

# Determinação espectrofotométrica de $N-NH_4^+$ em águas salinas utilizando um sistema de fluxo multicomutado



**CATÓLICA**  
UNIVERSIDADE CATÓLICA PORTUGUESA | PORTO  
Escola Superior de Biotecnologia

**Sara M. Oliveira, Teresa I. M. S. Lopes, Ildikó V. Tóth e António O. S. S. Rangel**

Escola Superior de Biotecnologia, Universidade Católica Portuguesa  
Rua Dr. António Bernardino de Almeida, 4200-072 Porto, PORTUGAL

## Objectivos

- Desenvolvimento de um sistema automático multicomutado para a determinação de  $NH_4^+$  em águas salinas
  - Recirculação de reagentes  $\rightarrow$  redução do consumo de reagentes e produção de efluentes
  - Eliminação de interferências em linha
    - Introdução de uma unidade de difusão de gás
    - Adição de um agente complexante ao transportador

## Montagem e ciclo analítico

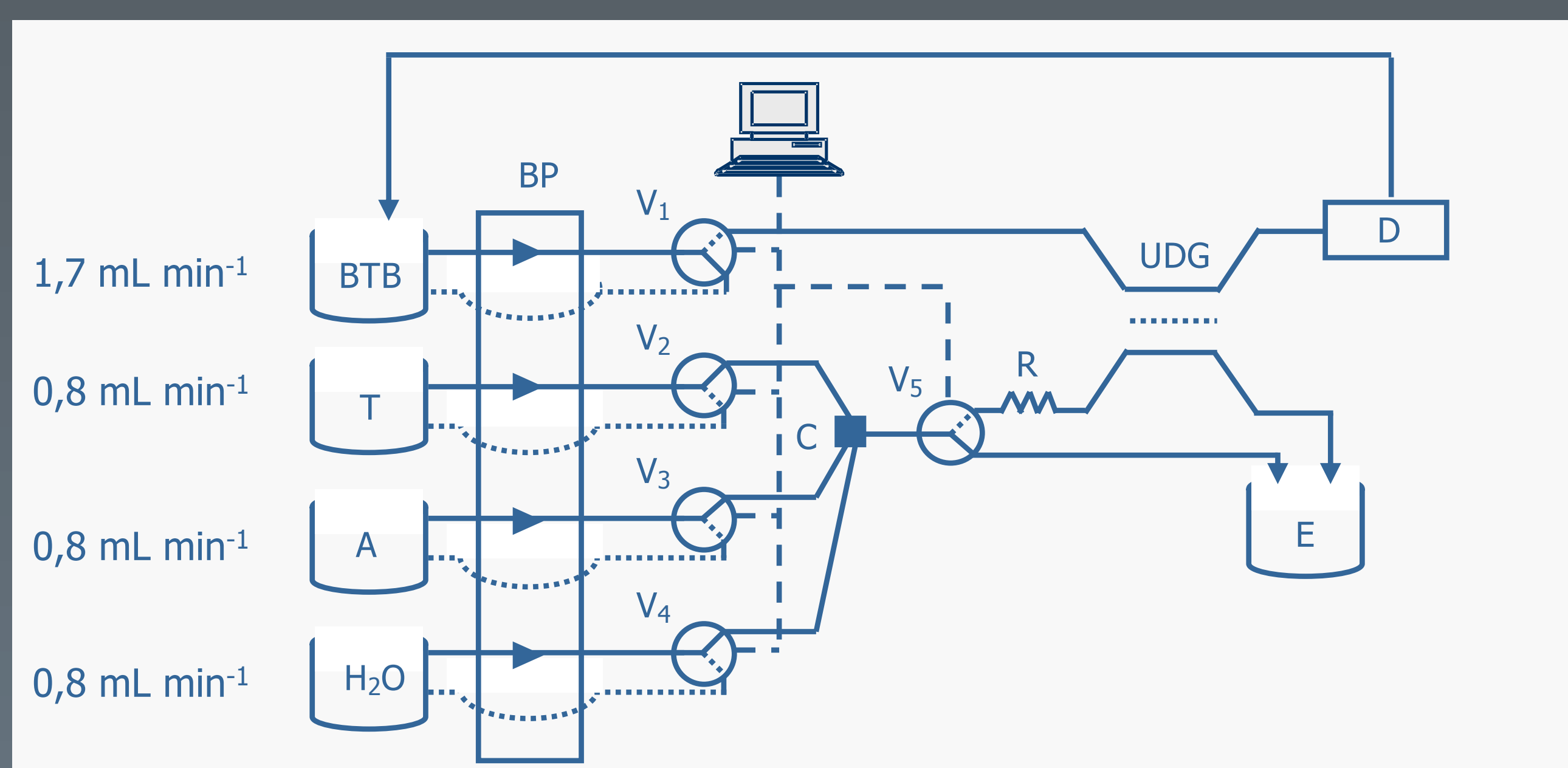


Figura 1. Sistema multicomutado para a determinação de íon amónio em águas salinas. BTB: azul de bromotímol  $0,06 \text{ mmol L}^{-1}$ ; T:  $NaHO$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  + tartarato de sódio e potássio  $70 \text{ g L}^{-1}$ ; A: amostra ou padrão;  $H_2O$ ; BP: bomba peristáltica,  $V_i$ : válvula solenóide na posição "on" (traço contínuo) ou "off" (traço descontinuo); C: confluência; R: reactor (100 cm); UDG: unidade de difusão de gás; E: esgoto; D: detector (620 nm)

Etapa	Descrição	Posição das válvulas de comutação					Tempo / s
		$V_1$	$V_2$	$V_3$	$V_4$	$V_5$	
1	Lavar ligação entre $V_3$ e $V_5$	N	F	N	F	N	15
2	Lavar ligação entre C e $V_5$	F	F	F	N	N	15
3	Lavar canais dador e aceitador	F	N	F	F	F	20
4	Introdução da amostra	F	N	N	F	F	18
5	Introdução da amostra e paragem de fluxo do BTB	N	N	N	F	F	12
6	Paragem de fluxo do BTB	N	N	F	F	F	48
7	Envio para o detector; registo do sinal	F	N	F	F	F	90

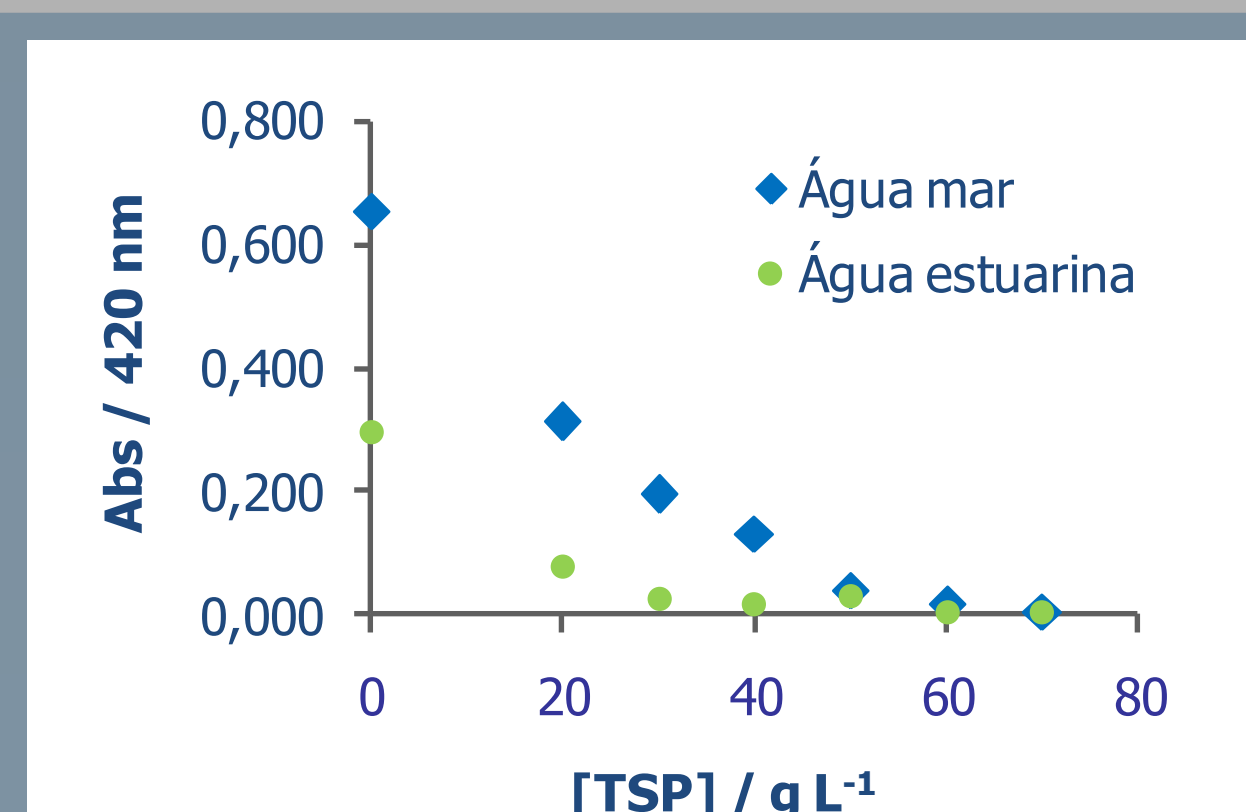
As letras N e F correspondem às posições "on" e "off" das válvulas de comutação, respectivamente

## Estudo do transportador

- Após mistura da amostra com a solução de  $NaHO$ , verificou-se formação de precipitado  $\rightarrow$  avaliação da eficácia de diferentes complexantes: leitura de turbidez de uma solução contendo amostra +  $NaHO$  + complexante

Complexante	Concentração máxima testada / $g L^{-1}$	Abs / 420 nm
Citrato de sódio	180	0,367
EDTA	70	0,017
Tartarato de sódio e potássio (TSP)	70	0,005

Seleccionou-se o tartarato de sódio e potássio como complexante  $\rightarrow$



## Avaliação de espécies interferentes

Espécie adicionada	Concentração esperada em águas do mar	Concentração testada	Desvio relativo / %
Metilamina / nM	600	800	3,4
Dimetilamina / nM	400	2000	2,7
Trimetilamina / nM	500	1000	2,4
Etilamina / nM	1400	1500	3,0
Dietilamina / nM	100	3000	2,1
Trietilamina / nM	N/D*	3000	4,3
Trietanolamina / nM	N/D*	8000	-3,1
Ureia / $\mu M$	3	10	-0,5
$HCO_3^-$ / $mg L^{-1}$	140	200	4,1
$CO_3^{2-}$ / $mg L^{-1}$	80	100	4,4
$Hg^{2+}$ / $mg L^{-1}$	0.0002	1	2,2
$S^{2-}$ / $mg L^{-1}$	0.1	10	1,6
$Ca^{2+}$ / $mg L^{-1}$	400	500	0,6
$Mg^{2+}$ / $mg L^{-1}$	1300	1500	1,9
$K^+$ / $mg L^{-1}$	400	500	4,0
$Sr^{2+}$ / $mg L^{-1}$	8	20	3,7
$SO_4^{2-}$ / $mg L^{-1}$	2700	3000	4,5
$Br^-$ / $mg L^{-1}$	70	100	0,5
$H_3BO_3$ / $mg L^{-1}$	30	50	2,0
F / $mg L^{-1}$	1	10	-0,5

\*N/D - não disponível

## Aplicação a amostras

### Ensaio de recuperação

Adicionado	$[NH_4^+] / \mu g L^{-1}$				
	A1	A2	A3	A4	A5
0	$54,6 \pm 1,4$	$70,0 \pm 2,4$	$38,5 \pm 1,3$	$49,7 \pm 5,6$	$75,6 \pm 1,5$
50,0	$106 \pm 1$	$120 \pm 2$	$88,1 \pm 1,4$	$98,0 \pm 2,9$	$125 \pm 1$
200	$254 \pm 8$	$274 \pm 3$	$228 \pm 4$	$247 \pm 9$	$267 \pm 2$
500	$538 \pm 8$	$587 \pm 8$	$520 \pm 2$	$562 \pm 7$	$570 \pm 3$
800	$854 \pm 11$	$889 \pm 8$	$830 \pm 5$	$853 \pm 11$	$872 \pm 5$

Amostras: A1, A2, A3 - águas do mar; A4, A5 - águas estuarinas

### Amostra certificada VKI QC RW1

- Limites de aceitação:  $100,2 - 101,5 \mu g N L^{-1}$
- Preparação na matriz que se pretende analisar

Amostra	A2	A3	A4	A5
$[N] / \mu g L^{-1}$	101,1	100,5	100,7	101,2
Desvio-padrão (n = 10)	1,6	1,6	1,3	2,0

## Características analíticas

Intervalo de linearidade / $\mu g L^{-1} NH_4^+$	50,0 - 1000
Declive (n = 12) / $UA mg^{-1} L$	$0,524 \pm 0,016$
Ordenada na origem (n = 12) / UA	$0,176 \pm 0,034$
Limite de detecção / $\mu g L^{-1} NH_4^+$	18
Limite de quantificação / $\mu g L^{-1} NH_4^+$	35
Desvio padrão relativo (n = 10) / %	1,6
Ritmo de determinação / $h^{-1}$	20

## Agradecimentos

Sara Oliveira e Ildikó Tóth agradecem à Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e FSE (III Quadro Comunitário) pela atribuição das bolsas SFRH/BD/23782/2005 e SFRH/BPD/5631/2001, respectivamente.