



DOSEAMENTO POLAROGRAFICO DE ZINCO E FERRO EM ÁGUAS

MARIA DO ROSÁRIO CRAVO

Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Lisboa - 5

Estuda-se em particular a determinação simultânea dos dois elementos em solução-suporte de sulfossalicilato de amónio/hidróxido de amónio, focando-se várias questões de pormenor, como sejam a supressão do máximo de zinco e a interferência provável de alguns catiões. O doseamento do ferro e zinco em soluções aquosas ou águas naturais pelo processo descrito é simples, rápido e de boa precisão.

1 — INTRODUÇÃO

A determinação de pequenas quantidades de ferro e zinco em soluções aquosas, águas naturais ou residuais faz-se frequentemente por processos absorciométricos (1 a 3). A aplicação das técnicas polarográficas ao doseamento destas substâncias deverá apresentar, pelas suas características de simplicidade, sensibilidade, precisão e rapidez, algumas vantagens, sobretudo no que diz respeito à possibilidade de serem determinadas simultaneamente.

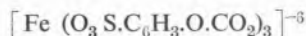
Muitos dos métodos polarográficos de doseamento de ferro e zinco constantes da literatura referem-se à determinação de um deles em materiais que não contêm o outro ou, por não se pretender conhecer o teor deste, utilizam qualquer processo de eliminação, tratando-se do ferro, ou nem a ele se referem, por se depositar a potenciais mais negativos, se se considera o zinco (5, 6 ... 14). Nos casos em que são doseados ambos os metais, normalmente não os únicos desejados, a polarografia executa-se em tomas separadas ou com uma operação intermédia no traçado dos polarogramas, tal como precipitação, adição de reagentes redutores específicos, etc. (5, 14). Apenas em alguns casos e para certos materiais existem métodos em que se obtêm as ondas polarográficas de ambos os elementos a partir de uma única solução.

Num trabalho efectuado, em que foi necessária a execução das determinações referidas, pareceu de interesse, sobretudo por ser conveniente grande rapidez na obtenção de resultados sem que se diminuísse a precisão dos mesmos, o estudo de um método de análise polarográfica de ferro e zinco aplicável a águas naturais ou residuais e que não desprezasse esta tão vantajosa característica de simultaneidade de determinação.

A utilização de um suporte de sulfossalicilato de amónio e amónia (15) apresenta-se vantajosa em relação a outros suportes, em virtude de algumas das propriedades que manifesta.

Com efeito, sendo o ácido sulfossalicílico um forte complexante do ião Fe^{3+} , desloca apreciavelmente a sua onda de redução no sentido dos potenciais negativos, o que, como se sabe, é do maior interesse. O ião complexo formado, tipo quelato, depende do pH do meio, que está relacionado com o número de ligandos intervenientes e, concomitantemente, com a cor da solução, ligando-se o facto de as soluções serem coradas à utilização do composto como indicador e em de processos absorciométricos de determinação do

ferro. Em meios de pH elevado o ião complexo predominante (16) é o tri-sulfo-salicilatoferato (III) de fórmula



O ião Fe^{2+} não é, em meio de pH elevado, praticamente complexado pelo ião sulfossalicilato (16) e o zinco deve encontrar-se, para o valor de pH considerado, principalmente sob a forma de aminozincoião.

Portanto, em soluções suporte de sulfossalicilato de amónio mais amónia a reacção à superfície do eléctrodo será, para o ferro (III), a sua redução a partir da forma quelatada, originando-se ferro (II), que ficará complexado sob a forma de amino ou hidroxoião. A potenciais mais negativos este ferro (II) será, por sua vez, reduzido a ferro metálico, reacção que, como sucede geralmente por o metal não ser amalgamável, é irreversível. Esta irreversibilidade foi, aliás, confirmada pelo valor encontrado pelo critério de Tomes (16) ≈ 40 mV, em franca discordância com o valor teórico esperado: -28 mV.

No caso do zinco a reacção electródica dar-se-á com passagem do complexo amoniacal para zinco metálico e a reacção é reversível, como é característico do zinco em meios amoniacais. A aplicação do critério de Tomes forneceu o valor de ≈ 30 mV em boa concordância com o valor teórico -28 mV.

Relativamente ao ferro (III), a reacção de redução não é reversível, particularidade que se verificou experimentalmente, como se indicará mais adiante.

Decorre dos factos enunciados que, para se determinar todo o ferro em solução, convirá que se encontre na forma férrica, mesmo que se pretenda aproveitar para o doseamento a onda de redução do ferro (II).

A utilização deste suporte de sulfossalicilato apresenta ainda mais uma característica de interesse: mantêm-se em solução os iões precipitáveis a pH elevado, permitindo que se atinjam valores em que é possível a captação da onda de redução do ferro (II) sem interferência do ião hidrogénio.

Tendo um trabalho experimental prévio confirmado as vantagens esperadas para o suporte de sulfossalicilato de amónio + hidróxido de amónio em relação a outros como o cloreto de potássio, fluoreto de sódio e suportes com base em trietanolamina, o estudo a que se refere a «Parte Experimental» deste trabalho incidiu essencialmente na utilização deste suporte.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho experimental iniciou-se com o estudo da possibilidade de interferência de alguns iões cuja presença era provável e afinação de alguns pormenores da técnica original. Nesta primeira parte utilizaram-se soluções aquosas dos iões em estudo. Estabelecidas então as condições de operação, verificou-se a possibilidade de aplicação ao caso de diferentes águas naturais.

2.1 — APARELHOS ESPECIAIS

Para a obtenção dos polarogramas utilizou-se um polarógrafo *Radiometer PO4*.

Como eléctrodo polarizável usou-se um eléctrodo de gotas de mercúrio e como eléctrodo impolarizável um depósito de mercúrio ou um eléctrodo saturado de calomelanos, identificando-se, no que se segue e quando houver que fazer distinção, os valores referentes a determinações efectuadas com o primeiro com o símbolo Hg e os referentes ao segundo com E. C. S.

O desarejamento das soluções foi efectuado por borbulhamento de azoto comercial, purificado num aparelho *Nylox A 1659* (Southern Analytical, Ltd.).

Como medida de segurança e para evitar a libertação dos produtos voláteis, fez-se passar o gás, à saída do purificador, num frasco lavador que continha solução-suporte, renovada frequentemente.

A fim de conseguir temperatura constante, durante a execução dos polarogramas usou-se um banho de água, que se mantinha a $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ por meio de um termóstato.

2.2 — POLAROGRAFIA DE SOLUÇÕES CONTENDO FERRO E ZINCO

2.2.1 — O máximo do zinco e a sua supressão

Os polarogramas destas soluções, isto é, contendo ferro e zinco, quando as quantidades de zinco são relativamente pequenas, exibem 3 ondas bem definidas, correspondentes, sucessivamente, às espécies contendo Fe (III), Zn (II) e Fe (II), sendo os potenciais de meia onda, $-0,81$ V, $-1,38$ V e $-1,59$ V (E. C. S.) ou $-0,63$ V, $-1,21$ V e $-1,44$ V em relação ao eléctrodo de depósito de mercúrio valores, em qualquer dos dois casos,

não corrigidos da queda ôhmica da célula. Porém, pelo menos a partir de concentrações de $0,01 \text{ mg.cm}^{-3}$ de zinco, a onda polarográfica que lhe corresponde apresenta um máximo negativo muito agudo que é simultaneamente prejudicial às determinações do zinco e do ferro (II), pois que também interfere com a onda deste.

BUSH & WORKMAN (15) referem a existência deste máximo e indicam que poderá ser eliminado com alguns cristais de peptona ... «mas a onda do ferro (III) desaparece e a do ferro (II) vem de altura reduzida». A utilização deste supressor, quando aparecesse o máximo, levaria à repetição do traçado do polarograma após a adição dos cristais e novo desarejamento, se bem que menos prolongado; por outro lado, seria sempre impossível, quando isso fosse necessário, a

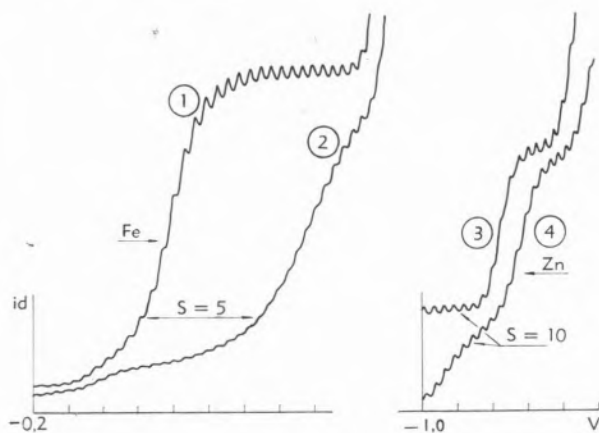


Fig. 1 — Efeito da peptona nas ondas do Fe^{3+} e do Zn^{2+}

1 e 3 — antes da adição de peptona

2 e 4 — depois da adição de peptona

Ánodo de mercúrio

$A = 0,1 \text{ V.cm}^{-1}$

determinação do ferro por intermédio da onda de redução do ferro (II), visto que na presença de peptona a sua altura fica muito reduzida e na ausência o máximo a encobre ou deforma.

Verificou-se, porém, um outro inconveniente importante resultante da presença da peptona, que não se limita a eliminar a onda de redução do ferro (III): a existência de uma onda que se estende num largo intervalo de potenciais de $-0,6 \text{ V}$ a -1 V (Hg) e que provoca uma má definição da onda do zinco, como se mostra na fig. 1. Na mesma figura pode observar-se também o efeito da adição da peptona no caso da onda do ferro (III).

Quadro I

CORRENTES DE DIFUSÃO DO Fe^{3+} E DO Fe^{2+} COM E SEM ADIÇÃO DE GELATINA OU PEPTONA (μA)

Fe^{3+}		Fe^{2+}	
Sem gelatina	Com gelatina	Com peptona	Com gelatina
0,35	0,35	ind	0,46
0,60	0,63	ind	1,08
1,37	1,37	1,95	2,39
2,81	2,82	4,68	5,00
3,50	3,59	5,38	6,04

ind — não é possível a determinação.

Experimentou-se a substituição da peptona pela gelatina que não apresenta qualquer dos inconvenientes apontados à peptona: não reduz a altura de onda do ferro (II) (quadro I) e mostra até a vantagem de eliminar um pequeno máximo que às vezes aparece; não interfere na onda de redução do ferro (III) (quadro I) nem na do zinco (quadro II); permite o registo das ondas polarográficas do ferro (III), zinco e ferro (II) de uma só vez, como se pretendia.

Determinou-se que uma concentração final de $0,004 \%$ de gelatina na solução a polarografar era eficiente na eliminação do máximo, pelo menos até concentrações de $0,2 \text{ mg.cm}^{-3}$ de zinco (valor máximo que foi necessário dosear).

Quadro II

VALORES DE CORRENTES DE DIFUSÃO DO ZINCO OBTIDOS NA PRESENÇA DE PEPTONA E DE GELATINA (μA)

Peptona	Gelatina	Peptona	Gelatina (a)	Peptona	Gelatina (a)
3,5	3,5	4,8	4,8	16,6	17,1
9,5	9,7	6,0	6,0	17,3	18,3
12,7	11,5	8,4	8,5	19,6	20,0
15,6	15,8	13,6	13,2	21,8	23,8
19,9	20,1	14,3	14,4	22,2	22,4

(a) Estes valores foram determinados a partir de tomas 2,5 vezes menores que as usadas na determinação com a peptona.

O único senão, característico deste supressor, a sua alteração com o tempo, é facilmente obviado e até mesmo de não considerar, dada a simplicidade e rapidez da sua renovação.

2.2.2 — Iões interferentes

Investigou-se a possível interferência dos iões cádmio, chumbo, cobre e níquel nas ondas do ferro (III) e zinco comparando os polarogramas e soluções que continham separadamente o ião suposto interferente e o provável interferido e os de soluções em que ambos estavam presentes.

Os potenciais de meia onda daqueles iões são:

Cd^{2+}	— 0,68 V (Hg)
Pb^{2+}	— 0,40 V (Hg)
Cu^{2+}	> 0 V (Hg)
Cu^{+}	— 0,55 V (E.C.S.)
Ni	— 0,97 V (Hg)

Mostraram-se indesejáveis na determinação do Fe (III) os iões cádmio e cobre, este último principalmente por provocar um denteado de grandes dimensões e ainda porque, por intermédio da sua segunda onda de redução, parece alterar a posição e forma da onda daquele ião.

O chumbo e o níquel não interferem, pelo menos quando se encontrarem em quantidades cujas relações para com o ferro e o zinco sejam as normalmente consideradas como não exageradas. A fig. 2, que representa o polarograma de uma solução contendo ferro, níquel, zinco e vestígios de chumbo, ilustra esta última afirmação.

Como se sabe, se se usarem condições de registo do polarograma susceptíveis de um melhor desenvolvimento do mesmo, pode conseguir-se uma ainda melhor separação das ondas.

É de assinalar, a propósito, que tem bastante interesse do ponto de vista da análise polarográfica, a boa definição das ondas do níquel e zinco neste suporte, pois, sendo frequente a coexistência destes dois catiões, nem sempre é fácil, com outros suportes, a sua separação.

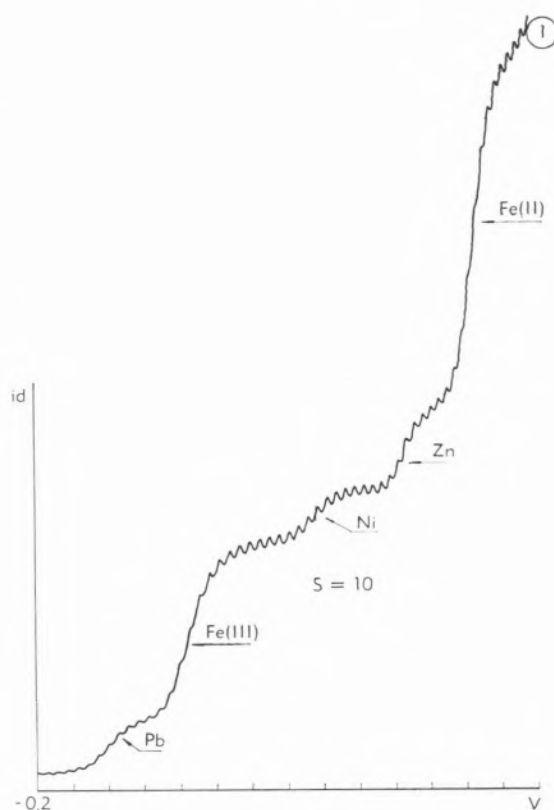


Fig. 2 — Polarograma de uma solução contendo chumbo, ferro, zinco e níquel.

2.2.3 — Irreversibilidade da reacção electródica de redução do ferro (III)

Demonstrou-se que a reacção de redução do ferro (III) a ferro (II), neste suporte, é irreversível polarografando soluções contendo principalmente Fe^{3+} , das mesmas adicionadas de Fe^{2+} e de soluções contendo apenas Fe^{2+} e verificando que eram diferentes os potenciais de meia onda das ondas catódica e anódica, $E_{1/2(c)} = -0,81$ V e $E_{1/2(a)} = -0,64$ V (E. C. S.), como é visível na fig. 3.

Pode observar-se (curva 2) que a solução preparada a partir de sulfato de ferro (II) contém também Fe (III).

Como consequência da irreversibilidade demonstrada, conclui-se que, coexistindo as duas espécies iónicas, há interferência das respectivas ondas e, daí, mais uma razão para que o ferro da solução deva encontrar-se totalmente na forma férrica.

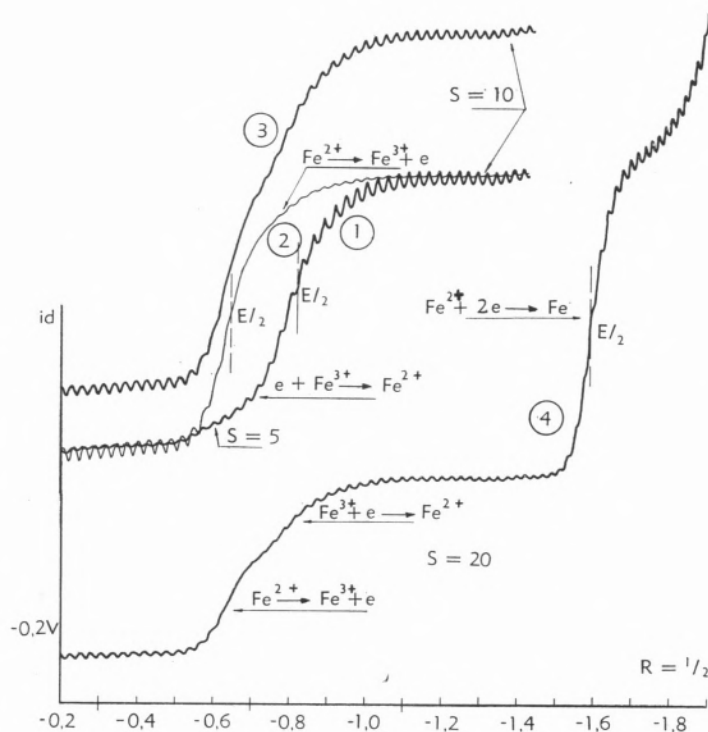


Fig. 3 — Ondas anódica e catódica do sistema $e + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ (ânodo de calomelanos saturado)

Polarogramas: 1— $[\text{Fe}^{3+}] = 0,04 \text{ mg. cm}^{-3}$

$A = 0,1 \text{ V. cm}^{-1}$

2— $[\text{Fe}^{2+}] \approx 0,08 \text{ mg. cm}^{-3}$

3 e 4— $[\text{Fe}^{3+}] = 0,04 \text{ mg. cm}^{-3}$; $[\text{Fe}^{2+}] \approx 0,08 \text{ mg. cm}^{-3}$

2.2.4 — Curvas de calibração

Em virtude das interferências possíveis na onda do ferro (III), interferências que não atingem a onda do ferro (II), escolheu-se esta última para o doseamento do elemento citado, tanto mais que, em virtude de a redução se dar com transferência de 2 electrões, a altura de onda é maior que a do ferro (III). Um outro facto contribuiu também para a não utilização da onda do ferro (III): o electrólito-suporte apresenta uma onda de $E_{1/2} \approx -0,67 \text{ V (Hg)}$ que se estende por um largo intervalo de cerca de $0,4 \text{ V}$. Acresce que esta onda aumenta com a «idade» do suporte (fig. 4), supondo-se por isso que seja devida a qualquer produto de alteração do mesmo, o que, de certo modo, é confirmado pela modificação de cor que se vai notando. Os valores que se previam nas determinações futuras levaram à construção de curvas de calibração até

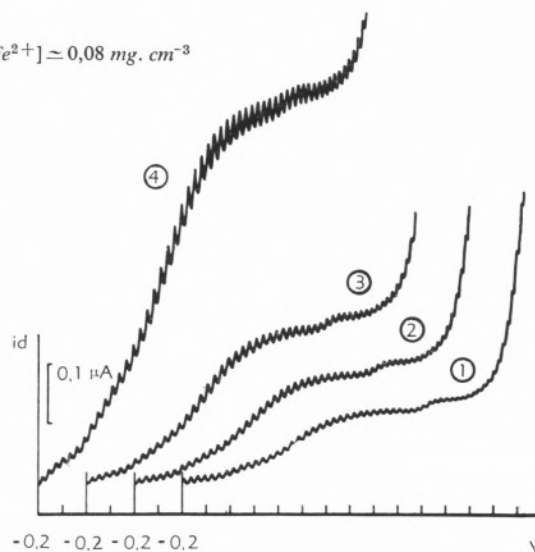


Fig. 4 — Alterações do electrólito-suporte

Idade: (1) 1 hora; (2) 1 dia; (3) 3 dias; (4) 30 dias

Ânodo de mercúrio

$A = 0,1 \text{ V. cm}^{-1}$

$S = 2$

$d = 6$

máximos de 0,20 e 0,16 mg.cm⁻³, respectivamente para os casos do zinco e do ferro. Como é prática corrente, a fim de minorar o erro cometido nas determinações de pequenos teores, construíram-se separadamente curvas de calibração de 0 a 0,04 mg.cm⁻³, em ambos os casos.

Com o traçado destas curvas de calibração, verificou-se a proporcionalidade $i_d = K.C$, quer no caso do zinco quer no do ferro. Assim, para o zinco, as curvas determinadas pelo método dos mínimos quadrados nos intervalos de 0 a 0,04 mg.cm⁻³ e de 0 a 0,20 mg.cm⁻³ são, respectivamente, as rectas de equações:

$$Y = 96,64 x + 0,015$$

$$Y = 97,3 x + 0,001$$

onde x , concentração da solução polarografada, se exprime em mg.cm⁻³ e Y , intensidade da corrente de difusão, se exprime em μA . O desvio-padrão para uma medida isolada de Y [17] é, para cada caso, $s_y = \pm 0,026 \mu A$ e $s'_y = 0,11 \mu A$; as ordenadas na origem têm os desvios $s_b = \pm 0,017 \mu A$ e $s'_b = 0,076 \mu A$, ou seja, não são significativamente diferentes de zero (teste t).

Utilizando o critério indicado por LINING (18), a partir dos valores obtidos calcula-se que, dado um valor de Y , Y_i , referente a uma solução de concentração de zinco desconhecida, se pode determinar, usando as rectas referidas, o valor correspondente x_i com um intervalo de confiança de amplitude 0,0014 mg.cm⁻³ e 0,006 mg.cm⁻³ nos casos mais desfavoráveis, isto é, valores próximos dos extremos da recta. Este intervalo reflecte já a incerteza total (18), ou seja, a da reprodutibilidade, a do afastamento dos pontos experimentais em relação à linha determinada e a do traçado da própria linha.

Considera-se, em tudo isto, um limiar de probabilidade de 95%.

No caso do ferro e nos intervalos de 0 a 0,04 mg.cm⁻³ e de 0 a 0,16 mg.cm⁻³, as rectas são, respectivamente,

$$Y = 52,56 x + 0,06$$

e

$$Y = 53,6 x - 0,01$$

com x e Y expressos nas mesmas unidades que anteriormente.

O desvio-padrão de cada medida de Y tomada isoladamente é agora, para cada caso, $s_y = \pm 0,019$ e $s'_y = \pm 0,078 \mu A$ e os da ordenada na origem $s_b = \pm 0,013 \mu A$ e $s'_b = \pm 0,061 \mu A$, ainda no mesmo limiar de probabilidade; conclui-se também que esta não é significativamente diferente de zero. O intervalo de confiança do valor x_i de x correspondente a um dado Y_i , nas condições mais desfavoráveis, tem a amplitude de 0,0018 mg.cm⁻³, no caso do primeiro intervalo indicado, e de 0,0084 mg.cm⁻³, no do segundo. A consideração dos valores apresentados leva a concluir da boa precisão dos dois métodos de doseamento.

3 — POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO NO CASO DE ÁGUAS

A confirmação da esperada não-interferência dos iões normalmente existentes em águas naturais nos doseamentos pretendidos efectuou-se utilizando uma água dura e duas doces, pelo processo de quantidades «adicionadas» e «determinadas». Simultaneamente operou-se também com água destilada, para confirmação da técnica total descrita adiante. Na confirmação trabalhou-se apenas com quantidades pequenas de ferro e zinco, pois, como foi o caso, se a interferência na determinação destas não fosse de considerar, não o seria, por maioria de razão, para quantidades maiores. Procedeu-se do seguinte modo:

A diferentes fracções de 150 cm³ de cada uma das águas adicionaram-se volumes convenientes de soluções-padrão de ferro e de zinco e aplicou-se a técnica descrita em 4. Determinaram-se as respectivas correntes de difusão, corrigidas em relação ao ensaio-testemunha, e, a partir das curvas de calibração já referidas, calcularam-se as quantidades de substâncias adicionadas como se não fossem conhecidas.

A partir dos valores encontrados determinaram-se pelo método dos quadrados mínimos as rectas: $Y = mx + b$, em que Y é a quantidade determinada e x a adicionada.

Para o zinco, essa recta tem, no caso mais desfavorável, a equação

$$Y = 1,035 x - 0,0185$$

e por desvios-padrão do coeficiente angular $s_m = \pm 0,0199$ e da ordenada na origem $s_b = \pm 0,0131$.

O emprego do «teste t » indica que o coeficiente angular não é significativamente diferente de 1 e que a ordenada

na origem não é significativamente diferente de 0 (zero).

Para o ferro, as conclusões a que se chega são idênticas às que se atingiram para o zinco. Com efeito, no caso mais desfavorável, os desvios-padrão do coeficiente angular e da ordenada na origem da recta $Y = mx + b$, que é agora

$$Y = 1,0208 x - 0,01705,$$

são $s_m = \pm 0,0084$ e $s_b = \pm 0,0057$ e, portanto, também o coeficiente angular não é significativamente diferente de 1 e, sobretudo, a ordenada na origem não é significativamente diferente de 0 (zero).

Conclui-se, portanto, que não há interferência de qualquer substância existente nas águas, que a técnica total não introduz erro apreciável e que a curva de calibração de soluções preparadas pode utilizar-se no caso das águas, com todas as vantagens já assinaladas e que se resumem em 5.

Note-se que as águas ensaiadas não continham fosfatos, pelo que não se estudou a sua possível interferência.

4 — TÉCNICA ESTABELECIDADA PARA ANÁLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS OU DE ÁGUAS

4.1 — REAGENTES

- a) Ácido clorídrico ($d = 1,14$);
- b) Peróxido de hidrogénio — Solução de per-hidrol a 30 %, diluída a 1:2;
- c) Solução-suporte de sulfossalicilato de amónio M + hidróxido de amónio 6M — A 63,5 g de ácido sulfossalicílico, $\text{HOOC C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adicionam-se 133 cm^3 de hidróxido de amónio ($d = 0,91$) e perfazem-se 250 cm^3 ;
- d) Água destilada;
- e) Solução de gelatina a 0,1 %.

4.2 — TÉCNICA

À solução a analisar, que pode ser proveniente da solubilização por meio de ácido clorídrico de produtos contendo as substâncias a determinar, adiciona-se solução de peróxido de hidrogénio na relação máxima de 1 cm^3 por 100 cm^3 da solução inicial.

Leva-se a solução à ebulição, com redução de volume, para eliminação completa do excesso de peróxido. Consoante as quantidades de ferro e zinco previstas, assim se passa a solução a balão, donde se retiram depois partes alíquotas, ou se continua com toda ela.

Evapora-se quase à secura, transfere-se para balão de 25 cm^3 , adicionam-se 10 cm^3 de solução-suporte e 1 cm^3 de gelatina e perfaz-se o volume com água bidestilada. Caso se prevejam muito pequenas quantidades, utilizar-se-á um balão de 10 cm^3 , havendo então que reduzir as quantidades de reagente adicionadas na devida proporção.

Desarejada uma parte alíquota da solução por borbulhamento de azoto durante 5 minutos, procede-se ao registo de polarograma a partir de -1 V (Hg) , se apenas se desejarem as duas ondas do zinco e ferro ferrosos.

Se a altura da última onda for muito pequena, traçar-se-á novo polarograma utilizando-se uma maior sensibilidade e compensando a corrente de difusão do zinco e a corrente de condensador e, para melhor definição da onda, uma variação de potencial menos rápida.

Pode utilizar-se um ânodo de depósito de mercúrio.

NOTAS

- (1) A técnica mais simples, que consiste em levar à secura a solução ou parte alíquota, seguindo-se a dissolução do resíduo em 25 cm^3 (ou 10 cm^3) de suporte 2,5 vezes mais diluído e adicionado de gelatina e obtendo-se imediatamente a solução a polarografar, falha quando existem quantidades apreciáveis de ferro e, em especial, se a secura se prolongar, porque se obtêm resíduos incompletamente solúveis no suporte.
- (2) Quando o suporte deva ser preparado com frequência, poderá incluir-se nele já a quantidade de gelatina necessária, o que economiza uma operação de medição de volume por cada polarograma obtido.
- (3) Se o ácido clorídrico tiver sido convenientemente expulso, obter-se-á, na presença de ferro, uma solução de cor amarela quando se adiciona o suporte.

Se isso não sucede, o pH do meio não é o conveniente e a onda do ferro (II) pode ficar encoberta ou mal determinável.

- (4) O uso do peróxido de hidrogénio justifica-se não só para se conseguir todo o ferro no estado tri-valente como para destruição da matéria orgânica eventualmente existente, o que, como se sabe, pode ser causa de interferência nas ondas polarográficas.

5 — CONCLUSÕES

Pode concluir-se do que se expôs que a determinação polarográfica do zinco e ferro em águas naturais, pelo processo indicado e com os aperfeiçoamentos introduzidos, é de grande simplicidade, rapidez de execução e boa precisão, podendo detectar-se facilmente quantidades da ordem dos $0,1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

A presença de cádmio, chumbo, cobre e níquel não interfere nas determinações dos dois elementos em soluções aquosas, desde que não se ultrapassem as relações habitualmente consideradas excessivas no trabalho polarográfico. Pelo contrário, o suporte de sulfossalicilato de amónio + hidróxido de amónio presta-se até à determinação conjunta dos elementos considerados, com excepção do cádmio, cuja onda de redução se manifesta muito próximo da do ferro (III).

BIBLIOGRAFIA

1. *British Standard BS 2690*: 1956. London, British Standards Institution, «Methods of Testing Water Used in Industry».
2. «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater», American Public Health Association, Inc., New York, 1960.
3. Pinta, M., «Recherche et Dosage des Eléments Traces», Dunod, Paris, 1962.
4. Snell, F. D. & Snell, C. T., «Colorimetric Methods of Analysis», D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1944.

5. Milner, G. W. C., «The Principles and Applications of Polarography», 1.^a ed., Longmans, Green and Co., London, 1958.
6. Kolthoff, I. M. & Lingane, J. J., «Polarography», Interscience Publishers, London, 1295.
7. *British Standard BS 1748*: Part 9: 1963. London, British Standard Institution, «Method for the Determination of Zinc in Copper Alloys».
8. Terent'eva, E. A. & Malolina, T. M., *J. Anal. Chem USSR*, **19**, 353 (1964).
9. Gage, D. G., *Anal. Chem.*, **28**, 1773 (1956).
10. Hinsvark, O. N., Houff, W. H., Wittwer, S. H. e Sell, H. M., *Anal. Chem.*, **26**, 1202 (1954).
11. Cooper, W. C. & Mattern, P. J., *Anal. Chem.*, **24**, 572 (1952).
12. Meites, L., *Anal. Chem.*, **20**, 895 (1948).
13. *British Standard BS 1728*: Part 4: 1952. London, British Standard Institution, «Method for the Determination of Zinc in Aluminium and Aluminium Alloys».
14. Wahlin, E., *Acta Chem. Scand.*, **7**, 956 (1953).
15. Bush, E. L. & Workman, E. J., *Analyst*, **90**, 346 (1965).
16. Banks, C. V. & Patterson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3062 (1951).
17. Youden, W. J., «Statistical Methods for Chemists», John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.
18. Linning, F. J. & Mandel, J., *Anal. Chem.*, **36** (13), 254 (1964).

ABSTRACT

The simultaneous determination of both zinc and iron in ammonium sulphosalicylate/ammonium hydroxide supporting electrolyte is studied. Some details such as the suppression of the zinc maximum and the probable interference of some cations are discussed. The described method of quantitative determination of iron and zinc in water solutions and in natural waters is simple, quick and fairly accurate.