

SISTEMA AUTOMÁTICO PARA ANÁLISE DIRETA DE LIGAS METÁLICAS POR ELETRODISSOLUÇÃO ANÓDICA E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

José Bento B. Silva, Maria B. O. Giacomelli, Arilson Lehmkuhl, Adilson J. Curtius, Roldão R. U. Queiróz e Ivan G. de Souza*
Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - Trindade - CP 476 - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 22/9/97; aceito em 1/4/98

ON-LINE ANODIC ELECTRODISSOLUTION SYSTEM FOR DIRECT DETERMINATION OF METALLIC ALLOYS BY ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY. An automatic system for the direct determination of lead and tin by atomic absorption spectrometry is described. The on-line treatment of the metallic samples was obtained by anodic electrodi dissolution in a flow injection system. Lead was determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) and tin by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). A computer program managed the current source and the solenoid valves that direct the fluids. Good linear correlations between absorbance and current intensity for lead and tin were observed. Results were in agreement with the certified values. Precision was always better than 5%. The recommended procedure allows the direct determination of 60 or 30 elements/h using FAAS or GFAAS, respectively.

Keywords: anodic electrodi dissolution; flow injection analysis; atomic absorption spectrometry.

1. INTRODUÇÃO

O monitoramento da composição de diferentes classes de ligas metálicas é um trabalho rotineiro na indústria metalúrgica, diante da necessidade de se produzirem ligas com composição exatamente conhecida em determinados constituintes. Pequenas alterações nos teores de certos componentes podem prejudicar a qualidade do material obtido em relação às características desejáveis¹.

Considerando-se que o controle de qualidade em metalurgia requer rápida obtenção de resultados, a possibilidade de se efetuar a análise deste material diretamente na forma sólida torna-se bastante atrativa, uma vez que a velocidade de emissão de resultados é normalmente limitada pelo tempo consumido na preparação da amostra^{2,3}.

A solubilização de amostras metálicas é usualmente efetuada utilizando-se misturas ácidas ou misturas fundentes de sais e peróxidos. A escolha do procedimento mais adequado deve levar em conta a composição química e estrutura física da amostra e a técnica a ser empregada para sua quantificação. Contudo, via de regra, os processos de solubilização são morosos além de exigirem trabalho técnico especializado^{4,5}.

Entre a grande variedade de técnicas analíticas disponíveis atualmente para o tratamento direto de amostras sólidas em espectrometria atômica, uma alternativa simples e econômica é a eletrodi dissolução anódica (AE) em sistemas de injeção em fluxo (FIA)⁶.

A associação destas duas metodologias além de incrementar a velocidade de emissão de resultados, se caracteriza pela versatilidade de acoplamento com a maioria das técnicas espectrométricas disponíveis. A solubilização de ligas metálicas por este procedimento é obtida através da aplicação de um pulso de corrente constante à amostra, a qual atua como anodo em um sistema eletrolítico de alta densidade de corrente.

Bergamin e colaboradores^{2,3} foram os precursores na introdução deste procedimento a amostras metálicas em sistemas FIA-AE. Posteriormente Souza e co-autores^{4,5} introduziram algumas alterações no processo, permitindo um maior aproveitamento da corrente. O uso de um catodo de pequenas dimensões no interior da célula eletrolítica propicia a possibilidade de obtenção de altas densidades de corrente.

O arranjo básico comum a todos os sistemas FIA-AE envolve

o uso de uma célula eletrolítica, uma fonte estabilizada de corrente, uma bomba peristáltica para propulsão dos fluidos e um sistema de introdução de eletrólito no percurso analítico, usualmente via injetor-proporcional. A utilização de sistemas microprocessados além de possibilitar o gerenciamento da fonte de corrente, permite o acionamento de válvulas solenóides usadas em substituição aos injetores proporcionais de comutação manual, o que contribui para elevar ainda mais a velocidade de emissão de resultados⁷.

A possibilidade do tratamento direto de ligas metálicas em espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS) ou forno de grafite (GFAAS) apresenta outras vantagens tais como: não necessidade de vidrarias, menor consumo de reagentes e principalmente a minimização de contaminações e erros operacionais.

Neste trabalho, é descrito um sistema automático para a análise de ligas não ferrosas (latão e bronze) empregando a eletrodi dissolução anódica em sistemas de injeção em fluxo e detecção por FAAS ou GFAAS. O controle e o gerenciamento total do processo foram obtidos através de um microcomputador e um "software" desenvolvido em linguagem Turbo Pascal 7.0. Para avaliação do sistema proposto, foram selecionados dois elementos presentes nas ligas de cobre estudadas, sendo que um deles, o Pb, está presente nestas ligas na faixa de trabalho de FAAS, e o outro, o Sn, apresenta-se em concentrações compatíveis com a determinação por atomização em forno de grafite.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Equipamentos e materiais

- Bomba peristáltica Ismatec modelo 73315-15, equipada com tubos de Tygon de diâmetros variados e tubos de polietileno de 0,8 mm de diâmetro interno.
- Válvulas solenóides de três vias Cole Parmer, modelo 983000-62 com conectores.
- Microcomputador PC compatível 486 DX-2 (66MHz).
- Espectrômetro de Absorção Atômica Hitachi modelo Z-8230 equipado com corretor de fundo Zeeman.
- Espectrômetro de Absorção Atômica Perkin Elmer modelo AAnalyst 100 com corretor de fundo com lâmpada de arco

de deutério, equipado com amostrador automático AS-72 e com forno de grafite HG 800.

- Lâmpadas monoelétricas de cátodo oco de chumbo e de estanho da Hitachi.
- Fonte estabilizada de corrente contínua capaz de fornecer até cerca de 500 mA, construída no laboratório de Instrumentação em Química Analítica da UFSC;

A célula de eletrodissolução utilizada, foi aquela introduzida por Souza e colaboradores^{4,5}. Esta foi usinada em acrílico e possui um agulha de prata que atua como cátodo no interior do qual é introduzido o eletrólito suporte. A saída do eletrólito e do material eletrodissolvido é realizada através de um dreno situado na base da câmara. Um anel de borracha, posicionado na superfície da célula é responsável pela vedação do sistema quando a amostra é posicionada sobre a câmara.

A célula eletrolítica é fixada sobre uma base em madeira. Um sistema de alavanca dotado de um pino metálico móvel é o responsável pelo aprisionamento da amostra sobre a câmara, além de propiciar o contato elétrico da fonte de corrente com a amostra.

Parâmetros Instrumentais

Para quantificação do Pb por FAAS, as condições utilizadas foram: chama ar-acetileno, taxa de aspiração do nebulizador = 6 mL min⁻¹, vazão do acetileno = 1,7 L min⁻¹, vazão do oxidante = 15 L min⁻¹, corrente de lâmpada = 7,5 mA, altura do queimador = 5 mm, fenda espectral = 1,3 nm e comprimento de onda = 217 nm. Para a quantificação de Sn por GFAAS as condições utilizadas foram: comprimento de onda = 286,3 nm, corrente = 13 mA, fenda espectral = 0,7 nm e tubo de grafite piroliticamente revestido com plataforma de L'Vov, da Perkin Elmer, No B0-109322. Todas as determinações por GFAAS foram efetuadas na presença de modificador químico nitrato de paládio e magnésio⁸ para AAS, da Merck (15 µg de Pd e 10 µg de Mg).

O programa de temperatura para Sn no forno de grafite (Tabela 1) foi otimizado através de curvas de temperatura de pirólise e de atomização nas soluções eletrodissolvidas. A máxima temperatura de pirólise sem perda de sinal ocorreu a 800°C, enquanto que para a temperatura de atomização o valor otimizado foi de 2200°C. Todos os experimentos efetuados no forno de grafite foram obtidos pipetando-se um volume de 20 µL para o interior do forno.

Tabela 1. Programa de temperatura para determinação de estanho por AE-FIA-GFAAS.

Passo	Temperatura °C	Rampa/s	Aquecimento/s	Fluxo de Argônio mL min ⁻¹
1	90	10	10	250
2	140	5	15	250
3	800	10	15	250
4*	2200	0	5	0
5	2500	1	5	250
6	20	10	5	250

* leitura neste passo

As determinações por espectrografia de emissão óptica (OES) foram obtidas em espectrógrafo Jarrel Ash, série A-300 equipado com arco elétrico de corrente direta de baixa voltagem. As condições operacionais foram: tensão = 220 V; corrente = 2 A; distância entre os eletrodos = 1,5 mm; fenda espectral = 0,05 mm; tempo de exposição = 1 min e determinação por método de amostra de comparação⁹.

Reagentes, Amostras e Calibração

Em todos os experimentos foram usados reagentes de grau analítico e água destilada e deionizada.

O HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ foi preparado por diluição adequada de reagente Merck em água deionizada.

Solução padrão estoque de chumbo: preparada a partir de diluição adequada de ampola Titrisol Merck em HNO₃ 1%.

Solução padrão estoque de estanho: 985 mg L⁻¹ Riedel, em HCl 8%.

As soluções para a curva analítica de chumbo, para o método convencional de determinação, foram preparadas a partir de solução estoque (1000 mg L⁻¹) em HNO₃ 1% (Merck). Todas as soluções continham 200 µg L⁻¹ de cobre e 50 µg L⁻¹ de zinco, como forma de ajuste de matriz. As soluções para curva analítica de estanho foram preparadas de modo semelhante. Para determinação dos analitos, foram efetuadas diluições adequadas em HNO₃ 1%. Para este estudo, foram pesadas três replicatas de 0,1000 g de cada amostra, dissolvidas com 5 mL de HNO₃ concentrado completando-se o volume para 100 mL.

As amostras a serem eletrolisadas eram submetidas a processo prévio para regularização de superfície por lixamento com lixas comuns, sendo posteriormente lavadas com abundante água deionizada e secas com papel absorvente.

O procedimento de quantificação dos constituintes das ligas metálicas em estudo com o sistema proposto, tanto por FAAS ou GFAAS, foi realizado através de curvas analíticas. As curvas eram obtidas através de soluções provenientes da eletrodissolução anódica de ligas de latão (padrão secundário) contendo concentrações conhecidas dos elementos em investigação.

Amostras de ligas de latão e bronze igualmente com teores de Pb e Sn conhecidos foram utilizadas para a realização de todos os experimentos. Tanto os padrões secundários quanto as amostras foram caracterizados através da espectrografia de emissão óptica por arco de corrente direta (OES).

Descrição dos Processos do Sistema Proposto

O diagrama de fluxos do sistema utilizado, bem como do sistema de controle das válvulas solenóides e da fonte de corrente estão representados na Figura 1. No início do processo, a válvula solenóide V1 é acionada por 2 s garantindo desta forma a presença de eletrólito na célula durante a eletrólise. Logo após, a fonte é acionada de acordo com o nível de corrente e tempo de aplicação previamente selecionados. Concluída a eletrólise, a válvula V1 é desligada simultaneamente ao acionamento da válvula V2. Esta última, injeta um fluxo de ar no sistema responsável pela condução do material eletrodissolvido até o detector. O fluxo de ar propicia, adicionalmente, limpeza da célula eletrolítica e do percurso analítico.

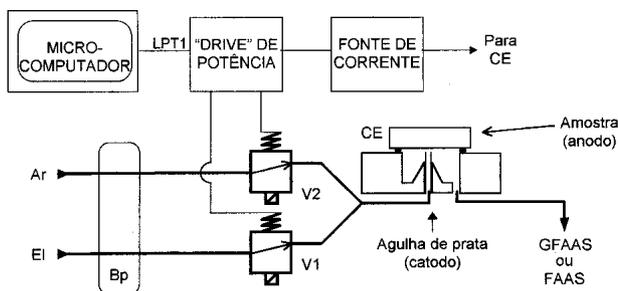


Figura 1. Diagrama de fluxos do sistema de eletrodissolução anódica e do sistema de controle e gerenciamento de dados. Válvulas solenóides de três vias (V1 e V2); célula de eletrodissolução (CE); bomba peristáltica (Bp); linhas condutoras de ar e eletrólito (Ar e El); saída de impressora (LPT1); tubos condutores de polietileno (—) e contatos elétricos (---)

O destino do material eletrodissolvido depende do sistema de detecção empregado no processo. Nas determinações efetuadas por FAAS o material é aspirado diretamente no nebulizador do espectrômetro. No caso da detecção por GFAAS, este é primeiramente depositado nos copos do amostrador, para em seguida ser introduzido no forno de grafite pelo pipetador automático.

No primeiro caso, o registro do sinal é transiente, visto que a detecção é efetuada com a amostra em movimento em relação ao detector, característica dos sistemas FIA. No segundo caso, estão envolvidas as etapas clássicas exigidas pela metodologia em questão: secagem, pirólise e atomização, as quais são dependentes de tempo, o que caracteriza um processo descontínuo.

Ressalte-se aqui que, após efetuada a primeira eletrólise os processos seguintes de amostragem para o forno de grafite e eletrodissolução para o amostrador automático ocorrem simultaneamente. Como os procedimentos de eletrodissolução, via de regra, são mais velozes que o tempo total de uma determinação por GFAAS, esta última etapa determina a velocidade analítica do processo como um todo.

O programa de controle, por intermédio da saída paralela do microcomputador, comuta os sinais na entrada de um "drive" de potência¹⁰ (ULN 2004) o qual aciona diretamente a fonte de corrente e as válvulas solenóides. ULN 2004 é um circuito integrado com capacidade de drenar correntes de até 600 mA ao contrário da saída paralela do computador que não suporta correntes superiores a 10 mA. A indicação de qual saída do ULN 2004 está acionada é realizada por "LEDs" ligados na configuração de anodo comum.

O programa¹¹ para controle de acionamento de válvulas e da fonte de corrente foi desenvolvido em linguagem Turbo Pascal versão 7.0, de acordo com o algoritmo da Figura 2. Inicialmente o programa configura a frequência de interrupção do relógio do computador (IRQ 0) para 1000 Hz e em seguida aponta o respectivo vetor de interrupção para a rotina do usuário (rotina de acionamento da placa paralela). Desta forma, o tempo de acionamento mínimo é modificado dos usuais 55 para 1 ms. A leitura dos parâmetros de um arquivo de inicialização é realizada a partir do disco rígido. Os parâmetros lidos do disco podem ser alterados via teclado e salvos em um novo arquivo de inicialização (com o mesmo nome ou com nome diferente), ou por leitura de outro arquivo de inicialização já existente no disco. É permitido configurar individualmente até 56 acionamentos de forma sequencial, com tempo de duração variável a partir de 1 ms até 65 s (65.535 ms). A saída da placa paralela pode ser alterada em cada passo de acionamento, de forma a se obter os diversos níveis de corrente e o acionamento das diversas válvulas. Adicionalmente foi desenvolvido de forma similar uma versão do programa para ambiente Windows 95.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O desempenho da fonte de corrente, bem como do sistema de automação do processo foi avaliado em estudos quantitativos de alguns componentes em ligas de latão por espectrometria de absorção atômica. Neste sentido, foram efetuados estudos com atomização em chama e em forno de grafite. Levando-se em conta a faixa de concentrações destes elementos nos materiais de referência, foi selecionado o Sn para determinações por GFAAS e o Pb por FAAS.

Como eletrólito suporte foi selecionado o HNO_3 0,5 mol L^{-1} . A opção por este eletrólito foi baseada na excelente performance deste em estudos realizados com eletrodissolução anódica de ligas não ferrosas¹². Outra importante característica deste eletrólito é o baixo nível de interferências de fundo na maioria das técnicas espectrométricas.

A vazão do eletrólito foi escolhida levando-se em consideração a intensidade do sinal analítico e a minimização da ocorrência de precipitados no percurso analítico. Para vazões abaixo de 5 mL min^{-1} foi observada a formação de um precipitado

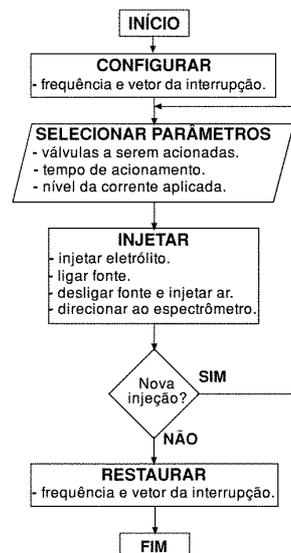


Figura 2. Fluxograma do programa de controle de dados.

negro ao redor do catodo. Este efeito pode ser atribuído à ocorrência de reações secundárias tais como a formação de óxidos e/ou hidróxidos cúpricos e cuprosos em torno da superfície anódica. Altas vazões do eletrólito além de propiciarem menores tempos de residência dos produtos da eletrólise no interior da câmara, favorecem a renovação contínua da superfície anódica. Em vazões superiores a 6 mL min^{-1} não foi observada a formação de produtos sólidos. Elegeu-se 9 mL min^{-1} como vazão ideal no processo.

A superfície lisa das cavidades formadas nas ligas em consequência das eletrólises, em quaisquer das condições utilizadas, indicam a inexistência de dissolução preferencial em função dos diferentes potenciais de oxidação de seus constituintes. Este efeito também evidencia que o processo eletrolítico ocorre em uma região transpassiva de potencial, confirmando a minimização da ocorrência de reações paralelas. Também é importante salientar que, com as condições otimizadas, não foi observada formação de bolhas devido à evolução de gases. É conhecido, que a presença de bolhas no sistema conduz a resultados errôneos de absorvância⁷.

Nas determinações efetuadas por GFAAS, o tempo de eletrólise foi otimizado levando-se em conta a vazão do eletrólito suporte utilizada de forma que o volume de material eletrodissolvido comportasse nos copos do amostrador automático. O tempo escolhido foi de 10 s.

A correlação obtida entre o sinal analítico em absorvância e a intensidade de corrente aplicada durante a eletrólise de uma amostra de latão, tanto para chumbo quanto para estanho, foi linear em toda a faixa de corrente utilizada. Deste modo, com o eletrólito bombeado a 9 mL min^{-1} , eletrólises de 10 s, mostraram uma variação linear ($Y = 0,01 + 0,389 X$, sendo X em A) para chumbo e ($Y = 0,03 + 0,287 X'$, sendo X' em A) para estanho. Os valores de absorvância se referem a uma amostra contendo 1,47 % (m/m) de chumbo e 0,050 % (m/m) de estanho. As correntes utilizadas neste experimento variaram de zero a 500 mA.

Para obtenção das curvas analíticas a partir dos materiais de referência, foram efetuadas eletrólises de 10 s, com aplicação de 150 mA de corrente e com o eletrólito bombeado a 9 mL min^{-1} . As equações obtidas por regressão linear foram $Y = 0,02 + 0,035 X$, onde Y é a absorvância em área de pico e X a concentração de chumbo em % (m/m), e $Y' = 0,02 + 7,06 X'$, onde Y' é a absorvância em área de pico e X' é a concentração de estanho em % (m/m).

As Tabelas 2 e 3 apresentam as concentrações obtidas para o chumbo e estanho respectivamente, em cinco amostras de latão.

Cada medida foi obtida por média de três eletrodissoluções sucessivas. Com a finalidade de se avaliar a exatidão e precisão dos resultados analíticos obtidos com o sistema proposto, foram efetuadas determinações com a metodologia convencional com ajuste da solução analítica para os elementos majoritários da liga (cobre e zinco). Também foram obtidos dados por OES. Os resultados destas determinações também constam nas referidas tabelas.

Tabela 2. Concentrações de chumbo, %(m/m) em amostras de latão obtidas por:

- Espectrografia de emissão ótica por arco de corrente direta (OES);
- Dissolução química com espectrometria de absorção atômica em chama (CD-FAAS);
- Eletrodissolução anódica e espectrometria de absorção atômica de chama em sistemas de injeção em fluxo (FIA-AE-FAAS).

Amostra	OES	CD-FAAS*	FIA-AE-FAAS
1	1,12 ± 0,06	1,32 ± 0,012	1,09 ± 0,04
2	1,47 ± 0,07	1,68 ± 0,008	1,39 ± 0,07
3	2,28 ± 0,10	2,54 ± 0,008	2,31 ± 0,09
4	2,34 ± 0,10	2,68 ± 0,013	2,49 ± 0,10
5	2,53 ± 0,10	2,63 ± 0,007	2,58 ± 0,20

* com ajuste de matriz para cobre e zinco

Tabela 3. Concentrações de estanho, %(m/m) em amostras de latão obtidas por:

- Espectrografia de emissão ótica por arco de corrente direta (OES);
- Dissolução química e espectrometria de absorção atômica em chama (CD-FAAS);
- Eletrodissolução anódica e espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em sistemas de injeção em fluxo (FIA-AE-GFAAS).

Amostra	OES	CD-FAAS*	FIA-AE-GFAAS
1	0,082 ± 0,004	0,083 ± 0,004	0,081 ± 0,006
2	0,105 ± 0,005	0,110 ± 0,003	0,108 ± 0,007
3	0,159 ± 0,009	0,171 ± 0,004	0,133 ± 0,008
4	0,232 ± 0,012	0,236 ± 0,017	0,238 ± 0,020
5	0,373 ± 0,019	0,334 ± 0,005	0,320 ± 0,028

* com ajuste de matriz para cobre e zinco

O desvio padrão estimado para dez medidas da amostra de concentração mais baixa de chumbo foi de $s = 0,0003$ s (em absorvância em área de pico). O limite de detecção (LD) foi calculado com base na equação $LD = 3 s / a$, onde a é o coeficiente angular obtido da curva analítica. O LD estimado desta forma para chumbo foi de 0,03 % (m/m).

O desvio padrão estimado para dez medidas da amostra de concentração mais baixa em estanho foi de $s = 0,0032$ s (em absorvância em área de pico). O limite de detecção estimado foi de 0,001% (m/m).

A análise das tabelas anteriores revela boa concordância entre os resultados obtidos pelo sistema proposto e aqueles provenientes dos métodos comparativos. Através da aplicação de estudo estatístico (teste "t" emparelhado, com $P=0,05$), pode-se observar que não há diferença significativa entre as determinações de Pb efetuadas pelo método proposto e por OES. Em relação às determinações de Sn, os resultados obtidos com o método proposto não diferem significativamente daqueles obtidos com quaisquer dos métodos comparativos utilizados. A única discordância estatística ocorre na determinação de Pb com o sistema proposto e com CD-FAAS. De qualquer forma, conforme observa-se na tabela, os dados obtidos com a última técnica foram sempre mais elevados que os obtidos nas outras, o que pode sugerir algum erro experimental tendencioso durante a execução destas determinações, tais como problemas instrumentais ou durante a calibração.

Para o estudo com chumbo, o desvio padrão estimado para uma série de medidas ($n=5$) efetuadas no mesmo ponto e em pontos diferentes da amostra foi sempre inferior a 5%. Para o estanho, por outro lado, o desvio padrão estimado para medidas efetuadas no mesmo ponto foi abaixo de 2% enquanto que para diferentes pontos da amostra, foi sempre inferior a 4%. Para este estudo de repetibilidade foi utilizada uma amostra contendo 1,47% (m/m) de chumbo e 0,085% (m/m) de estanho.

Com relação às medidas efetuadas por FAAS a velocidade analítica do processo foi de cerca de 60 determinações por hora. Nas medidas efetuadas por GFAAS, a velocidade analítica ficou em torno de 30 determinações por hora.

Uma das principais características em termos analíticos do sistema proposto, é a possibilidade de utilização dos 16 níveis crescentes de corrente proporcionados pela fonte e controlados pelo computador, o qual pode facilitar o ajuste do sinal analítico do elemento de interesse dentro da faixa de trabalho do espectrômetro. Obviamente que este ajuste só é possível até uma certa concentração do elemento na amostra, acima da qual é necessário que se promova uma diluição adequada. Contudo, com um pequeno ajuste no sistema e introdução de uma terceira válvula solenóide microcontrolada é possível efetuar diluições em linha⁷.

CONCLUSÕES

O sistema proposto é adequado para dissolução em linha de ligas metálicas. A determinação de Sn por GFAAS mostrou boa exatidão e precisão, concordantes com dados obtidos pelo método convencional com dissolução química e igualmente com OES. Para a determinação de Pb por FAAS as mesmas considerações podem ser efetuadas. Diferença estatística entre sistema proposto e o convencional para Pb, pode ser atribuída a erro instrumental ou de calibração. A possibilidade de uso dos diferentes níveis de correntes pode facilitar o ajuste de sensibilidade ao analito dentro da faixa de trabalho do espectrômetro. Este procedimento pode ser estendido a determinações de outros elementos em ligas não ferrosas.

AGRADECIMENTOS

A Ricardo Hawerth Wiggers, pelo auxílio na confecção da fonte de corrente. Ao CNPq, CAPES e FINEP pelo suporte financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Baker, A. A.; Headridge, J. B.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *125*, 93.
2. Bergamin F^o. H.; Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Arruda, E. C.; Coutinho, C. A.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *190*, 177
3. Bergamin F^o. H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Nóbrega, J. A.; Mesquita, M.; Souza, I. G.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *214*, 397.
4. Souza, I. G.; Bergamin F^o. H.; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Reis, B. F.; Gine, M. F.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *245*, 211.
5. Souza, I. G.; Bergamin F^o. H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Oliveira, P. V.; Nóbrega, J. A.; *Quím. Nova* **1992**, *15*, 204.
6. Dulski, T. R.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 29R.
7. Reis, B. F.; *Quím. Nova* **1996**, *19*, 51.
8. Weltz, B.; Shubert-Jaccobs, M.; Guo, T.; *Talanta* **1992**, *39*, 1097.
9. Vogel, A. I.; *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical* 5th ed., Longman Scientific & Technical, Inglaterra, 1989, p. 769.
10. Linear Circuits Data Book. Texas Instruments, 1987.
11. Brien, S. O.; *Turbo Pascal 6.0 - Completo e Total* McGraw - Hill, São Paulo, 1979.
12. Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P.; Huang, B.; *Anal. Chim. Acta.* **1991**, *243*, 65.