

Química Analítica Básica:

Aplicações dos fundamentos da análise qualitativa

João Carlos de Andrade*

dandrade@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Terezinha Ribeiro Alvim

talvim@deii.cefetmg.br

Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Departamento de Química – CEFET-MG

Informações do Artigo

Histórico do Artigo

Criado em Novembro de 2009

Palavras-Chaves

Química Analítica Qualitativa
Química Analítica Quantitativa
Conceitos
Aplicações
Experimentos
Aprendizagem
Métodos de Análise
ASTM
AOAC
RSC

Resumo

Os fenômenos e princípios químicos e físicos aplicados na análise qualitativa para identificação de íons em solução aquosa são os mesmos usados na análise quantitativa de vários tipos de amostras e ainda hoje empregados em muitos métodos oficiais de referência, inclusive instrumentais. Este fato mostra a importância do conhecimento dos fundamentos da análise qualitativa, cabendo ao professor chamar a atenção dos alunos para as suas aplicações práticas. Seguem algumas descrições sucintas dos métodos e seus procedimentos como sugestões para discussão em classe.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Introdução

O ensino da química analítica qualitativa, que aborda teórica e praticamente as diversas técnicas de identificação de íons inorgânicos nos cursos técnico e superior de Química, é muitas vezes questionado. Argumenta-se que diante das atuais técnicas instrumentais de análise, não faz sentido ensinar métodos químicos de análise qualitativa que, na maioria dos casos, não seriam utilizados na vida profissional dos alunos. Ouvem-se comentários que menosprezavam as habilidades experimentais adquiridas pelos estudantes nas aulas práticas de Qualitativa, tais

como “fazer reações em tubos de ensaio” ou sobre a “chatice que é dar aulas de análise de cátions e ânions”.

Sob o ponto de vista dos autores, é plenamente justificável a presença deste tema no currículo de Química no Brasil, onde o aluno, que praticamente nunca entrou em um laboratório, pode adquirir habilidades dos domínios cognitivos e comportamentais para o exercício das suas atividades profissionais. É certo que essas habilidades podem ser adquiridas com outros conteúdos, mas o estudo

* Autor para contato

da Química Analítica Qualitativa Inorgânica mostra-se especialmente apropriado para estes fins.

A aprendizagem (conhecimento, compreensão, interpretação e avaliação) pode se dar de maneira efetiva quando o aluno tem a oportunidade de aplicá-la ou verificar sua validade na prática. Não se trata simplesmente de executar reações em tubos de ensaio e verificar se elas acontecem (ou não), e sim de realizá-las dentro de um contexto, com um propósito definido. Desta forma a ação torna-se consciente e não um *fazer o que está escrito*. Aqui o aluno compreende que para determinar a composição de um material, no caso através de suas propriedades químicas, é necessário elaborar um método e, em contrapartida, estudar profundamente as propriedades químicas das substâncias. Assim pode acontecer uma interação entre a teoria e a prática.

Ele pode vivenciar esta interação ao realizar os experimentos (ensaios para íons inorgânicos), pois conhece a teoria que explica o fenômeno ocorrido nos casos em que o resultado é o esperado e, nos casos em que não é o esperado, ele deve buscar uma explicação teórica satisfatória para a observação feita. Isto faz com que o estudante passe da teoria para a prática e vice-versa. Nesta dinâmica o aluno pode desenvolver atitudes científicas, como manter a mente aberta e inquiridora diante do inesperado, tomar decisões, ter iniciativa, ter paciência e persistência.

Histórica e tecnicamente sempre existiu uma íntima relação entre as análises qualitativa e quantitativa, a primeira antecedendo a segunda e servindo-lhe de guia. Muitos métodos analíticos quantitativos (gravimétricos, volumétricos, espectrofotométricos, potenciométricos, etc) foram criados a partir dos testes qualitativos e usados para detecção de substâncias e elementos em uma determinada matriz. Para ilustrar esta correlação e a aplicabilidade da análise qualitativa clássica, fez-se uma busca nos métodos oficiais de análise publicados pela *Association of Official Analytical Chemists International*, AOAC [1], pela *American Society for Testing and Materials*, ASTM [2] e pela *Royal Society of Chemistry*, RSC [3], que utilizam os princípios e os processos clássicos da análise qualitativa estudados nos laboratórios de ensino. Foram identificados mais de 100 métodos e processos com estas características. Eles estão listados no Apêndice e relacionados com as respectivas matrizes em que são aplicados. Seus respectivos números de referência também são mencionados, de modo a orientar a busca dos mesmos nas publicações citadas.

Correlações entre alguns experimentos qualitativos e quantitativos

1. Testes de chama e os métodos espectrofotométricos de emissão e absorção atômicas

O primeiro deles é a identificação e pesquisa dos íons sódio, potássio, cálcio, estrôncio e bário pelo teste de chama usando, preferencialmente, os cloretos destes cátions. Chamas de cores características são normalmente observadas (Figura 1)¹. Como se sabe, o teste de chama baseia-se no fenômeno da excitação térmica dos átomos dos elementos na fase vapor, seguida da emissão espontânea de radiação.

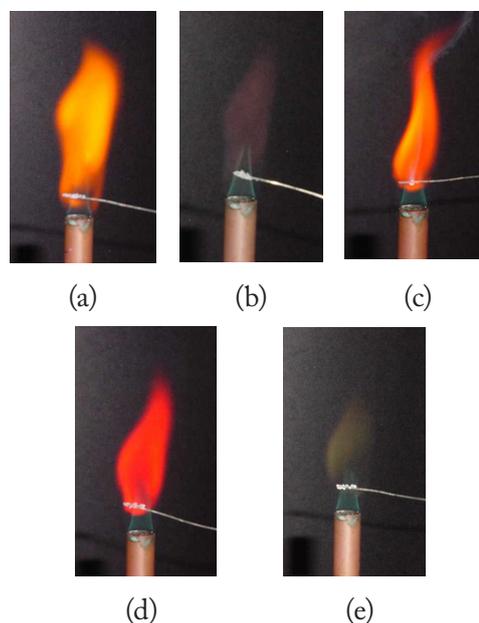


Figura 1. Chamas obtidas para os elementos: a- sódio; b- potássio; c- cálcio; d- estrôncio; e- bário

Quando a radiação emitida encontra-se na região visível do espectro eletromagnético são observadas cores na chama, características para cada elemento, já que os átomos excitados de um mesmo elemento emitem fótons de energias características ao retornarem ao estado fundamental.

Os possíveis fenômenos responsáveis pela emissão da radiação que ocorrem na chama estão representados na Figura 2. Este mesmo princípio é empregado na determinação dos elementos através das técnicas de espectrofotometria de emissão e absorção atômicas [4].

A técnica de emissão atômica baseia-se na emissão de

¹ Fotos deste artigo por T.R. Alvim e J.C. de Andrade

radiação de comprimentos de onda característicos por átomos livres no estado excitado de cada elemento. Como a intensidade da radiação é proporcional à concentração do elemento na amostra, pode-se determiná-lo quantitativamente. Na espectrofotometria de absorção atômica mede-se a intensidade da radiação absorvida por átomos livres do elemento no estado fundamental, no comprimento de onda de uma das suas linhas (bandas) de ressonância. A determinação quantitativa do elemento é feita aplicando-se a Lei de Beer.

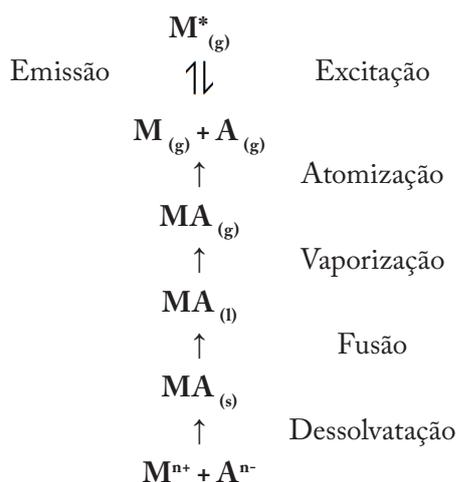


Figura 2. Esquema das etapas do processo de atomização que ocorrem na chama², partindo-se da amostra em solução.

Nas aulas de *Análise Qualitativa*, o teste de chama tem sido suficiente para confirmar a presença de sódio que confere à chama uma intensa coloração amarela, mesmo em pequenas concentrações. A cor amarela corresponde à linha em 589 nm do espectro de emissão do sódio, que é a linha geralmente empregada na determinação de sódio por espectrofotometria de emissão devido a sua alta sensibilidade [5]. O aparecimento desta linha amarela pode ser explicado, simplificadamente, do seguinte modo: os elétrons no orbital 3s dos átomos de sódio no estado fundamental são excitados e promovidos para o orbital 3p por colisões energéticas com partículas dos gases da chama movendo-se em alta velocidade; quando estes elétrons excitados retornam ao estado fundamental, ocorre a emissão de radiação de comprimento de onda igual a 589 nm. Esta linha é, na realidade, um duplete composto uma linha a 589,76 nm e outra a 589,16 nm.

O sódio geralmente é determinado por emissão em chama com fotômetros operando com mistura ar – butano que pode gerar uma chama com temperaturas de cerca de 1900 °C. Pela lei de distribuição de Boltzman, a razão entre o número de átomos excitados e no estado fundamental

depende da temperatura.

$$\frac{N_j}{N_0} = \frac{g_j}{g_0} \exp(-\Delta E/kT)$$

em que:

N_j, N_0 = número de átomos no estado excitado e no estado fundamental respectivamente;

g_j, g_0 = pesos estatísticos do estado excitado e do estado fundamental respectivamente;

ΔE = diferença de energia entre os estados excitado e fundamental (energia de excitação);

k = constante de Boltzmann ($1,380662 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$);

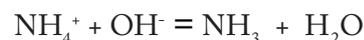
T = temperatura (K).

Como o sódio e os demais metais alcalinos possuem energias de excitação relativamente baixas para o nível de energia imediatamente superior ao estado fundamental, a temperatura da chama ar – butano é suficiente para permitir suas determinações.

A Fotometria de Chama, além de ser amplamente utilizada na rotina para determinar sódio e potássio (ver Apêndice) tem sido aplicada em trabalhos de pesquisa nas áreas de Biologia [6], Ciências Forenses [7], de Alimentos [8] e outras [9].

2. Detecção dos íons amônio e a determinação de nitrogênio

Um segundo caso a ser considerado é o do teste usado para a identificação dos íons amônio com solução concentrada de hidróxido de sódio [10] (ver Figura 1, p. 4 da ref.10). Este teste baseia-se na seguinte reação:

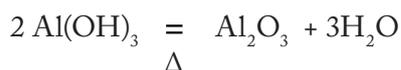


a mesma usada no método de Kjeldahl para a determinação de nitrogênio.

Johan Kjeldahl apresentou seu método de análise de nitrogênio à Sociedade Dinamarquesa de Química em 7 de março de 1883. Desde então, tem sido extensivamente estudado, modificado e melhorado. Hoje, o método de Kjeldahl para determinação de nitrogênio associado a formas orgânicas é o método de referência mais usado para determinação de proteínas e de nitrogênio em diversas matrizes (ver Apêndice).

O nitrogênio associado a formas orgânicas é convertido

² A ionização não está representada porque as temperaturas geralmente obtidas na chama usando GLP/bico de Bunsen não são suficientemente altas para popular significativamente estes estados.



Suas massas são determinadas e os teores de alumínio ou ferro são calculados.

A precipitação é feita na presença do indicador vermelho de metila e de sais de amônio para o controle do pH. Adiciona-se ligeiro excesso de amônia para evitar a co-precipitação dos hidróxidos de Co^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} . O aquecimento durante a precipitação e a lavagem do precipitado com solução de cloreto de amônio ou nitrato de amônio para favorecer a coagulação dos hidróxidos são procedimentos comuns às análises qualitativas e quantitativas, pois o fenômeno químico em ambas é o mesmo.

Este tem sido o método de referência para determinação de alumínio, ferro, cromo, titânio e manganês (todos ou apenas alguns destes) em materiais como cimento, vidros e argila (ver Apêndice). Todo o procedimento seguido na análise quantitativa destes materiais se assemelha à marcha analítica para separação e identificação dos Grupos II e IIIA de cátions.

Além disso, constatou-se que a ASTM [2] recomenda, entre os métodos de referência para análise de pigmentos azuis, o método clássico ensinado nas aulas de Qualitativa para detecção de alumina hidratada, qual seja, a adição de hidróxido de sódio seguida de acidificação e precipitação com solução de amônia.

4. Detecção dos íons níquel e sua determinação quantitativa

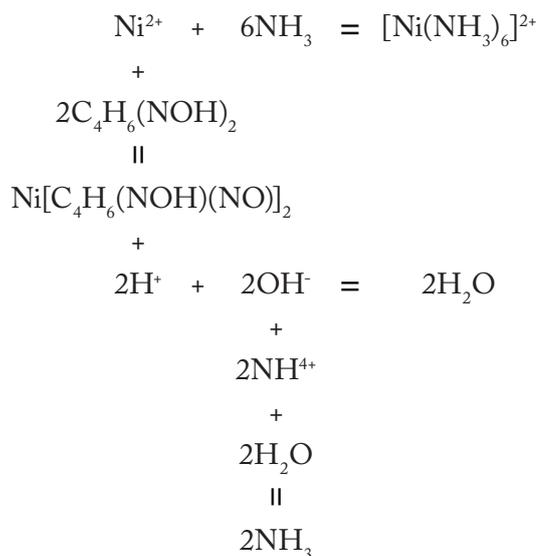
A identificação do íon níquel(II) com solução alcoólica de dimetilglioxima [17], teste muito sensível para níquel, produz um precipitado vermelho de dimetilglioximato de níquel(II) (Figura 4).



Figura 4. Precipitado obtido pela adição de solução de dimetilglioxima à solução contendo íons Ni^{2+} , ligeiramente alcalinizada com solução de amônia.

O complexo não se forma em meio ácido, necessitando de um meio ligeiramente amoniacal para a sua formação, mas

o excesso de amônia pode levar à formação de complexos solúveis com os íons níquel(II):



Observando os equilíbrios acima se deduz que o controle do pH nesse teste também é importante, já que o complexo vermelho de dimetilglioximato de níquel(II) não se formará se o meio for muito ácido ou se houver grande excesso de amônia. Para isto a reação deve ser feita em meio ligeiramente alcalinizado com amônia ($\text{pH} \approx 7,5$) ou tamponado com uma mistura de ácido acético / acetato de sódio (pH um pouco acima de 5).

Ferro(II) e cobalto(II) formam complexos solúveis com dimetilglioxima de cores vermelha e castanho-amarelada, respectivamente, mas este teste pode ser feito na presença de íons cobalto desde que se use excesso do reagente e a quantidade de cobalto não seja muito grande. Os íons ferro(III), alumínio (III) e cromo(III) que formam hidróxidos pouco solúveis com solução de amônia são separados previamente na marcha analítica, bem como zinco e manganês [10] (ver Figuras 3 e 4, p. 6-7 da ref. 10).

Vários métodos de referência para determinação de níquel usam esta reação. Um deles é o método gravimétrico desenvolvido por Brunck [18]. Neste procedimento, o reagente é adicionado em ligeiro excesso, à solução da amostra fracamente ácida e quente e, logo após, adiciona-se solução de amônia, gota a gota e com agitação, enquanto se processa a precipitação até que um fraco odor de amoníaco seja sentido. Nos métodos atuais a adição de amônia é controlada medindo-se o pH da solução de modo a não ultrapassar o valor de 7,5 [2]. A partir da massa do precipitado obtido após lavagem e secagem, calcula-se a quantidade de níquel na amostra. As interferências dos íons ferro(III), alumínio(III) e cromo(III) são eliminadas

pela adição de ácido cítrico ou ácido tartárico. A possível interferência de cobalto é evitada pela adição de excesso de solução de dimetilgloxima. Este tem sido o método de referência recomendado pela ASTM [2] para análise de níquel em ligas metálicas e outros produtos com alto teor de níquel (Apêndice). As condições para obtenção de melhores resultados são as mesmas em ambas as análises, qualitativa e quantitativa.

Na marcha analítica para separação e identificação dos cátions do Grupo IIIB [10] (ver Figura 4, p. 7) adiciona-se primeiro a solução de amônia e depois a solução de dimetilgloxima em excesso. Este também é o procedimento em alguns métodos da ASTM [2]. Junnila et al. [19] obtiveram um resultado mais exato quando a solução de amônia era adicionada antes da dimetilgloxima. Segundo os autores esta ordem permitiria uma precipitação homogênea na qual o níquel complexado com amônia seria liberado para formar o complexo menos solúvel e mais estável com dimetilgloxima.

Entre os outros métodos de referência para determinação de níquel que utilizam a reação entre os íons deste elemento e a dimetilgloxima estão os fotométricos:

1- por extração, em que o complexo de dimetilgloxima de níquel(II) é extraído com clorofórmio e são feitas medidas fotométricas em aproximadamente 405 nm;

2- por oxidação, em que o níquel(II) é oxidado a níquel(III) e este forma um complexo solúvel com dimetilgloxima, que absorve em 445 nm.

5. Detecção dos íons ferro e sua determinação quantitativa

A reação entre os íons ferro(III) e tiocianato gerando complexos de cor vermelha parda característica (Figura 5) tem sido usada para confirmar a presença de ferro no ensino da análise qualitativa e para sua determinação colorimétrica e espectrofotométrica, não apenas como método de referência para análises de rotina (Apêndice), como também na pesquisa de métodos analíticos para alimentos [20-21], fármacos [22-23] e águas [24]. Esta reação também é usada para indicar o ponto final da titulação, na determinação de íons cloreto pelo método de Volhard (ver mais adiante).

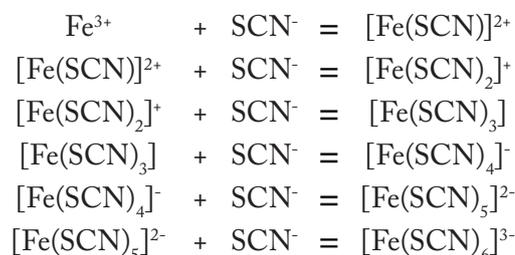
A formação de um produto vermelho sangue entre ferro(III) e tiocianato parece ter sido descoberta por Jakob Winterl (1732-1809) que na época considerou que a reação ocorria entre cianeto e ferro [25].



Figura 5. Coloração da solução contendo íons Fe^{3+} após adição de solução de tiocianato de amônio.

Os íons tiocianato podem formar uma série de complexos com ferro(III):

Os íons tiocianato podem formar uma série de complexos com ferro(III):



Encontram-se na literatura diferentes conclusões sobre a natureza dos compostos formados, responsáveis pela cor produzida [26-28].

Há claras evidências de que a espécie catiônica $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ predomina e é responsável pelo desenvolvimento da cor nas condições ácidas requeridas para evitar a hidrólise do ferro(III). Em baixas concentrações de tiocianato [28] parece ocorrer alguma formação da espécie $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ [27]. Evidências da existência das espécies neutra e aniônicas foram obtidas em concentrações de tiocianato maiores que $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ [29].

6. Teste do “aluminon” e a determinação de alumínio

Após separação como hidróxido de alumínio (precipitado branco gelatinoso), este é dissolvido com ácido clorídrico e então se adiciona acetato de amônio e o reagente “aluminon” (sal de amônio do ácido aurin-tricarboxílico; Figura 6). Deixa-se em repouso por alguns minutos e alcaliniza-se com solução de amônia contendo carbonato de amônio ou simplesmente com solução de carbonato de amônio. Um precipitado vermelho é obtido devido à formação de um complexo de adsorção entre o hidróxido de alumínio e o “aluminon”. A laca formada pelo hidróxido de cromo [10] (ver Figuras 3 e 4, p. 6-7 da ref. 10) se decompõe em meio alcalinizado com hidróxido de amônio e a presença do

³ Ácido tiociânico ainda não havia sido identificado.

íon carbonato provoca o descoramento dos precipitados vermelhos formados pelos metais alcalino-terrosos com o reagente.

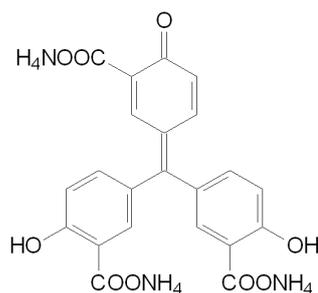
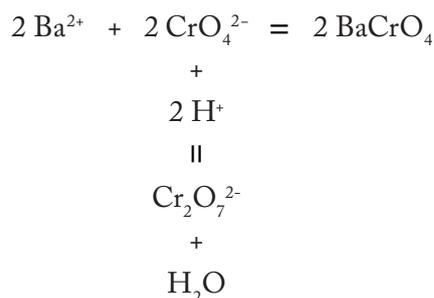


Figura 6. Estrutura do sal de amônio do ácido aurin-tricarboxílico (Aluminon).

Desde que foi proposto como reagente para detecção de alumínio [29], o “aluminon” tem sido usado para determinação de alumínio em solos, por espectrofotometria [30,31] e em outras matrizes (ver Apêndice).

7. Detecção dos íons bário e sua determinação quantitativa

A reação com íons cromato para confirmar a presença de bário [10] (ver Figura 2, p. 5 da ref. 10) produzindo um precipitado amarelo de cromato de bário nos casos positivos é também a base da determinação gravimétrica de bário [32] aplicada a águas (ver Apêndice). Em ambos os métodos, qualitativo e quantitativo, a precipitação deve ocorrer em meio tamponado com ácido acético/acetato ($\text{pH} \approx 5,0$) para evitar a interferência do estrôncio. Este efeito pode ser representado pelas equações:

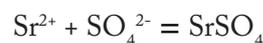


A concentração de íons H^+ controla a disponibilidade dos ânions cromato cuja concentração irá permitir a precipitação do cromato de bário ($K_s = 1,6 \times 10^{-10}$ a 18°C), mas não a do cromato de estrôncio ($K_s = 3,6 \times 10^{-5}$ a 18°C).

8. Detecção dos íons estrôncio e sua determinação quantitativa

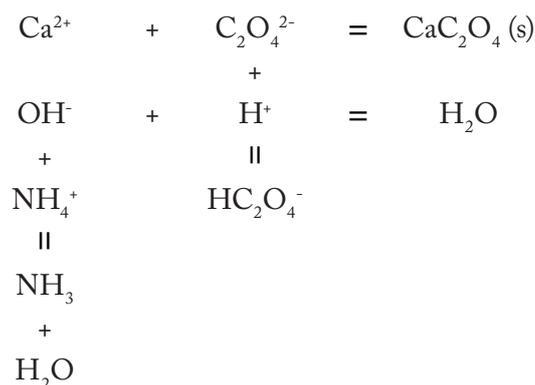
O estrôncio é identificado na marcha analítica qualitativa [10] (ver Figura 2, p. 5 da ref. 10) pelo aparecimento de

um precipitado branco, após a adição de uma solução saturada de sulfato de amônio à solução da amostra, em presença de amônia e aquecimento até ebulição. Os íons cálcio não interferem nestas condições devido a possível formação de complexo solúvel com excesso de sulfato. O método gravimétrico para determinação de estrôncio em águas e pigmentos usa a mesma reação:



9. Detecção dos íons cálcio e sua determinação quantitativa

Há muito tempo o oxalato de amônio tem sido o reagente de escolha para detecção de cálcio na análise qualitativa. Este teste é feito em meio amoniacal e a quente [10] (ver Figura 2, p. 5 da ref. 10). A formação de precipitado branco indica presença de cálcio. A precipitação do cálcio como oxalato também é usada na sua determinação gravimétrica e tem sido indicada como um método de referência para várias matrizes (Apêndice). Tanto na pesquisa qualitativa quanto no método quantitativo, é necessário separar previamente os íons estrôncio e bário. Geralmente o método quantitativo é aplicado na presença de magnésio em condições que evitam sua coprecipitação (não levar a fervura e adicionar excesso de reagente). A precipitação do oxalato de cálcio é feita a quente adicionando o reagente à solução da amostra acidificada, contendo o indicador vermelho de metila (faixa de viragem: $\text{pH} 4,4 - 6,2$). Então, adiciona-se solução de amônia, gota a gota, até que a cor fique amarela. Os equilíbrios envolvidos são:



Percebe-se que a presença de amônia facilita a precipitação do oxalato de cálcio.

O oxalato de cálcio pode ser convertido em carbonato de cálcio ou óxido de cálcio, sendo que o último é a forma de pesagem mais usada [12]. Usa-se também converter o óxido em sulfato e determinar cálcio como sulfato [33]. Outro procedimento bastante usado para determinar cálcio após precipitação como oxalato consiste em dissolver

mercúrio(I) que se forma não interfere na análise, mas se existir grande excesso de estanho, haverá a formação de um precipitado cinza de mercúrio metálico que inutilizará a análise [34]. Portanto este é mais um dos procedimentos da análise qualitativa empregado na análise quantitativa.

13. Detecção dos íons cloreto e sua determinação quantitativa

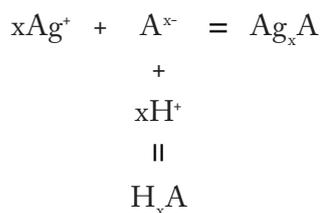
Entre as reações usadas para detecção de ânions temos como exemplo a identificação de cloreto com solução de nitrato de prata em meio acidificado com ácido nítrico [10] (ver Tabela 1, p. 12 da ref. 10). Esta reação, cujo uso é bastante antigo, resulta na formação de um precipitado branco, floculado, de cloreto de prata (Figura 8).

Esta reação pode ser representada pela equação:



Figura 8. Precipitado obtido pela adição de solução de nitrato de prata à solução contendo íons Cl^- .

Neste teste a adição de ácido nítrico tem a função de evitar a interferência dos ânions fosfato, borato, acetato, oxalato e carbonato, que também formam sais pouco solúveis com íons prata em meio neutro. Por exemplo:



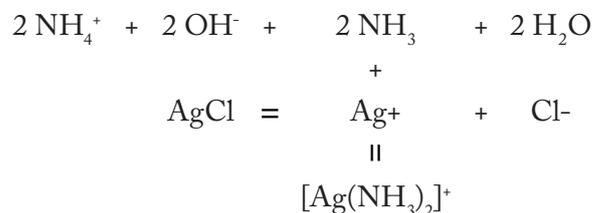
em que A^{x-} representa um dos ânions mencionados acima. O ácido promoverá o “deslocamento” do equilíbrio de precipitação do sal de prata pouco solúvel para a esquerda, no sentido de sua solubilização.

Foi constatado que o teste qualitativo para cloreto com nitrato de prata é recomendado pela ASTM [2] em análise de óleos isolantes, além de ser bastante usado em outros procedimentos, como por exemplo, nos filtrados durante a lavagem de precipitados para verificar se o mesmo está livre de cloretos.

A formação de cloreto de prata pouco solúvel é a base de vários métodos de referência para a determinação de cloreto (ver Apêndice), entre eles, o método gravimétrico. Como se faz no teste qualitativo, a precipitação quantitativa de cloreto de prata deve ser feita na amostra acidificada com ácido nítrico. A adição de ácido no método gravimétrico tem dois propósitos: evitar as interferências já mencionadas anteriormente e, juntamente com excesso de nitrato de prata, fornecer concentrações relativamente altas de eletrólitos para favorecer a coagulação do precipitado que se forma inicialmente como colóide. A lavagem do precipitado é feita com solução de ácido nítrico diluído para evitar a peptização durante esta etapa.

Têm-se também os métodos volumétricos de Mohr e de Volhard, recomendados como referência para análise de vários materiais que empregam a reação dos íons cloreto com os íons prata. O primeiro [35] consiste na titulação dos íons cloreto com solução padrão de nitrato de prata usando como indicador os íons cromato. O modo como o ponto final é detectado constitui uma aplicação do princípio da precipitação fracionada também aplicado na separação sistemática dos cátions metálicos na Qualitativa. Um estudo [36] mostrou que o pH da solução analisada pode estar entre 4 e 10,5.

Devem estar ausentes os cátions cobalto(II), cobre(II) e níquel(II), cujas soluções são coloridas (rosa, azul e verde respectivamente), pois dificultariam a detecção do ponto final da titulação. Íons bário, estrôncio e chumbo também devem estar ausentes, porque reagem com os íons cromato (usados como indicador) formando precipitados amarelos. Um fator importante é que o pH do meio não deve estar acima de 9, se sais de amônio estiverem presentes. Isto devido ao efeito de quantidades apreciáveis de amônia sobre a solubilidade dos sais de prata (íons prata formam complexos solúveis com amônia):



Esses fatos são ensinados nas aulas de análise qualitativa.

O método de Volhard modificado [37] consiste na adição de excesso de solução padrão de nitrato de prata à solução da amostra acidificada e, após remoção do precipitado de cloreto de prata, titulação do excesso de íons prata com solução padrão de íons tiocianato usando como indicador íons ferro(III). Esse método utiliza uma outra

reação química empregada na análise qualitativa, a reação dos íons ferro(III) com íons tiocianato, formando um complexo solúvel de cor vermelha. O procedimento requer a acidificação do meio com ácido nítrico diluído antes da adição da solução de nitrato de prata, pelos motivos já mencionados anteriormente, e antes da titulação com tiocianato para evitar a hidrólise do ferro(III), o que também é um conhecimento aplicado à análise qualitativa. O método modificado em que se elimina a etapa de separação do cloreto de prata pela adição de nitrobenzeno [38] também tem sido recomendado.

Por fim tem-se a determinação de cloreto por titulação potenciométrica com solução padrão de nitrato de prata [4]. Também neste método é importante a acidificação prévia do meio com ácido nítrico diluído pelos mesmos motivos explicados anteriormente.

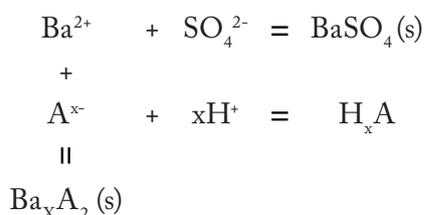
14. Detecção e determinação de sulfato

O teste qualitativo para sulfato com solução de cloreto de bário em meio ácido baseia-se na formação do precipitado branco de sulfato de bário [10] (ver Tabela 1, p. 12 da ref. 10 e a Figura 9, abaixo).



Figura 9. Precipitado obtido após adição de solução de cloreto de bário a uma solução contendo íons sulfato.

O meio ácido (pela adição de ácido clorídrico) é necessário para evitar a interferência dos ânions carbonato, fosfato, arsenato, sulfeto e borato, cujos sais de bário são pouco solúveis em meio neutro e alcalino, mas solúveis em meio ácido. Este efeito pode ser representado pelas equações:



em que A^{x-} representa um dos ânions interferentes mencionados acima. Este teste, bastante antigo, ainda é recomendado pela ASTM [2] para pesquisa qualitativa de sulfato em óleos isolantes.

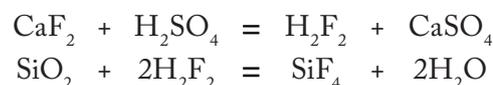
Utilizando essa reação, têm-se os métodos de referência para determinação de enxofre (após oxidação a sulfato) e/ou bário por gravimetria, além da determinação de sulfato por turbidimetria aplicada a águas e solos (ver Apêndice).

A determinação gravimétrica [12,34] com a precipitação dos íons sulfato pela lenta adição de solução de cloreto de bário, em excesso, à solução da amostra fracamente ácida obedece a um procedimento similar ao da análise qualitativa. O precipitado de sulfato de bário obtido é convenientemente filtrado, secado e pesado. Da massa determinada calcula-se o teor de sulfato na amostra.

Na determinação de sulfato por turbidimetria [12,39] a solução contendo os íons sulfato é transformada em uma suspensão de sulfato de bário sob condições controladas. Quando a luz atravessa a suspensão, parte da radiação incidente é refletida ou refratada e a restante é transmitida. A medida da intensidade da radiação transmitida em função da concentração de sulfato é a base da turbidimetria. Para realizar essas medidas usa-se um espectrofotômetro ou um fotocolorímetro.

15. Ensaio de corrosão para identificação de fluoreto e determinação de sílica

As reações que ocorrem no ensaio de corrosão para fluoretos [10] (ver Tabela 1, p. 12 da ref. 10) são as mesmas do processo de determinação quantitativa de sílica ou dióxido de silício aplicada a diversas matrizes (ver Apêndice). Este ensaio consiste em tratar a amostra sólida com ácido sulfúrico concentrado e detectar a liberação do gás fluoreto de hidrogênio colocando-se um vidro sobre o recipiente da reação. Se o gás for liberado na reação o vidro ficará esbranquiçado devido à sua ação corrosiva. Supondo que a amostra seja de fluoreto de cálcio, pode-se representar estes fenômenos pelas equações:



No método quantitativo a sílica é expelida como tetrafluoreto de silício volátil [12]. A perda de massa do resíduo corresponde à quantidade de dióxido de silício puro presente na amostra.

Referências

1. **AOAC** - Association of Official Analytical Chemists International, Official Methods of Analysis, (1997).
2. **ASTM International** - American Society for Testing and Materials, (2003)
3. **RSC**- Royal Society of Chemistry, Official Methods, (1994)
4. **Skoog, D.A.; Holler, F.J; Nieman, T.A.**, Princípios de Análise Instrumental. 5ª ed. São Paulo, Bookman, 2002.
5. **Dean, J. A.**, Flame Photometry, New York: MacGraw-Hill Book Company, 1960.
6. **Oz, M.; Spivak, C. E.**, Effects of Extracellular Sodium on μ - Opioid Receptors Coupled to Potassium Channels Coexpressed in Xenopus Oocytes, Pflugers Arch., 2003, 445: 716.
7. **Singh, D.; Prashad, R.; Parkash, C.; Bansal, Y. S.; Sharma, S. K.; Pandey, A. N.**, Linearization of the Relationship Between Serum Sodium, Potassium concentration, Their Ratio and Time Since Death in Chandigarh Zone of North-West India, Forensic Sci. Int., 2002, 130: 1.
8. **Chen, M.-J.; Hsieh, Y.-T.; Weng, Y.-M.; Chiou, R. Y.-Y.**, Flame Photometric Determination of Salinity in Processed Foods. Food Chem., 2005, 91: 765.
9. **de Almeida, L. F.; Martins, V. L.; Da Silva, E. C.; Moreira, P. N. T.; Araújo, M. C. U.**, An Automatic Flow-Batch Standard-Addition Method for Sodium Determination in Alcohol Fuel by Flame Photometry, J. Braz. Chem. Soc., 2003, 14: 249.
10. **de Andrade, J.C.; Alvim, T. R.**, Química Analítica Básica: O Papel da Química Analítica Clássica na Formação do Químico”, ChemKeys , em www.chemkeys.com (acessado em 28 de outubro de 2009)
11. **Kjeldahl, J.**, Neue Method zur Bestimmung des Stickstoffs in Organischen Körpern, Z. Anal. Chem., 1883, 22: 366.
12. **Jeffery, G. H.; Bassett, J.; Mendham, J.; Denney, R. C.**, VOGEL - Análise Química Quantitativa . 5a ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1992.
13. **Winkler, L. W.**, The Volumetric Determination of Ammonia, Z. Angew. Chem., 1913, 26: 231. (CA 7, 2175).
14. **Ma, T. S.; Zuazaga, G.**, Micro-Kjeldahl Determination of Nitrogen. A New Indicator and an Improved Rapid Method, Ind, Eng. Chem., Anal. Ed., 1942, 14: 280.
15. **van Raij, B.; de Andrade, J.C.; Cantarella, H; Quaggio J.A.**, Análise Química para Avaliação da Fertilidade de Solos Tropicais. Campinas, Instituto Agrônômico, 2001.
16. **Blum, W.**, The Determination of Aluminum as Oxide, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38: 1282.
17. **Tschugaeff, L.**, Ueber ein neues, empfindliches Reagens auf Nickel, Ber., 1905, 38: 2520.
18. **Brunck, O.**, Use of Dimethylglyoxime for Determination of Nickel, Z. Angew. Chem., 1907, 20: 3844 (CA 2, 240).
19. **Junnila, P.; Lavtvala, M.; Matilainen, R.; Tummavuori, J.**, Optimization of the Gravimetric Determination Method of Nickel as Dimethylglyoximate for Nickel Raw Materials, Fresenius J. Anal. Chem., 1999, 365: 325.
20. **Araújo, A. N.; Gracia, J.; Lima, J. L. F. C.; Poch, M.; Lucia, M.; Saraiva, M. F. S.**, Colorimetric Determination of Iron in Infant Fortified Formulas by Sequential Injection Analysis, Fresenius J. Anal. Chem., 1997, 357: 1153.
21. **Riganakos, K. A.; Veltsistas, P. G.**, Comparative Spectrophotometric Determination of the Total Iron Content in Various White and Red Greek Wines, Food Chem., 2003, 82: 637.
22. **Basavaiah, K.; Swamy, J. M.**, Application of Potassium Dichromate and Iron- Thiocyanate in the Spectrophotometric Investigations of Phenothiazines, Farmaco, 2001, 56: 579.

23. **Misiuk, W.**, Extractive Spectrophometric Methods for the Determination of Doxepin Hydrochloride in Pharmaceutical Preparations Using Titanium (IV) and Iron (III) Thiocyanate Complexes, *Farmaco*, 2005, 60: 61.
24. **Pons, C.; Forteza, R.; Cerdà, V.**, Expert Multi-Syringe Flow-Injection System for the Determination and Speciation Analysis of Iron Using Chelating Disks in Water Samples, *Anal. Chim. Acta*, 2004, 524: 79.
25. **Szabadváry, F.**, History of Analytical Chemistry, Londres, Pergamon Press, 1966.
26. **Lewin, S. Z.; Wagner, R. S.**, The Nature of Iron (III) Thiocyanate in Solution, *J. Chem. Educ.*, 1953, 30: 445.
27. **Perrin, D. D.**, The Ion $\text{Fe}(\text{CNS})^{2+}$. Its Association Constant and Absorption Spectrum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1958, 80: 3852.
28. **Sultan, S. M.; Bishop, E.**, A Study of the Formation and Stability of the Iron (III)-Thiocyanate Complex in Acidic Media, *Analyst*, 1982, 107: 1060.
29. **Hammett, L. P.; Sottery, C. T.**, A New Reagent for Aluminum, *J. Am. Chem. Soc.*, 1925, 47: 142.
30. **Hsu, P. H.**, Effect of Initial pH, Phosphate, and Silicate on the Determination of Aluminum with Aluminon, *Soil. Sci.*, 1963, 96: 230.
31. **Cabrera, F.; Madrid, L.; De Arambarri, P.**, Use of Ascorbic and Thioglycollic Acids to Eliminate Interference from Iron in the Aluminon Method for Determining Aluminum, *Analyst*, 1981, 106: 1296.
32. **Erdey, L.**, Gravimetric Analysis, Part II, Oxford, Pergamon Press, 1965.
33. **Willis, L. G.; Macintire, W. H.**, A Rapid Method for the Determination of Lime as Calcium Sulfate, *Ind. Eng. Chem.*, 1917, 9: 1114.
34. **Baccan, N.; de Andrade, J. C.; Godinho, O. E. S.; Barone, J. S.**, Química Analítica Quantitativa Elementar. 3. ed. revisada, 5ª reimpressão, São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2008.
35. **Mohr, F.**, Neue Mafsanalytische Bestimmung des Chlors in Verbindungen, *Ann.*, 1856, 97: 335.
36. **Finlayson, A. C.**, The pH Range of the Mohr Titration for Chloride Ion can be Usefully Extended to 4-10, 5, *J. Chem. Educ.*, 1992, 69: 559.
37. **Rosanoff, M. A.; Hill, A. E.**, A Necessary Modification of Volhard's Method for the Determination of Chlorides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1907, 29 : 269.
38. **Caldwell, J. R.; Moyer, H. V.**, Determination of Chloride, A Modification of the Volhard Method, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 1935, 7: 38.
39. **Hochgesang, F. P.**, Nephelometry and Turbidimetry. In: Kolthoff, I. M.; Elving, P. J. (Ed.), *Treatise on Analytical Chemistry, Part I, Vol. 5, 2th ed.*, New York, Interscience Publishers, 1966. Chapter 63. p. 3289-3328.

Apêndice

Alguns métodos de análise oficiais que aplicam os conhecimentos ensinados na disciplina de Química Analítica Qualitativa, as matrizes em que são usados e os respectivos números de referência.

| Método/ Processo | Matriz(es) | Referência |
|--|-------------------------|-------------------------------|
| Determinação de alumínio e ferro por gravimetria com solução de amônia | Águas | AOAC O. M. 920.196 |
| | Argila para cerâmica | ASTM C 323 |
| | Calcário e derivados | AOAC O. M. 917.01 e ASTM C 25 |
| | Cimento | ASTM C 114 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 215, D 717 e D 718 |
| Determinação de alumínio por fotolorimetria com aluminon | Vidros | ASTM C 169, C 146 |
| | Calcário e derivados | ASTM D 215, D 717 e D 718 |
| Determinação de alumínio por fotolorimetria com aluminon | Metais e suas ligas | ASTM C 169, C 146 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 49, D 715 e D 215 |
| Determinação de bário por gravimetria com solução de íons dicromato | Águas | AOAC O. M. 920.201 |
| Determinação de cálcio por gravimetria com solução de íons oxalato | Águas | AOAC O. M. 920.199 |
| | Calcário e derivados | AOAC O. M. 917.02 e ASTM C 25 |
| | Pesticidas | AOAC O. M. 921.06C |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 126 e D 717 |
| | Vidros | ASTM C 169 |
| Determinação de cálcio por precipitação como oxalato seguida de dissolução do precipitado e titulação com solução padrão de permanganato de potássio | Argila para cerâmica | ASTM C 323 |
| | Cereais e seus produtos | AOAC O. M. 944.03 |
| | Cimento | ASTM C 114 |
| | Fertilizantes | AOAC O. M. 945.03 |
| | Pesticidas | AOAC O. M. 921.06B |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 49, D 50 e D 215 |
| | Plantas | AOAC O. M. 910.01 |
| Ração animal | AOAC O. M. 927.02 | |
| Determinação de chumbo por gravimetria com solução de íons dicromato | Aditivos alimentares | AOAC O. M. 968.15 |
| | Pesticidas | AOAC O. M. 920.21 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 1301 e D 49 |
| Determinação de chumbo por gravimetria com ácido sulfúrico | Aditivos alimentares | AOAC O. M. 968.15 |
| | Pesticidas | AOAC O. M. 922.04 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 126 e D 49 |
| Determinação de cloreto pelo método de Mohr | Águas | ASTM D 512 |
| | Couro | ASTM D 4653 |
| | Fertilizantes | AOAC O. M. 928.02 |
| | Laticínios | AOAC O. M. 960.29 |
| | Sabões e seus produtos | ASTM D 460, D 800 |
| Determinação de estrôncio por gravimetria com ácido sulfúrico | Águas | AOAC O. M. 911.03 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D I845 |

(continua)

(continuação)

| Método/ Processo | Matriz(es) | Referência |
|---|--|-------------------------------|
| Determinação de cloreto pelo método de Volhard | Carnes e derivados | AOAC O. M. 935.47 |
| | Cerveja | AOAC O. M. 940.18 |
| | Condimentos | AOAC O. M. 941.13 |
| | Laticínios | AOAC O. M. 935.43 |
| | Nozes e derivados | AOAC O. M. 950.52 |
| | Óleos lubrificantes e combustíveis | ASTM E 776 |
| | Peixes e outros produtos marinhos | AOAC O. M. 937.09 |
| | Plantas | AOAC O. M. 915.01 |
| | Ração animal | AOAC O. M. 943.01 |
| | Reagentes químicos | ASTM E 291, E 359 |
| Vinhos | AOAC O. M. 966.10-método I | |
| Determinação de cloreto por gravimetria com solução de nitrato de prata | Café | AOAC O. M. 925.14 |
| | Cosméticos | AOAC O. M. 951.04 |
| | Carnes e derivados | AOAC O. M. 920.155 |
| | Cervejas | AOAC O. M. 940.18 |
| | Frutas e seus produtos | AOAC O. M. 928.06 |
| | Metais e suas ligas | ASTM E 120 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 283, D 444 e D 1845 |
| Resinas epóxi | ASTM D 1847 | |
| Determinação de cloreto por titulação potenciométrica com solução de nitrato de prata | Argamassa e concreto | ASTM C 1218 |
| | Bebidas destiladas | AOAC O. M. 966.09 |
| | Cimento | ASTM C 114 |
| | Corantes | AOAC O. M. 980.25 |
| | Laticínios | AOAC O. M. 983.14 |
| | Óleos lubrificantes e combustíveis | ASTM E 776 |
| | Ovos e derivados | AOAC O. M. 933.06 |
| | Peixes e outros produtos marinhos | AOAC O. M. 976.18 |
| | Plantas | AOAC O. M. 963.05 |
| | Produtos alimentícios industrializados | AOAC O. M. 971.27, 986.26 |
| | Ração animal | AOAC O. M. 969.10 |
| Reagentes químicos | ASTM E 291 | |
| Resinas epóxi | ASTM D 1847 | |
| Vinhos | AOAC O. M. 966.10-método II | |
| Determinação de ferro pelo método do Tiocianato | Águas | AOAC O. M. 920.197 |
| | Metais e suas ligas | ASTM E 76, E 106, E 107, E478 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 715, D 1301 |
| Determinação de tiocianato por fotometria | Águas | ASTM D 4193 |

(continua)

(continuação)

| Método/ Processo | Matriz(es) | Referência |
|---|-------------------------------------|---|
| Determinação de ferro por Dicromatometria com redução pelo cloreto estanoso | Metais e suas ligas | ASTM E 75, E 76 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 50 e D 718 |
| Determinação de fósforo por gravimetria com solução de íons magnésio | Metais e suas ligas | ASTM E 1371 |
| | Fermento químico em pó | AOAC O. M. 965.18 |
| Determinação de magnésio por gravimetria com solução de íons fosfato | Águas | AOAC O. M. 920.200 |
| | Calcário e derivados | AOAC O. M. 919.01 |
| | Pigmentos e tintas | ASTM D 126, D 717 e D 49 |
| Determinação de nitrogênio e de proteína pelo método de Kjeldahl | Açúcar e derivados | AOAC O. M. 920.176, 969.37 |
| | Águas | AOAC O. M. 973.48 e ASTM D 3590 |
| | Alimentos em geral | AOAC O. M. 945.56 |
| | Cacau e seus produtos | AOAC O. M. 970.22, 939.02 |
| | Carnes e derivados | AOAC O. M. 928.08 |
| | Cereais e seus produtos | AOAC O. M. 979.09 |
| | Cerveja | AOAC O. M. 920.53 |
| | Condimentos | AOAC O. M. 920.173 e 935.58 |
| | Fertilizantes | AOAC O. M. 955.04 e 892.01 |
| | Laticínios | AOAC O. M. 991.20, 991.21, 991.22 e 920.123 |
| | Materiais orgânicos | ASTM E 258 |
| | Metais e suas ligas | ASTM E 120 |
| | Nozes e derivados | AOAC O. M. 950.48 |
| | Óleos lubrificantes e combustíveis | ASTM D 3228, E 778 |
| | Ovos e derivados | AOAC O. M. 932.08, 925.31 |
| | Peixes e frutos do mar | AOAC O. M. 940.25 |
| | Plantas | AOAC O. M. 959.04 |
| Ração animal | AOAC O. M. 976.05 | |
| Solos | van Rajj et al., 2001 – ref. [15] | |
| Vinhos | AOAC O. M. 920.70 | |
| Determinação de sulfato por turbidimetria | Águas | AOAC O. M. 973.57 e ASTM D 516 |
| | Solos | van Rajj et al., 2001 – ref. [15] |
| Determinação de sódio e potássio por espectrofotometria de emissão em chama | Águas | RSC - Métodos W57 e W63 |
| | Bebidas destiladas | AOAC O. M. 963.08 e 09 |
| | Bebidas para reposição eletrolítica | AOAC O. M. 977.29 |
| | Fertilizantes | AOAC O. M. 983.02 e 974.01 |
| | Frutas e seus produtos | AOAC O. M. 965.30 e 966.16 |
| | Laticínios | AOAC O. M. 990.23 |
| | Peixes e frutos do mar | AOAC O. M. 969.23 |
| | Plantas | AOAC O. M. 956.01 |
| Vinhos | AOAC O. M. 963.13 | |

(continua)

(continuação)

| Método/ Processo | Matriz(es) | Referência | |
|--|---|--|--|
| Determinação de vários elementos por espectrofotometria de emissão atômica em plasma | Metais e suas ligas | ASTM E 350 | |
| | Plantas | AOAC O. M. 985.01 | |
| | Produtos alimentícios dietéticos e infantis | AOAC O. M. 984.27 | |
| | Resíduos sólidos | AOAC O. M. 990.08 | |
| Determinação de níquel por gravimetria com solução de dimetilgloxima | Metais e suas ligas | ASTM E 35, E 478, E 76, E 1473, E 354, E 350, E 353, E 351, E 1587 | |
| | Acetato de celulose | ASTM D 871e D 817 | |
| | Águas | AOAC O. M. 925.54 | |
| | Carvão | ASTM D 2492 | |
| | Cimento | ASTM C 114 | |
| | Cosméticos | AOAC O. M. 951.05 | |
| | Couro | ASTM D 4655 | |
| | Fermento químico em pó | AOAC O. M. 920.46 | |
| | Fertilizantes | AOAC O. M. 980.02 | |
| | Determinação de sulfato por gravimetria com solução de cloreto de bário | Metais e suas ligas | ASTM E 76, E 351 |
| | | Óleos lubrificantes e combustíveis | ASTM E 775, E 870 |
| | | Pesticidas | AOAC O. M. 920.31 |
| | | Pigmentos e tintas | ASTM D 49, D 50, D 126, D 283, D 444, D 1301, D 1845 |
| | | Reagentes químicos | ASTM E 224, E 534, E 359 |
| | | Sabões e seus produtos | ASTM D 460, D 800 |
| | | Vinagre | AOAC O. M. 930.35 |
| | | Vinhos | AOAC O. M. 955.26 |
| Vidros | | ASTM C 169 | |
| Determinação de vários elementos por espectrofotometria de absorção atômica em chama | | Águas | AOAC O. M. 974.27 e 973.53 e 973.54 |
| | Alimentos em geral | AOAC O. M. 971.20 | |
| | Bebidas destiladas | AOAC O. M. 967.08 e 970.12 | |
| | Cervejas | AOAC O. M. 987.02 e 987.03 | |
| | Fertilizantes | AOAC O. M. 975.01 e 975.02 | |
| | Laticínios | AOAC O. M. 991.25 | |
| | Material biológico | AOAC O. M. 985.40, 983.24, 991.11 | |
| | Metais e suas ligas | ASTM E 350, E 352, E 353, E 354, E 1473, E 1587 | |
| | Pigmentos e tintas | AOAC O. M. 974.02 | |
| | Plantas | AOAC O. M. 975.03 | |
| Ração animal | AOAC O. M. 968.08 | | |
| Vinhos | AOAC O. M. 970.19 | | |
| Eliminação de silicatos pela adição dos ácidos fluorídrico e sulfúrico | Pigmentos e tintas | ASTM D 1301 | |

(continua)

(continuação)

| Método/ Processo | Matriz(es) | Referência |
|---|--------------------|----------------------|
| Fusão com carbonato de sódio para converter sulfato de bário em carbonato de bário | Pigmentos e tintas | ASTM D 715 |
| Identificação do pigmento azul da Prússia | Pigmentos e tintas | ASTM D 1135 |
| Pesquisa de cálcio, zinco, ferro, cromo e outros pelos métodos tradicionais da análise qualitativa | Pigmentos e tintas | ASTM D 1394 |
| Pesquisa qualitativa de alumina hidratada pela adição de hidróxido de sódio seguida de acidificação e precipitação com solução de amônia | Pigmentos e tintas | ASTM D 1135 |
| Pesquisa qualitativa de alumínio com solução de aluminon | Fermento em pó | AOAC O. M. 925.06 |
| Pesquisa qualitativa de carbonatos, sulfatos, silicatos, cálcio, bário, titânio, chumbo e outros | Pigmentos e tintas | ASTM D 215 |
| Pesquisa qualitativa de chumbo com iodeto de potássio | Pigmentos e tintas | ASTM D 50 |
| Pesquisa qualitativa de cloreto com solução de nitrato de prata e de sulfato com solução de cloreto de bário | Óleos isolantes | ASTM D 878 |
| Pesquisa qualitativa de fósforo com solução de molibdato | Fermento em pó | AOAC O. M. 965.18 |
| Pesquisa qualitativa de magnésio e cálcio com fosfato de amônio e amônia | Pigmentos e tintas | ASTM D 126 e D 1135 |
| Pesquisa qualitativa de nitrato com solução de sulfato ferroso e ácido sulfúrico concentrado | Fertilizantes | AOAC O. M. 920.01 |
| Pesquisa qualitativa de perborato de sódio pelo ensaio da chama para sódio e boro | Cosméticos | AOAC O. M. 952.18 |
| Pesquisa qualitativa de sais dos metais alcalino-terrosos | Pigmentos e tintas | ASTM D 1135 |
| Pesquisa qualitativa de titânio com peróxido de hidrogênio ou com zinco ou estanho metálicos | Pigmentos e tintas | ASTM D 1394 |
| Separação de chumbo por precipitação com ácido sulfúrico para determinação de ferro | Pigmentos e tintas | ASTM D 1301 |
| Separação de cromo(VI) com solução de sulfato ferroso e posterior precipitação do cromo(III) e ferro(III) com solução de hidróxido de sódio para determinação de tiocianato | Águas | ASTM D 4193 |
| Separação do cobre pela adição de solução de amônia para determinação de ferro | Pigmentos e tintas | ASTM D 1301 |
| Separação do ferro pela adição de solução de amônia para determinação de sulfato | Carvão e coque | ASTM D 2492 e D 1757 |
| Solubilização de sulfato de chumbo pela adição de ácido acético ou acetato de amônio em excesso para posterior determinação do chumbo com solução de dicromato de potássio | Pigmentos e tintas | ASTM D 1301 |