APZC-MGAP, com os resultados obtidos pelo sistema APZC-MAP. Segundo Kalivas e Kowalski [5], é de se esperar interferências espectrais do Ni e do Cu no sensor (comprimento de onda usado, Tabela III.1) do Zn. Desde que o MAP não corrige interferências espectrais, o erro relativo para a concentração inicial do Zn, obtida pelo sistema APZC-MAP, é significativamente mais alto do que o erro obtido pelo sistema APZC-MGAP, que corrige as interferências espectrais de Ni e Cu sobre o Zn. Uma caracterização matemática destas interferências, matriz $[K]$, é mostrada na Tabela III.3. A interferência do Cu sobre o Zn, $K_{Cu,Zn}$, (em notação padrão de matriz, linha por coluna) é maior do que a interferência do Ni sobre o Zn, $K_{Ni,Zn}$, porque neste caso o Cu interfere sobre Zn de duas maneiras, por sobreposição espectral direta e por sobreposição espectral por alargamento de banda [5], enquanto o Ni interfere apenas por sobreposição espectral direta [5].

Após o estudo de avaliação feito sobre a amostra sintética, três ligas níquel-cobre (X, Y e Z), contendo Zn em baixa concentração, foram analisadas por EEAPI, usando os procedimentos de adições padrão manual e APZC. Novamente, o MGAP foi empregado para eliminar interferências espectrais do Ni e do Cu sobre o Zn. Estas amostras foram também analisadas por EEAPI e EAAC usando o método convencional de análise, baseado em curvas de calibração.

TABELA III.3

Matriz [K] relacionada à análise da amostra sintética usando o sistema APZC-EEAPI-MGAP.

Analito	Sensor analítico		
	Cu	Ni	Zn
Cu	7,02	0,00	0,16
Ni	0,00	4,51	0,13
Zn	0,00	0,00	44,6

Os resultados são mostrados na Tabela III.4. Nos resultados utilizando o MGAP, o programa GSAMIN no modo de cálculo TDC foi novamente empregado. Uma vez que as soluções das ligas foram preparadas todas em 4% (v/v) de ácido nítrico, pode-se considerar que os efeitos de matriz entre estas amostras são semelhantes. Isto foi comprovado pela semelhança entre as matrizes [K], obtidas para as ligas. Assim, análise de nível (a) (seção II.3) foi também empregada a estas amostras. A matriz [K] calculada para Liga Z

foi então usada, juntamente com respostas iniciais, $Q_{0,s}$, para calcular as concentrações iniciais de Ni, Cu e Zn nas Ligas X e Y. O resultado é mostrado também na Tabela III.4. Desde que as análises por EAAC são geralmente livres de interferências espectrais [60], os resultados obtidos por esta técnica foram então

TABELA III.4

Resultados das concentrações iniciais (em mg/l) para análises das ligas.

	EEAPI-MGAP			CALIBRACAO	
	MANUAL	APZC	Análise nível (a)	EEAPI	EAA
Liga_X					
Cu	45,6	45,5	46,3	48,4	44,7
Ni	17,4	17,3	18,4	17,5	17,4
Zn	0,01	0,02	0,00	0,26	0,03
Liga_Y					
Cu	61,9	62,8	61,5	62,8	62,8
Ni	23,9	25,3	24,0	24,9	23,5
Zn	0,03	0,03	0,02	0,36	0,05
Liga_Z					
Cu	31,1	32,0	-	32,9	32,5
Ni	61,5	60,3	-	61,5	58,3
Zn	0,00	0,00	-	0,67	0,01

usados para serem comparados com os resultados obtidos pelos outros procedimentos, usando o EEAPI. Existe uma boa concordância entre os resultados obtidos pelos procedimentos MANUAL-EEAPI-MGAP, APZC-EEAPI-MGAP e análise de nível (a) com os resultados obtidos pelo convencional EAAC. Entretanto, como a análise convencional por EEAPI não está livre de interferências espectrais, os resultados obtidos por este procedimento são significativamente mais altos, principalmente para o Zn, onde interferências espectrais de Ni e Cu são mais importantes.

CAPÍTULO IV

O Método AIF de Adições Padrão por Variação do Volume Injetado (APVVI)

Uma importante característica dos sistemas AIF é que a variação do volume injetado é um poderoso caminho de se variar a dispersão [23,37,59]. A diluição de uma solução concentrada é melhor obtida reduzindo o volume injetado, assim como, o aumento da concentração de uma solução injetada é melhor obtido aumentando o volume injetado. Embora, existam outras maneiras de se variar a dispersão, como por exemplo, variando o comprimento do percurso analítico, a vazão dos fluidos carregadores e/ou o diâmetro dos tubos, etc., nenhuma destas maneiras é tão poderosa quanto a variação do volume injetado, além de que, esta variação não implica em uma significativa variação da velocidade analítica. Entretanto, deve ser salientado que a variação do volume injetado não pode ser realizada indefinidamente. Aumentos demasiados do volume injetado podem levar a um efeito de saturação, isto é, a dispersão torna-se constante por limitação do comprimento do percurso analítico [23,37,59]. Embora, este problema possa ser contornado aumentando o comprimento do percurso analítico, este caminho acarretará numa diminuição da velocidade analítica. Diminuições demasiadas do volume injetado são também limitadas por problemas geométricos dos dispositivos de injeção (por exemplo, diminuições demasiadas do comprimento do "loop" no injetor proporcional)

[59,66]. Uma vez que para as aplicações feitas neste trabalho, a sensibilidade não foi um fator crítico, isto é, não houve necessidade de injeção de grandes volumes, e que para soluções concentradas optou-se por diluição em balão volumétrico, desenvolveu-se, então, um sistema AIF de adições padrão, o sistema APVVI, baseado nesta importante característica da variação do volume injetado. Assim, tomando uma única solução padrão pode-se obter diferentes adições padrão variando apenas o volume injetado desta solução.

O sistema APVVI foi utilizado na análise de cálcio em calcários, cimento e rocha fosfática por fotometria de chama (FC) e espectrometria de absorção atômica em chama (EAAC). Na análise de Ca por FC e EAAC, até mesmo baixas concentrações de íons fosfato, sulfato, alumínio, etc, causam severa depressão do sinal do Ca, devido a formação de compostos refratários que não se decompõem facilmente em chamas frias, como ar-propano ou ar-acetileno [61,62,63]. A aplicação do MGAP para superar estas interferências não foi possível por dois motivos: a falta de sensores para as espécies interferentes e por não ser linear este tipo de interferência [61,62,63]. Entretanto, a combinação do MAP com a adição de agentes liberadores, permite superar estas interferências e bons resultados têm sido conseguidos [64]. Nestas análises, interferências espectrais não foram consideradas, pois os altos teores de Ca, nestas amostras, e os baixos teores dos possíveis elementos interferentes, fazem com que nos solubilizados diluídos, estas interferências sejam desprezíveis.

IV.1 - Parte Experimental

IV.1.1 - Reagentes, Padrões e Amostras

Uma solução padrão estoque de 4000 mg/l em Ca foi preparada a partir do carbonato de cálcio de grau analítico, dissolvido com a adição de HCl diluído. No final esta solução estoque continha 2% de HCl (v/v). As soluções padrão de adição para análise por FC (400 mg/l em Ca) e por EAAC (10,0 mg/l em Ca) foram preparadas por adequadas diluições da solução estoque. A solução branco, usada como fluido carregador para as medidas por FC, era uma solução 2% (v/v) em HCl e, para as medidas por EAAC, era água.

Três agentes liberadores ou supressores de interferência química, lantânio, estrôncio e EDTA são mais frequentemente utilizados [60]. O agente supressor usado nas medidas com o EAAC foi o EDTA. Todavia, nas medidas com FC o EDTA foi descartado, uma vez que a presença de sódio em seu sal, comumente encontrado (Na_2EDTA), causa uma forte interferência espectral no sensor do Ca. O Sr foi descartado também pelo mesmo motivo. Assim, o La foi escolhido como agente liberador para as medidas por FC.

Duas soluções de La foram preparadas a partir do óxido de lantânio de grau analítico, dissolvido com HCl. A solução 1% (m/v) em La foi usada como agente liberador para as amostras de calcário e cimento, e a solução 3% (m/v) em La, para rocha fosfática. Estas duas soluções de lantânio continham, no final da preparação, 2% (v/v) de HCl.

Uma solução 6% (m/v) em EDTA foi preparada a partir do sal dissódico (Na_2EDTA). Como a complexação do Ca com EDTA ocorre em pH alcalino, a solução 6% (m/v) em EDTA continha também 20% (v/v) de hidróxido de amônio.

As amostras foram solubilizadas da seguinte maneira: a 250,0 mg de amostra foram adicionados lentamente 10,0 ml de HCl 50% (v/v) e 1,0 ml de HClO_4 concentrado. Levou-se a secar e, após esfriar, adicionou-se 10-20 ml de água e 2,0 ml de HCl concentrado. Aqueceu-se brandamente durante 5-10 min, para dissolução e filtrou-se para separar os resíduos. Esperou-se esfriar e transferiu-se o filtrado para um balão volumétrico de 100,0 ml, aferindo-se o volume com água. Para análise por FC, diluiu-se este solubilizado 10 vezes com o branco. Para análise por EAAC, diluiu-se este último solubilizado 40 vezes com água. Estas diluições foram feitas de modo a se trabalhar na faixa linear de respostas dos aparelhos.

Ácido clorídrico e perclórico de grau analítico, e água recém-destilada foram sempre utilizados.

IV.1.2 - Materiais e Equipamentos

Um FC da Micronal, modelo B262, com dois canais para medidas simultâneas, operado com uma chama de ar-propano (gás de cozinha) e um EAAC da Zeiss, modelo FMD3, operado com uma chama de ar-acetileno, foram utilizados. As condições de operação utilizadas para o FC e para o EAAC foram as mesmas especificadas pelos fabricantes em seus respectivos manuais. Um registrador po-

tenciométrico da ECB (Equipamentos Científicos do Brasil), modelo RB101, foi utilizado para obtenção dos sinais.

Bomba peristáltica, injetor e tubos utilizados foram os mesmos descritos no Capítulo III. Os comutadores utilizados para a troca de amostras, agente liberador e branco, eram injetores proporcionais.

IV.1.3 - O Sistema APVVI

O diagrama do sistema APVVI é mostrado na Figura IV.1. Quando o injetor (I) encontra-se na posição indicada na Fig. IV.1, a solução padrão (P) é bombeada para encher o "loop" L_x selecionado, e o branco (B) é bombeado continuamente para lavar as 3 linhas que vão para o detector (FC ou EAAC). Deslocando o comutador C1 para outra posição alternativa, o agente liberador (AL) é bombeado continuamente em direção ao detector e um pequeno sinal em estado estacionário, correspondente a uma possível interferência espectral do agente liberador, pode ser obtido. Movendo o comutador C2 para outra posição alternativa, a amostra (A) é bombeada continuamente, conflui com o agente liberador no ponto Y1 e, antes de atingir o detector, uma melhor mistura entre ambos é obtida nas bobinas BM1 e BM2. Após um sinal em estado estacionário, correspondente a resposta inicial do analito na amostra, ter sido registrado, a parte central deslizante do injetor é deslocada para outra posição, e um dos volumes selecionado de padrão (L_x , $x = 1, 2, 3, \dots, n$, onde 'n' representa o número de "loops" selecionado, ou seja, o número de adições a ser realizadas), é introdu-

zido no seu fluido carregador (B), sofre dispersão na bobina BD e conflui com a amostra mais agente liberador no ponto Y2. Antes de atingir o nebulizador do FC ou EAAC, uma melhor mistura entre o agente liberador, a amostra e o padrão é obtida na bobina BM2. Após um sinal transiente ter sido registrado, o injetor é retor-

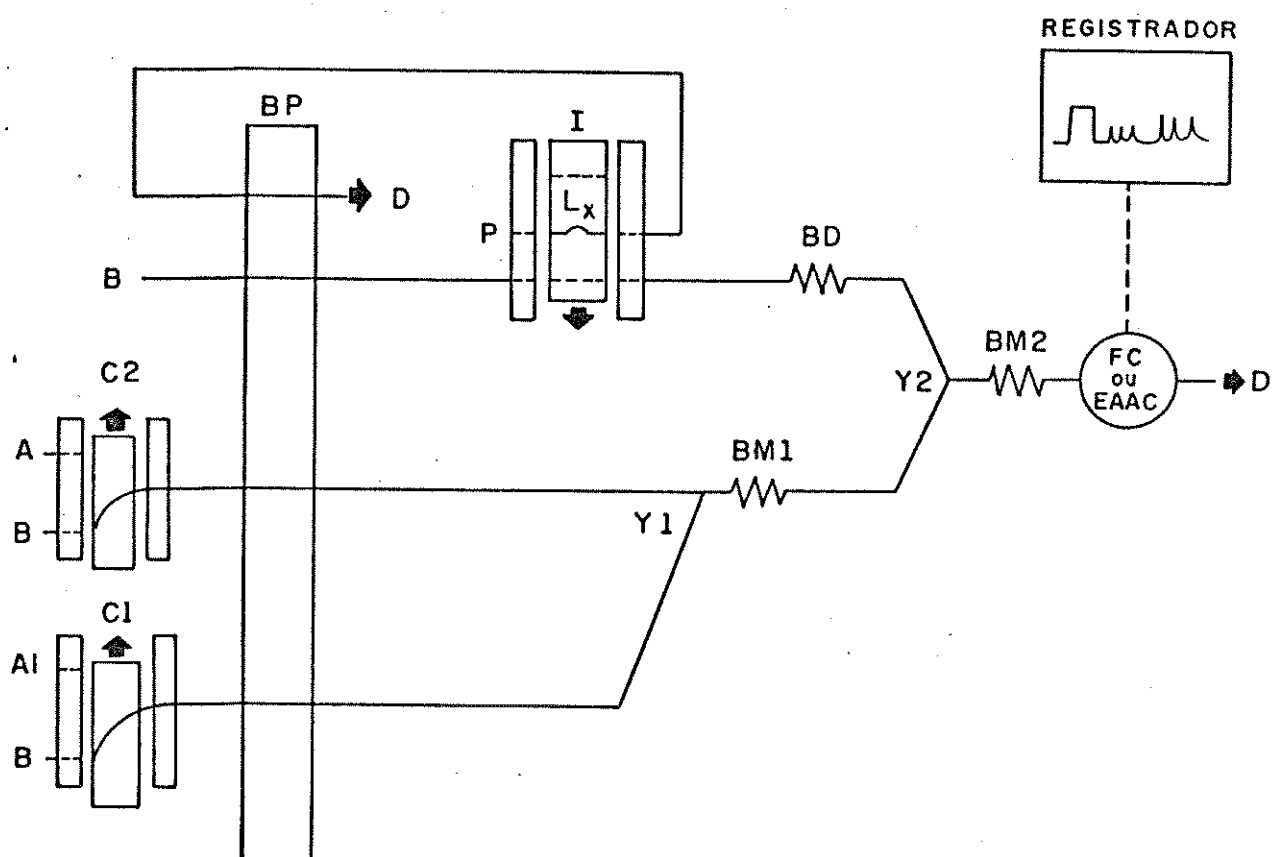


Fig. IV.1 - Diagrama do sistema APVVI. BP é a bomba peristáltica; I é o injetor; Y1 e Y2 são os pontos de confluência; BM1 e BM2 são as bobinas de mistura; BD é a bobina de dispersão; C1 e C2 são os comutadores; A, AL e B são as soluções da amostra, agente liberador e branco, respectivamente. L_x é o "loop" correspondente a um dos volumes de solução padrão (P) introduzido. D é o dreno.

nado a posição inicial, o "loop" L_x é trocado por outro e o procedimento anterior é repetido até que todos os "loops" tenham sido injetados. Depois disso, os comutadores C2 e C1 são retornados a posição inicial, a amostra é trocada e um novo ciclo é reiniciado.

Vale salientar aqui, que a constante troca de "loop" pode ser um caminho de imprecisão, principalmente quando pequenos volumes estão sendo injetados. Entretanto, se a solução padrão for bombeada em vez de injetada, a variação do volume pode ser melhor obtida controlando os intervalos de tempo em que a solução padrão é bombeada. Para controle dos intervalos de tempo de bombeamento, é necessário que seja acoplado ao sistema AIF, um sistema eletrônico de controle de tempo. Uma vez que, para a faixa de volumes utilizada neste trabalho, esta imprecisão não foi um problema, e para simplicidade do sistema APVVI, este caminho não foi utilizado.

IV.1.4 - Dimensionamento do sistema APVVI

Antes de dimensionar o sistema APVVI as linearidades para o FC e o EAAC foram checadas para se estabelecer a faixa de concentração na qual se deveria trabalhar.

Conhecendo as vazões de aspiração pneumáticas do FC e do EAAC, estabelecidas pelos fabricantes, as vazões de bombeamento foram escolhidas, de modo que a vazão total de bombeamento, que atinge o nebulizador, ficasse 0,5-1,0 ml/min acima da vazão de aspiração pneumática. Esta escolha foi feita com base no compor-

tamento obtido para o EEAPI (Figura III.2). Considerando que nesta aplicação a sensibilidade não é crítica, uma configuração quase simétrica foi escolhida. Assim, como a vazão de aspiração pneumática para o FC é de 5,6 ml/min, a vazão de bombeamento para cada linha foi escolhida em 2,0 ml/min, dando uma vazão total de bombeamento, que atinge o nebulizador do FC, de 6,0 ml/min. Como para o EAAC a vazão de aspiração era de 9,0 ml/min, a vazão de bombeamento para cada linha foi escolhida em 3,2 ml/min, dando uma vazão total de bombeamento, que atinge o nebulizador do EAAC, de 9,6 ml/min. Se a sensibilidade for um fator crítico na análise aplicando o APVVI, as vazões de bombeamento podem ser otimizadas de modo a se obter uma desejada diluição da amostra.

Os comprimentos das bobinas BM1, BM2 e BD foram mantidos tão pequenos quanto possível, já que o mesmo comportamento observado para o EEAPI foi também observado para o FC e o EAAC, ou seja, a dispersão e a mistura são controladas pela câmara de nebulização. Assim, os comprimentos utilizados foram BM1 = 15 cm, BM2 = 15 cm e BD = 21 cm. Deve ser enfatizado que o comprimento da bobina BD deve ser aumentado, se o efeito de matriz da amostra afeta a dispersão da zona do padrão.

Quatro volumes foram escolhidos experimentalmente, de modo que um incremento proporcional em concentração fosse obtido. As escolhas destes volumes foram obtidas, variando o comprimento do "loop" L_x ($x = 1, 2, 3, 4$) injetado. Os comprimentos dos "loops" escolhidos foram: $L_1 = 5,0$ cm, $L_2 = 10$ cm, $L_3 = 20$ cm e $L_4 = 50$ cm.

IV.1.5 - Procedimento das Análises

O desenvolvimento do procedimento analítico pode ser acompanhado pela Figura IV.2. Inicialmente, a solução padrão é colocada na linha da amostra e bombeada continuamente em direção ao detector, de modo a se obter o valor de H_a (Fig. IV.2a). A seguir, os quatro volumes correspondentes aos "loops" L_x ($x = 1, 2, 3$ e 4) da mesma solução padrão são injetados, quando o branco está sendo bombeado em todas as linhas, obtendo-se os valores dos

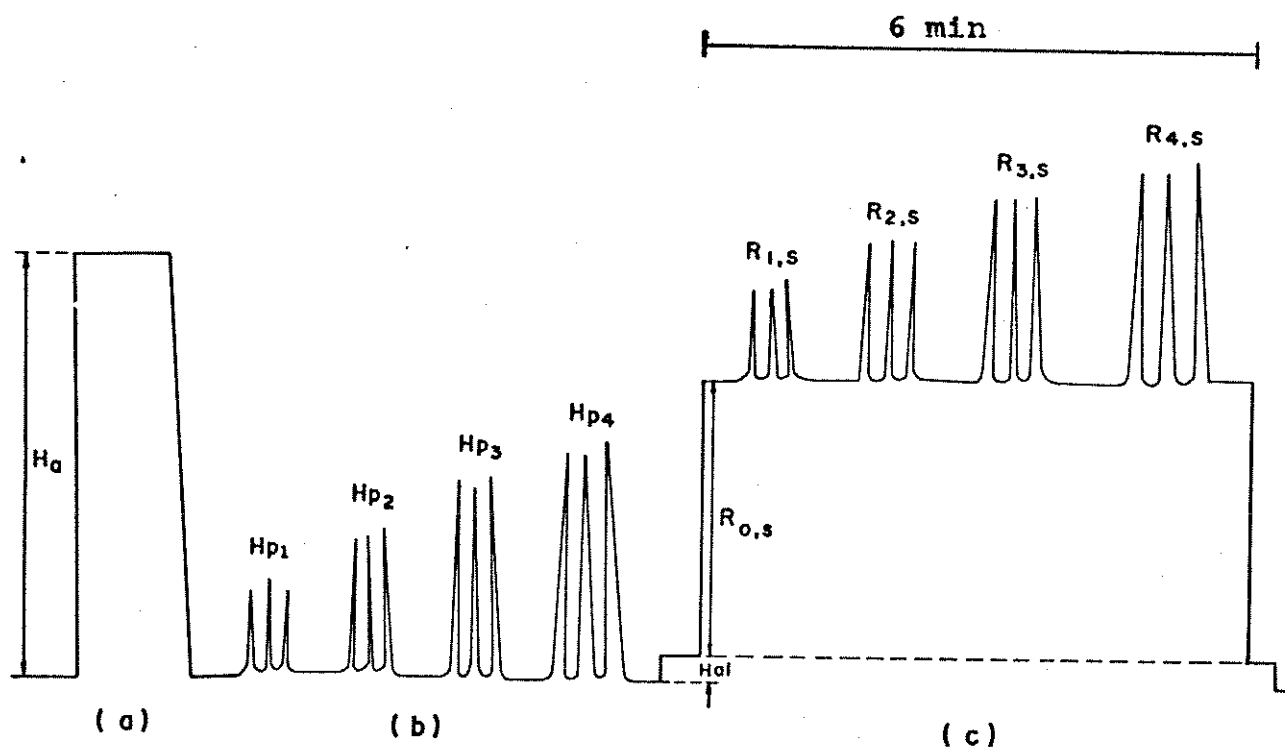


Fig. IV.2 - Sinais correspondentes à determinação de Ca por EAAC na amostra de rocha fosfática usando o sistema APVVI. (a) A solução padrão (10,0 mg/l em Ca) é bombeada continuamente na linha da amostra; (b) os volumes L_x da mesma solução padrão são injetados sobre o fluido carregador, que conflui com o branco e (c) que conflui com a amostra mais o agente liberador (EDTA 6% (m/v)).

sinais de pico, no caso em triplicata, H_{p_m} ($m = 1, 2, 3, \dots, n$) (Fig. IV.2b). O valor médio destes sinais H_{p_m} é usado para o cálculo das concentrações adicionadas. O comutador C1 é posicionado para introduzir o agente liberador e um pequeno sinal Hal, correspondente a uma pequena interferência espectral, é registrado (Fig. IV.2c). O comutador C2 é posicionado para introduzir a amostra e um sinal em estado estacionário, correspondente a resposta inicial do analito na amostra, $R_{0,s}$, é obtido (Fig. IV.2c). Depois disso, as adições padrão são realizadas injetando os volumes L_x da solução padrão tal que as respostas para as concentrações adicionadas $R_{m,s}$ são registradas (Fig. IV.2c). As respostas $R_{m,s}$, usadas no cálculo do MAP foram sempre aquelas subtraídas do valor de Hal. Após todos os "loops" L_x terem sido injetados, os comutadores C1 e C2 são retornados à posição inicial e uma nova amostra pode ser depois processada. Para análise de sucessivas amostras apenas o comutador C2 é retornado, a amostra é trocada e o procedimento indicado na Fig. IV.2c é repetido. Depois de todas as amostras terem sido processadas é que os comutadores C1 e C2 são finalmente retornados.

IV.2 - Cálculo das Concentrações Adicionadas

No Sistema APZC, o volume de padrão (o "loop" L_p) era mantido constante e cada adição padrão correspondia a uma diferente solução padrão adicionada. Usando uma das características dos sistemas AIF que a cada diferente volume injetado corresponde a uma significativa variação da dispersão [23,37,59], pode-se pa-

ra uma mesma solução padrão conseguir várias adições padrão, variando simplesmente o volume injetado. Assim, variando o volume injetado significa que estamos variando o fator de dispersão no pico fp_m , de modo que cada concentração adicionada ΔC_m , pode ser calculada pela expressão:

$$\Delta C_m = fp_m \cdot C \quad (m = 1, 2, \dots, n) \quad (14)$$

onde, n é o número de adições padrão escolhido, ou seja, o número de volumes ("loops") variados e C é a concentração do padrão injetado. Os valores de fp_m são obtidos pela relação:

$$fp_m = Hp_m / H_{max} \quad (m = 1, 2, \dots, n) \quad (15)$$

onde, Hp_m são os sinais de pico medidos quando os 'n' volumes selecionados de um determinado padrão são injetados sobre o branco que é bombeado em todas as linhas que vão para o detector. H_{max} é o sinal em estado estacionário medido quando esta mesma solução padrão injetada é bombeada em todas as linhas, em lugar do branco. Como veremos na seção seguinte, a resposta H_{max} não necessita ser medida pois, ela pode ser cancelada durante o cálculo envolvendo a correção da assimetria do sistema APVVI.

IV.3 - Correção da Assimetria do Sistema APVVI

No sistema APVVI a amostra não é injetada e sim ela é bombeada continuamente em direção ao detector. Entretanto, antes

de atingir o detector ela sofre diluições das outras linhas que confluem com ela. Logo, o fator de diluição total da amostra, fd , deve ser levado em consideração no cálculo, usando MAP.

A expressão matemática para o MAP realizado pelo sistema APVVI, obtida a partir da Equação (1) é dada por:

$$R_{m,s} = (\Delta C_m + fd \cdot C_o) \cdot K_s \quad (16)$$

O valor de fd é obtido pela relação:

$$fd = H_a / H_{max} \quad (17)$$

Como a amostra não é injetada, o sinal H_a é um sinal em estado estacionário obtido quando uma determinada solução padrão é bombeada continuamente na linha da amostra. O valor H_{max} é o sinal em estado estacionário obtido quando esta solução padrão é bombeada em todas as linhas que vão para o detector.

Como no sistema APZC, o APVVI apresenta também dois métodos para se obter o valor da concentração inicial, C_o .

Primeiro Método

Combinando as Equações (14), (15), (16) e (17) pode se chegar à seguinte relação:

$$R_{m,s} = ((H_{p_m} / H_{max}) \cdot C + (H_a / H_{max}) \cdot C_o) \cdot K_s \quad (18)$$

que dá

$$R_{m,s} = ((H_{p_m} / H_a) \cdot C + C_o) \cdot K'_s$$

logo,

$$R_{m,s} = (\Delta C'_m + C_o) \cdot K''_s \quad (19)$$

onde, $\Delta C'_m = C \cdot (H_{p_m} / H_a)$ e $K''_s = K_s \cdot (H_a / H_{max})$. Usando este método de cálculo, os valores de $\Delta C'_m$ necessitam ser calculados para se obter o valor de C_o . Todavia, o sinal H_{max} não precisa ser medido, uma vez que, sendo o seu valor constante, ele é incluído no valor de K''_s .

Segundo Método

Partindo da Equação (18) uma outra relação pode ser obtida:

$$R_{m,s} = (H_{p_m} + (H_a / C) \cdot C_o) \cdot K'''_s \quad (20)$$

que dá

$$R_{m,s} = (H_{p_m} + C'_o) \cdot K'''_s \quad (21)$$

onde, $C'_o = (H_a / C) \cdot C_o$ e $K'''_s = K_s \cdot (C / H_{max})$. Desde que, usando este método de cálculo, o valor de cada adição padrão $\Delta C'_m$ não necessita ser calculado, este segundo método de cálculo foi o escolhido neste trabalho. Assim, para obtenção de C'_o um programa de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados, escrito em linguagem FORTRAN, foi desenvolvido a partir da Equação (21). Este programa, denominado de MQRLG, é mostrado no Apêndice B. Após a obtenção do valor de C'_o , que é dado na mesma unidade de H_{p_m} (altura de pico), o valor de C_o é calculado pelo programa usando

a expressão:

$$C_O = C'_O \cdot (C / H_a). \quad (22)$$

Para se ter uma idéia visual do comportamento linear necessário à aplicação do MAP, além de fornecer os parâmetros de ajuste (por exemplo, coeficiente de correlação), este programa também traça as curvas. Com este método de cálculo, também, o sinal de Hmax não necessita ser medido.

IV.4 - Resultados e Discussão

Amostras certificadas de calcário dolomítico (IPT-48), calcário calcítico (IPT-35), rocha fosfática (IPT-18) e cimento portland (IPT-46), adquiridas junto ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, IPT, São Paulo, foram usadas para determinação de Ca por FC e EAAC, aplicando o sistema APVVI-MAP. Os resultados das análises e os valores certificados são mostrados na Tabela IV.1. Para uma análise envolvendo seis repetitivas determinações, o desvio padrão relativo ficou sempre abaixo dos 3%. Comparando os valores obtidos pelos sistemas APVVI-FC-MAP e APVVI-EAAC-MAP com os valores certificados, pode se verificar uma boa concordância entre eles. Portanto, isto vem demonstrar que a aplicação do sistema APVVI combinado com a adição de agentes liberadores à análise de Ca por FC e EAAC, permite superar eventuais interferências químicas e matriciais. Na análise convencional de Ca (via curva de calibração) em rochas fosfáticas usando FC, por exemplo,

com chamas frias como ar-propano, a interferência do fosfato presente em grande quantidade nestas amostras, faz com que o sinal do Ca seja quase que completamente deprimido. A não ser que a amostra e os padrões de calibração sejam preparados com adição de agentes liberadores, e que o efeito de matriz da amostra seja

TABELA IV.1

Resultados (em porcentagem de CaO) para análise de Ca nas amostras certificadas.

<u>Amostras</u>	<u>APVVI-FC-MAP</u>	<u>APVVI-EAAC-MAP</u>	<u>Valores_Certificados</u>
IPT-18	53,6	53,6	53,3
IPT-35	54,5	55,0	53,8
IPT-48	31,2	31,1	31,0
IPT-46	60,9	60,6	60,9

desprezível, esta análise convencional produziria resultados completamente inexatos. Neste caso, a aplicação do sistema APVVI combinado com a adição de agentes liberadores permite que um baixo consumo de caros agentes liberadores, como lantânio, seja obtido, principalmente, quando se compara esta análise com a análise convencional.

CAPÍTULO V

O Método AIF de Adições Padrão por Exploração do Gradiente de Concentração (APEGCC)

Nos sistemas AIF, quando a solução de um analito injetada em um fluido carregador passa através de uma unidade de detecção, a zona dispersada deste analito produz um sinal transiente, correspondente ao perfil de concentração-tempo, e este sinal é geralmente registrado como um pico [23,37]. Os sistemas AIF são geralmente planejados, de modo que os resultados obtidos se fundamentem em medidas de alturas de picos. Isto ocorre porque é nestes pontos que se alcança a máxima sensibilidade e também, por serem estes pontos de inflexão, isto é, gradientes de concentração minimizados, são mais fáceis de serem localizados e medidos. Em vez de tomar as medidas apenas no pico, os sistemas AIF por exploração de gradiente fazem uso da total informação que pode proporcionar um perfil de concentração-tempo, através das medidas dos gradientes de concentração, que se estabelece na dupla interface fluido carregador-analito-fluido carregador. Estas medidas são efetuadas ou antes, ou depois, do tempo de residência [23,37], isto é, na frente ou na cauda do perfil [23]. Embora existam sistemas que utilizem medidas tanto na frente como na cauda do perfil, sabe-se que medidas na cauda do perfil são mais precisas [23,37], principalmente porque nesta região o gradiente de concentração é menos pronunciado. A técnica por exploração de

gradiente tem sido utilizada em muitas modalidades da química analítica, como por exemplo, titulações, calibrações, diluições, etc. [37]. O sistema APEGC foi desenvolvido utilizando esta técnica por exploração de gradiente, de modo a automatizar o processo de adições padrão necessário à aplicação do MAP e/ou MGAP.

Inicialmente, o sistema APEGC foi aplicado à análise de Ca, Na e K por FC, em amostras sintéticas destes analitos, contendo etanol para simular efeitos de matriz. Cinco amostras sintéticas de cada analito em diferentes teores de etanol (2 a 10% v/v) foram primeiramente analisadas, utilizando, neste caso, o MAP para superar os efeitos de matriz causados pelos diferentes teores de etanol. Depois, Ca, Na e K foram analisados pelo sistema APEGC-FC, em duas amostras contendo os três analitos juntos, com dois diferentes teores de etanol, 5 e 10% (v/v). Para este caso, o MGAP foi utilizado para superar as interferências espectrais interanalitos e os efeitos de matriz causados pelo etanol.

Após o estudo de avaliação feito sobre a análise das amostras sintéticas, utilizando o sistema APEGC-FC, um sistema APEGC combinado com adição de agente liberador foi usado na análise de Ca, Na e K por FC em amostras certificadas de calcário dolomítico, rocha fosfática e cimento Portland. Novamente, o MGAP foi usado para superar interferências espectrais interanalitos e efeitos de matriz.

O sistema APEGC foi também usado para análise de Ni, Co, Cu e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ em uma amostra sintética contendo os 4 analitos. Sais destes quatro analitos, quando dissolvidos em água, formam aquo-complexos que absorvem radiação eletromagnética em característi-

cos comprimentos de onda máximo, na região do visível. Assim, medidas por EAM direta, isto é, sem reação química, foram utilizadas para analisar estes analitos. Segundo Jochum et. al. [3] interferências espectrais interanalitos de Ni, Co, Cu e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, ocorrem quando análise por EAM convencional, via curva de calibração, é realizada em uma solução contendo estes analitos. Assim, o sistema APEGC-MGAP foi utilizado para superar estas interferências espectrais.

V.1 - Parte Experimental

V.1.1 - Reagentes, Padrões e Amostras

Soluções padrão estoque de Na (1000 mg/l em Na) e de K (1000 mg/l em K) foram preparadas a partir de seus sais cloretos previamente secos. A solução estoque de Ca usada foi a mesma descrita no Capítulo IV. As soluções padrão de adição de Ca (400 mg/l em Ca), de Na (10,0 mg/l em Na) e de K (20,0 mg/l em K) e as seguintes amostras sintéticas: 5 soluções de Ca (250 mg/l em Ca), 5 soluções de Na (1,00 mg/l em Na) e 5 soluções de K (10,0 mg/l em K) contendo cada uma 2 - 4 - 6 - 8 e 10% de etanol e duas soluções contendo os três analitos juntos (200 mg/l de Ca + 10,0 mg/l de K + 1,00 mg/l de Na), cada uma em 5 e 10% de etanol (v/v), foram todas preparadas por adequadas diluições de suas respectivas soluções estoques. Água foi usada como fluido carregador para análise envolvendo estas amostras sintéticas em etanol.

Soluções padrão estoques de Ni ($8,5 \times 10^{-1}$ M em Ni), de

Co ($8,5 \times 10^{-1}$ M em Co) e de Cu ($1,6 \times 10^{-1}$ M em Cu) foram preparadas a partir dos seus sais cloretos previamente secos. A solução padrão estoque de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ ($2,3 \times 10^{-3}$ M em $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) foi preparada a partir do seu sal de potássio previamente seco. Foram preparadas, por adequadas diluições de suas respectivas soluções estoque, as soluções padrão de adição de Ni ($2,5 \times 10^{-1}$ M em Ni), de Co ($2,5 \times 10^{-1}$ M em Co), de Cu ($4,2 \times 10^{-2}$ M em Cu) e de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ ($6,9 \times 10^{-4}$ M em $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$) e a amostra sintética ($8,5 \times 10^{-2}$ M de Ni + $8,5 \times 10^{-2}$ M de Co + $1,6 \times 10^{-2}$ M de Cu + $2,3 \times 10^{-4}$ M de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$). Todas estas soluções continham 4% (v/v) de HNO_3 . A solução branco, usada como fluido carregador, era uma solução 4% (v/v) de HNO_3 .

As amostras certificadas de cimento Portland, rocha fosfática e calcário dolomítico foram solubilizadas como descrito no Capítulo IV. Para determinação de Na e K nestas amostras, os solubilizados foram usados diretamente nas análises. Para determinação de Ca, todos solubilizados foram diluídos 10 vezes. Todas as soluções das amostras continham no final da preparação 2% (v/v) de HCl. A solução branco, utilizada como fluido carregador nas análises envolvendo estas amostras, era uma solução 2% (v/v) em HCl.

Como foi discutido no Capítulo IV, na análise de cálcio em amostras de rocha fosfática, cimento Portland e calcário dolomítico por espectrometria em chama, é necessário utilizar agente liberador para superar interferências químicas do fosfato, alumínio, sulfato, etc.. Assim, na análise de Ca, empregando o sistema APEG-FC, lantânio foi novamente escolhido como agente liberador. As soluções de La utilizadas foram também as mesmas descritas no

Capítulo IV.

Ácido clorídrico, nítrico, perclórico, etanol e todos os sais utilizados eram de grau analítico. Água recém-destilada foi sempre utilizada.

V.1.2 - Materiais e Equipamentos

O FC, registrador potenciométrico, bomba peristáltica, injetor, comutadores e tubos utilizados foram os mesmos descritos nos Capítulos III e IV, exceto que, os tubos de bombeamento, utilizados nas análises das amostras sintéticas em etanol, eram tubos do tipo Solvaflex.

Um EAM da Zeiss, modelo PM2D, foi utilizado nas medidas por EAM. Os comprimentos de onda para Ni, Co, Cu e Cr_2O_7^- utilizados foram respectivamente, 394,5 nm, 511,5 nm, 820,0 nm e 351,0 nm.

V.1.3 - Os Sistemas APEGC

O diagrama do sistema APEGC, utilizado para análise de Ca, Na e K por FC nas amostras sintéticas com diferentes teores de etanol e para análise de Ni, Co, Cu e Cr_2O_7^- por EAM também em uma amostra sintética, é mostrado na Figura V.1a. Na posição indicada na Fig. V.1a, a solução padrão (P) a ser adicionada é bombeada para encher o "loop" (Lp) e o branco (B) é bombeado para lavar as duas linhas que vão para o detector (FC ou EAM). Deslo-

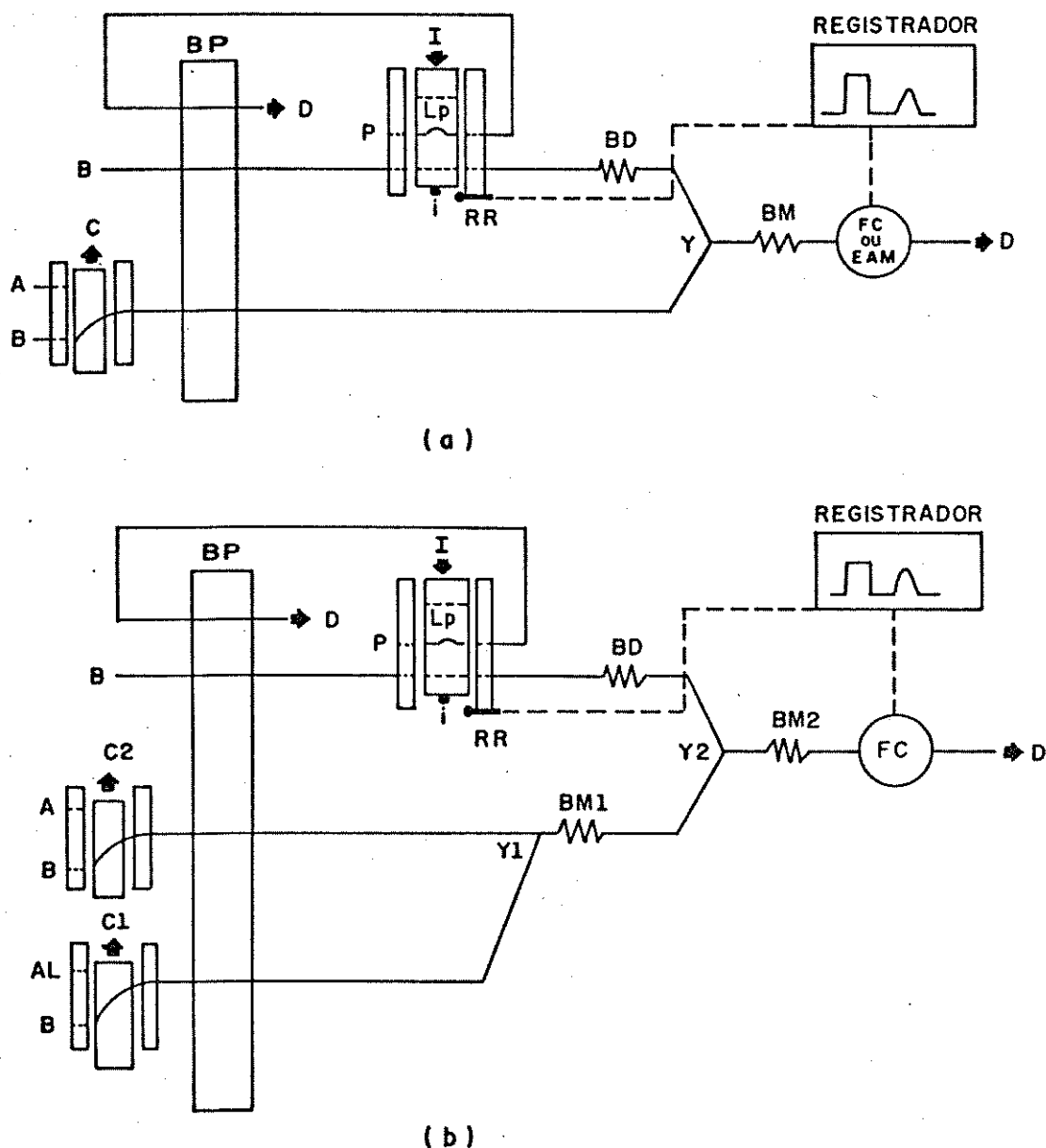


Fig.V.1 - Diagramas dos sistemas APEGC usados para análise das amostras sintéticas (a) e das amostras certificadas (b). BP é a bomba peristáltica; Y, Y1 e Y2 são os pontos de confluência; BM, BM1 e BM2 são as bobinas de mistura e BD é a bobina de dispersão. RR e I são um "reed-relay" e um ímã colocados no injetor (I). Lp é o "loop" da solução padrão (P) e C, C1 e C2 são os comutadores usados para troca entre as soluções da amostra (A), agente liberador (AL) e o branco (B). D é o dreno.

cando o comutador (C) para a posição alternativa, a amostra (A) é bombeada em direção ao detector e um sinal em estado estacionário, correspondente à resposta inicial do analito na amostra, é registrado. Após este sinal ter sido registrado, o injetor (I) é deslocado para posição alternativa e o volume ("loop" Lp) da solução padrão a ser adicionada é introduzido no seu fluido carregador (o branco (B)), ao mesmo tempo que a carta do registrador potenciométrico é posta em movimento por "reed-relay"* (RR) e um ímã (i) colocados no injetor. A solução padrão injetada sofre dispersão na bobina (BD) e conflui com a amostra no ponto Y. Após mistura com amostra na bobina BM, a solução padrão injetada atinge o detector e um sinal transiente, correspondente ao perfil de concentração-tempo, é registrado. O injetor e o comutador são retornados à posição especificada na Fig. V.1a, a amostra é trocada e um novo ciclo é reiniciado.

Para análise das amostras certificadas o sistema APEGCC, descrito acima, foi modificado para acrescentar mais uma linha correspondente à adição do agente liberador. O diagrama deste sistema APEGCC é mostrado na Fig. V.1b. Na posição indicada na Fig. V.1b, a solução padrão (P) é bombeada para encher o "loop" (Lp), e o branco (B) é bombeado para lavar as 3 linhas que vão para o detector (FC). Deslocando o comutador C1 para outra posição, o agente liberador (AL) é bombeado em direção ao detector e, um pequeno sinal em estado estacionário, correspondente a uma

* palavra inglesa sem tradução adequada - chave interruptora que fecha o circuito elétrico pela presença de um campo magnético.

possível interferência espectral do agente liberador, é registrado. Movendo, a seguir, o comutador C2 para posição alternativa, a amostra (A) é bombeada continuamente, conflui com o agente liberador no ponto Y1 e, antes de atingir o detector, uma melhor mistura entre os dois é obtida nas bobinas BM1 e BM2. Após a obtenção do sinal em estado estacionário, correspondente a resposta inicial do analito na amostra, a parte central do injetor (I) é deslocada para a posição alternativa e o volume ("loop" Lp) selecionado da solução padrão a ser adicionada é introduzido no seu fluido carregador (B), ao mesmo tempo em que a carta do registrador potenciométrico é posta em movimento por meio do "reed-relay" (RR) e o ímã (I) colocados no injetor. A solução padrão injetada sofre dispersão na bobina BD e conflui com a amostra mais o agente liberador no ponto Y2. Antes de atingir o detector, uma melhor mistura entre a solução padrão injetada, a amostra e o agente liberador é obtida na bobina BM2. Após atingir o detector, um sinal transiente, correspondente ao perfil de concentração-tempo da solução padrão injetada, é registrado. Após a obtenção deste sinal transiente, o injetor e os comutadores C1 e C2 são retornados à posição especificada na Fig. V.1b, a amostra é trocada e um novo ciclo é reiniciado.

V.1.4 - Dimensionamento dos Sistemas APEGCC

Uma vez que a vazão de aspiração pneumática para o FC é de 5,6 ml/min, no sistema APEGCC utilizado para análise de Ca, Na e K nas amostras sintéticas em etanol (Fig. V.1a), a vazão de

bombeamento de cada linha foi escolhida em 3,0 ml/min, e para o sistema APEGCC utilizado para análise das amostras certificadas (Fig.V.1b), a vazão de bombeamento foi escolhida em 2,0 ml/min. Assim, nos dois sistemas a vazão total de bombeamento que atinge o nebulizador é cerca de 6,0 ml/min. Esta vazão total que atinge o nebulizador foi escolhida, como discutido no Capítulo IV, levando em consideração o comportamento obtido para o EEAPI (Fig. III.2). As vazões de bombeamento foram escolhidas considerando também uma configuração AIF quase simétrica, pois nas aplicações aqui realizadas, a sensibilidade não foi um fator crítico. Todavia, se a sensibilidade for um fator crítico, as vazões de bombeamento devem ser escolhidas de modo que uma mínima diluição da amostra seja obtida.

Na análise de Ni, Co, Cu e Cr_2O_7 por EAM, o sistema APEGCC da Fig. V.1a foi utilizado, e as vazões de bombeamento foram escolhidas em 1,2 ml/min para cada linha, considerando também um sistema AIF com configuração quase simétrica. Portanto, a vazão total que atinge a cela de fluxo do EAM é de cerca de 2,4 ml/min. Neste caso, um valor maior das vazões de bombeamento poderia ter sido escolhido, aumentando, conseqüentemente, a velocidade analítica. Entretanto, como na aplicação do sistema APEGCC necessita-se tomar várias medidas ao longo do perfil de concentração-tempo, um aumento na vazão de bombeamento representa um estreitamento do perfil e, conseqüentemente, uma diminuição dos possíveis números de medidas a serem tomados (vide Fig V.2).

Nas análises envolvendo a utilização do FC, as bobinas BM, BM1, BM2 e BD foram mantidas tão pequenas quanto possível,

uma vez que a dispersão e a mistura são controladas pela câmara de nebulização. Assim, os comprimentos utilizados foram $BM = 15,0$ cm, $BM1 = 15,0$ cm $BM2 = 15,0$ cm e $BD = 21,0$ cm. Se o efeito de matriz da amostra afeta a dispersão, o comprimento da bobina BD deve ser aumentado, de modo a permitir quase que completa dispersão, antes de atingir o ponto de confluência.

Na análise por EAM, a dispersão e a mistura depende significativamente do comprimento das bobinas BD e BM. Portanto, para permitir uma boa dispersão, uma boa mistura e também um maior número de pontos a serem tomados do perfil de concentração-tempo, os comprimentos das bobinas BD e BM foram escolhidos em 200 cm e 100 cm, respectivamente.

O comprimento do "loop" L_p de 40 cm, correspondendo a um volume de solução padrão de cerca de 300 microlitros, foi utilizado em todos os casos.

V.1.5 - Procedimento das Análises

O desenvolvimento do procedimento analítico pode ser acompanhado pela Fig. V.2. Inicialmente, a solução padrão a ser adicionada é colocada na linha da amostra e bombeada em direção ao detector, sendo o branco bombeado nas outras linhas. Após o sinal em estado estacionário (H_a) ter sido registrado (Fig.V.2a), o branco é retornado à linha da amostra. Em seguida, anota-se a posição da pena do registrador (tempo inicial de injeção (I)) e o volume ("loop" (L_p)) selecionado do padrão é injetado em seu fluido carregador (o branco), simultaneamente quando a carta do

registrador potenciométrico é posta em movimento por meio do "reed-relay" e do imã situados no injetor. Um sinal transiente, correspondente ao perfil de concentração-tempo, é registrado então, quando o branco é bombeado em todas as linhas (Fig. V.2b).

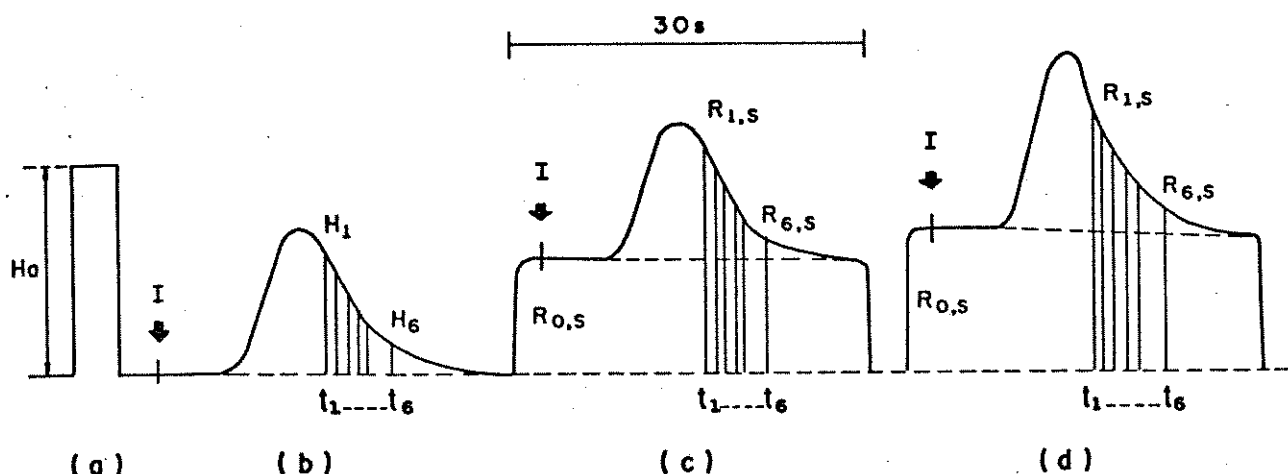


Fig. V.2 - Sinais obtidos pela aplicação do sistema APECC à análise de K por FC. A solução padrão é bombeada na linha da amostra (a); a mesma solução padrão é injetada sobre o fluido carregador confluindo com o branco (b); confluindo com uma amostra sintética (10,0 mg/l em K) sem etanol (c) e com uma amostra sintética (10,0 mg/l em K) contendo 10% (v/v) de etanol (d).

Medidas ao longo deste perfil são usadas no cálculo das concentrações adicionadas (vide Seção V.2). Quando o comutador é posicionado para introduzir a amostra, o sinal em estado estacionário, correspondente a resposta inicial do analito na amostra, $R_{0,s}$, é obtido (Fig. V.2c e 2d). A seguir, a posição da pena é novamente anotada e o mesmo volume L_p , da mesma solução padrão, é

agora injetada em seu fluido carregador, que está confluindo com a amostra. Assim, o perfil de concentração-tempo é agora registrado em cima do sinal $R_{O,S}$, o que corresponde a etapa de adições padrão (Fig. V.3c e 3d). Apenas esta última etapa é necessária para subseqüentes análises, envolvendo a determinação de um analito em uma amostra, aplicando o MAP. Quando a análise envolve a aplicação do MGAP, por exemplo, presença de interferências espectrais, o perfil de concentração-tempo, correspondente a injeção de cada analito interferente sobre a amostra, necessita ser registrado, usando um procedimento análogo.

A partir do perfil registrado na Fig. V.2b, as alturas H_m ($m = 1, 2, 3, \dots, n$, onde 'n' corresponde ao número de medidas tomadas ao longo do perfil ou número de adições padrão escolhido), associadas aos apropriados níveis de adições padrão, são medidas e os correspondentes intervalos de tempo t_m são anotados. Nesta aplicação, (Fig. V.2) seis tempos, correspondentes a seis níveis de adições padrão, foram escolhidos. As respostas $R_{m,s}$ associadas aos níveis de concentração adicionadas são medidas nos mesmos intervalos de tempo t_m (Fig. V.3c e 3d). Estas medidas foram sempre realizadas na porção da cauda do perfil de concentração-tempo, levando em consideração que nesta região o gradiente de concentração é menos pronunciado, ou seja, uma pequena variação no tempo significa uma menor variação na concentração e, conseqüentemente, as medidas nesta região do perfil são mais precisas.

V.2 - Cálculo das Concentrações Adicionadas

Na maioria dos métodos AIF a leitura analítica é baseada apenas nas medidas das alturas de pico. Entretanto, as medidas ao longo do perfil de concentração-tempo, H_m , permitem avaliar os diferentes valores dos coeficientes de dispersão, g_m [35], que por sua vez estão relacionados aos gradientes de concentração. Assim, cada medida H_m está relacionada a um nível de concentração a ser adicionada, ΔC_m , dada pela expressão:

$$\Delta C_m = g_m : C \quad (m = 1, 2, \dots, n) \quad (23)$$

onde n é o número de adições padrão, ou seja, o número de medidas H_m realizadas e C é a concentração da solução padrão injetada. Os valores dos gradientes de dispersão são obtidos pela relação:

$$g_m = H_m / H_{\max} \quad (m = 1, 2, \dots, n) \quad (24)$$

onde $H_{\max}$ é o sinal em estado estacionário, medido quando esta mesma solução padrão injetada é bombeada continuamente em todas as linhas que vão para o detector. Como foi visto no Capítulo IV (Seção IV.3) o sinal de $H_{\max}$ não necessita ser medido, pois ele pode ser cancelado quando o cálculo envolvendo a correção da assimetria do sistema for utilizado.

Na aplicação envolvendo o sistema APVVI, o cálculo das concentrações adicionadas era relacionado ao cálculo do fator de dispersão para medidas realizadas sobre alturas de pico H_{p_m} .

Neste caso então, para cada nível de concentração a ser adicionado necessitava-se da injeção de diferentes volumes da solução padrão, para se obter diferentes fatores de dispersão fp_m . No entanto, no sistema APEGCC, os níveis de concentração a serem adicionados são obtidos por apenas uma única injeção de um único volume selecionado da solução padrão. Isto significa um grande aumento na velocidade analítica quando a aplicação do sistema APVVI é comparado com a aplicação do sistema APEGCC.

V.3 - Correção da Assimetria dos Sistemas APEGCC

O mesmo procedimento matemático desenvolvido para correção da assimetria do sistema APVVI (Seção IV.3) pode ser usado para o sistema APEGCC. A diferença existente é que, em vez dos sinais correspondentes às alturas de pico H_{p_m} , os sinais aqui utilizados são aqueles correspondentes às alturas ao longo do perfil de concentração-tempo H_m .

V.4 - Sistema Digital de Aquisições de dados para o Sistema APEGCC

A aplicação do sistema APEGCC exige obtenção dos sinais em diversos pontos ao longo dos perfis de concentração-tempo (Fig. V.2b, 2c e 2d). Os sinais nos perfis de concentração-tempo, obtidos quando a solução padrão injetada conflui com o branco, H_m (Fig. V.3b) e quando conflui com as amostras, $R_{m,s}$ (Fig. V.2c e 2d) devem ser medidos, ambos, em mesmos intervalos de tempo. Em uma primeira etapa, esta operação era executada sobre o sinal ob-

tido em papel de registrador potenciométrico (Fig. V.2), medindo-se com régua as alturas H_m e $R_{m,s}$, em idênticos intervalos de tempo pré-determinados. Esta operação além de extremamente lenta e, portanto, incompatível com a velocidade de obtenção dos dados pelo sistema APEGC, era também responsável por um grande número de erros e imprecisões. Levando em consideração este problema, um sistema digital de aquisições de dados para o sistema APEGC foi construído. Este sistema era constituído de uma interface analógica/digital (conversor analógico/digital (A/D) da HICON), construída com base no circuito integrado (7109 da INTERSI) de 13 bits com velocidade de conversão de até 7 pontos por segundo. Esta interface era ligada a uma porta I/O (8155 da INTEL), acoplada a um "kit" de microprocessador (TS1-1000 da TELEMÁTICA), que opera com uma unidade central de processamento, UCP* (8085 da INTEL). As duas unidades, o conversor A/D e o microprocessador, são responsáveis pela obtenção dos sinais H_m e $R_{m,s}$ a idênticos intervalos de tempo seleccionados por "software". O programa em linguagem assembler é mostrado no Apêndice C. Os dados adquiridos são armazenados temporariamente em uma memória RAM, do sistema mínimo do microprocessador e, posteriormente, são transmitidos, em série, por interface de "loop" de corrente para um microcomputador DICON, onde os dados são definitivamente armazenados e tratados. A interface entre o sistema digital e o microcomputador era feita sobre controle de um programa denominado CPMKER (uma versão do KERMIT), responsável pela transmissão dos dados. Este

* Do inglês: "Central Processing Unit (CPU)".

sistema digital de aquisições de dados era ligado à saída analógica (saída para registradores) dos instrumentos de medidas. Deve ser salientado que este sistema de aquisição de dados é cerca de 4 vezes mais barato que um registrador potenciométrico e seus componentes podem ser facilmente encontrados no mercado nacional. Atualmente, com este sistema digital de aquisições de dados, até mais de 100 pares de medidas H_m e $R_{m,s}$ têm sido utilizados, usando o mesmo sistema APEGC, sem nenhum prejuízo a velocidade analítica. Este sistema digital de aquisições de dados só foi possível ser construído, graças a grande contribuição do professor Célio Pasquini.

V.5 - Resultados e Discussão

O sistema APEGC foi inicialmente utilizado para mostrar que pode corrigir repentinas variações nas condições de operação do instrumento de medida, que podem ocorrer entre as análises de sucessivas amostras. Cálcio foi analisado em uma amostra simulada (100 mg/l em Ca) por FC, usando o MAP. Entre sucessivas injeções da solução padrão (400 mg/l em Ca) sobre o fluido carregador, que está confluindo com a amostra (etapa indicada na Fig. V.2c e 2d), foram feitas variações na vazão do ar do FC. Os resultados obtidos para análise desta amostra, usando o sistema APEGC-FC-MAP e via curva de calibração, nas diferentes condições de vazão de ar, são mostrados na Tabela V.1. Os resultados envolvendo a aplicação do MAP foram obtidos, usando o programa MQRLG (o mesmo descrito no Capítulo IV). A curva de calibração foi levantada em apenas

uma das condições de operação (pressão do ar de $0,83 \text{ lb/pol}^2$); os resultados nas outras condições de operação estão relacionados a esta curva de calibração. Comparando com o valor esperado, as variações na vazão do ar causam pequenas diferenças nos resultados finais obtidos quando o sistema APEG-FC-MAP é usado. Entretanto, os resultados obtidos, via curva de calibração, que são fortemen-

TABELA V.1

Resultados (em mg/l) para análise de Ca quando a vazão de ar no FC é variada.

<u>Pressão* do ar</u>	<u>APEG-FC-MAP</u>	<u>Calibração</u>	<u>Valores Esperados</u>
0,83**	102	102	100
0,80	103	111	100
1.00	99,7	69,7	100

* a vazão do ar no FC está relacionada à pressão de ar da bomba (os valores são dados em lb/pol^2).

** condição utilizada para obtenção da curva de calibração.

te dependentes desta vazão de ar, são significativamente diferentes dos valores esperados. Portanto, desde que não ocorra variações das condições de operação do instrumento, durante a obtenção do perfil de concentração-tempo sobre a amostra (Fig. V.3c e 3d), variações, antes desta etapa, são encaradas pelo sistema APEG-FC-MAP, como se fossem semelhantes às variações das respostas causadas pelo efeito de matriz da amostra. Certamente, como a

análise da amostra é processada muito rapidamente com o sistema APEGC, possibilidades de variações, nas condições de operação, durante esta etapa de adições padrão, são reduzidas.

Amostras sintéticas de Ca, de K e de Na, em diferentes teores de etanol (2 a 10% v/v), foram analisadas por FC, usando o sistema APEGC-MAP e curva de calibração. Os resultados são mostrados na Tabela V.2. Os resultados envolvendo a aplicação do MAP foram obtidos usando o programa MQRLG. A curva de calibração foi levantada usando soluções padrão preparadas apenas em água. Comparando com os valores esperados, os resultados obtidos pela aplicação do sistema APEGC-FC-MAP, foram quase não afetados por modificações na matriz da amostra, aqui exemplificadas no conteúdo de etanol. Os erros relativos, obtidos pela aplicação deste sistema, são, geralmente, menores do que 3%. Entretanto, os erros relativos, associados aos resultados obtidos por calibração, são sempre muito maiores. Isto ocorre porque a nebulização no FC é afetada pelas diferentes concentrações de etanol nas amostras. Um maior teor em etanol significa uma menor tensão superficial e, conseqüentemente, uma maior nebulização. Uma maior nebulização significa um maior número de átomos por unidade de tempo que atinge a chama e um maior sinal analítico, ou seja, um efeito de matriz positivo. Um maior sinal analítico significa uma maior concentração obtida quando, este sinal é comparado a uma curva de calibração, levantada para soluções padrão preparadas em água. Portanto, os resultados obtidos, via curva de calibração, foram aumentando, quando o teor de etanol era aumentado. Estes resultados ilustram a importância de se usar um método que elimine qual-

quer efeito de matriz causado por espécies químicas presentes, em quantidades desconhecidas, nas amostras reais. Na aplicação do sistema APEGCC, as respostas $R_{F,S}$ são medidas para um constante

TABELA V.2

Resultados (em mg/l) para análise de Ca, K e Na em diferentes amostras sintéticas em etanol.

Etanol %(v/v)	APEGCC-FC-MAP			Calibração			Valores Esperados		
	Ca	K	Na	Ca	K	Na	Ca	K	Na
2	256	9,73	0,98	266	10,6	1,09	250	10,0	1,00
4	252	9,90	0,98	283	11,1	1,17	250	10,0	1,00
6	256	10,0	0,98	290	11,8	1,26	250	10,0	1,00
8	250	9,98	1,03	304	12,2	1,38	250	10,0	1,00
10	258	9,99	1,06	318	12,8	1,42	250	10,0	1,00

grau de diluição da amostra, tal que, erros causados por variações no efeito de matriz durante o processo das adições padrão [3,4,7,38-41,47], são eliminados. Também, como a constante linear de resposta (Equação 1) reflete a magnitude do efeito de matriz, pode ser possível avaliar a concentração de etanol, no caso, pela aplicação do sistema APEGCC-FC-MAP.

A utilidade do sistema APEGCC torna-se ainda mais evidente em análise multicomponente, na qual, ambos efeitos de matriz e interferências espectrais, podem afetar, desfavoravelmente, a exatidão. Duas amostras simuladas contendo Ca, K e Na juntos e 5

e 10% (v/v) de etanol, foram analisadas usando o sistema APEGC-FC-MGAP e o usual procedimento via curva de calibração. Os resultados são mostrados na Tabela V.3. Para análise, envolvendo a aplicação do MGAP, os resultados foram obtidos usando o programa

TABELA V.3

Resultados (em mg/l) para análise simultânea de Ca, K e Na em duas soluções etanólicas.

Etanol %(v/v)	APEGC-FC-MGAP			Calibração			Valores Esperados		
	Ca	K	Na	Ca	K	Na	Ca	K	Na
5	204	10,0	2,56	267	12,2	3,66	200	10,0	2,50
10	204	10,5	2,58	293	13,7	4,19	200	10,0	2,50

GSAMIN, no modo de cálculo TDC [4]. Existem pequenas diferenças entre os valores obtidos pelo sistema APEGC-FC-MGAP e os valores esperados. Entretanto, os erros associados aos resultados obtidos, com o uso de curva de calibração, são significativamente maiores nesta análise multicomponente. Portanto, sérias discrepâncias podem ocorrer quando erros causados por efeito de matriz estão compostos por erros causados pelas interferências espectrais; por exemplo, um erro relativo de 68% na concentração de Na na análise por calibração (Tabela V.3) é causado pela presença de 10% de etanol e interferências espectrais, enquanto na análise contendo apenas Na em 10% de etanol (Tabela V.2), o erro relativo causado apenas pelo efeito de matriz foi de 42%. Uma caracteriza-

ção matemática destas interferências espectrais, a matriz [K], obtida pela aplicação do sistema APEG-FC-MGAP e calculada pelo programa GSAMIN, é mostrada na Tabela V.4. Este aumento no erro

TABELA V.4

Matriz [K] relacionada a análise usando o sistema APEG-FC-MGAP da amostra sintética que contém 200 mg/l de Ca, 10,0 mg/l de K, 2,50 mg/l de Na e 10% (v/v) de etanol.

ANALITO	SENSOR ANALÍTICO		
	Ca	K	Na
Ca	0,81	0,00	0,06
K	0,53	14,9	0,12
Na	0,00	0,00	50,8

para o Na é causado por uma interferência espectral do Ca ($K_{Ca,Na} = 0,06$) e do K ($K_{K,Na} = 0,12$). Pode se verificar que para o Ca e K este mesmo comportamento foi também observado. Isto ilustra a importância de se usar um sistema que possa eliminar interferências matriciais, compostas com interferências espectrais.

Após este estudo de avaliação feito com as amostras sintéticas, o sistema APEG-FC-MGAP foi aplicado à análise de Ca, Na e K em amostras reais certificadas. As amostras certificadas de calcário dolomítico (IPT-48), rocha fosfática (IPT-18) e cimento Portland (IPT-46), adquiridas no Instituto de Pesquisas Tecnoló-

gicas (IPT), São Paulo, foram as mesmas descritas no Capítulo IV. O sistema APEGC foi combinado com adição de lantânio, pois não foi possível superar, aplicando o MGAP, as interferências químicas do alumínio, fosfato, sulfato, etc., pelos mesmos motivos já expostos no Capítulo IV. Os resultados, em porcentagem de seus respectivos óxidos, para análise aplicando o sistema APEGC-FC-MGAP e os valores certificados são mostrados na Tabela V.5. O desvio padrão relativo (DPR) para sete repetidas análises da

TABELA V.5

Resultados (em porcentagem dos respectivos óxidos) para análise de Ca, K e Na nas amostras certificadas.

<u>Amostras Certificadas</u>	<u>APEGC-FC-MGAP</u>			<u>Valores Certificados</u>		
	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	K ₂ O	Na ₂ O
Rocha Fosfática	52,2	0,15	0,15	53,2	0,12	0,14
Cimento Portland	61,0	0,93	0,15	61,0	0,94	0,15
Calcário Dolomítico	32,3	0,02	0,01	31,0	0,03	0,01

amostra de cimento Portland, usando o sistema APEGC-FC-MGAP, foram de 2,5% para o Ca, 2,1% para o K e 6,7% para o Na. Um DPR maior para o Na pode ser atribuído ao baixo valor em concentração encontrado nesta amostra. A boa concordância entre os resultados obtidos e os valores certificados vem demonstrar a possibilidade de análises simultâneas de Ca, K e Na por FC, até mesmo onde interferências químicas, físicas, espectrais e/ou matriciais preju-

dicam a análise convencional por fotometria de chama. Interferências espectrais, por exemplo, podem ser algumas vezes superadas utilizando análise por EAAC, porém deve ser levado em consideração o alto preço de um EAAC, reposições frequentes das lâmpadas de catodo oco e, conseqüentemente, o custo da análise. Além de que estas análises estão sujeitas também a efeitos de matriz.

Jochum et al. [4] utilizaram um método manual de adições padrão, na aplicação do MGAP, para superar interferências espectrais interanalito de Ni, Co, Cu e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$, na análise por EAM.

TABELA V.6

Resultados (em molaridade) para análise de Ni, Co, Cu e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ em uma amostra sintética.

Analito	APEGC-EAM-MGAP	Curva de Calibração	Valores Esperados
Ni	$8,2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$9,1 \times 10^{-2} \text{ M}$	$8,5 \times 10^{-2} \text{ M}$
Co	$8,4 \times 10^{-2} \text{ M}$	$14,3 \times 10^{-2} \text{ M}$	$8,5 \times 10^{-2} \text{ M}$
Cu	$1,4 \times 10^{-2} \text{ M}$	$2,2 \times 10^{-2} \text{ M}$	$1,6 \times 10^{-2} \text{ M}$
Cr2O7=	$2,4 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2,0 \times 10^{-4} \text{ M}$	$2,3 \times 10^{-4} \text{ M}$

Com base neste trabalho de Jochum et al. [4], o MGAP foi também aqui utilizado para superar estas interferências espectrais na análise por EAM; todavia, as adições padrão foram realizadas usando o sistema APEGC. Os resultados para análise de uma amostra sintética, usando este sistema APEGC-EAM-MGAP e o procedimento convencional via curva de calibração, são mostrados na Tabela

V.6. Os valores obtidos usando o sistema APEGCC-EAM-MGAP mostram uma boa concordância com os valores esperados; entretanto, os resultados obtidos por calibração diferem significativamente dos valores esperados, devido aos problemas de interferências espectrais e matriciais.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

A aplicação do MGAP com um sistema APZC é significativamente simplificada quando comparada com a aplicação usando os convencionais procedimentos manuais de adições padrão [4,5], onde o número de etapas analíticas (por exemplo, pipetagens) envolvidos é geralmente grande. Isto faz com que a velocidade analítica do sistema APZC-MGAP seja muito maior e que interferências espectrais, matriciais, etc., em análise simultânea multicomponente, sejam mais facilmente eliminadas. Todavia, este sistema AIF de adições padrão foi considerado neste trabalho como uma etapa em desenvolvimento, pois a baixa velocidade analítica* para este sistema AIF (em torno de 10 min) e a necessidade de preparação de uma série de padrões para cada analito podem ser significativamente melhoradas, se o sistema APEGC controlado por microprocessador for utilizado.

No sistema APVVI as adições padrão são significativamente simplificadas quando comparadas ao sistema APZC, pois neste sistema apenas a preparação de uma única solução padrão por analito é necessária para realização de todo o processo de adições

* Considerou-se neste trabalho como velocidade analítica, o tempo necessário para o completo procedimento envolvendo a determinação de um analito.

padrão. O sistema APVVI é mais simples, pois não necessita de um sincronismo entre a injeção de padrão e amostra. Todavia, com relação a velocidade analítica (em torno de 10 min), ambos sistemas se igualam. Embora, as adições padrão sejam, como no sistema APZC, realizadas sobre efeito de matriz constante, o sistema APVVI foi considerado também como uma etapa em desenvolvimento, uma vez que a baixa velocidade analítica obtida para este sistema, pode ser significativamente melhorada, se o sistema APEGC for utilizado.

O sistema APEGC apresenta várias vantagens sobre os sistemas APZC, APVVI e os outros sistemas automatizados de adições padrão [7,38-41,46,48,49] discutidos no Capítulo I. Uma única solução padrão por analito e uma única injeção fornecem o número de adições padrão julgado necessário para exata determinação do analito. O tempo necessário para o completo procedimento envolvendo a determinação de um analito é cerca de 2 min, o que dá uma apreciável economia de amostra e reagentes comparando com os outros sistemas. Como o procedimento é rápido, ele é menos vulnerável a erros, devido as flutuações nas condições experimentais. Ao contrário de outros sistemas [3,4,38-41,48], todo o procedimento de adições padrão é realizado sobre efeito de matriz constante, o que faz com que erros causados por variações do efeito de matriz, durante o processo de adições padrão, sejam eliminados. Um método requerendo apenas uma injeção por analito pode, além da economia de reagentes e amostras, fazer com que o MAP e/ou MGAP tornem-se muito mais atrativos do ponto de vista prático. Todavia, as técnicas que utilizam exploração de gradientes necessitam sempre de

sistemas eletrônicos de controle de tempo e/ou microprocessadores para obter medidas sem erros significativos. Deve ser salientado aqui que, se durante a etapa de adições padrão, isto é, obtenção do perfil de concentração-tempo sobre a amostra, a dispersão for modificada por aspectos cinético-químico [65], resultados inexatos podem ser obtidos, quando o sistema APEGC for aplicado. Este problema, levantado por Painton e Motola [65], pode ocorrer com a maioria dos métodos analíticos que utilizam AIF, pois a resposta analítica é, geralmente, obtida sobre um processo dinâmico. Entretanto, este problema é mais sério em técnicas que utilizam exploração de gradiente [35,36]. Contudo, nas aplicações aqui utilizadas, coeficientes de correlação de 0,9997 ou melhores sempre foram obtidos, mesmo quando o sistema APEGC foi aplicado à análise de amostra contendo até 10% (v/v) de etanol. O que vem demonstrar que se algum processo cinético-químico tivesse alterado a dispersão, provavelmente um coeficiente de correlação muito mais baixo seria obtido, a não ser que erros sistemáticos nos resultados tivessem sido encontrados.

Nas aplicações dos três sistemas aqui desenvolvidos verificou-se, geralmente, que os desvios padrão relativos para os resultados analíticos obtidos ficaram sempre abaixo dos 3%, indicando uma boa precisão, considerando os instrumentos de detecção utilizados. Nas análises das amostras certificadas e das amostras sintéticas, verificou-se sempre uma boa concordância entre os resultados analíticos obtidos e os valores esperados, até mesmo quando interferências espectrais e/ou matriciais prejudicavam a análise. Portanto, além de aumentar a velocidade analítica, prin-

cipal desvantagem dos métodos manuais de adições padrão, o uso destes sistemas AIF de adições padrão possibilita que o MAP e/ou MGAP sejam muito mais atrativos do ponto de vista prático, tornando-se de uso habitual em laboratório de análise de rotina, e que interferências químicas, físicas, espectrais e/ou matriciais sejam encaradas sem mais delonga. Por ser a técnica AIF praticamente um sistema fechado, os métodos de adições padrão usando estes sistemas devem geralmente produzir resultados mais precisos e exatos do que aqueles obtidos por procedimentos manuais, que requerem muitas manipulações durante o curso das análises e, por conseguinte, são mais acessíveis às contaminações.

A aquisição, hoje em dia, de instrumentos analíticos controlados por microcomputadores deve ser feita com muita ressalva, pois, por exemplo, o não acesso aos programas "software", que controlam estes caríssimos aparelhos, faz com que não seja possível um melhor aproveitamento deles, principalmente no campo da automação analítica. Este problema foi sentido durante a aplicação do sistema APZC a análise usando o EEAPI Jarrel-Ash, modelo 975 ICAP Atom Comp, pertencente ao CENA em Piracicaba.

REFERÊNCIAS

- 1) Bader, M. - "Systematic Approach to Standard Addition Method in Instrumental Analysis". J. Chem. Educ., 57 (1980) 703.
- 2) Willard H.; Merrit Jr, L. e Dean, J. - "Instrumental Methods of Analysis", Editora D. Van Nostrand Company, N. York, EUA, 986pp , 1974.
- 3) Saxberg, B.E.H. e Kowalski, B.R. - "Generalized Standard Addition Method". Anal. Chem., 51 (1979) 1031.
- 4) Jochum, C.; Jochum, P. e Kowalski, B.R. - "Error Propagation and Performance in Multicomponent Analysis". Anal. Chem., 53 (1981) 85.
- 5) Kalivas J.H. e Kowalski, B.R. - "Generalized Standard Addition Method for Multicomponent Instrument Characterization and Elimination of Interferences in Inductively Coupled Plasma Spectrometry". Anal. Chem., 53 (1981) 2207.
- 6) Kalivas, J.H. e Kowalski, B.R. - "Compensation for Drift and Interferences in Multicomponent Analysis". Anal. Chem., 54 (1982) 560.
- 7) Kalivas, J.H. e Kowalski B.R. - "Precision and Stability for the Generalized Standard Addition Method". Anal. Chem., 55 (1983) 565.
- 8) Kalivas, J. H. e Kowalski, B.R. - "Automated Multicomponent Analysis with Corrections for Interferences and Matrix Effects". Anal. Chem., 55 (1983) 532.
- 9) Frank, I.E.; Kalivas, J.H. e Kowalski, B.R. - "Partial Least

Squares Solutions for Multicomponent Analysis". Anal. Chem., 55 (1983) 1800.

10) Moran, M.G. e Kowalski, B.R. - "Effect of Random Experimental Error on the Generalized Standard Addition Method". Anal. Chem., 56 (1984) 562.

11) Vandeginste, B.; Klaessens, J. e Kateman, G. - "Interactive Calibration by a Recursive Generalized Standard Addition Method". Anal. Chim. Acta, 150 (1983) 71.

12) Zagatto, E.A.G.; Jacintho, A.O.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; Bruns, R.E. e Araújo, M.C.U. - "Flow Injection Systems with Inductively-Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry. Part II - The Generalized Standard Addition Method". Anal. Chim. Acta, 145 (1983) 169.

13) Jacintho, A.O.; Figueiredo, B.R.; Reis, B.F.; Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J.; Giné, M.F.R.; Araújo, M.C.U., Pereira, N.M.; Bruns, R.E. - "Análise Química de Rochas por ICP-AES - Eliminação Automática de Interferências". Editora da UNICAMP, Campinas, São Paulo, 134pp, 1985.

14) Giné, M.F.R. - "Análises de Rochas por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Induzido Empregando Sistemas de Injeção em Fluxo e o Método Generalizado das Adições Padrão". Tese de Doutorado, ESALQ-USP, Piracicaba, São Paulo, 94pp, 1986.

15) Zagatto, E.A.G. - "Análises Químicas Multielementares em Sistemas FIA-ICP-GSAM e Classificações dos Solos do Estado de São Paulo". Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas, São Paulo, 102pp, 1981.

- 16) Gerlach, R.W. e Kowalski, B.R. - "The Generalized Standard Addition Method: Intermetallic Interferences in Anodic Stripping Voltametry". Anal. Chim. Acta, 134 (1982) 119.
- 17) Hoyer, B. e Kryger, L. - "Aplication of the Generalized Standard Addition Method to Correction for the Effects of Peak Overlap and Intermetallic Compound Formation in Potentiometric Stripping Analysis", Anal. Chim. Acta, 167 (1985) 11.
- 18) Araújo, M.C.U.; Pasquini, C.; Bruns R.E. e Zagatto, E.A.G. - "A Fast Procedure for Standard Additions in Flow Injection Analysis". Anal. Chim. Acta, 171 (1985) 337.
- 19) Walters, F.H. - "Studies on The Use of Halide Ion Selective Electrodes in Salt Media and the Extension of the Generalized Standard Addition Method to Determine the Concentration of Halide Ions in Geothermal Brines". Anal. Lett., 17 (1984) 1681.
- 20) Ruzicka, J. e Hansen, E.H. - "Flow Injection Analysis Part I - A New Concept of Fast Continuous Flow Analysis", Anal. Chim. Acta, 78 (1975) 145.
- 21) Stewart, K.K. - "Flow Injection Analysis: A Review of Its Early History", Talanta, 28 (1981) 789.
- 22) Stewart, K.K., Beecher, G.R. e Hare, P.E. - "Automated High Speed Analysis of Discrete Samples - The Use of Nonsegmented Continuous Flow Systems", Fed. Proc. Fed. Am. Soc. Biochem., 33 (1974) 1439.
- 23) Valcarcel, M. e Luque de Castro, M.D. - Analisis por Inyeccion en flujo", Editora Imprenta San Pablo, Cordoba, Espanha, 450pp , 1984.

- 24) Mottola, H.A. - "Continuous Flow Analysis Revisited", Anal. Chem. 53 (1981) 1312A.
- 25) Eswara, D.V.S. e Mottola, H.A. - "A Novel Approach to Reaction-Rate Based Determinations by Use of Transient Redox Effects", Anal. Chem., 47 (1975) 357.
- 26) Blaedel, W.J. e Hicks, G.P. - "Continuous Analysis by Measurement of the Rate of Enzyme Catalyzed Reactions. Glucose Determination", Anal. Chem., 34 (1962) 388.
- 27) Hicks, G.P. e Blaedel, W.J. - "Coupled Reaction System for Determination of Transaminase Enzymes. Application to Glutamic Oxaloacetic Transaminase", Anal. Chem., 37 (1965) 354.
- 28) Pungor, E.; Fehér, Zs. e Nagy, G. - "Application of Silicone Rubber-Based Graphite Electrodes for Continuous-Flow Measurements I. General Relationship", Anal. Chim. Acta, 51 (1970) 417.
- 29) Nagy, G.; Fehér, Zs. e Pungor, E. - "Application of silicone Rubber-Based Graphite Electrodes for Continuous Flow Measurement Part II Voltammetric Study of Active Substances Injected into Electrolyte Stream", Anal. Chim. Acta, 52 (1970) 47.
- 30) Fehér, Zs. e Pungor, E. - "Application of Hydrodynamic Voltammetry in Chemical Analysis, Anal. Chim. Acta, 71 (1974) 425.
- 31) Bergmeyer, H.U. e Hagen, A. - "New Principle for Enzymic Analysis, Z. Anal. Chem., 261 (1972) 333.
- 32) White, V.R. e Fitzgerald, J.M. - "Continuous Determination of Ascorbic Acid by Photobleaching of Methylene Blue", Anal. Chem., 44 (1972) 1267.

- 33) Frantz, J.D. e Hare, P.E., Annual Rept. Director Geophys. Lab., 1630 (1973) 704.
- 34) Ruzicka, J. e Hansen, E.H. - "The First Decade of Flow Injection Analysis: From Serial Assay to Diagnostic Tool", Anal. Chim. Acta, 179 (1986) 1.
- 35) Tyson, J.F. e Idris, A.B. - "Flow Injection Sample Introduction for Atomic-Absorption Spectrometry: Applications of a Simplified Model for Dispersion", Analyst, 106 (1981) 1125.
- 36) Skeggs, L.T. - "An Automated Method for Colorimetric Analysis", Am. J. Pathol., 28 (1957) 311.
- 37) Ruzicka, J. e Hansen, E.H. - "Flow Injection Analysis", Editora John Wiley & Sons, Nova York, EUA, 207pp, 1981.
- 38) Leiritie, M. e Mattson, B. - "A New Approach to the Standard Addition Technique in Atomic Absorption Spectroscopy", Anal. Lett., 3 (1970) 315.
- 39) Tyson J.F. e Idris, A. B. - "Determination of Chromium in Steel By Flame Atomic-Absorption Using a Flow Injection Standard Additions Method", Analyst, 109 (1984) 23.
- 40) Greenfield, S. - "Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy (ICP-AES) with Flow Injection Analysis (FIA)", Spectrochim. Acta, Part B, 38B (1983) 93.
- 41) Israel, Y. e Barnes, R.M. - "Standard Addition Method in Flow Injection Analysis with Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry", Anal. Chem., 56 (1984) 1188.
- 42) Kragten, J. e Parczewski - "Factorial Analysis of Matrix Effects in ICP-OES and AAS Determination of Ta e Ni in Au", Talanta, 28 (1981) 901.

- 43) Bergamin F², H.; Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J. e Reis, B.F. - "Merging Zones in Flow Injection Analysis. Part I: Double Proportional Injector and Reagent Consumption", Anal. Chim. Acta, 101 (1978) 17.
- 44) Araújo, M.C.U.; Bruns, R.E.; Zagatto, E.A.G. e Jacintho, A.O. - "Eliminação das Interferências em Análise Química Multielementar dos Minerais pela Aplicação do GSAM em Sistemas Automatizados", 3^o Encontro Regional de Química da SBQ, Ribeirão Preto-SP, Livros de Resumos, 13A (1981) 11.
- 45) Zagatto, E.A.G.; Jacintho, A.O.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; Bruns, R.E. e Araújo, M.C.U. - "Flow Injection Systems with Inductively Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry. Part II - The Generalized Standard Addition Method", Flow Analysis II International Symposium, Fund, Suécia, 1982.
- 46) Giné, M.F.; Reis, B.F.; Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J. e Jacintho, A.O. - "A Simple Procedure for Standard Addition in Flow Injection Analysis Spectrophotometric Determination of Nitrate in Plant Extracts", Anal. Chim. Acta, 155 (1983) 131.
- 47) Reis, B.F.; Jacintho, A.O.; Mortatti, J.; Krug, F.J., Zagatto, E.A.G.; Bergamin F², H. e Pessenda, L.C.R. - "Zone-Sampling Process in Flow Injection Analysis", Anal. Chim. Acta, 123 (1981) 221.
- 48) Zhaolun, F.; Harris, J.M.; Ruzicka, J. e Hansen, E.H. - "Simultaneous Flame Photometric Determination of Lithium, Sodium Potassium e Calcium by Flow Injection Analysis with Gradient Scanning Standard Addition", Anal. Chem., 57 (1985) 1457.
- 49) Zagatto, E.A.G.; Giné, M.F.; Fernandes, E.A.N.; Reis, B.F., e

Krug, F.J. - "Sequential Injections in Flow Systems as an Alternative to Gradient Exploitation", Anal. Chim. Acta, 173 (1985) 289.

50) Reis, B.F., Zagatto, E.A.G., Jacintho, A.O., Krug, F.J. e Bergamin Fe, H. - "Merging Zones in Flow Injection Analysis.- Part 4: Simultaneous Spectrophotometric Determination of Total Nitrogen and Phosphorus in Plant Materials", Anal. Chim. Acta, 119 (1980) 305.

51) Bergamin Fe, H.; Reis, B.F. e Zagatto, E.A.G. - A New Device for Improving Sensivity and Stabilization in Flow Injection Analysis", Anal. Chim. Acta, 97 (1978) 427.

52) Araújo, M.C.U.; Pasquini, C.; Bruns, R.E. e Zagatto, E.A.G. - "A Utilização de Gradiente de Concentração de um Sistema FIA na Realização de Adições Padrão para Eliminação de Interferências Química, Física, Espectrais e/ou Matriciais", 36ª Reunião Anual da SBPC, São Paulo-SP, Ciência e Cultura, 36 (1984) 420.

53) Araújo, M.C.U.; Pasquini, C. e Bruns, R.E. - "Determinação de Cálcio em Minérios e Rochas por Fotometria de Chama Utilizando a Análise por Injeção em Fluxo em um Método de Adição Padrão Ultra-Rápido", 3ª Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas-SP, Química Nova, 8 (1985) 233.

54) Araújo, M.C.U., Pasquini, C.; Bruns, R.E. e Zagatto, E.A.G. - "Utilização de Gradientes de Concentração Gerados pela Análise por Injeção em Fluxo no Método de Adição Padrão Aplicado a Fotometria de Chama", 13ª Congresso Latino-Americano de Química, Rio de Janeiro-RJ, Brasil (1984).

- 55) Pasquini, C.; Araújo, M.C.U. e Bruns, R.E. - "Sistema Digital de Aquisição de Dados para o Método de Adição Padrão Ultra-Rápido em Análise por Injeção em Fluxo", 38ª Reunião Anual da SBPC, Curitiba-PR, Ciência e Cultura, 38 (1986) 459.
- 56) Infometrix, INC.- Computer Program Manual for the Generalized Standard Addition Method. P.O. Box 25808, Seattle, Washington, USA, 98215, 1981.
- 57) Jacintho, A.O., Zagatto, E.A.G., Bergamin Fz, H., Krug, F.J., Reis, B.F., Bruns, R.E., Kowalski, B. R. - "Flow Injection Systems With Inductively-Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry: Part 1 - Fundamental Considerations", Anal. Chim. Acta, 130 (1981) 243.
- 58) Endereço: Dr. B. F. Reis - Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP, 13400 - Piracicaba, São Paulo.
- 59) Reis, B. F. - "Desenvolvimento de Injetores, Conectores e Outros Dispositivos para Sistemas de Análise em Fluxo contínuo" - 1º Relatório apresentado ao CNPq, 37pp, 1980.
- 60) Van Loon, J.C. - "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy - Selected Methods", Editora: Academic Press, Nova York, EUA, 337pp, 1980.
- 61) Manual de instruções do espectrômetro de absorção atômica Zeiss, modelo FMD3.
- 62) Rubeska, I. e Moldan, B. - "The mechanisms of Interference Effects and Their Elimination in the Determination of Alkaline Earth Metals by Flame Photometry", Anal. Chim. Acta, 37 (1967) 421.
- 63) Pinta, M. - "Spectrométrie D'Absorption Atomique - Aplica-

tions à l'Analyse Chimique", Editora: Masson et Cie éditeurs, Paris, França, Vol I, 285pp, 1971.

- 64) Magil, W.A. e Svehla, G. - "Study on the Elimination of Interferences in the Determination of Calcium by Atomic Spectrometry", Z. Anal. Chem., 268 (1974) 177.
- 65) Painton, C.C. e Mottola, H.A. - "Chemical Kinetic Contributions to Practical Dispersion in Flow Injection Analysis", Anal. Chem., 53 (1981) 1713.
- 66) Reis, B.F. - "Desenvolvimento de um Microcomputador Dedicado para Controle e Aquisição de Dados em Titulação Potenciométrica", Tese de Doutorado, UNICAMP, Campinas-SP, 1986.

APENDICE A

PROGRAMA GSAMIN.FOR

Uma modificação do programa GSAM que permite se fazer cálculos quando as adições padrão forem realizadas ou por procedimentos manuais ou por procedimentos usando AIF. Além disso, este programa, escrito em linguagem FORTRAN, permite calcular as concentrações iniciais dos analitos na amostra usando três níveis de análise [13, Capítulo 11 (Seção 11.3)].

```

INTEGER I,J,ISEL
LOGICAL INCR,NORM,SCAL,SELE
DIMENSION DN(80,20),Q0(20),V(80),DQ(80,20),TITLE(20),
1D(20),DQNMORM(20),RKNORM(20),B(20,20),SU(20),E(20),R0(20),
2BLNK(20)
DATA M0, N10, N20 /80, 20, 20/
DATA EPS, EPSS, SUP, TOL/1.0E-5, 1.0E-15, 1.0E38, 1.0E-24/

```

```

C-----
C *****
C * IMPORTANT VARIABLES, CONSTANT AND ARRAYS: *
C *****
C
C DN      = MATRIX OF ADDITIONS(BEFORE THE CALCULATION OF K)
C          = TRANSPOSED K-MATRIX TO CALCULATE THE INITIAL
C          RESPONSES
C Q0      = RESPONSE OF UNKNOWN MIXTURE
C V(I)    = TOTAL VOLUME AFTER I-TH ADDITION
C DQ      = MATRIX OF RESPONSES (NOT VOLUME CORRECTED)
C          = K-MATRIX (AFTER SOLVING THE FIRST LINEAR SYSTEM)
C BLNK    = BACKGROUND RESPONSE
C TITLE   = TITLE (MAX. 80 CHARACTERS)
C D       = AUXILIARY FIELD
C DQNMORM = NORMS OF THE COLUMNS OF VOL.CORR. MATRIX DQ
C RKNORM  = NORMS OF THE COLUMNS OF THE K-MATRIX
C M0      = FIRST DIMENSION OF DN, V, DQ (IN DIMENSION STA-
C          TEMENT).
C N10,N20 = SECOND DIMENSION OF DN,Q0,DQ,D,DQNMORM,RKNORM
C NCOD = 0,1,2,3,4,5 OR 6
C        = 0 OR NEGATIVE VALOUR - STOP PROGRAM
C        = 1 - CALCULATIONS ARE TO BE PERFORMED AT LEVEL
C              ONE USING K MATRIX STORED ON FOR20.DAT.
C        = 2 - CALCULATIONS ARE TO BE PERFORMED AT LEVEL
C              ONE USING A COMPLETELY UPDATED K MATRIX
C              WHICH IS SIMULTANEOUSLY BEING INSERTED INTO
C              THE COMPUTER.
C        = 3 - CALCULATIONS ARE TO BE PERFORMED AT LEVEL
C              ONE USING A PARTIALLY UPDATED K MATRIX WHICH
C              IS SIMULTANEOUSLY BEING INSERTED INTO THE
C              COMPUTER.
C        = 4 - IF A COMPLETELY NEW K MATRIX IS TO BE INSER-
C              TED INTO THE COMPUTER WITHOUT USE FOR IMME-

```

```

C          DIATE CENTRATION DETERMINATION.
C          = 5 - IF THE NEW ELEMENTS OF A PARTIALLY UPDATED
C          K MATRIX IS TO BE INSERTED INTO THE COMPUTER
C          WITHOUT USE FOR IMMEDIATE CONCENTRATION DE-
C          TERMINATION
C          = 6 - IF A COMPLETE GSAM CONCENTRATION DETERMINA-
C          TION IS TO BE MADE.
C      ISEL = 1,2,3,4,5,6,
C          = 1 - NORMAL GSAMIN
C          = 2 - INCREMENTAL METHOD
C          = 3 - BOTH 1 AND 2
C          = 4 - PARTITION METHOD
C          = 5 - INCREMENTAL PARTITION METHOD
C          = 6  BOTH 4 AND 5
C      NN    = NUMBER OF ADDITIONS
C      IR    = NUMBER OF RESPONSES
C      ISCAL = 0,1
C          = 0 - NO SCALING
C          = 1 - SCALING
C      IBNK = 0,1
C          = 0 - NO BACKGROUND CORRECTION
C          = 1 - BACKGROUND CORRECTION
C      MAN = 0,1
C          = 0 - FIA ADDITION PROCEDURE
C          = 1 - MANUAL ADDITION PROCEDURE
C      EPS   = MINIMUM OF ALL X SUCH THAT 1+X GREATER THAN X.
C      EPSS  = INFIMUM FOR SMALLEST EIGENVALUE
C      SUP   = BIGGEST COMPUTER REPRESENTABLE NUMBER.
C      INF   = MINIMUM OF ALL POSITIVE X REPRESENTABLE WITHIN
C              THE COMPUTER.
C      TOL   = INF/EPS
C      E     = AUXILIARY ARRAY FOR SUBROUTINE EIGEN

```

```

C-----
C      *****
C      * INPUT DATA (ALL FREE FORMAT): *
C      *****

```

```

C      LINE: NCOD, IR, IBNK (SEE DESCRIPTION ABOVE)
C      LINE: TITLE (80 CHARACTERS)
C      LINE: ISEL, NN, IR, ISCAL, MAN (SEE DESCRIPTION ABOVE)
C      LINE AND FOLLOWING LINES: ADDITION MATRIX (NN BY IR):
C      DN(1,1) ,...,DN(1,IR)
C      .      .      .
C      .      .      .
C      DN(NN,1),...,DN(NN,IR)      (ALL DATA FREE FORMAT)
C      LINE AND FOLLOWING LINES: RESPONSE VECTOR OF UNKNOWN MIXTU-
C      RE Q0 (1,...,IR)
C      LINE AND FOLLOWING LINES: VOLUME VECTOR OF UNKNOWN MIXTURE
C      V(1,...,NN)
C      LINE AND FOLLOWING LINES: RESPONSE MATRIX AFTER EACH ADDI-
C      TION DQ(1,1) ,...,DQ(1,IR)
C      .      .      .
C      .      .      .
C      DQ(NN,1),...,DQ(NN,IR)
C      LINE AND FOLLOWING LINES: BACKGROUND RESPONSE VECTOR

```

```

C      BLNK (1,.....,IR)
C
C-----
C **** IF YOU CHANGE DIMENSIONS IN THE MAINPROGRAM, ADJUST ALSO
C      THE CONSTANTS M0, N10, N20 IN THE FOLLOWING DATA STATE-
C      MENT. YOU DON'T HAVE TO CHANGE ANY DIMENSIONS IN THE SUB-
C      ROUTINES FORGET TO ADJUST EPS, EPSS, SUP, TOL IN THE DATA
C      STATEMENT.
C-----
C
C-----
C **** READ OF DATA
C-----
C
  CALL OPEN(5,'FORT05 DAT',0)
  1 CONTINUE
    READ(6,35) NCOD,IR,IBNK
    IF(NCOD .LE. 0) GO TO 531
    READ (6,30,END=531) (TITLE(I),I=1,20)
    WRITE(7,30) (TITLE(I),I=1,20)
  30 FORMAT (20a4)
    READ(10,30)ZZY
    REWIND 10
    IF (NCOD .NE. 1) GO TO 36
    CALL RZERO(R0,IR,IBNK)
    CALL HIERQ(DN,IR,M0,N10,R0,N20,D,NON0)
    WRITE(7,172) (R0(I),I=1,IR)
  172 FORMAT (1X,' NCOD=1, ANALYTE CONCENTRATIONS'//,
    1(10E12.5/10E12.5))
    GO TO 1
  36 CONTINUE
    IF(NCOD .NE. 4) GO TO 37
    CALL KNEW(B,IR)
    GO TO 1
  37 CONTINUE
    IF(NCOD .NE. 2) GO TO 38
    CALL KNEW(B,IR)
    CALL RZERO(R0,IR,IBNK)
    CALL HIERQ(B,IR,M0,N10,R0,N20,D,NON0)
    WRITE(7,173) (R0(I),I=1,IR)
  173 FORMAT (1X,' NCOD=2, ANALYTE CONCENTRATIONS'//,
    1(10E12.5/10E12.5))
    GO TO 1
  38 CONTINUE
    IF (NCOD .NE. 5) GO TO 39
    CALL UPDATE(B,IR)
    GO TO 1
  39 CONTINUE
    IF(NCOD .NE. 3) GO TO 41
    CALL UPDATE(B,IR)
    CALL RZERO(R0,IR,IBNK)
    CALL HIERQ(B,IR,M0,N10,R0,N20,D,NON0)
    WRITE(7,174) (R0(I),I=1,IR)
  174 FORMAT (1X,' NCOD=3, ANALYTE CONCENTRATIONS'//,
    1(10E12.5/10E12.5))
    GO TO 1
  41 CONTINUE

```

```

      IF (NCOD .EQ. 6) GO TO 2
      GO TO 557
2    CONTINUE
      READ(6,35)ISEL,NN,IR,ISCAL,MAN
35   FORMAT(5I3)
      SCAL = ISCAL.EQ.1
      NORM = ISEL.EQ.1
      IF (ISEL.EQ.3) NORM = .true.
      INCR = ISEL.EQ.2.OR.ISEL.EQ.5
      SELE = ISEL.GE.4
      NPP = NN/IR
50   CONTINUE
      DO 70 I=1,NN
      READ(6,55)(DN(I,J),J=1,IR)
55   FORMAT(10F10.5/10F10.5)
      WRITE(8)(DN(I,J),J=1,IR)
70   CONTINUE
      DO 68 I=1,NN
      IF(I .EQ. 1) GO TO 68
      DO 68 J=1,IR
      DN(I,J)=DN(I-1,J)+DN(I,J)
68   CONTINUE
      DO 67 I=1,NN
      WRITE(9)(DN(I,J),J=1,IR)
67   CONTINUE
      REWIND 8
      DO 66 I=1,NN
      READ(8)(DN(I,J),J=1,IR)
      IF(INCR) GO TO 66
      IF (I.EQ.1) GO TO 66
      IF (SELE.AND.MOD(I-1,NPP).EQ.0) GO TO 66
      DO 60 J=1,IR
      DN(I,J) = DN(I-1,J)+DN(I,J)
60   CONTINUE
66   CONTINUE
      REWIND 8
      DO 167 I=1,NN
      READ(8)(DQ(I,J),J=1,IR)
      IF(I .EQ. 1) GO TO 167
      IF(SELE .AND. MOD(I-1,NPP) .EQ. 0) GO TO 167
      DO 168 J=1,IR
      DQ(I,J)=DQ(I-1,J)+DQ(I,J)
168  CONTINUE
167  CONTINUE
      IF(.NOT. SELE) GO TO 169
      REWIND 9
      DO 171 I=1,NN
      WRITE(9)(DQ(I,J),J=1,IR)
171  CONTINUE
169  CONTINUE
      READ(6,55) (Q0(I),I=1,IR)
      IF(MAN .EQ. 1) GO TO 77
      VS=1.0
      DO 76 I=1,NN
76   V(I)=1.0
      GO TO 78
77   CONTINUE

```

```

      READ(6,79) VS,(V(I),I=1,NN)
79  FORMAT(10F10.5/10F10.5/10F10.5/10F10.5/10F10.5/10F10.5
1/10F10.5)
78  CONTINUE
      DO 80 I=1,NN
      READ(6,55) (DQ(I,J),J=1,IR)
80  CONTINUE
      IF (IBNK .EQ. 0) GO TO 91
      READ(6,55) (BLNK(I),I=1,IR)

```

C
C-----
C
C-----
C
C

C **** BACKGROUND CORRECTION OF THE RESPONSES

```

92  Q0(I)=Q0(I)-BLNK(I)
      DO 93 I=1,NN
      DO 93 J=1,IR
93  DQ(I,J)=DQ(I,J)-BLNK(J)
91  CONTINUE
      REWIND 8
      DO 81 I=1,NN
      WRITE(8)(DQ(I,J),J=1,IR)
81  CONTINUE
      DO 82 I=1,NN
      DO 82 J=1,IR
82  DQ(I,J)=DQ(I,J)*V(I)
      DO 83 I=1,NN
      WRITE(5)(DQ(I,J),J=1,IR)
83  CONTINUE
      REWIND 8
      DO 84 I=1,NN
      READ(8)(DQ(I,J),J=1,IR)
84  CONTINUE

```

C
C-----
C
C-----
C
C

C **** VOLUME CORRECTION OF THE RESPONSES

```

      DO 90 I=1,IR
      Q0(I) = Q0(I)*VS
90  CONTINUE
      DO 100 I=1,NN
      DO 100 J=1,IR
      DQ(I,J) = DQ(I,J)*V(I)-Q0(J)
100 CONTINUE
      IF (.NOT.INCR) GO TO 120
      DO 115 I=2,NN
      I1 = NN-I+2
      I1M1 = I1-1
      IF (SELE.AND.MOD(I1M1,NPP).EQ.0) GO TO 115
      DO 110 J=1,IR
      DQ(I1,J) = DQ(I1,J)-DQ(I1M1,J)
110 CONTINUE
115 CONTINUE
120 CONTINUE
      WRITE (7,140)
140 FORMAT (1H1/)

```

```

      WRITE (7,180) (TITLE(I),I=1,20)
180  FORMAT (4H ***,20a4)
      IF (NORM) WRITE (7,150)
150  FORMAT (22H ***NORMAL GSAM METHOD)
      IF (INCR) WRITE (7,160)
160  FORMAT (27H ***INCREMENTAL GSAM METHOD)
      IF (SELE) WRITE (7,170)
170  FORMAT (32H ***SAMPLE PARTITION GSAM METHOD)
      WRITE(7,185)
185  FORMAT(////9H DELTA-N:)
      CALL MOUT(DN,NN,IR,M0,N10)
      WRITE(7,195)
195  FORMAT(////9H DELTA-Q:)
      CALL MOUT(DQ,NN,IR,M0,N10)
      WRITE (7,200) (Q0(I),I=1,IR)
200  FORMAT (///4H Q0:,10(1X,1PE10.3))
      IF (.NOT.SCAL) GO TO 260

```

```

C
C-----
C **** SCALE BOTH DQ AND DN ACCORDING TO THE MODEL
C-----
C

```

```

      DO 230 I=1,NN
      DNSCAL = 0.0
      DO 210 J=1,IR
      DNSCAL = DNSCAL+DN(I,J)*DN(I,J)
210  CONTINUE
      DNSCAL = SQRT(DNSCAL)
      DO 220 J=1,IR
      DN(I,J) = DN(I,J)/DNSCAL
      DQ(I,J) = DQ(I,J)/DNSCAL
220  CONTINUE
230  CONTINUE
      WRITE (7,140)
      WRITE (7,180) (TITLE(I),I=1,20)
      WRITE (7,240)
240  FORMAT (17H ***SCALED SYSTEM)
      IF (NORM) WRITE (7,150)
      IF (INCR) WRITE (7,160)
      IF (SELE) WRITE (7,170)
      WRITE(7,185)
      CALL MOUT(DN,NN,IR,M0,N10)
      WRITE(7,195)
      CALL MOUT(DQ,NN,IR,M0,N10)

```

```

C
C-----
C **** NORMS OF THE COLUMNS OF THE RESPONSE MATRIX
C-----
C

```

```

260  DO 280 J=1,IR
      SUM = 0.0
      DO 270 I=1,NN
      SUM = SUM+DQ(I,J)*DQ(I,J)
270  CONTINUE
      DQNORM(J) = SQRT(SUM)
280  CONTINUE

```

```

C-----
C **** CONDITION OF DELTA-N MATRIX
C-----
C
      COND = CON(DN,D,NN,IR,M0,N10,RMAX,B,EPS,EPSS,SUP,TOL,E)
      IF (COND .EQ. 0.0) GO TO 510
      WRITE (7,330) COND
330  FORMAT (/1H,'GENERALIZED CONDITION OF DELTA-N',2X,1PE10.3)
C-----
C **** HOUSEHOLDER TRANSFORMATION OF THE OVERDETERMINED SYSTEMS
C-----
C
      CALL HOUHO (DN,NN,IR,M0,N10,DQ,IR,N20,D,NON0)
      IF (NON0.NE.0) GO TO 510
C-----
C **** SOLUTION OF THE TRIANGULAR SYSTEM  $A * X = Y$ 
C-----
C
      CALL REGL (DN,IR,M0,N10,DQ,IR,N20,D,SU)
      WRITE(7,140)
      WRITE (7,180) (TITLE(I),I=1,20)
      WRITE (7,340)
340  FORMAT (/10H MATRIX K:)
      CALL MOUT(DQ,IR,IR,M0,N10)
      DO 61 I=1,IR
      WRITE(10,162)(DQ(I,J),J=1,IR)
162  FORMAT(2(1X,10F10.5))
      61 CONTINUE
      REWIND 10
C-----
C **** NORMS OF THE COLUMNS OF K-MATRIX AND OF THE RESIDUALS
C-----
C
      IRP1 = IR+1
      DO 400 J=1,IR
      SUM = .0
      DO 370 I=1,IR
      SUM = SUM+DQ(I,J)*DQ(I,J)
370  CONTINUE
      RKNORM(J) = SQRT(SUM)
      SUM = .0
      IF (IR.EQ.NN) GO TO 390
      DO 380 I=IRP1,NN
      SUM = SUM+DQ(I,J)*DQ(I,J)
380  CONTINUE
390  D(J) = SQRT(SUM)
400  CONTINUE
C-----
C **** RIGHT-HAND SIDE OF THE ERROR ESTIMATE
C-----
C
      WRITE (7,410)

```

```

410 FORMAT (//,6X,6HSENSOR,5X,8HRESIDUAL,5X,8HRES.ERR.)
DO 430 J=1,IR
T2 = COND*COND*D(J)/(RMAX*RKNNORM(J))
T3 = COND*DQNNORM(J)/(RMAX*RKNNORM(J))
WRITE (7,420) J,D(J),J,COND,T2,T3,J
420 FORMAT (/9X,I2,4X,1PE10.3,6X,3H(K(I,2,7H)) <= (,E10.3,3H +
1 ,E10.3,') * REL.ERR.(DN) + ',E10.3,' * REL.ERR.(DQ(',
2I2,2H)))
430 CONTINUE

```

```

C
C-----
C ***** CONDITION OF THE K-MATRIX
C-----
C
COND = CON(DQ,D,IR,IR,M0,N10,RMAX,B,EPS,EPSS,SUP,TOL,E)
IF (COND .EQ. 0.0) GO TO 510
WRITE(7,470) COND
470 FORMAT (/16H CONDITION OF K: ,1X,1PE10.3)

```

```

C
C-----
C ***** SOLUTION FOR THE UNKNOWN CONCENTRATION
C-----
C
DO 475 I = 1,IR
DO 475 J = 1,IR
475 DN(I,J) = DQ(J,I)
DO 480 I=1,IR
DQ(I,1) = Q0(I)
480 CONTINUE
CALL HOUHO(DN,IR,IR,M0,N10,DQ,1,N20,D,NON0)
IF (NON0 .NE. 0) GO TO 510
CALL REGL(DN,IR,M0,N10,DQ,1,N20,D,SU)
WRITE (7,490) (DQ(I,1),I=1,IR)
490 FORMAT (///29H INITIAL AMOUNTS OF ANALYTES://10(1X,1PE10.3
1))
REWIND 9
DO 62 I=1,NN
READ(9)(DN(I,J),J=1,IR)
62 CONTINUE
DO 63 I=1,IR
READ(10,162)(B(I,J),J=1,IR)
63 CONTINUE
REWIND 10
DO 71 I=1,NN
DO 71 J=1,IR
71 DQ(I,J)=0.0
DO 64 I=1,NN
DO 64 J=1,IR
DO 65 K=1,IR
65 DQ(I,J)=DQ(I,J)+DN(I,K)*B(K,J)
64 CONTINUE
REWIND 5
DO 102 I=1,NN
READ(5)(DN(I,J),J=1,IR)
102 CONTINUE
DO 113 I=1,IR
113 D(I)=1.0

```

```

C
C-----
C **** CALCULATION OF Q0 VALUES FROM THE Q VALUES
C-----
C
      DO 103 I=1,NN
      DO 103 J=1,IR
      XXX=10.0*DQ(I,J)
      IF(DN(I,J) .LE. XXX) GO TO 104
      DN(I,J)=DN(I,J)-DQ(I,J)
      D(J)=D(J)+1.0
      Q0(J)=Q0(J)+DN(I,J)
      GO TO 103
104 DN(I,J)=0.0
103 CONTINUE
      WRITE(7,57)
57  FORMAT(///' AVERAGE Q0 VALUES ')
      DO 106 J=1,IR
106  Q0(J)=Q0(J)/D(J)
      WRITE(7,55)(Q0(J),J=1,IR)
      CALL HIERQ(DN,IR,M0,N10,Q0,N20,D,NON0)
      WRITE(7,491)(Q0(I),I=1,IR)
491  FORMAT(///65H INITIAL AMOUNTS OF ANALYTES USING AVERAGED I
      1NITAL SENSOR VALUES//10(1X,1PE10.3))
      IF(INCR) GO TO 530
      IF(ISEL .NE. 3 .AND. ISEL .NE. 6) GO TO 530
      INCR=.TRUE.
      REWIND 8
      REWIND 9
      REWIND 5
      REWIND 6
      READ(6,35) NCOD,IR,IBNK
      READ(6,30) TITLE(1)
      READ(6,35) ISEL,NN,IR,ISCAL,MAN
      GO TO 50
510 CONTINUE
      WRITE(7,520)
520  FORMAT(///// ' MAIN ***** ERROR: MATRIX SINGULAR ')
      GO TO 530
557 CONTINUE
      WRITE(7,158)
158  FORMAT(///// ' ***** ERROR IN NCOD VALUE ')
530 CONTINUE
      GO TO 1
531 CONTINUE
      STOP
      END
C
C-----
C **** SUBROUTINE RZERO
C-----
C
C      SUBROUTINE RZERO READS RESPONSES OF UNKNOWN MIXTURE AND
C      SUBTRACTS OF BACKGROUND RESPONSES.
C      R0 : RESPONSES OF UNKNOWN MIXTURE.
C-----

```

C

```

SUBROUTINE RZERO (R0,IR,IBNK)
DIMENSION R0(20),BLNK(20)
READ(6,1)(R0(I),I=1,IR)
1 FORMAT(10F10.5/10F10.5)
IF (IBNK .EQ. 0) GO TO 6
READ(6,1)(BLNK(I),I=1,IR)
DO 7 I=1,IR
7 R0(I)=R0(I)-BLNK(I)
6 CONTINUE
READ(6,4) VS
4 FORMAT(F10.5)
DO 5 I=1,IR
5 R0(I)=R0(I)*VS
WRITE(7,2)
2 FORMAT(1X, ' INITIAL ANALYTICAL SENSOR RESPONSES ')
WRITE(7,3)(R0(I),I=1,IR)
3 FORMAT(1X,10F10.5/1X,10F10.5)
RETURN
END

```

C

C

C

C **** SUBROUTINE KNEW

C

C

C SUBROUTINE KNEW READS A NEW COMPLETE K MATRIX.

C I: EQUALS RESPONSE INDEX.

C J: EQUALS ANALYTE INDEX.

C B: A NEW K MATRIX.

C

C

C

```

SUBROUTINE KNEW(B,IR)
DIMENSION B(20,20)
DO 1 I=1,IR
READ(6,2)(B(I,J), J=1,IR)
WRITE(10,62)(B(I,J),J=1,IR)
62 FORMAT(2(1X,10F10.5/))
2 FORMAT(10F10.5/10F10.5)
1 CONTINUE
REWIND 10
WRITE(7,3)
3 FORMAT(1X,/'NEW K MATRIX HAS BEEN STORED ON DISK FILE!!')
RETURN
END

```

C

C

C

C **** SUBROUTINE HIERQ

C

C

C SUBROUTINE HIERQ READS K MATRIX FROM FILE 10 AND INDICATES
C ERROR MESSAGE IF MATRIX IS SINGULAR.

C

C

```

SUBROUTINE HIERQ(DN,IR,M0,N10,DQ,N20,D,NON0)
DIMENSION DN(M0,N10),DQ(M0,N20),D(N10),SUM(20),B(20,20)

```

```

      DO 114 I=1,IR
      READ(10,162)(B(I,J),J=1,IR)
162  FORMAT(2(1X,10F10.5/))
114  CONTINUE
      REWIND 10
      DO 119 I=1,IR
      DO 119 J=1,IR
119  DN(I,J)=B(J,I)
      CALL HOUHO(DN,IR,IR,M0,N10,DQ,1,N20,D,NON0)
      IF(NON0 .NE. 0) GO TO 510
      CALL REGL(DN,IR,M0,N10,DQ,1,N20,D,SUM)
      GO TO 530
510  WRITE(7,520)
520  FORMAT('///// ***** ERROR:  MATRIX IS SINGULAR!')
530  CONTINUE
      RETURN
      END

```

```

C
C
C-----
C ***** SUBROUTINE UPDATE
C-----
C
C      THIS SUBROUTINE ALLOWS UPDATES OF PORTIONS OF THE K MA-
C      TRIX. FOUR REVISED K MATRIX VALUES ARE ENTERED IN EACH LI-
C      NE 20 COLUMNS FIELDS. THE FIRST 5 COLUMNS CONTAIN THE ROW
C      INDEX, THE SECOND FIVE THE COLUMN INDEX AND THE LAST 10
C      COLUMNS OF THE FIELD CONTAINS THE CORRESPONDING K MATRIX
C      ELEMENT. END OF DATA IS INDICATED BY PLACING -1 FOR THE
C      ROW INDEX.
C-----
C

```

```

      SUBROUTINE UPDATE(B,IR)
      DIMENSION LROW(4),LCOL(4),BEL(400),B(20,20)
      DO 5 I=1,IR
      READ(10,62)(B(I,J),J=1,IR)
62  FORMAT(2(1X,10F10.5/))
      5 CONTINUE
      4 CONTINUE
      READ(6,1)(LROW(L),LCOL(L),BEL(L),L=1,4)
      1 FORMAT(4(2I3,F10.5))
      DO 2 L=1,4
      IF(LROW(L) .LE. 0) GO TO 3
      I=LROW(L)
      J=LCOL(L)
      B(I,J)=BEL(L)
      2 CONTINUE
      GO TO 4
      3 CONTINUE
      REWIND 10
      DO 6 I=1,IR
      WRITE(10,61)(B(I,J),J=1,IR)
61  FORMAT(2(1X,10F10.5/))
      6 CONTINUE
      REWIND 10
      WRITE(7,7)
      7 FORMAT(1X,/' K MATRIX HAS BEEN UPDATED !!')

```

```

RETURN
END

```

```

C
C
C-----
C
C
C
C
C-----
C

```

```

C **** SUBROUTINE MOUT

```

```

C MOUT PRINTS XM MATRIX ON PRINTER (FILE # 6).
C-----
C

```

```

SUBROUTINE MOUT(XM,NR,NC,M0,N10)
DIMENSION XM(M0,N10)
NRUN = NC/9
IF (NRUN*9 .LT. NC) NRUN = NRUN + 1
DO 10 I = 1,NRUN
IFCOL = 9*(I-1)+1
ILCOL = IFCOL + 8
IF (ILCOL .GT. NC) ILCOL = NC
WRITE(7,20) (J,J=IFCOL,ILCOL)
20 FORMAT(///,1H ,9(9X,I3)/)
DO 30 J = 1,NR
30 WRITE(7,40) J,(xm(J,K),K=IFCOL,ILCOL)
40 FORMAT(1H ,I3,1X,9(1X,1PE11.3))
10 CONTINUE
RETURN
END

```

```

C
C
C-----
C
C
C
C
C-----
C
C
C
C
C-----
C

```

```

C **** SUBROUTINE HOUHO

```

```

C HOUSEHOLDER TRANSFORMATION OF  $A * X = Y$ 

```

```

C A      : COEFFICIENT MATRIX AND TRANSFORMED MATRIX P*A
C Y      : RIGHT-HAND SIDE AND TRANSFORMED RIGHT-HAND SIDE
C        P*Y
C D      : MAIN DIAGONAL OF THE TRANSFORMED MATRIX P*A
C M,N    : ROW DIMENSION OF A AND Y, COLUMN DIM OF A
C M0,N10 : ROW DIMENSION OF A AND Y, COLUMN DIM OF A AS
C         DECLARED IN THE DIMENSION STATEMENT
C P      : NUMBER OF RIGHT HAND SIDES (COL OF Y)
C N20    : COLUMN DIMENSION OF Y AS DECLARED IN DIM STATEMNT
C-----
C

```

```

SUBROUTINE HOUHO(A,M,N,M0,N10,Y,P,N20,D,NON0)
INTEGER M,N,P,I,J,K
DIMENSION A(M0,N10), Y(M0,N20), D(N10)
REAL SIGMA,S,BETA,SUM
NON0 = 0
DO 70 J=1,N
SIGMA = .0
DO 10 I=J,M
SIGMA = SIGMA+A(I,J)*A(I,J)
10 CONTINUE
IF (SIGMA.EQ..0) GO TO 80
S = -SQRT(SIGMA)

```

C C C C C C C C C C C C C C

```

C-----
C
C      SOLVES THE TRIANGULAR SYSTEM  $A * X = Y$ 
C      A      : UPPER TRIANGULAR MATRIX
C      Y      : MATRIX OF RIGHT-HAND SIDES AND OF SOLUTIONS
C      M,N    : ACTUAL ROW DIMENSION OF A, Y, D, AND ROW DIM OF A
C      M0,N10 : ROW DIMENSIONS OF A, Y, D, AND ROW DIM OF A AND Y
C              AS DECLARED IN THE DIMENSIONS STATEMENT
C      P      : NUMBER OF RIGHT-HAND SIDES IN Y
C      N20    : COL DIMENSION OF Y AS DECLARED IN DIMENSION STATE-
C              MENT
C      D      : MAIN DIAGONAL OF A
C      SUM    : AUXILIARY FIELD

```

107

```

      IP1 = I+1
      IF (IP1.GT.N) GO TO 20
      DO 10 J=IP1,N
      SUM(K) = SUM(K)-A(I,J)*Y(J,K)
10  CONTINUE
20  Y(I,K) = SUM(K)/D(I)
30  CONTINUE
40  CONTINUE
      RETURN
      END

```

C
C
C

C **** FUNCTION CON

C
C

CON CALCULATES THE CONDITION NUMBER OF A
0.0 IS RETURNED IN CASE THAT A(TRANPOSED)*A IS SINGULAR

INPUT :

A : M*N MATRIX OF WHICH THE CONDITION IS TO BE
CALCULATED.
M,N : ACTUAL DIMENSIONS OF A
M0,N0: DIMENSIONS OF A AS THEY APPEAR IN THE DI-
MENSION STATEMENT.

OUTPUT :

D : VECTOR OF EIGENVALUES
RMAX : GREATEST EIGENVALUE

OTHER VARIABLES AND FIELDS:

B : AUXILIARY FIELD FOR THE STORAGE OF A(TRANS-
POSED) * A
EPSS : INFIMUM FOR SMALLEST EIGENVALUE
SUP : BIGGEST AT A COMPUTER REPRESENTABLE NUMBER

C
C

FUNCTION CON (A,D,M,N,M0,N0,RMAX,B,EPS,EPSS,SUP,TOL,E)
DIMENSION A(M0,N0), B(N0,N0), D(N0)

C
C

C **** CALCULATE A(TRANPOSED) * A

C
C

```

      DO 10 I = 1,N
      DO 10 J = 1,I
      S = 0.0
      DO 20 K = 1,M
20  S = S + A(K,I) * A(K,J)
      B(I,J) = S
10  B(J,I) = S

```

C
C

C **** FIND EIGENVALUES OF A(TRANPOSED) * A

C
C

CALL EIGEN(N0,N,B,D,EPS,TOL,E)

```

WRITE (7,30) (D(I),I=1,N)
30 FORMAT (//13H EIGENVALUES:/10(/1H ,1PE10.3))
RMAX = .0
RMIN = SUP
DO 40 I=1,N
DIAG = ABS(D(I))
IF (DIAG.LT.RMIN) RMIN = DIAG
IF (DIAG.GT.RMAX) RMAX = DIAG
40 CONTINUE
IF (RMIN.LT.EPSS) GO TO 50
CON = SQRT(RMAX/RMIN)
GO TO 60
50 CON = 0.0
60 RETURN
END

```

```

C
C
C-----
C **** SUBROUTINE EIGEN
C-----
C

```

```

C SUBROUTINE EIGEN CALCULATES THE EIGENVALUES AND EIGEN-
C VECTORS OF A REAL SYMMETRIC MATRIX. IT USES QR TRANSFORMA-
C TIONS. IF THE EUCLIDIAN NORM OF THE ROWS THE MATRIX VA-
C RIES STRONGLY, MOST ACCURATE RESULTS MAY BE OBTAINED BY
C PERMUTING ROWS AND COLUMNS TO GIVE AN ARRANGEMENT WITH
C INCREASING NORMS OF ROWS.
C EPS AND TOL HAVE TO BE ADJUSTED ACCORDING TO THE COMPUTER
C USED.

```

INPUT:

```

NM: CORRESPONDING VALUE OF THE ACTUAL DIMENSION
STATEMENT A(NM,NM), D(NM)
N: ORDER OF THE MATRIX (<=NM)
A: THE MATRIX TO BE DIAGONALIZED, ITS LOWER TRIAN-
GLE HAS TO BE GIVEN AS ((A(I,J), J=1,I, I=1,N)

```

OUTPUT:

```

A: ENTRIES BELOW THE DIAGONAL HOLD INFORMATION ON THE HOUSE-
HOLDER REDUCTION, WHEREAS THE UPPER TRIANGLE, INCLUDING
THE DIAGONAL, IS LEFT UNCHANGED.
D: COMPONENTS D(1),...,D(N) HOLD THE COMPUTED EIGENVALUES IN
ASCENDING SEQUENCE. THE REMAINING COMPONENTS OF D ARE UN-
CHANGED.

```

```

C-----
C SUBROUTINE EIGEN(NM,N,A,D,EPS,TOL,E)
C IMPLICIT REAL (A-H,O-Z)
C INTEGER N, NM
C DIMENSION A(NM,NM), D(NM)
C DIMENSION E(NM)
C IF (N.EQ.1) GO TO 400
C DO 10 I = 1,N
10 D(I) = A(I,I)
C DO 140 NI = 2,N
C I = N+2-NI
C L = I-1

```

```

      T = 0.0
      DO 30 K = 1,L
30    T = T + A(I,K)*A(I,K)
      IF (T-TOL .GE. 0.0) GO TO 60
      G = 0.0
      GO TO 130
C-----
C *** PERFORM THE REDUCTION STEP
C-----
C
60    F = A(I,I-1)
      G = SQRT(T)
      IF (F .GE. 0.0) G = -G
      H = T - F*G
      A(I,I-1) = F - G
      F = 0.0
      DO 110 J = 1,L
      S = 0.0
      DO 70 K = 1,J
70    S = S + A(J,K) * A(I,K)
      IF (J .GE. L) GO TO 100
      JP1 = J + 1
      DO 90 K = JP1,L
90    S = S + A(K,J) * A(I,K)
100   E(J) = S/H
110   F = F + A(I,J)*E(J)
      F = F/(H+H)
      DO 120 J = 1,L
      S = A(I,J)
      H = E(J) - F*S
      E(J) = H
      DO 120 K = 1,J
120   A(J,K) = A(J,K) - S*E(K) - A(I,K)*H
130   H = D(I)
      D(I) = A(I,I)
      A(I,I) = H
140   E(I-1) = G
C-----
C **** DIAGONALIZATION OF THE TRIDIAGONAL MATRIX
C-----
C
      B = 0.0
      F = 0.0
      H = D(1)
      D(1) = A(1,1)
      A(1,1) = H
      E(N) = 0.0
      DO 340 L = 1,N
      H = EPS * (ABS(D(L)) + ABS(E(L)))
      IF (H .GT. B) B = H
C-----
C **** TEST FOR SPLITTING
C-----
C

```

```

      DO 240 J = L,N
      IF (ABS(E(J)) .LE. B) GO TO 250
240  CONTINUE
C-----
C **** TEST FOR CONVERGENCE
C-----
C
      250 IF (J .EQ. L) GO TO 333
C-----
C **** SHIFT FROM UPPER 2*2 MINOR
C-----
C
      260 G = D(L)
      P = (D(L+1)-G)*0.5 / E(L)
      R = SQRT(P*P + 1.0)
      IF (P .GE. 0.0) GO TO 280
      P = P - R
      GO TO 290
      280 P = P + R
      290 D(L) = E(L) / P
      H = G - D(L)
      K = L + 1
      DO 300 I = K,N
      300 D(I) = D(I) - H
      F = F + H
C-----
C **** QR TRANSFORMATION
C-----
C
      P = D(J)
      C = 1.0
      S = 0.0
C-----
C **** SIMULATION OF LOOP DO 330 I = J-1,L,(-1)
C-----
C
      J1 = J - 1
      DO 330 NI = L,J1
      II = L + J1 - NI
C-----
C **** FAKE LOOP FOR RECURSIVE ADDRESS CALCULATION
C-----
C
      I = II
      G = C * E(I)
      H = C * P
C-----
C **** PROTECTION AGAINST UNDERFLOW OF EXPONENTS
C-----
C
      IF (ABS(P) .LT. ABS(E(I))) GO TO 310

```

```

      C = E(I) / P
      R = SQRT(C*C + 1.0)
      E(I+1) = S * P * R
      S = C / R
      C = 1.0 / R
      GO TO 320
310  C = P / E(I)
      R = SQRT(C*C + 1.0)
      E(I+1) = S * E(I) * R
      S = 1.0 / R
      C = C / R
320  P = C * D(I) - S * G
330  D(I+1) = H + S * (C*G + S*D(I))
      E(L) = S * P
      D(L) = C * P
      IF (ABS(E(L)) .GT. B) GO TO 260
C
C-----
C **** CONVERGENCE
C-----
C
      333 P = D(L) + F
C
C-----
C *** ORDERING OF THE EIGENVALUES
C-----
C
      IF (L .EQ. 1) GO TO 337
      DO 335 NI = 2,L
      I = L + 2 - NI
      IF (P .GE. D(I-1)) GOTO 340
335  D(I) = D(I-1)
337  I = 1
340  D(I) = P
      GO TO 410
C
C-----
C *** SPECIAL TREATMENT OF CASE N = 1
C-----
C
      400 D(1) = A(1,1)
      410 RETURN
      END

```

APENDICE B

PROGRAMA MQR LG.FOR

Programa de regressão linear pelos mínimos quadrados, escrito em linguagem FORTRAN, desenvolvido para o cálculo envolvendo a aplicação do MAP, quando as adições forem realizadas ou por procedimento manual ou por procedimentos usando AIF. Para se ter uma idéia do comportamento linear necessário a aplicação do MAP, este programa, além de fornecer os parâmetros de ajuste (por exemplo, coeficiente de correlação), também traça a curva de Resposta X Concentração Adicionada.

```

      DIMENSION A(100,2),B(2,2),C(2),D(100,4),TITLE(20),
      DIMENSION V(100),H(100),T(100,2)
C
C-----
C      O ARRANJO "A" COMPORTA A MATRIZ CONCENTRAÇÃO X RESPOSTA.
C      O ARRANJO "B" COMPORTA OS COEFICIENTES "A" E "B" DA RETA
C      (Y = AX + B).
C      O ARRANJO "C" ORIGINALMENTE É UM VETOR QUE COMPORTA A SOMA
C      DOS Y'S E O SOMATÓRIO DOS PRODUTOS XY.
C      O ARRANJO "D" COMPORTA X, Y, Y-ESTIMADO E OS DESVIOS DE Y.
C      O ARRANJO "F" COMPORTA A MATRIZ X VS Y-ESTIMADO.
C      O NÚMERO MÁXIMO DE OBSERVAÇÕES É 100 QUE PODE SER EXTEN-
C      DIDA NA DECLARAÇÃO "DIMENSION".
C
C-----
C
C-----
C      LER E IMPRIMIR O TÍTULO (NO MÁXIMO 80 CARACTERES)
C-----
C
      READ(6,10,END=530)(TITLE(I),I=1,20)
10  FORMAT(20A4)
      WRITE(7,10)(TITLE(I),I=1,20)
C
C-----
C      LER E IMPRIMIR O TAMANHO DA MATRIZ CONCENTRAÇÃO X RESPOSTA
C      (NC X MR) - NC NÚMERO DE LINHAS E MR NÚMERO DE COLUNAS.
C-----
C
      READ(6,20)NC,MR
20  FORMAT(2I3)
      WRITE(7,20)NC,MR
C-----
C      LENDO O FATOR DE CONVERÇÃO, DILUIÇÃO E TRANSFORMAÇÃO
C-----
C
      READ(6,30)FC,FD,FT
      WRITE(7,30)FC,FD,FT
C

```

```

C-----
C      FC é O FATOR DE CONVERÇÃO PARA CONCENTRAÇÃO EM PPM,PPB,ETC
C      FD é O FATOR DE DILUIÇÃO DA AMOSTRA SECA
C      FT é O FATOR DE TRANSFORMAÇÃO DA ESPÉCIE ANALÍTICA (ÍON)
C      PARA SUA REPRESENTAÇÃO COMO SUBSTÂNCIA (ÓXIDO,SAL,ETC),
C      EXEMPLO: ESPÉCIE - ÍON CÁLCIO, REPRESENTAÇÃO - CaO.
C-----
C
C-----
C      LER E IMPRIMIR A MATRIZ CONCENTRAÇÃO X RESPOSTA UMA LINHA
C      CADA VEZ, NA SEGUINTE ORDEM: XI - YI .
C-----
C
      DO 40 I=1,NC
      READ(6,30)(A(I,J),J=1,MR)
      WRITE(7,30)(A(I,J),J=1,MR)
30  FORMAT(4F15.5)
40  CONTINUE
C
C-----
C      CALCULAR OS SOMATÓRIOS DA SOLUÇÃO PELOS MÍNIMOS QUADRADOS
C-----
C
      DO 60 I=1,MR
      C(I)=0.0
      DO 50 J=1,MR
      B(I,J)=0.0
50  CONTINUE
60  CONTINUE
      DO 70 I=1,NC
      B(1,1)=B(1,1)+1.0
      B(1,2)=B(1,2)+A(I,1)
      B(2,2)=B(2,2)+A(I,1)*A(I,1)
      C(1)=C(1)+A(I,2)
      C(2)=C(2)+A(I,1)*A(I,2)
70  CONTINUE
      B(2,1)=B(1,2)
C
C-----
C      SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES LINEARES SIMULTÂNEAS
C-----
C
      CALL SLE(B,C,2,2)
      WRITE(7,140)
C
C-----
C      IMPRIMINDO OS PARÂMETROS INTERSECÇÃO E INCLINAÇÃO AJUSTADOS
C-----
C
      CALL IMP(C,1,2,1,2)
140  FORMAT(///,5X,'INTERSECAO',5X,'INCLINACAO'/)
      E=(C(1)/C(2))*FC*FD*FT
      WRITE(7,141)E
141  FORMAT(///,'A CONCENTRACAO INICIAL C0 = ',F15.5/)
C
C
C

```

```

C-----
C SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES LINEARES SIMULTÂNEAS USANDO AJUSTE
C PELOS MÍNIMOS QUADRADOS - CÁLCULO DE Y-ESTIMADO
C-----
C

```

```

      DO 190 I=1,NC
      D(I,1)=A(I,1)
      D(I,2)=A(I,2)
      D(I,3)=C(1)+C(2)*D(I,1)
      D(I,4)=D(I,2)-D(I,3)
190  CONTINUE
      WRITE(7,200)
      CALL IMP(D,NC,4,100,4)
200  FORMAT(///,7X,'X-CONC',9X,'Y-RESP',9X,'Y-EST',7X,'Y_RESP-
8     Y_EST'/)
      XMIN=D(1,1)
      XMAX=XMIN
      DO 710 I=1,NC
      IF(D(I,1).LT.XMIN)XMIN=D(I,1)
      IF(D(I,1).GT.XMAX)XMAX=D(I,1)
710  CONTINUE
      DX=(XMAX-XMIN)/80.
      V(1)=XMIN
      DO 720 I=2,80
      V(I)=V(1)+1.0*DX+V(I-1)
720  CONTINUE
      DO 730 I=1,81
      H(I)=C(2)*V(I)+C(1)
730  CONTINUE
      DO 740 I=1,81
      T(I,1)=V(I)
      T(I,2)=H(I)
740  CONTINUE

```

```

C-----
C CÁLCULO PARA MEDIDAS DOS ERROS
C-----
C

```

```

      SY=0.0
      SY2=0.0
      SYC=0.0
      SYC2=0.0
      DO 210 I=1,NC
      SY=SY+D(I,2)
      SY2=SY2+D(I,2)*D(I,2)
      SYC=SYC+D(I,3)
      SYC2=SYC2+D(I,3)*D(I,3)
210  CONTINUE
      SST=SY2-SY*SY/FLOAT(NC)
      SSR=SYC2-SYC*SYC/FLOAT(NC)
      SSD=SST-SSR
      R2=SSR/SST
      R=SQRT(R2)
      WRITE(7,230)NC
230  FORMAT(///,1X,'NUMERO DE AMOSTRAGEM N =',I5)
      WRITE(7,280)R
280  FORMAT(///,1X,'COEFICIENTE DE CORRELACAO =',F15.7)

```

```

C
C-----
C
C      SST REPRESENTA A VARIANCA DE YI EM RELAÇÃO AO Y-MÉDIO
C      TEMOS,  $SST = \text{SOMATORIO } (YI - Y\text{-MÉDIO})^{**2}$  DE 1 A NC
C      SSR REPRESENTA A VARIANCA DE Y-ESTIMADO EM RELAÇÃO AO
C      Y-MÉDIO TEMOS,  $SSR = \text{SOMATORIO } (Y\text{-ESTIMADO} - Y\text{-MEDIO})^{**2}$ 
C      DE 1 A NC.
C      SSD É UMA MEDIDA DO FRACASSO DO AJUSTE DA RETA PELOS MÍNÍ-
C      MOS QUADRADOS TEMOS,  $SSD = SST - SSR$ 
C      R2 REPRESENTA A BOA QUALIDADE DO AJUSTE DA RETA EM RELAÇÃO
C      AOS PONTOS TEMOS,  $R2 = SSR / SST$ 
C      R É A RAIZ QUADRADA DE R2 ,ISTO É, O COEFICIENTE DE CORRE
C      ÇÃO.
C-----

```

```

C
C-----
C      TRAÇANDO A CURVA RESPOSTA X CONCENTRÇÃO ADICIONADA
C-----

```

```

C
C      CALL PLOT(D,NC,100,T,81,100)
530 CONTINUE
END

```

```

C
C-----
C      SUBROTINA PLOT
C-----
C
C      A SUBROUTINA PLOT TRACA A CURVA RESPOSTA X CONCENTRAÇÃO.
C      X1 REPRESENTA O CONJUNTO X_Y A SER PLOTADO
C      X1(I,1) É UMA VARIÁVEL PLOTADA NA DIREÇÃO X
C      X1(I,2) É A I-ÉSIMA VARIÁVEL PLOTADA NA DIREÇÃO Y
C      X2 REPRESENTA O CONJUNTO X_Y-ESTIMADO A SER PLOTADO
C      N1 É O ATUAL NÚMERO DE LINHAS NO CONJUNTO X1
C      N3 É A DIMENSÃO DO PRIMEIRO SUBSCRITO DE X1 NO PROGRAMA
C      PRINCIPAL.
C      N2 É O ATUAL NÚMERO DE LINHAS EM X2
C      N4 É A DIMENSÃO DO PRIMEIRO SUBSCRITO DE X2
C-----

```

```

C
C      SUBROUTINE PLOT(X1,N1,N3,X2,N2,N4)
C      DIMENSION X1(N3,2),X2(N4,2),IOUT(81),XX(11)
C      DATA IBLNK,II,IPLUS,IXI,IMINUS,ISTAR,IO/' ','I','+',',',
C      5'-','*','*'/

```

```

C
C-----
C      ENCONTRANDO MIN-MAX DOS DADOS
C-----

```

```

C
C      XMIN=X1(1,1)
C      XMAX=XMIN
C      YMIN=X1(1,2)
C      YMAX=YMIN
C      DO 310 I=1,N1
C      IF(X1(I,1).LT.XMIN)XMIN=X1(I,1)
C      IF(X1(I,1).GT.XMAX)XMAX=X1(I,1)
C      IF(X1(I,2).LT.YMIN)YMIN=X1(I,2)

```

```

        IF(X1(I,2).GT.YMAX)YMAX=X1(I,2)
310  CONTINUE
        IF(N2.LE.0)GO TO 311
        DO 320 I=1,N2
        IF(X2(I,1).LT.XMIN)XMIN=X2(I,1)
        IF(X2(I,1).GT.XMAX)XMAX=X2(I,1)
        IF(X2(I,2).LT.YMIN)YMIN=X2(I,2)
        IF(X2(I,2).GT.YMAX)YMAX=X2(I,2)
320  CONTINUE
311  DX=(XMAX-XMIN)/80.
        DY=(YMAX-YMIN)/80.
        WRITE(7,312)
312  FORMAT(1H1)
        WRITE(7,305)
305  FORMAT(1X,'RESPOSTA'/)

```

```

C
C-----
C      PLOTANDO OS DADOS DOS CONJUNTO X1 E X2
C-----
C

```

```

        Y=YMAX
        DO 420 I=1,81
        IF(MOD(I-1,8).EQ.0)GO TO 322
        DO 340 J=1,81
        IOUT(J)=IBLNK
        IF(MOD(J-1,8).EQ.0)IOUT(J)=II
340  CONTINUE
        GO TO 333
322  DO 350 J=1,81
        IOUT(J)=IMINUS
        IF(MOD(J-1,8).EQ.0)IOUT(J)=IPLUS
350  CONTINUE
333  DO 360 J=1,N1
        IY=IFIX((X1(J,2)-YMIN)/DY+0.005)+1
        IF((82-I).NE.IY)GO TO 360
        IX=IFIX((X1(J,1)-XMIN)/DX+0.005)+1
        IOUT(IX)=ISTAR
360  CONTINUE
        IF(N2.LE.0)GO TO 370
        DO 380 J=1,N2
        IY=IFIX((X2(J,2)-YMIN)/DY+0.005)+1
        IF((82-I).NE.IY)GO TO 380
        IX=IFIX((X2(J,1)-XMIN)/DX+0.005)+1
        IF(IX.GT.80)IX=80
        IF(IOUT(IX).EQ.IO)GO TO 380
        IF(IOUT(IX).EQ.ISTAR)GO TO 390
        IOUT(IX)=IXI
        GO TO 380
390  IOUT(IX)=IO
380  CONTINUE

```

```

C
C-----
C      PLOTANDO OS EIXOS DO GRÁFICO
C-----
C

```

```

370  IF(MOD(I-1,8).NE.0)GO TO 400
        WRITE(7,410)Y,IOUT

```

```

410 FORMAT (1X,F10.5,1X,81A1)
Y=Y-8.0*DY
GO TO 420
400 WRITE(7,430)IOUT
430 FORMAT (12X,81A1)
420 CONTINUE

```

C
C
C
C
C

PLOTANDO A LEGENDA NOS EIXOS

```

XXX=XMIN
DO 440 I=1,9
XX(I)=XXX
XXX=XXX+10.0*DX
440 CONTINUE
WRITE(7,450)(XX(I),I=1,9,2)
450 FORMAT (8X,6(F10.5,10X))
WRITE(7,460)(XX(I),I=2,8,2)
460 FORMAT (18X,5(F10.5,10X))
WRITE(7,455)
455 FORMAT(/,40X,'C O N C E N T R A C A O'
1'A D I C I O N A D A'//)
WRITE(7,456)
456 FORMAT(1X,'A RETA (****) = (X-CONC X Y-RESP)'/)
WRITE(7,457)
457 FORMAT(1X,'A RETA (....) = (X-CONC X Y-EST)')
RETURN
END

```

C
C
C
C
C
C
C

SUBROTINA IMP

SUBROTINA PARA IMPRIMIR UMA MATRIZ "G" TENDO NX-LINHAS E
NY-COLUNAS.

```

SUBROUTINE IMP(G,NX,NY,N1,M1)
DIMENSION G(N1,M1)
DO 100 I=1,NX
630 FORMAT(4F15.5)
WRITE(7,630)(G(I,J),J=1,NY)
100 CONTINUE
RETURN
END

```

C
C
C
C
C
C
C
C
C
C

SUBROTINA SLE

SUBROTINA PARA SOLUÇÃO DE NW EQUAÇÕES LINEARES SIMULTÂNEAS
"P" É UMA MATRIZ NW X NW E "Q" É UM VETOR COLUNA DE NW ELEMENTOS
"Q" É UM VETOR COLUNA DE NW ELEMENTOS
"Q" CONTÉM A SOLUÇÃO

SUBROUTINE SLE(P,Q,NW,NW)

```

    DIMENSION P(NW,NW),Q(NW)
    DO 150 I=1,NW
    DIV=P(I,I)
    IF(ABS(DIV).EQ.0.0)GO TO 99
    DO 160 J=1,NW
    P(I,J)=P(I,J)/DIV
160  CONTINUE
    Q(I)=Q(I)/DIV
    DO 170 J=1,NW
    IF(I-J)177,170,177
177  RATIO=P(J,I)
    DO 180 K=1,NW
    P(J,K)=P(J,K)-RATIO*P(I,K)
180  CONTINUE
    Q(J)=Q(J)-RATIO*Q(I)
170  CONTINUE
150  CONTINUE
    RETURN
99  CALL EXIT
    END

```

APÊNDICE C

PROGRAMA COLEDAD.ASM

Programa, escrito em linguagem assembler, responsável pelo controle do sistema digital de aquisição de dados para o sistema APEGC. [Capítulo V (Seção V.4)].

2807 =	DPIC1	EQU	2807H	colocar endereço do início dos dados de perfil.
2800 =	DCAD1	EQU	2800H	dados do conversor A/D.
0363 =	UPDAD	EQU	0363H	subrotina de apresentação dos dados.
0028 =	CTLP	EQU	28H	endereço e controle da porta B.
28FF =	STEAK	EQU	28FFH	endereço do início da pilha
0029 =	PRTADS	EQU	29H	entrada dos dados seriais
002B =	PRTARH	EQU	2BH	controle RUN/HOLD
0020 =	PRTI	EQU	20H	endereço de controle da porta que verifica a injeção.
2809 =	DPAT1	EQU	2809H	colocar endereço do início dos dados de patamar
0021 =	PRTIE	EQU	21H	verifica se a injeção foi efetuada.
2802 =	INTV1	EQU	2802H	define intervalo de tempo entre a injeção e obtenção da primeira medida.
2805 =	INTV2	EQU	2805H	define o intervalo de tempo entre os pontos.
2804 =	NUPT	EQU	2804H	define o número de pontos do perfil
0800		ORG	0800H	
0800 31FF28	CDMCE	LXI	SP,STEAK	
0803 3E00		MVI	A,00H	
0805 D320		OUT	PRTI	
0807 DB21	JMP1	IN	PRTIE	verifica se quer guardar o valor do patamar.
0809 E602		ANI	02H	
080B C24B08		JNZ	GDPT	
080E DB21		IN	PRTIE	verifica se quer injetar o padrão.
0810 E604		ANI	04H	
0812 C2D008		JNZ	JNZ6	
0815 CD6A08		CALL	INIC	
0818 CD7308		CALL	RODA	
081B CD3308		CALL	ATRAZO1	
081E CD7808		CALL	PARA	
0821 CD3A08		CALL	ATRAZO2	

0824	CD7D08		CALL	LAD	
0827	2A0028		LHLD	DCAD1	
082A	EB		XCHG		
082B	D5		PUSH	D	
082C	CD6303		CALL	UPDAD	
082F	D1		POP	D	
0830	C30708		JMP	JMP1	
0833	0EFF	ATRAZO1	MVI	C, 0FFH	
0835	0D	JNZ1	DCR	C	
0836	C23508		JNZ	JNZ1	
0839	C9		RET		
083A	11C341	ATRAZO2	LXI	D, 41C3H	;define atraso de 0.15s.
083D	1B	JNZ2	DCX	D	
083E	7B		MOV	A, E	
083F	FE00		CPI	00H	
0841	C23D08		JNZ	JNZ2	
0844	7A		MOV	A, D	
0845	FE00		CPI	00H	
0847	C23D08		JNZ	JNZ2	
084A	C9		RET		
084B	060F	GDPT	MVI	B, 0FH	;guardar dados do patamar
084D	CD3A08	JNZ3	CALL	ATRAZO2	
0850	05		DCR	B	
0851	C24D08		JNZ	JNZ3	
0854	2A0928		LHLD	DPAT1	
0857	EB		XCHG		
0858	2A0028		LHLD	DCAD1	
085B	7D		MOV	A, L	
085C	EB		XCHG		
085D	77		MOV	M, A	
085E	23		INX	H	
085F	EB		XCHG		
0860	7C		MOV	A, H	
0861	EB		XCHG		
0862	77		MOV	M, A	
0863	23		INX	H	
0864	220928		SHLD	DPAT1	;define endereço subse- ;quente para guardar ou- ;tro valor de patamar.
0867	C30008		JMP	CDMCE	
086A	3E0C	INIC	MVI	A, 0CH	;início da conversão A/D.
086C	D328		OUT	CTL P	
086E	3E00		MVI	A, 00H	
0870	D32B		OUT	PRTARH	
0872	C9		RET		
0873	3E02	RODA	MVI	A, 02H	;coloca 1 em PC1-inicia ;conversão PC1 = RUN/HOLD
0875	D32B		OUT	PRTARH	
0877	C9		RET		
0878	3E00	PARA	MVI	A, 00H	;coloca 0 em PC1 e indica ;que a conversão deve a- ;cabar. Porém o A/D so- ;mente colocará o valor ;convertido quando termi- ;nar a conversão(t=0,13s)
087A	D32B		OUT	PRTARH	
087C	C9		RET		

087D 0610	LAD	MVI	B,010H	
087F 3E00	LAD1	MVI	A,00H	deve colocar PC0(CLK) em 0 e ler o primeiro bit.
0881 D32B		OUT	PRTARH	
0883 CDC108		CALL	TEMPO	
0886 DB29		IN	PRTADS	
0888 1F		RAR		
0889 3A0128		LDA	DCAD1+1	
088C 1F		RAR		
088D 320128		STA	DCAD1+1	
0890 3A0028		LDA	DCAD1	
0893 1F		RAR		
0894 320028		STA	DCAD1	
0897 3E01		MVI	A,01H	
0899 D32B		OUT	PRTARH	
089B CDC108		CALL	TEMPO	
089E 05		DCR	B	
089F C27F08		JNZ	LAD1	
08A2 2A0028		LHLD	DCAD1	
08A5 CDC808		CALL	SFHLD	
08A8 7C		MOV	A,H	
08A9 E610		ANI	10H	
08AB C2B908		JNZ	POS	
08AE 7D		MOV	A,L	
08AF 2F		CMA		
08B0 6F		MOV	L,A	
08B1 7C		MOV	A,H	
08B2 2F		CMA		
08B3 E60F		ANI	0FH	
08B5 67		MOV	H,A	
08B6 C3BD08		JMP	POS1	
08B9 7C	POS	MOV	A,H	
08BA E61F		ANI	1FH	
08BC 67		MOV	H,A	
08BD 220028	POS1	SHLD	DCAD1	
08C0 C9		RET		
08C1 0E04	TEMPO	MVI	C,04H	
08C3 0D	POS2	DCR	C	
08C4 C2C308		JNZ	POS2	
08C7 C9		RET		
08C8 AF	SFHLD	XRA	A	
08C9 7C		MOV	A,H	
08CA 1F		RAR		
08CB 67		MOV	H,A	
08CC 7D		MOV	A,L	
08CD 1F		RAR		
08CE 6F		MOV	L,A	
08CF C9		RET		
08D0 DB21	JNZ6	IN	PRTIE	identifica se o padrão foi injetado.
08D2 E601		ANI	01H	
08D4 CAD008		JZ	JNZ6	
08D7 2A0228		LHLD	INTV1	define intervalo de tempo antes de iniciar a tomada das medidas. O dimensionamento deste intervalo é controlado

; pelo valor colocado nas
; posições INTV1 e INTV1+1

08DA 5D		MOV	E,L	
08DB 54		MOV	D,H	
08DC D5	JNZ4	PUSH	D	
08DD CD3A08		CALL	ATRAZO2	
08E0 D1		POP	D	
08E1 1B		DCX	D	
08E2 7B		MOV	A,E	
08E3 FE00		CPI	00H	
08E5 C2DC08		JNZ	JNZ4	
08E8 7A		MOV	A,D	
08E9 FE00		CPI	00H	
08EB C2DC08		JNZ	JNZ4	
08EE 2A0428		LHLD	NUPT	; define o número de pontos a ser tomados.
08F1 55		MOV	D,L	
08F2 2A0728		LHLD	DPIC1	; define início de endereçamento dos pontos.
08F5 D5	TODA	PUSH	D	
08F6 E5		PUSH	H	
08F7 CD6A08		CALL	INIC	
08FA CD7308		CALL	RODA	
08FD CD3308		CALL	ATRAZO1	
0900 CD7808		CALL	PARA	
0903 CD3A08		CALL	ATRAZO2	
0906 CD7D08		CALL	LAD	
0909 E1		POP	H	
090A 3A0028		LDA	DCAD1	
090D 77		MOV	M,A	
090E 23		INX	H	
090F 3A0128		LDA	DCAD1+1	
0912 77		MOV	M,A	
0913 E5		PUSH	H	
0914 2A0528		LHLD	INTV2	
0917 4D		MOV	C,L	
0918 C5	JNZ5	PUSH	B	
0919 2A0028		LHLD	DCAD1	
091C 5D		MOV	E,L	
091D 54		MOV	D,H	
091E CD6303		CALL	UPDAD	
0921 CD3A08		CALL	ATRAZO2	
0924 C1		POP	B	
0925 0D		DCR	C	
0926 C21809		JNZ	JNZ5	
0929 E1		POP	H	
092A 23		INX	H	
092B D1		POP	D	
092C 15		DCR	D	
092D C2F508		JNZ	TODA	
0930 220728		SHLD	DPIC1	
0933 C30008		JMP	CDMCE	
0936		END		