



DOSAGEM DE ALGUNS ELEMENTOS EM ÁGUAS MINERO-MEDICINAIS PORTUGUESAS

CARLOS PULIDO

MARIA CRISTINA MOREIRA DE ALMEIDA

ANTÓNIO ALBANO GOUVEIA DE ALMEIDA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I.A.C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

Apresentam-se métodos e resultados de dosagem, em 25 águas portuguesas, de Li, K, Mg, Sr, Cr, Mn, Ni, Cu e Zn, por espectrofotometria de absorção atómica, de Na e Ca por espectrofotometria de chama, de B por espectrofotometria de absorção e de Br por volumetria. Comparam-se estes valores com os obtidos anteriormente por outros métodos. Conseguem-se, além de elevada sensibilidade e boa precisão, considerável redução nas dimensões da amostra e no tempo necessário para a análise.

1 — INTRODUÇÃO

1.1 — CONSIDERAÇÕES GERAIS

Há perto de sessenta anos que o Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico vem efectuando análises completas da maioria das águas minero-medicinais portuguesas, primeiro sob a direcção do Prof. Charles Lepierre e depois sob a do Prof. A. Herculano de Carvalho.

Estas análises incluem a determinação de muitos elementos, cujas dosagens se fizeram por métodos variáveis ao longo do tempo, de acordo com o progresso das técnicas analíticas.

1.2 — MÉTODOS DE ANÁLISE

Na execução de análises pelos métodos gravimétrico e volumétrico consome-se a maior parte do tempo em operações de separação, com vista à eliminação de interferências.

Já em 1933, LUNDELL (1) no seu célebre artigo «The Chemical Analysis of Things as They Are» comparava estes métodos com o processo de caça aos pássaros que se recomenda às crianças: polvilhar-lhes a cauda com sal, o que obriga a apanhar previamente o pássaro.

Toda a perícia de um analista bem treinado era necessária para efectuar separações em várias fases que parcialmente se sobrepunham, completavam ou repetiam, levando a determinações, por exemplo, de sódio mais lítio, cálcio mais estrôncio, etc.

Os erros acumulados eram, por vezes, importantes, atendendo ao grande número de operações a efectuar. Assim Lundell no artigo citado (1) indica que para determinação corrente dos cinco constituintes (Si O_2 , $\text{Fe}_2 \text{O}_3$, $\text{Al}_2 \text{O}_3$, Ca O e Mg O) de uma bauxite havia necessidade de fazer 7 pesagens, 3 fusões, 6 calcinações, 4 filtrações, 3 precipitações e 1 titulação. Mesmo com a maior perícia eram necessários, pelo menos, quatro dias, para um analista especializado efectuar esta série de operações. Além disso, um pequeno desvio numa determinação, devido a dificuldades de separação, afectava vários resultados.

Pode dizer-se que, de 1905 a 1930, não houve progresso aparente na análise química. No caso da análise aplicada também o progresso não foi

grande de 1930 a 1955, mas é por esta altura que começam a vulgarizar-se as técnicas com utilização do EDTA que permitiram simplificar a análise de cálcio e magnésio, sem no entanto melhorar sensivelmente a reprodutibilidade de resultados para estes elementos.

A generalização do emprego dos métodos fotométricos, devida em grande parte aos progressos verificados na instrumentação, aliada ao desenvolvimento de processos rápidos de separação, permitiu larga aplicação de novas técnicas à análise de águas. Passou a ser cada vez mais corrente a utilização de fotometria para a maioria dos elementos metálicos, mas poucas reacções de formação de cor são específicas, obrigando portanto a recorrer a processos de separação ou de extracção, para eliminar iões interferentes. Estes métodos têm, no entanto, o mérito de serem de grande sensibilidade e de as suas curvas de calibração serem facilmente verificáveis, desde que se mantenham as diferentes fases da execução.

É só depois da adopção da fotometria de chama para determinação dos metais alcalinos, que começa a ser possível a dosagem destes sem separações prévias, possibilidade que se acentua com a substituição dos fotómetros de filtro, por espectrofotómetros. A introdução destes últimos nas análises de rotina por fotometria de chama, permite, em certas condições, a utilização deste método para determinação dos elementos alcalino-terrosos (2).

No entanto, o problema de dosagem dos elementos menos abundantes continua a ocupar o analista durante muitas horas de manipulação, até surgir a possibilidade de utilização da espectrofotometria por absorção atómica (A.A.) nestas análises.

Pelo que se refere a métodos electroquímicos, embora menos utilizados em análise de rotina, competem favoravelmente com os de A.A. quando as determinações não exigem separações prévias. Por outro lado, a A.A. não tem as possibilidades da coulometria em determinados casos específicos, nem as do desgaste anódico, quando este pode descer a valores de 10^{-9} M.

LEWIS (3) dá para diferentes métodos de análise química os limites úteis indicados na fig. 1. Estes valores não devem ser tomados rigorosamente,

mas servem apenas para dar uma ideia de relação entre os diferentes métodos, susceptível de variar, para cada caso particular, com o tratamento da amostra, especialmente com as possibilidades de concentração.

1.3 — DOSAGENS POR A.A.

O extraordinário avanço verificado nos últimos dez anos, deve-se em grande parte ao desenvolvimento da aparelhagem de espectrofotometria por absorção atómica. É já hoje corrente a utilização desta técnica na determinação de mais de sessenta elementos, em milhares de laboratórios de rotina, espalhados por todo o mundo, devido sobretudo à sua grande especificidade e elevada sensibilidade; estas características permitem, na maior parte dos casos, reduzir o tratamento das amostras a um simples processo de dissolução.

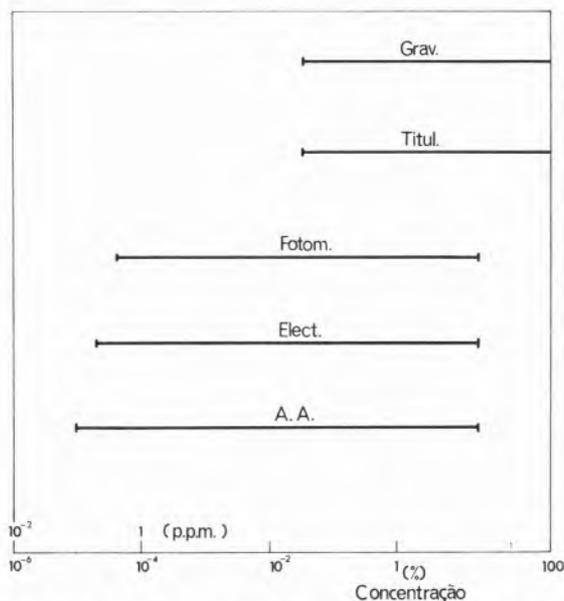


Fig. 1 — Limites quantitativos úteis de diversos métodos químicos de análise

A especificidade deste método provém de a radiação característica do elemento a determinar, emitida por uma lâmpada cujo cátodo é constituído pelo próprio elemento, ser apenas absorvida por átomos livres do mesmo elemento, em solução. Apenas em alguns casos há que ter em conta a formação, na chama, de compostos não dissociáveis que provocam interferências químicas.

Ainda dentro do carácter de especificidade há a considerar que, por não haver normalmente, necessidade de separações prévias, estas determinações são menos dependentes da perícia do analista.

A elevada sensibilidade da A.A. permite, com frequência, dosar directamente elementos que, por outros métodos, exigiam tomas de grandes volumes e concentrações demoradas. Além disto, atendendo à especificidade da A.A., a toma inicial pode ser utilizada para determinação de vários elementos.

Não significam estas considerações que a utilização da A.A. tenha vindo resolver definitivamente as dificuldades e causas de erros inerentes a estas análises. Basta considerar, por exemplo, que se trata de um método de dosagem por comparação com padrões, dependendo portanto todos os resultados da exactidão desses padrões. Tem, por isso, de haver o máximo rigor não só na sua preparação, mas também na sua conservação, atendendo criteriosamente à «vida útil» de cada solução, dependente de vários factores, em que predominam a ordem de concentração e o material da embalagem em que está contida.

Num estudo comparativo de precisão de métodos MEDDINGS e KAISER (4) concluem que os «coeficientes de variação»⁽¹⁾ para métodos gravimétricos e titulimétricos são de cerca de 0,1 % para as determinações mais cuidadas e de 1 a 2 % para a maioria das análises de rotina. Os seus valores, para dosagens por A.A. com equipamento de leitura digital e lâmpadas de grande brilho são 0,3 a 0,9 %. Estes valores incluem a totalidade do método, compreendendo amostragem, dissolução da amostra, etc.

Não estão ainda completamente exploradas as possibilidades desta técnica, nem pode considerar-se como definitiva a apreciação crítica do valor real da A.A. No entanto, as facilidades que ela já hoje nos oferece permitiram-nos repetir, em poucas semanas, a maioria das determinações dos elementos contidos em águas minero-medicinais portuguesas feitas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico nas últimas seis décadas.

Estas determinações fizeram-se com o intuito de actualizar e verificar, com utilização de novas técnicas, valores obtidos primeiramente por gra-

vimetria e volumetria e depois, de há vinte anos para cá, por fotometria de chama, fotometria de absorção e espectrografia de emissão.

2 — MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1 — MÉTODOS UTILIZADOS EM ANÁLISES ANTERIORES

As análises de águas efectuadas desde a fundação do Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, em 1911, até 1939, baseiam-se na separação de iões segundo a técnica da marcha geral da análise, efectuada a partir do resíduo seco obtido por evaporação de determinada quantidade de água. A fixação da quantidade de água dependia do próprio resíduo seco e do facto de se tratar de determinações gravimétricas ou volumétricas, mas atingia frequentemente valores da ordem de várias dezenas de litros.

À medida que novas técnicas, mais sensíveis, iam sendo adoptadas, o volume das tomas de água ia diminuindo.

Sendo estes métodos amplamente conhecidos, por terem sido praticados e citados em inúmeros trabalhos, vamos apenas proceder à sua rápida enumeração, acompanhada de referências à bibliografia, quando necessário.

Algumas determinações contiuiam hoje a ser executadas por métodos, nas suas linhas gerais, semelhantes aos anteriormente usados, ou porque os mais recentes não se mostraram suficientemente vantajosos para justificar a sua adopção, ou porque os antigos são bastante simples, precisos e rápidos.

Por isso, apenas se apresenta neste trabalho a dosagem de:

lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, crómio, manganês, níquel, cobre, zinco, boro e bromo.

Assim, os elementos alcalinos foram determinados, até 1951 por gravimetria (5) começando, nessa data, a adoptar-se progressivamente a fotometria de chama.

(¹) «Coeficiente de variação» definido como o desvio padrão de um conjunto de resultados expresso em percentagem da média:

$$\text{coefic. de var. (\%)} = \frac{\text{desvio padrão} \times 100}{\text{média}}$$

O magnésio, primeiramente doseado por volumetria pelo método do fosfato (5) passou, a partir de 1951, a ser determinado colorimetricamente pelo amarelo de titânio e, depois de 1954, por titulação com EDTA.

O cálcio, determinado inicialmente no estado de oxalato (5) passou depois a ser titulado por complexometria com EDTA (5).

O estrôncio, doseado sob a forma de sulfato, passou mais tarde a ser separado por permuta iônica e doseado por fotometria de chama (2).

O crómio não era doseado, por não serem suficientemente sensíveis os métodos então existentes, para as concentrações deste elemento que se supõe existirem em águas.

O manganês era doseado colorimetricamente pelo método de periodato (5).

O níquel era extraído por ditizona, do resíduo de evaporação de vários litros de água e avaliado por reacção de gota (5).

O cobre era determinado electroliticamente com dietilditiocarbamato de sódio, no produto de extracção com ditizona (5).

O zinco era separado, primeiramente, por precipitação, seguindo a marcha geral da análise, depois, por extracção com ditizona e avaliado por reacções de gota (5).

O boro doseava-se potenciometricamente pelo método de Wilcox (13).

O bromo doseava-se colorimetricamente pela técnica de Dénigès-Chelle (5).

2.2 — MÉTODOS UTILIZADOS NESTE TRABALHO

2.2.1 — Elementos doseados por A.A.

Por espectrofotometria de absorção atômica doseiam-se:

lítio, potássio, magnésio, estrôncio, crómio, manganês, níquel, cobre e zinco.

Para dosagem de lítio parte-se de uma toma de 500 ml de água, concentrada a 100 ml, em meio ácido, ou de toma directa, consoante a concentração esperada na água, em face de resultados das análises anteriores. Os padrões são constituídos por soluções de LiCl, compreendidos entre 0,25 e 1,00 p.p.m. de Li.

O potássio doseia-se em tomas de água, diluídas por forma a obter concentrações compreendidas entre 1 e 5 p.p.m.; utilizam-se padrões de KCl.

Tratando-se de amostras em que, por vezes, a concentração de sódio é muito elevada em relação à de potássio, há que considerar a interferência daquele elemento, na ionização do potássio. Com efeito, a introdução de um elemento facilmente ionizável, desloca o equilíbrio entre os iões e os átomos neutros do elemento a dosear aumentando a proporção destes e provocando, portanto, um aumento de valor da absorção. Verificou-se, nas condições experimentais utilizadas, que concentrações de sódio dez vezes superiores às de potássio, podem provocar interferência, levando a valores até 10 % superiores aos reais, quando medidos com padrões isentos de sódio. Por isso, incluem-se nos padrões de potássio, sempre que necessário, quantidades conhecidas de sódio, da ordem de grandeza das presentes nas amostras.

Doseia-se magnésio em tomas de água, diluídas por forma a que a concentração em Mg, no líquido a ensaiar esteja compreendida entre 0,25 e 2 p.p.m., limites dos padrões usados para comparação.

Para dosagem de estrôncio concentram-se 500 ml de água, a 100 ml, em meio ácido. Os padrões, de SrCl₂, têm concentrações entre 0,25 e 2,00 p.p.m. de Sr.

O crómio doseia-se directamente por A.A. em concentrações da ordem de 0,2 a 0,5 p.p.m. sendo, portanto, necessário proceder à sua concentração nas águas. A recolha de amostra tem de ser feita em recipiente contendo HCl, por forma a garantir um valor de pH abaixo de 2. A concentração é, depois, feita por co-precipitação em meio alcalino, filtração, dissolução do resíduo e extracção por 2,4 pentanodiona e clorofórmio em mistura a 1:1, para separação de ferro; doseia-se o crómio na fase aquosa levada a volume conhecido (6).

Manganês e cobre doseiam-se com a mesma lâmpada, comum a vários elementos, em concentrações entre 0,25 a 1 p.p.m., sendo portanto necessário concentrar as águas em todos os casos em que estes elementos estejam presentes em diluições maiores. Para maior simplicidade, os padrões contêm simultaneamente estes dois elementos, além de zinco, que não interferem uns com os outros nas concentrações em que se trabalha.

O níquel doseia-se com lâmpada de vários elementos. Sendo de 2 a 5 p.p.m. a melhor zona de trabalho, há que concentrar as águas, o que se faz por permuta iónica com resina quelante (7). Obtém-se assim uma concentração de 20 vezes, ao mesmo tempo que se eliminam os elementos alcalinos e alcalino-terrosos. O eluído da coluna permutadora, se necessário, é ainda concentrado por evaporação (operação facilitada pela eliminação dos elementos alcalinos e alcalino-terrosos) depois de eliminados os sais de amónio; é possível assim uma concentração de 100 vezes. Como, na maioria dos casos, ainda se não atinge com esta concentração a zona óptima de trabalho, adiciona-se a este concentrado quantidade rigorosamente conhecida de padrão de níquel, para trazer a concentração da solução a valores entre 2 e 5 p.p.m. Os numerosos ensaios executados por esta técnica e o estudo dos erros inerentes às várias manipulações, levaram-nos à conclusão de que as dosagens assim efectuadas fornecem indicação suficientemente válida da ausência ou existência de níquel nas águas e, neste caso, da ordem de grandeza da sua concentração. A precisão dos resultados referentes a este elemento não pode, no entanto, comparar-se com os outros, como o zinco e o manganês que, ou por beneficiarem de muito maior sensibilidade ou por existirem em concentrações mais elevadas, não necessitam de técnicas tão elaboradas. É no entanto, possível dosear níquel em melhores condições, extraíndo-o por meio de solvente orgânico (8), técnica que não foi seguida neste trabalho.

A dosagem de zinco faz-se em tomas de 500 ml concentradas a 100 ml, em meio ácido, contra padrões de cloreto de zinco com concentrações de 0,25 a 0,5 p.p.m.

Estes padrões contêm manganês e cobre, por maior simplicidade de trabalho e por não haver interferência nestas concentrações.

2.2.2 — Elementos doseados por fotometria de chama

Por este método doseiam-se: sódio e cálcio.

Para dosear sódio é, normalmente, necessário diluir a água, por forma a obter concentrações entre 1 e 25 p.p.m. Fazem-se as leituras em presença de padrões contendo sódio em concentra-

ções da mesma ordem de grandeza. Nas condições utilizadas não há qualquer acção interferente, a não ser a de HCO_3^- em águas fortemente bicarbonatadas; impede-se esta acção com adição, a amostras e padrões, de quantidades conhecidas de HCl.

O cálcio doseia-se em tomas de água calculadas de modo que as soluções de leitura contenham Ca em concentrações de 2 a 25 p.p.m. A fim de eliminar a acção de vários interferentes, de natureza química, adiciona-se às amostras e aos padrões a mesma quantidade de solução de cloreto de lantânio, agente libertador cuja acção foi já estudada neste laboratório (9).

2.2.3 — Elementos doseados por outros métodos

Além da absorção atómica e fotometria de chama, utilizaram-se ainda métodos de espectrofotometria de absorção e de volumetria, respectivamente para boro e bromo.

O boro doseia-se colorimètricamente pelo método do ácido carmínico (10) seguindo as modificações propostas por BURRIEL MARTÍ *et al.* (11). Este método, escolhido pela sua simplicidade, foi sempre praticado sobre tomas de água de 100 ml, não exigindo qualquer separação ou destilação prévia. Os resultados apresentam muito boa reprodutibilidade. Deve, no entanto, salientar-se desde já que a utilização, actualmente corrente, de material de polietileno em análises de boro, evitando a contaminação do boro contido no material de vidro, leva a valores normalmente inferiores aos das análises anteriores.

O bromo doseia-se por titulação iodométrica, depois de oxidação a bromato, em presença de tampão (12). A escolha deste método resultou da sua comparação com diversos métodos colorimétricos, praticados em diferentes laboratórios, usando vermelho de fenol (14,15) ou rosanilina (16). Estes últimos, de grande sensibilidade, são de execução extremamente delicada por exigirem oxidação dos iões brometo em condições rigorosamente controladas e difíceis de reproduzir com exactidão em análises correntes. Além disto, o método do vermelho de fenol mostrou ser influenciado pela composição das águas, a ponto de não poderem comparar-se valores obtidos em águas de tipos diferentes.

2.2.4 — *Aparelhagem utilizada*

Espectrofotómetro de absorção atómica Perkin-Elmer 290 B, com queimador Boling, alimentado a acetileno e ar e registador Hitachi-Perkin-Elmer modelo 165. As lâmpadas utilizadas vão indicadas na tabela 1.

Espectrofotómetro de absorção Beckman DU, com fotomultiplicador, conjunto de acessórios de fotometria de chama nº 9200 e queimador 4020 alimentado com hidrogénio e oxigénio.

Aparelho medidor de pH Metrohm E 396 B.

2.2.5 — *Sequência das determinações efectuadas*

A primeira operação efectuada em todos os casos é a medição de pH, feita no laboratório, imediatamente a seguir à recepção da água e abertura do recipiente. Esta medição, efectuada por técnica corrente, serve para verificação das condições de colheita e transporte das águas para o laboratório.

Tabela 1

Condições experimentais de medida

Absorção Atómica			
Elemento	Lâmpada n.º	Comp. onda (nm)	Fenda (A)
Lítio	303 - 6040	670,8	7 (°)
Potássio	303 - 6052	766,5	7 (°)
Magnésio	303 - 6099	285,2	7
Estrôncio	303 - 6066	460,7	7
Crómio	303 - 6094	357,9	2
Manganês	303 - 6094	279,5	7
Níquel	303 - 6094	232,0	2
Cobre	303 - 6094	324,7	7
Zinco	303 - 6081	213,8	20

(°) Filtro vermelho 290 - 1070.

Fotometria de Chama		
Elemento	Comp. onda (nm)	Fenda (mm)
Sódio	589,3	0,02
Cálcio	422,7	0,02

Numa toma de 500 cm³, concentrada por evaporação, a 100, determinam-se (vd. 2.2.1) lítio, estrôncio, manganês, cobre e zinco.

Numa outra toma, de 1 a 75 cm³, conforme a concentração, determina-se cálcio (vd. 2.2.2).

De uma fracção de 50 cm³ tomam-se diferentes alíquotas que, depois de convenientemente diluídas, são utilizadas para dosagem de sódio (vd. 2.2.2), potássio e magnésio (vd. 2.2.1).

Numa amostra de 100 cm³ doseia-se boro (vd. 2.2.3).

Uma toma de 500 cm³, depois de ajustado o pH, concentra-se a 100, para titulação de bromo (vd. 2.2.3).

A dosagem de níquel exige uma toma de 1000 cm³, para concentração e eliminação de interferentes por permuta iónica (vd. 2.2.1).

Para dosear crómio é necessária uma toma de 5 litros, levada a pH não superior a 2, com HCl, no momento da colheita (vd. 2.2.1).

Todas estas determinações devem fazer-se em duplicado.

Portanto, no caso de não ser necessário dosear níquel nem crómio, uma amostra com 2500 cm³ de água é suficiente para, em duplicado, dosear: lítio, sódio, potássio, magnésio, cálcio, estrôncio, manganês, cobre, zinco, boro e bromo. A necessidade de dosear níquel exige mais 2 litros de água e para dosagem de crómio são necessários mais 10 litros.

Os resultados das dosagens de todos estes iões podem ser dados dois dias e meio depois da entrada das amostras no laboratório.

3 — *RESULTADOS OBTIDOS*3.1 — *CONSIDERAÇÕES GERAIS*

As concentrações determinadas para os diferentes elementos doseados estão indicadas na tabela 2, expressas em miligramas por litro.

A escolha desta unidade resultou da conveniência em uniformizar todas as determinações, cujos resultados variam de alguns microgramas por litro, no caso do crómio, a milhares de miligramas por litro, no caso do sódio. Este facto explica que o número de casas decimais apresentadas não seja o mesmo em todas as colunas.

Tabela 2
Concentrações determinadas (1969)
(mg/l)

Água	pH	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	B	Br
Azenha	7,5	0,003	118	8,4	33,8	40	0,132				0,001	0,014	0,050	0,373
Cabeço de Vide — Copa	11,3	—	64,4	5,063	0,045	65	0,245		0,008	—	0,018	0,018	0,265	0,200
Caldas da Cavaca	8,4	0,218	77,2	3,64	0,114	3,71	0,015		0,022	0,005	0,020	0,010	0,024	0,120
Caldas de Vizela	9,32	0,043	92	3,4	0,023	—	0,011		—	0,004	—	0,017	0,155	0,103
Carvalhelhos	7,89	0,052	40,6	1,011	0,706	6,8	0,014		0,007	—	0,018	0,018	0,005	0,022
Castelo de Vide — Argo	6,9	0,020	4,25	2,05	4,7	—	—		0,031	—	0,024	0,032	0,005	0,057
Castelo de Vide — Mealhada	6,82	—	6,75	2,66	38,3	8,0	0,041		—	0,007	0,018	0,047	—	0,042
Castelo de Vide — Ribeirinho	5,7	—	4,25	1,63	0,67	—	0,011		0,012	0,018	0,029	0,031	0,004	0,010
Castelo de Vide — Vila	7,0	0,006	150	80,7	60	76,3	0,089	0,052	0,003	0,016	0,043	0,032	—	0,206
Cucos	7,2	0,043	950	8,3	41,7	130	3,0		0,010	0,008	0,038	0,013	0,099	0,433
Felgueira — Gruta	8,3	0,457	114	2,352	0,088	6,3	0,046		0,018	—	0,040	0,024	0,175	0,260
Foz da Sertã	3,95	0,003	4,64	2,4	6,9	14,6	0,010		0,293	0,168	0,266	0,120	0,013	0,043
Gerês								0,002						
Mouchão da Póvoa	6,75	0,056	2960	57,6	500	1625	28,9		0,452	—	0,092	0,050	0,027	—
Niza — Fadagosa	7,7	0,205	98	2,84	0,81	2,4	0,072		0,044	—	0,025	0,035	0,362	0,333
Pedras Salgadas — D. Fernando	6,0	0,673	444	17,0	16,1	100	0,278		0,580	—	0,033	0,022	0,080	0,067
Pedras Salgadas — Penedo	6,0	0,677	444	21,8	16,82	102	0,167		0,323	—	0,025	0,016	0,326	0,133
S. Paulo (Arsenal)	7,7	0,008	730	48	100	68,8	0,539		0,038	0,008	0,015	0,020	0,429	1,654
Serra do Trigo (Furnas)	5,1	0,002	22,6	8,16	3,43	4,1	0,014		0,118	0,001	0,026	0,040	0,009	0,080
Vidago — I	6,5	2,68	1375	94,5	43,8	245	0,727		0,212	—	0,022	0,016	0,468	0,027
Vidago — II	6,15	1,043	494	26,7	8,8	47	0,167		0,158	—	0,022	0,019	0,280	0,113
Vidago — Salus	6,25	1,80	894	68,2	9,6	102	0,111		0,160	—	0,025	0,018	0,140	0,107
Vidigueira	7,05	0,008	52,5		14,1	43,3	0,050	0,00013	0,004	—	0,022	0,045	0,016	0,120
Vimeiro — Frades	7,0	0,026	1250	20,0	125	180	1,89		0,023	—	0,028	0,035	0,338	3,400
Vimeiro — S. Isabel	7,15	0,006	177	7,34	38,6	96	0,68		0,027	—	0,031	0,175	0,110	0,700

Nota às tabelas 2 e 3 — As casas deixadas em branco correspondem a valores que não foram determinados. Um traço significa que o elemento em questão não foi detectado, pelo método utilizado.

Tabela 3

Concentrações determinadas anteriormente (1937 a 1968)
(mg/l)

Água	pH	Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Mn	Ni	Cu	Zn	B	Br
Azenha	7,43	0,009	113	6,0	23,4	55,7	0,130	0,120	—	—	—	0,044	—
Cabeço de Vide — Copa	11,68	0,25	67,11	6,24	0,17	21,73	0,37	0,005	—	0,009	vest.	—	0,33
Caldas da Cavaca	8,40	0,43	114,83	3,25	0,52	6,50	—	0,06	—	—	—	0,025	0,020
Caldas de Vizela	9,55	vest.	91,6	3,7	0,7	4,0	vest.	vest.	—	vest.	—	0,531	—
Carvalhelhos	7,89	0,028	53,6	1,6	0,62	6,2	0,032	0,042	—	0,0075	vest.	—	0,045
Castelo de Vide — Argo													
Castelo de Vide — Mealhada													
Castelo de Vide — Ribeirinho													
Castelo de Vide — Vila		0,55	149,2	85,5	69,1	104,0	0,88	0,005	—	—	—	—	vest.
Cucos	7,12	3,1	975,1	13,9	37,7	153,8	8,0	0,04	—	0,025	—	—	0,350
Felgueira — Gruta	8,20	0,68	107,5	2,1	0,73	5,7	vest.	0,001	—	0,069	—	—	0,160
Foz da Sertã	4,01	0,04	5,22	2,20	4,5	15,8	vest.	0,42	0,086	0,200	0,093	—	0,190
Gerês													
Mouchão da Póvoa	6,90	23,2	2973,9	64,9	459,3	1684,9	14,4	0,030	—	vest.	vest.	0,129	7,3
Niza — Fadagosa	7,92	vest.	110,9	2,2	0,62	10,1	vest.	0,054	—	0,0013	—	0,706	8,3
Pedras Salgadas — D. Fernando	6,01	vest.	561	25	26	156	—	vest.	—	—	—	—	—
Pedras Salgadas — Penedo	6,05	1,80	487	29	26	147	0,16	0,07	—	vest.	vest.	vest.	0,010
S. Paulo (Arsenal)													
Serra do Trigo (Furnas)	4,85	0,08	26,4	10,1	2,00	6,57	—	0,13	—	—	—	—	—
Vidago — I	6,5	8,8	1362	100,2	44,4	254	0,45	0,36	—	vest.	vest.	0,075	0,020
Vidago — II	6,17	vest.	572	36,2	12	59	—	vest.	—	—	—	—	—
Vidago — Salus	6,26	5,3	919	60	21	131	0,31	0,3	—	vest.	vest.	0,047	0,020
Vidigueira													
Vimeiro — Frades	6,84	vest.	914,4	25,2	88,8	180,8	0,57	0,002	vest.	0,0455	0,252	0,371	0,280
Vimeiro — S. Isabel	6,96	vest.	157,7	23,2	28,0	118,2	0,95	0,008	—	0,019	0,307	0,123	0,050

Vd. nota à tabela 2.

Na tabela 3 indicam-se, para a quase totalidade das mesmas águas, as concentrações determinadas anteriormente no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, nas condições indicadas atrás (vd. 2.1).

Para poder comparar os valores das duas tabelas é necessário ter em conta, antes de mais, a diferença de sensibilidades dos métodos instrumentais actuais e dos que eram anteriormente praticados. Há ainda que notar a prática corrente, anteriormente, de obter por diferença a concentração de alguns elementos, o que levava a que os desvios por excesso, de uns, provocassem o aparecimento de resultados com desvios por defeito, de outros, como era o caso de alguns alcalinos e alcalino-terrosos. É também possível que, ao longo de três ou quatro dezenas de anos, se

tenham modificado as composições de algumas das águas analisadas ou que tenha havido alterações nas suas condições de captação. É o caso, por exemplo, das águas de Pedras Salgadas e Vidago em que foram feitas novas captagens, resultantes duma campanha de sondagens geológicas, o que pode ter levado a alterar a concentração de alguns dos constituintes, sem no entanto ter modificado as características das águas.

3.2 — COMPARAÇÃO DE RESULTADOS

Atendendo às diferenças de sensibilidade e precisão dos métodos utilizados para cada um dos elementos, é necessário analisar os resultados encontrados, para cada elemento em separado.

Tabela 4
Concentrações de elementos alcalinos (mili-equivalentes por litro)

Água	Análises Actuais				Análises Anteriores			
	Li	Na	K	Total	Li	Na	K	Total
Azenha	—	5,1	0,2	5,3	0,009	4,91	0,15	5,02
Cabeço de Vide — Copa	—	2,8	0,13	2,9	0,036	2,918	0,160	3,11
Caldas da Cavaca	0,03	3,4	0,1	3,5	0,06	4,992	0,083	5,14
Caldas de Vizela	—	4,0	0,1	4,1	—	4,0	0,1	4,1
Carvalhelhos	—	1,8	0,03	1,8	—	2,33	0,04	2,37
Castelo de Vide — Argo	—	0,18	0,05	0,23				
Castelo de Vide — Mealhada	—	0,25	0,07	0,32				
Castelo de Vide — Ribeirinho	—	0,18	0,04	0,22				
Castelo de Vide — Vila	—	6,5	2,1	8,6	0,08	6,5	2,1	8,68
Cucos	—	41,4	0,2	41,6	0,450	42,185	0,355	43,0
Felgueira — Gruta	0,06	5,0	0,06	5,1	0,098	4,674	0,054	4,83
Foz da Sertã	—	0,2	0,06	0,3	0,006	0,227	0,056	0,29
Gerês								
Mouchão da Póvoa	—	129	1,5	130,5	3,34	129,3	1,66	133,2
Niza — Fadagosa	0,03	4,3	0,1	4,4	—	4,82	0,05	4,87
Pedras Salgadas — D. Fernando	0,1	19,3	0,4	19,8	—	24,4	0,6	25,0
Pedras Salgadas — Penedo	0,1	19,3	0,6	20,0	0,3	21,2	0,7	22,2
S. Paulo (Arsenal)	—	31,7	1,2	32,9				
Serra do Trigo (Furnas)	—	1,0	0,2	1,2	0,012	1,149	0,260	1,42
Vidago — I	0,4	59,8	2,4	62,6	1,3	59,2	2,6	63,1
Vidago — II	0,1	21,5	0,7	22,3	—	24,9	0,9	25,8
Vidago — Salus	0,3	38,9	1,7	40,9	0,8	40,0	1,5	42,3
Vidigueira	—	2,3						
Vimeiro — Frades	—	54,3	0,5	54,8	—	39,76	0,644	40,4
Vimeiro — S. Isabel	—	7,7	0,2	7,9	—	6,856	0,596	7,45

Para facilitar a comparação de resultados dos elementos alcalinos e do cálcio e magnésio, apresentamos nas tabelas 4 e 5 as concentrações obtidas para estes elementos, agora expressas em mili-equivalentes por litro, assim como as somas das concentrações dos elementos de cada um destes dois grupos, o que torna evidente a concordância de resultados e as causas das discrepâncias notadas, quando se comparam as concentrações de cada um dos elementos. As dificuldades experimentadas nos métodos anteriormente utilizados para separação e determinação destes elementos conduziam a resultados por vezes ligeiramente superiores aos actuais.

3.2.1 — *Lítio*

Em relação a este elemento é necessário notar, desde já que a A.A. permite determinar, facilmente, milésimos de miligrama por litro. Por isso indicamos resultados numéricos para a concentração deste elemento, quando anteriormente apenas se indicava a existência de vestígios ténues, se os havia. Quando, nas análises anteriores, há indicação numérica de concentrações, os valores indicados são, normalmente, mais elevados que os actuais, visto serem grandemente afectados pela presença de outros elementos alcalinos, muito difíceis de separar.

Tabela 5
Concentrações de magnésio e cálcio (mili-equivalentes por litro)

Água	Análises Actuais			Análises Anteriores		
	Mg	Ca	Total	Mg	Ca	Total
Azenha	2,7	2,0	4,7	1,92	2,78	4,70
Cabeço de Vide — Copa	0,003	3,3	3,3	0,014	1,084	1,10
Caldas da Cavaca	0,008	0,2	0,21	0,043	0,325	0,37
Caldas de Vizela	0,001	—	0,001	0,05	0,2	0,25
Carvalhelhos	0,06	0,3	0,36	0,05	0,31	0,36
Castelo de Vide — Argo	0,39	—	0,39			
Castelo de Vide — Mealhada	0,22	0,4	0,62			
Castelo de Vide — Ribeirinho	0,06	—	0,06			
Castelo de Vide — Vila	4,5	3,8	8,3	5,6	5,2	10,8
Cucos	3,4	6,5	9,9	3,100	7,675	10,78
Felgueira — Gruta	0,008	0,3	0,31	0,060	0,285	0,35
Foz da Sertã	0,5	0,7	1,2	0,370	0,790	1,16
Gerês						
Mouchão da Póvoa	40,9	81	121,9	37,77	84,03	121,8
Niza — Fadagosa	0,07	0,1	0,17	0,05	0,50	0,55
Pedras Salgadas — D. Fernando	1,3	5,0	6,3	2,1	7,8	9,9
Pedras Salgadas — Penedo	1,3	5,1	6,4	2,1	7,4	9,5
S. Paulo (Arsenal)	8,1	3,4	11,5			
Serra do Trigo (Furnas)	0,2	0,2	0,4	0,164	0,329	0,49
Vidago — I	3,6	12,2	15,8	3,6	12,7	16,3
Vidago — II	0,7	2,4	3,1	1,0	2,9	3,9
Vidago — Salus	0,8	5,1	5,9	1,7	6,6	8,3
Vidigueira	1,2	2,2	3,4			
Vimeiro — Frades	10,1	9,0	19,1	7,30	9,02	16,32
Vimeiro — S. Isabel	3,1	4,8	7,9	2,30	5,90	8,20

3.2.2 — *Sódio*

Os valores encontrados para a concentração do sódio nas águas, pelos métodos anteriores e pelos actuais, não podem comparar-se sem fazer primeiro algumas observações.

Em primeiro lugar, a escolha da unidade miligrama por litro não é, geralmente, a mais apropriada para o elemento alcalino mais abundante nas águas por salientar exageradamente diferenças de concentrações que, na realidade, não têm a importância que os números levariam a concluir. Em segundo lugar a sensibilidade da fotometria de chama é exagerada para este tipo de determinação, obrigando a praticar diluições das águas naturais. Não pretende com isto dizer-se que não deva ser este o método seguido para dosagem de sódio em águas, pois a sua simplicidade, rapidez e pouca influência de interferentes, tornam-no indiscutível. Mas tem de notar-se que o analista é forçado a optar entre diminuir a sensibilidade instrumental, aumentando o erro de leitura, ou fazer diluições que aumentam o erro do resultado final.

No decurso deste trabalho verificou-se que os valores da concentração de sódio compreendidos entre 500 e 1000 miligramas por litro acarretam o erro médio de 20 mg/l, enquanto que, para determinações entre 10 e 25 miligramas por litro, esse erro é apenas de 0,2 mg/l; por outro lado, a diluição de águas contendo concentrações da ordem dos gramas de sódio por litro, conduz, inevitavelmente, a erros semelhantes no resultado final. Por isso se optou pela diluição prévia, visto conduzir a soluções de menor viscosidade, com menos inconvenientes para a medida e, além disso, permitir a redução de interferências. Tendo em atenção que anteriormente a determinação de concentrações dos elementos alcalinos envolvia cálculos por diferença, é evidente que apenas os totais dados para estes elementos têm pleno significado à luz das possibilidades actuais.

Por outro lado, os valores das concentrações de sódio agora determinadas para águas fortemente bicarbonatadas, são mais baixos que os anteriores, possivelmente devido ao erro provocado pela presença dos iões carbonato e bicarbonato na determinação de sódio por fotometria de chama,

erro esse que pode atingir 3 % (17). Embora as águas nestas condições (Pedras Salgadas e Vidago) tenham sido tratadas com HCl, para eliminação desta interferência, a impossibilidade de exceder a concentração de cloreto considerada óptima para determinação do sódio, pode ter tornado esta supressão incompleta. Atendendo a que também o boro e o fosfato podem ter acção depressora sobre a emissão de sódio, julgamos necessário rever este problema, em trabalho futuro, tanto mais que, como se indica em 3.1, foram feitas novas captagens para estas águas.

3.2.3 — *Potássio*

A sensibilidade da determinação de potássio por A.A. e o método de eliminação de interferências, foram já referidos (vd. 2.2.1). As concentrações agora determinadas concordam, de maneira geral, com as indicadas anteriormente, o que salienta o rigor das análises anteriores cujos resultados eram obtidos à custa de laboriosas separações. Nalguns casos a concentração agora determinada é um pouco inferior à anterior, sendo de notar que este facto se dá em águas em que também a concentração de sódio é inferior às anteriormente indicadas. Visto não termos referências sobre acções depressivas em relação à determinação do potássio por A.A., nem termos notado estas acções, julgamos ser de aceitar a hipótese de, para esses casos, ter havido alterações na colheita das águas ou na sua composição.

3.2.4 — *Magnésio*

Pode dosear-se magnésio com elevada sensibilidade por A.A. (18). As concentrações determinadas actualmente são, com poucas excepções, superiores às das análises anteriores, ao contrário do que acontece com as concentrações determinadas para o cálcio.

Atendendo aos métodos anteriormente utilizados, é possível admitir que a presença do magnésio afectasse ligeiramente a titulação do cálcio, facto que poderia atribuir-se a uma acção sobre a viragem do indicador.

A extrema sensibilidade da A.A., aliada à reprodutibilidade e rapidez de determinação, tornam este método, o mais indicado para dosagem do magnésio em águas.

3.2.5 — *Cálcio*

As concentrações agora encontradas para o cálcio são, em geral, inferiores às indicadas anteriormente, o que concorda com o que acima se diz para o magnésio.

A comparação dos valores da tabela 5 mostra concordância satisfatória para as somas das concentrações de cálcio e magnésio, determinadas anteriormente e neste trabalho. Não podemos esquecer que a fotometria de chama, para o cálcio e a A.A. para o magnésio, são muito mais sensíveis que os métodos anteriores, razão que, forçosamente trará diferenças nos resultados. No caso da análise da água da Fonte dos Frades (Vimeiro) nota-se uma maior diferença, mas este facto repete-se em outras determinações efectuadas para esta água, razão por que tem de admitir-se que a amostra recebida para este trabalho, não é equivalente à analisada em 1958. Uma observação especial deve fazer-se em relação aos resultados agora obtidos para os elementos alcalino-terrosos das águas de Vidago (Salus), Pedras Salgadas (D. Fernando) e Pedras Salgadas (Penedo). Em trabalho anterior (9) estudou-se a acção do lantânio como agente libertador de interferências na dosagem do cálcio, nomeadamente no caso do ião bicarbonato. A análise destas águas levou-nos, porém, a concluir que a eliminação desta interferência pode exigir, além da presença de lantânio em meio clorídrico, aquecimento em copo, acompanhado de agitação. Julgamos, no entanto, ser de admitir que, no caso destas águas, algum cálcio e magnésio tenham precipitado durante o transporte para o laboratório, o que não teria acontecido nas análises anteriores em que as colheitas de amostras foram feitas pelos próprios analistas, que tomaram as precauções devidas para não se dar essa precipitação.

3.2.6 — *Estrôncio*

Para este elemento pode repetir-se o que se disse em relação ao lítio. O método actual é tão sensível e isento de interferências que permite determinar a concentração de estrôncio em águas em que este elemento não tenha ainda sido determinado ou apenas tenha sido referido como existindo em vestígios.

A concentração de estrôncio, em mili-equivalentes por litro, não figura na tabela 5, por ser muito reduzida e não afectar de modo significativo, o total de alcalino-terrosos e magnésio.

3.2.7 — *Crómio*

Este elemento não tinha ainda sido determinado em nenhuma das águas que estudámos e julgamos que não foi até agora referido em nenhuma água minero-medicinal portuguesa, pois embora a sua acção terapêutica tenha sido recentemente posta em evidência, a concentração em que se apresenta é sempre tão baixa que tem escapado aos métodos de dosagem praticados.

A utilização da A.A. veio permitir a dosagem do crómio em águas, desde que a colheita da amostra se faça em condições adequadas. A técnica de concentração estabelecida por CHAU, SIM e WONG (6) é simples e muito eficiente, mas apenas tivemos ocasião de a aplicar a três águas, por dificuldades de colheita de amostra nos outros casos.

As dosagens efectuadas foram acompanhadas de ensaios com soluções contendo crómio em concentrações conhecidas e da mesma ordem de grandeza das concentrações que teóricamente se previam para as águas, o que permitiu verificar o rigor do método.

É de notar que no caso da água do Gerez não foi possível proceder à co-precipitação de ferro e crómio como indica a técnica referida acima, devido à presença de flúor. A acção complexante deste elemento exigiu a presença de cloreto de lantânio na co-precipitação em meio alcalino, a fim de destruir o complexo e permitir a separação. Verificou-se não haver qualquer acção interferente sobre as leituras por A.A., devida à presença de quantidades variáveis de cloreto de lantânio.

O exame dos resultados permitiu verificar a enorme sensibilidade deste método, de aplicação simples e relativamente rápido. Julgamos, por isso, ser do maior interesse prosseguir o doseamento do crómio, pelo menos nas águas em que as aplicações terapêuticas o justifiquem.

3.2.8 — *Manganês, cobre e zinco*

Para comparar os valores encontrados para as concentrações destes elementos, em análises ante-

riores e no decurso deste trabalho, deve atender-se aos limites de detecção inerentes a métodos praticados em épocas diferentes. São de certo modo, semelhantes as conclusões a tirar para estes três elementos, para os quais havia anteriormente necessidade de efectuar longas e difíceis separações, para eliminação de interferências.

Os limites de detecção a que a A.A. permite descer (18) sem necessidade de eliminar interferências, dão-nos possibilidade de dosagem em condições incomparavelmente mais favoráveis do que anteriormente (vd. 2.1). Deve, no entanto, frizar-se que, apesar desta enorme diferença, pode considerar-se favoravelmente a comparação dos resultados obtidos anteriormente, com os actuais, sobretudo se verificarmos que se trata de concentrações geralmente compreendidas entre poucos microgramas por litro e alguns decimigramas por litro. É de notar que estas dosagens só eram possíveis à custa de laboriosas e demoradas concentrações e eliminações de interferências; só uma apurada técnica de análise permitia obter resultados como os que vão indicados para estes elementos na tabela 3, que podem considerar-se confirmados, dentro das incertezas inerentes a esta zona de concentrações, pelos valores agora obtidos por A.A., método incomparavelmente mais simples e sensível, além de quase isento de interferências.

3.2.9 — *Níquel*

Como se indica atrás, este elemento apenas fora anteriormente doseado na água da Foz da Sertã, visto nos outros casos existir sempre em concentração muito reduzida e inferior às possibilidades dos métodos utilizados. Não dispomos, por isso, de referências que nos permitam comparar resultados.

A determinação deste elemento, nas concentrações em que se apresenta nas águas, por A.A. obriga a efectuar concentrações e separações várias. Nas 24 águas estudadas, encontrou-se e doseou-se níquel em 10, em concentrações que vão de 0,001 a 0,168 miligramas por litro, o que concorda com as concentrações correntemente presentes em águas de tipos semelhantes, analisadas noutros países.

3.2.10 — *Boro*

A sensibilidade e ausência de interferências do método colorimétrico utilizado, aliás empregado em grande número de laboratórios, permite a obtenção de resultados com boa precisão. Os valores encontrados são ligeiramente inferiores aos indicados anteriormente, o que pode explicar-se pela utilização, agora corrente, de material de polietileno, com a vantagem de eliminar a contaminação devida ao boro contido no vidro dos recipientes.

3.2.11 — *Bromo*

As concentrações do bromo agora encontradas nas águas em que se doseou este elemento, diferem por vezes das indicadas nas análises anteriores, sendo contudo da mesma ordem de grandeza. Ensaíram-se vários métodos colorimétricos de boa sensibilidade mas verificou-se conduzirem todos a resultados relativamente pouco reprodutíveis. O método volumétrico seguido (vd. 2.2.3) pode ser sensível a pequenas variações no acondicionamento das amostras, mas para o mesmo lote de águas, os numerosos ensaios executados, acompanhados sempre de ensaios em branco e de titulações de quantidades conhecidas de bromo, apresentam excelente concordância.

4 — *CONCLUSÕES*

Há longos séculos que são largamente conhecidas as águas minero-medicinais portuguesas e a sua acção terapêutica. O inventário destas águas foi feito sistematicamente, já em 1726, pelo Doutor FRANCISCO DA FONSECA HENRIQUES (19) no seu «Aquilégio Medicinal em que se dá notícia das águas de Caldas, de Fontes, Rios, Poços, Lagoas e Cisternas, do Reino de Portugal e dos Algarves, que ou pelas virtudes medicinais que têm, ou por alguma outra singularidade, são dignas de particular memória».

Há portanto, um conhecimento relativamente profundo da acção terapêutica da maioria destas águas, conhecimento este empírico e confirmado ao longo dos séculos.

Atendendo às possibilidades actuais de doseagem dos constituintes destas águas, julgamos chegado o momento de imprimir considerável avanço ao trabalho iniciado há séculos, no sentido de melhorar o conhecimento das águas minero-medicinais portuguesas e, simultaneamente relacionar a sua acção terapêutica com a composição química, especialmente pelo que se refere aos oligo-elementos, cuja acção tem sido largamente estudada nos últimos anos.

Neste artigo apenas houve a preocupação de apresentar as possibilidades dos novos métodos, sem procurar analisar completamente todas as águas portuguesas inventariadas, o que não estava compreendido na índole do trabalho em curso.

AGRADECIMENTO

Ao Director do Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico, Ex.^{mo} Sr. Prof. A. Herculano de Carvalho agradecemos todas as facilidades concedidas para preparação deste trabalho, assim como a possibilidade de consulta dos arquivos referentes às análises efectuadas no mesmo Laboratório. A todos os concessionários das águas analisadas agradecemos a amável colaboração prestada e a cedência de amostras. Ao secretário do Instituto de Hidrologia de Lisboa, Sr. Jorge de Castro Ferreira agradecemos toda a colaboração, que muito facilitou a execução deste trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. Lundell, G. E. F., *Ind. Eng. Chem., An. Ed.*, **5**, 221 (1933).
2. Pulido, C., Almeida, M. C. M. e Almeida, A. A. G., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 78 (1965).
3. Lewis, L. L., *Anal. Chem.*, **40**, 28 A (1968).
4. Meddings, B. e Kaiser, H., *At. Abs. Newsletter*, **6**, 28 (1967).
5. Carvalho, A. H., «Guia de Análise Química das Águas», Lisboa, 1961.
6. Chau, Y., Sim, S. e Wong, Y., *Anal. Chim. Acta*, **43**, 13 (1968).
7. Biechler, D. G., *Anal. Chem.*, **37**, 1054 (1965).
8. Sprague, S. e Slavin, W., *At. Abs. Newsletter*, **3**, 160 (1964).
9. Pulido, C., Almeida, M. C. M. e Almeida, A. A. G., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 79 (1967).
10. «Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water», 12.^a ed., American Public Health Association, New York, 1965, pp. 63.
11. Marti, F. B., Gómez, S. J. e Peña, M. R., *Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. (Madrid), Ser. B*, **54**, 35 (1957).
12. «Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung», Verlag Chemie, Weinheim, 1960, pp. D2.
13. «Diagnosis and Improvement of Saline and Alkali Soils», United States Salinity Laboratory Staff, United States Department of Agriculture, Washington DC., 1954, pp. 140.
14. «Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water», 12.^a ed., American Public Health Association, New York 1965, pp. 66.
15. «Colorimetric Determination of Nonmetals», D. F. Boltz, Interscience, New York, 1958, pp. 193.
16. Moldal, B. e Zyka, J., *Microchem. J.*, **13**, 357 (1968).
17. Dean, J. A., «Flame Photometry», McGraw-Hill, New York, 1960, pp. 166.
18. Koirtyohann, S. R., *At. Abs. Newsletter*, **6**, 77 (1967).
19. Henriques, F. F., «Aquilégio Medicinal», Oficina da Música, Lisboa, 1726.

Recebido 10. Julho. 1969.

ABSTRACT

Determination of several elements in 25 waters is studied. Li, K, Mg, Sr, Cr, Mn, Ni, Cu and Zn are determined by A.A., Na and Ca by flame photometry, B by absorption spectrophotometry and Br by a volumetric method. Results are compared with previous ones obtained by other methods. It is found that the sample size and time required are largely reduced together with a higher sensitivity and better precision.