

REFERÊNCIAS

- ¹ Sandell, E.B.; "Error in Chemical Analysis", in "Treatise on Analytical Chemistry", editado por I.M. Kolthoff e P.J. Elving, Volume 1, Parte 1, The Interscience Encyclopedia, Inc, Cap. 2, (1967).
- ² Skoog, D.A. e West, D.M.; "Fundamentals of Analytical Chemistry", 2nd ed. Holt, Rinehart and Winston, Inc., Cap. 3, (1969).
- ³ Dick, J.G.; "Analytical Chemistry", McGraw-Hill Book Co., Cap. 3, (1973).
- ⁴ Spiridonov, V.P. e Lopatkin, A.A.; "Tratamiento Matemático de Datos Físico-Químico", Editorial MIR, Cap. 4, (1973).
- ⁵ Laitinen, H.A. e Harris, W.E.; "Chemical Analysis: An Advanced Text and Reference", 2nd ed., McGraw-Hill Book Co., Cap. 26, (1975).
- ⁶ Ohlweiler, O.A.; "Química Analítica Quantitativa", Volume 1, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2ª edição, Cap. 15, (1976).
- ⁷ Baccan, N., de Andrade, J.C., Godinho, O.E.S. e Barone, S.; "Química Analítica Quantitativa Elementar", 2ª edição, Editora Edgard Blücher Ltda., Cap. 1, (1985).
- ⁸ Cardone, M.J.; "Detection and Determination of Error in Analytical Methodology. Part. I. In the Method Verification Program", J. Assoc. Off Anal. Chem., (1983), 66, 1257.
- ⁹ Cardone, M.J.; "Detection and Determination of Error in Analytical Methodology. Part II. Correction of Corrigible Systematic Error in the Course of Real Sample Analysis", J. Assoc. Off. Anal. Chem., (1983), 66, 1283.
- ¹⁰ Wilson, A.L.; "Performance Characteristics of Analytical Methods – IV", Talanta, (1974), 21, 1109.
- ¹¹ Youden, W.J.; "Accuracy of Analytical Procedures", J. Assoc. Off. Anal. Chem., (1962), 45, 169.
- ¹² U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Gaithersburg, Maryland 20899, Estados Unidos.
- ¹³ National Institute for Environmental Studies, Japan Environment Agency, Yatabe-machi, Tsukuba, Ibaraki 305, Japão.
- ¹⁴ International Atomic Energy Agency, Wagramerstrasse 5, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria.
- ¹⁵ Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, Cidade Universitária "Armando Salles de Oliveira", CEP 05508 – São Paulo – SP.
- ¹⁶ Youden, W.J.; "Technique for Testing the Accuracy of Analytical Data", Anal. Chem., (1947), 19, 946.
- ¹⁷ Cardone, M.J. e Lehman, J.G.; "Detection and Determination of Error in Analytical Methodology. Part IIB. Direct Computational Technique for Making Corrigible Systematic Error Correction", J. Assoc. Off. Anal. Chem., (1985), 68, 199.
- ¹⁸ Cardone, M.J.; "New Technique in Chemical Assay Calculations. 1. A Survey of Calculations Practices on a Model Problem", Anal. Chem., (1986), 58, 433.
- ¹⁹ Cardone, M.J.; "New Techniques in Chemical Assay Calculations. 2. Correct Solution of the Model Problem and Related Concepts", Anal. Chem., (1986), 58, 438.
- ²⁰ Van Loon, J.C.; "Analytical Atomic Absorption Spectroscopy – Selected Methods", Academic Press, Cap. 1, (1980).
- ²¹ Saxberg, B.E.H. e Kowalki, B.R.; "Generalized Standard Addition Method", Anal. Chem., (1979), 51, 1031.

ARTIGO

SISTEMAS DE INJEÇÃO EM FLUXO PARA A DETERMINAÇÃO DE Ca, Mg, Na e K EM ÁGUAS, PLANTAS, ROCHAS E SEDIMENTOS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO E EMISSÃO ATÔMICA

F.J. Krug, E.A.N. Fernandes, I.A. Rufini, L.C.R. Pessenda e A.O. Jacintho

*Centro de Energia Nuclear na Agricultura – Universidade de São Paulo;
C. Postal 96 – 13400 Piracicaba (SP)*

recebido em 25/03/87

RESUMO

São propostos procedimentos simplificados empregando espectrometria de absorção e/ou emissão atômicas por injeção em fluxo, para a determinação de cálcio, magnésio, só-

dio e potássio em águas, digeridos de plantas, extratos de solos e solubilizados de rochas e sedimentos.

Através de um dimensionamento adequado do sistema (volume injetado, distância entre os pontos de injeção da amostra e de confluência, razão entre fluidos carregador e

confluente) é possível determinar estes metais em diferentes faixas de concentração, sem necessidade de prévia diluição das amostras. De um modo geral, nestas amostras podem ser encontrados teores de Ca, Mg, Na e K que oscilam entre 0 e 1000 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$.

Interferências químicas na determinação de cálcio e magnésio por AAS como chama ar-acetileno foram investigadas com sistemas FIA de zonas coalescentes em confluência, sendo definidas para cada razão íon interferente/íon a ser determinado as concentrações adequadas de lantânio ou estrôncio para a supressão das mesmas.

1. INTRODUÇÃO

A associação de sistemas de injeção em fluxo (FIA) a outras técnicas instrumentais tem viabilizado a solução de inúmeros problemas analíticos, oferecendo procedimentos alternativos para a determinação de elementos de interesse em uma ampla variedade de matrizes^{1,2}.

Uma das características da técnica FIA que despertou interesse nesse tipo de acoplamento é a de proporcionar um meio rápido e preciso de introdução automática de amostras em espectrômetros de absorção (AAS)³⁻⁷ e emissão atômicas (ICP-AES)^{8,9}, ou seja, permitir a transferência reprodutiva de uma porção representativa da amostra para o sistema de atomização, com alta eficiência^{10,11}.

Além disso, a habilidade dos sistemas FIA em diluir soluções de amostras altamente concentradas permite adequar as faixas de concentração para todos os analitos.

Apesar de recursos mais sofisticados como o da reamostragem da zona dispersa já terem sido estabelecidos para diluições automáticas¹², neste trabalho definiu-se um sistema simplificado para acoplar ao espectrômetro de absorção e emissão atômica (AES) dispensando o uso de um injetor-comutador eletrônico. Assim, o sistema proposto possibilita a determinação de cálcio, magnésio, sódio e potássio em águas, extratos de plantas e solubilizados de rochas e sedimentos, através de diluições e mascaramento automático de interferências.

Os procedimentos são caracterizados por velocidades analítica de 60 a 120 amostras por hora, boa precisão (desvio padrão relativo das medidas em geral menor do que 3%) e exatidão comparável à dos métodos alternativos empregados.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Instrumentos e Acessórios

Um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer, modelo 503, com chama ar-acetileno, foi utilizado para as determinações de cálcio e magnésio e um fotômetro de chama Micronal, modelo B 262, com chama ar-butano, foi empregado para as determinações de sódio e potássio, ambos sendo conectados a registradores Radiometer REC-61 com unidade REA-112 de alta sensibilidade.

Os fluxos de reagentes, padrões e amostras foram man-

tidos por bomba peristáltica Ismatec mp 13 GJ4, equipada com tubos de bombeamento Tygon. Na montagem dos sistemas, foram usados tubos de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm. A introdução da amostra e de reagentes no percurso analítico foi efetuada através de injetor comutador proporcional¹³ operado manualmente.

2.2 Reagentes, padrões e amostras

Todos os reagentes empregados foram de qualidade analítica, sendo utilizada água destilada-deionizada no preparo das soluções.

A solução padrão estoque de cálcio (10 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) foi preparada dissolvendo-se 24,9730 g de CaCO_3 em 200 mL de HNO_3 3M e completando-se o volume a 1000 mL. As soluções padrão estoque de magnésio (10 000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), de potássio e sódio (1000 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) foram preparadas dissolvendo-se respectivamente 101,3280 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,9069 g de KCl e 3,6978 g de NaNO_3 em 1000 mL de água.

Através de diluições aquosas das soluções estoque foram obtidas soluções padrão de trabalho. Prepararam-se também soluções estoque e de trabalho de ferro, fósforo, silício e alumínio.

A partir de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ foram preparadas soluções de 0,3, 1,0, 3,0 e 10,0% de lantânio e estrôncio em HNO_3 0,1 M.

As amostras de águas naturais foram coletadas, filtradas através de membrana de 0,45 μm e preservadas pela adição de 1 mL de ácido nítrico concentrado por litro. Os digeridos de plantas foram obtidos através da solubilização nítrico perclórica das amostras¹⁴ e os solubilizados de rochas por decomposição com água-régia, ácido fluorídrico e perclórico em bomba de teflon¹⁵, com exceção do calcáreo que foi solubilizado com ácido clorídrico.

Os fluxos carregadores C_S e C_{I_n} (Figura 1b), respectivamente das amostras e padrões (S) e dos interferentes (I_n), foram de água deionizada.

3. DIAGRAMA DE FLUXO

Os sistemas de fluxo utilizados neste trabalho encontram-se esquematizados na Fig. 1; a configuração por confluência de zonas coalescentes simétricas¹⁰ (Fig. 1b) propiciou um estudo detalhado de simulação de interferências químicas e de escolha dos supressores mais adequados. Neste sistema, quando o injetor (I) está na posição de amostragem, como ilustrado na figura, a amostra (S) e a solução de íon interferente (I_n) são aspirados para encher suas alças de amostragem correspondentes (L_S e L_{I_n}), os excessos sendo descartados (W). Quando a porção central do injetor é movida à posição alternativa, os volumes selecionados de amostra e interferente são introduzidos em seus respectivos carregadores (C_S e C_{I_n}), formando duas zonas definidas e reprodutivas que se encontram no ponto de confluência x, onde o íon interferente é adicionado à amostra.

No próximo ponto de confluência y, soluções supressoras de interferência (lantânio ou estrôncio, para a determinação de cálcio e magnésio por AAS, e de KCl e NaCl , pa-

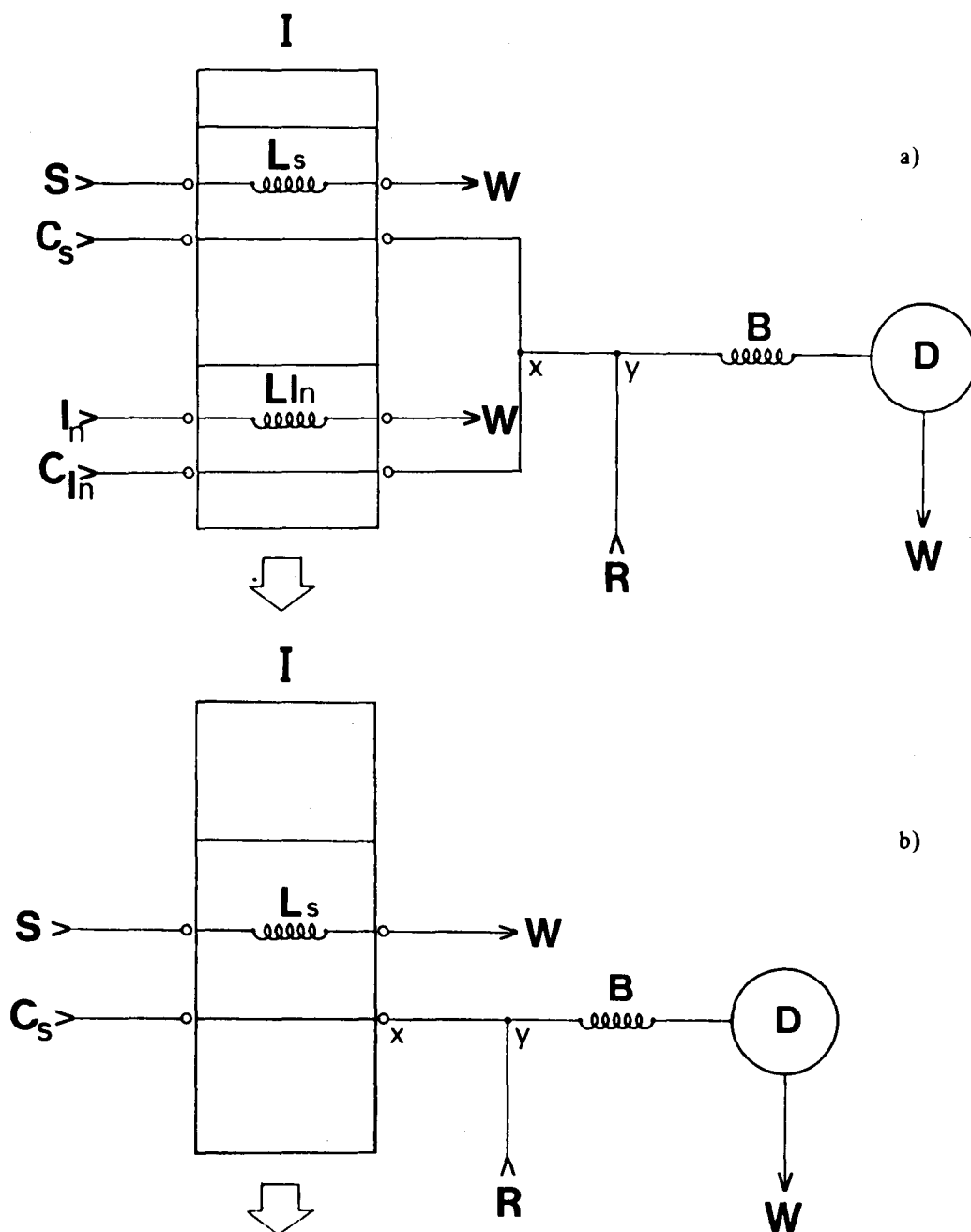


Figura 1. Diagramas de fluxo dos sistemas utilizados.

a) proposto para os trabalhos de rotina.

b) utilizado para estudos dos parâmetros físicos e químicos do método.

S e I_n : soluções da amostra ou padrões e dos interferentes e C_s e C_{in} , os respectivos carregadores; L_s e L_{in} : os volumes injetados; R : solução confluenta supressora de interferências; B : bobinas de reação.

ra a determinação de sódio e potássio por AES), encontram a zona de amostra, sendo misturadas na bobina de reação (B). A zona resultante é dirigida ao detector (D) e o sinal transiente de absorvância, proporcional à concentração do analito a ser determinado, é registrado e as alturas de pico medidas.

4. PROCEDIMENTO

4.1 Definição das características dos sistemas empregados

Preliminarmente, com um sistema em linha única, avaliou-se a dispersão em função da vazão, dimensões do per-

curso analítico e volume injetado de amostra, estabelecendo-se os parâmetros para a definição dos sistemas de fluxo a serem utilizados². Entretanto, uma vez que este sistema não possibilitava diluições acima de 1:10, mantendo boa velocidade analítica, utilizou-se um segundo sistema (Fig. 1a) apresentando configuração em confluência de modo a permitir diluições de até 1:100. Com esta configuração, foram estudadas as vazões da solução carregadora da amostra (C_S), da solução confluyente (R) e o comprimento da linha de transmissão entre o ponto de injeção da amostra (x) e o ponto de confluência (y).

Uma avaliação da dispersão em função do comprimento do percurso analítico, com os outros parâmetros de fluxo constantes, permitiu a escolha do local do ponto de confluência (y) para que as diluições desejadas fossem alcançadas. Neste estudo, empregou-se o sistema da Fig. 1a com os seguintes parâmetros: C_S e R, água com vazões de 1,0 e 5,8 mL . min⁻¹, respectivamente; S, soluções padrão de cálcio 300, 600 e 900 $\mu\text{g Ca} \cdot \text{mL}^{-1}$; L_S , de 5 μL , correspondendo ao corpo central do injetor com 1 cm de transpasso; L_R , bobina de 100 cm e linhas de transmissão xy de 0 a 100 cm.

4.2 Avaliação e superação das interferências

Os efeitos dos elementos interferentes na determinação de cálcio e magnésio foram investigados através do sistema da Fig. 1b, com os seguintes parâmetros: C_S e C_{In} , água destilada bombeada a 2,9 mL . min⁻¹; S, soluções padrão 0, 2, 4, 10 e 20 $\mu\text{g Ca} \cdot \text{mL}^{-1}$ e 0, 1 e 10 $\mu\text{g Mg} \cdot \text{mL}^{-1}$; I_n , soluções padrão dos íons interferentes 0, 2, 20, 200 $\mu\text{g Al} \cdot \text{mL}^{-1}$; 0 e 200 $\mu\text{g P} \cdot \text{mL}^{-1}$; 0 e 200 $\mu\text{g Fe} \cdot \text{mL}^{-1}$; 0 e 200 $\mu\text{g P} \cdot \text{mL}^{-1}$; 0 e 200 $\mu\text{g Fe} \cdot \text{mL}^{-1}$; 0, 20 e 40 $\mu\text{g Si} \cdot \text{mL}^{-1}$. L_S e L_{In} , com 50 cm de comprimento, corresponderam a um volume injetado de 250 μL ; B, bobina de 100 cm; R, soluções contendo 0,3, 1,0, 3,0 e 10% (w/v) de lantânio ou estrôncio, bombeadas a 1,0 mL . min⁻¹.

Com o sistema proposto (Fig. 1b), soluções padrão das espécies potencialmente interferentes (I_n) e do analito de interesse (S) foram injetadas simultaneamente em seus respectivos carregadores (C_{In} e C_S), encontrando-se no ponto x e propiciando perfeita sincronização das zonas de amostra e interferente. Após a mistura de ambas as zonas, os diversos graus de interferência e a eficiência de supressão foram avaliados pela confluência em y de fluxos de água destilada e de soluções supressoras, respectivamente.

Depois de definidas as concentrações das soluções supressoras, as mesmas foram recalculadas para o sistema 1a, de modo que ambos pudessem ser considerados similares.

4.3 Otimização para acoplamento ao FIA e características analíticas

Os parâmetros instrumentais de otimização do espectrômetro de absorção atômica corresponderam ao melhor ajuste da razão de gases componentes da chama (ar e acetileno) e ao posicionamento do queimador em relação ao feixe ótico. A taxa de aspiração foi mantida em 6 mL .

min⁻¹ e os comprimentos de onda escolhidos foram 422,4 e 285,2 nm para cálcio e magnésio, respectivamente. Para o fotômetro de chama foi utilizada chama de ar-butano e uma taxa de aspiração de 4,0 mL . min⁻¹.

As características analíticas do método tais como velocidade, precisão, estabilidade do sistema e consumo de reagentes foram testadas. A exatidão foi avaliada através da comparação dos resultados com aqueles obtidos por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido de argônio (ICP-AES) para o cálcio e magnésio e por espectrometria de emissão atômica com aspiração direta para o sódio e potássio (AES).

4.4 Aplicação do método

- Monta-se o sistema FIA conforme o diagrama da Fig. 1a empregando-se os parâmetros descritos na Tab. 1.
- Após a estabilização dos fluxos injetar as soluções padrão em triplicata.
- Similarmente injetar as amostras precedendo nova calibração a cada hora.
- Coletar as alturas dos picos registrados e proceder os cálculos com base na equação de calibração obtida por regressão linear.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com o diagrama de fluxos (Fig. 1a) é possível determinar os elementos de interesse nas diversas faixas de concentração, apenas intercambiando os fluxos carregadores e confluentes e variando o volume injetado de amostra. Assim, com uma vazão da solução carregadora de amostra (C_S) de 5,8 mL . min⁻¹ e uma confluyente do reagente (R) de 1,0 mL . min⁻¹, foram abrangidas as faixas de concentração para cálcio, magnésio, sódio e potássio em águas e plantas e para sódio e potássio em solos e rochas, unicamente pela diferenciação do volume injetado de amostra (Tab. 1).

Pela permuta das vazões do carregador da amostra e do confluyente, ou seja, (C_S) de 1,0 mL . min⁻¹ e (R) de 5,8 mL . min⁻¹, os elementos cálcio e magnésio puderam ser determinados em extratos de solos e rochas em concentrações de até 100 vezes àquelas observadas em amostras de água. Deve-se salientar que para o caso do magnésio, devido a sua alta sensibilidade de determinação por espectrometria de absorção atômica e também pela impossibilidade de se diminuir ainda mais o volume de amostra sem incorrer em perda de precisão optou-se por girar o queimador 30° em relação ao feixe ótico, permanecendo-se no mesmo comprimento de onda previamente escolhido.

Através da configuração do sistema da Figura 1a, a faixa ótima de concentração para cada analito pode ser alcançada, controlando-se a dispersão da zona da amostra pela variação do comprimento xy , isto é, da distância percorrida desde o injetor até o ponto de confluência. Pela análise das curvas de dispersão obtidas (Fig. 2), observa-se um pronunciado aumento na dispersão com aumento de xy até 50 cm. Entretanto, neste caso, a velocidade analítica é drasticamente comprometida, devido à baixa vazão do carrega-

Tabela 1. Parâmetros dos sistemas FIA quando acomodados ao AAS (Ca, Mg) e AES (Na, K).

CS: fluxo carregador de água destilada;

B: bobina de reação de 500 μl (100 cm);

distância entre o ponto de injeção da amostra (x) e a confluência do reagente (y): 10 cm.

Parâmetros	Águas				Plantas				Solos, rochas e sedimentos			
	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K	Ca	Mg	Na	K
($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0-10	0-5	0-20	0-10	0-100	0-50	0-10	0-500	0-1000	0-500	0-10	0-10
($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8	1,0	1,0	5,8	5,8
R ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	água	água	250K	250Na	água	água	500K	1000Na	água	água	250K	250Na
($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	5,8	5,8	1,0	1,0
L_S (μl)	250	50	50	250	10	5	50	5	5	5	50	250

dor da amostra ($1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) e à longa distância a ser percorrida. Deste modo, o percurso xy foi escolhido como sendo de 10 cm, estabelecendo-se um compromisso entre velocidade analítica e dispersão suficiente para uma linearidade aceitável, com uma adequada sensibilidade na faixa de concentração considerada.

Com relação aos interferentes foi possível observar que $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de ferro e fósforo provocaram depressões de 12 e 45% no sinal correspondente a $5 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de cálcio. O efeito do silício e do alumínio foi mais drástico, uma vez que $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ de qualquer destes elementos reduziram o mesmo sinal em 89%. Já para o magnésio, nas mesmas condições, somente o silício causou interferência, atenuando o sinal em 2 e 38% para 10 e $100 \mu\text{g} \cdot \text{Si} \cdot \text{mL}^{-1}$, respectivamente. Estes resultados estão em concordância com aqueles descritos na literatura¹⁸.

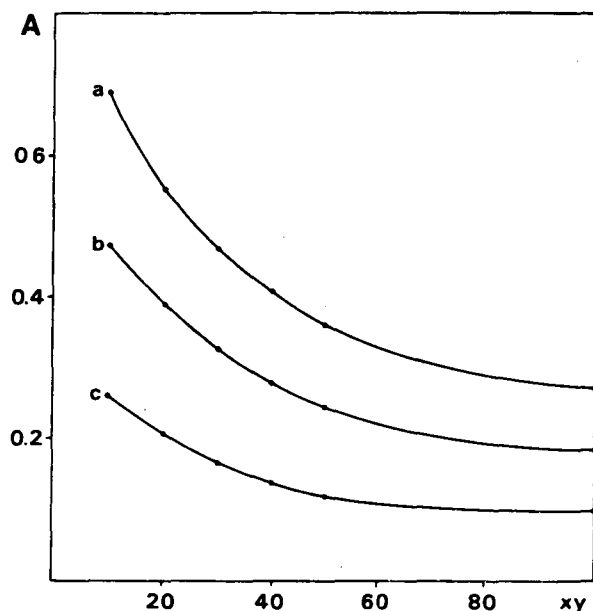


Figura 2. Dispersão de soluções de cálcio ($a = 300$, $b = 600$ e $c = 900 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) em função do comprimento da linha de transmissão entre o ponto de injeção da amostra (x) e o ponto de confluência (y).

Tais efeitos foram eliminados empregando-se soluções de lantânio a 3% (w/v) ou de estrôncio a 1% (w/v) para o fluxo confluyente de $1,0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ e de 0,6 e 0,2% (w/v) para o fluxo de $5,8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$. Nas determinações de sódio e potássio, foram utilizadas como "buffer" iônicas soluções de KCl e NaCl em concentrações que variam de 240 a $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, em função das concentrações dos referidos elementos nas diferentes matrizes.

O sistema proposto, além de altamente versátil e simples, caracteriza-se pela sua estabilidade, permitindo determinações com boa precisão (desvio padrão relativo das me-

Tabela 2. Resultados da determinação de Ca e Mg em águas, digeridos de plantas (dil. 1:100) e solubilizados de rochas (dil. 1:100) obtidos com o sistema FIA-AAS e por espectrometria de emissão com plasma induzido. Valores médios de 3 repetições.

Amostras	Ca ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)					
	Águas		Plantas		Rochas	
	FIA-AAS	ICP	FIA-AAS	ICP	FIA-AAS	ICP
1	6,8	6,8	27,0	28,1	179	181
2	1,7	1,6	98,0	97,1	195	793
3	4,2	4,2	20,6	21,6	60	63
4	6,9	6,8	81,7	83,9	2455	2500
5	1,3	1,1	38,0	36,7	189	186
6	9,1	8,8	42,6	43,7	88	93
7	9,9	9,3	85,8	87,0	780	812

Amostras	Mg ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)					
	Águas		Plantas		Rochas	
	FIA-AAS	ICP	FIA-AAS	ICP	FIA-AAS	ICP
1	3,6	3,7	22,2	22,5	26	27
2	2,3	2,2	25,4	25,2	1200	1260
3	1,0	1,0	40,5	41,2	470	465
4	3,4	3,8	11,2	11,2	1460	1440
5	2,8	2,8	32,7	31,0	172	168
6	0,9	0,9	18,2	17,9	430	440
7	3,0	3,1	14,8	14,6	162	158

Tabela 3. Resultados da determinação de K e Na em águas, digeridos de plantas (dil. 1:100) e solubilizados de rochas (dil. 1:100) obtidos com o sistema FIA-AES e por espectrometria de emissão atômica com aspiração direta. Valores médios de 3 repetições.

Amostras	K ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)					
	Águas		Plantas		Solos	
	FIA-AES	AES	FIA-AES	AES	FIA-AES	AES
1	4,9	5,1	251	249	7,1	6,9
2	1,2	1,3	119	116	2,1	2,2
3	3,8	3,8	198	190	4,5	4,3
4	8,2	8,2	368	365	7,7	7,9
5	2,6	2,7	75	77	8,7	8,7
6	5,0	4,9	318	316	5,0	4,9
7	1,3	1,3	42	39	3,4	3,5

Amostras	Na ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)					
	Águas		Plantas		Solos	
	FIA-AES	AES	FIA-AES	AES	FIA-AES	AES
1	15,0	15,4	5,3	5,5	1,8	1,8
2	13,6	13,7	3,2	3,1	4,1	4,0
3	5,9	5,8	5,0	5,0	1,4	1,4
4	9,5	9,7	8,8	8,9	0,8	0,8
5	2,9	2,7	2,7	2,5	5,1	4,9
6	21,0	21,0	4,3	4,4	7,0	6,9
7	13,9	14,0	5,5	5,7	2,1	2,1

didadas em geral menor que 3%) e com uma velocidade analítica de 60 a 120 amostras por hora. Com relação à exatidão, os resultados obtidos, e que constam das Tabelas 2 e 3, foram comparáveis àqueles obtidos pelos métodos alternativos utilizados.

Os autores agradecem o apoio financeiro recebido da FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) e do CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico).

6. REFERÊNCIAS

- Ruzicka, J. and Hansen, H. *Anal. Chim. Acta*, (1986) 179, 1.
- Valcarcel, M. and Castro, M.D. Luque de "Análisis por Inyección en Flujo", *Pub Mont de Piedad y Depto. de Química Analítica, Córdoba, Espanha* (1984) 449 pp.
- Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J.; Bergamin F^o, H. and Jorgensen, S.S.; *Anal. Chim. Acta*, (1979) 104, 279.
- Zhaolum, F.; Harris, J.M.; Ruzicka, J. and Hansen, E.H. *Anal. Chem.* (1985) 57, 1457.
- Wolf, W.R. and Stewart, K.K. *Anal. Chem.* (1979) 15, 1201.
- Brown, M.W. and Ruzicka, J. *Analyst*, (1984) 109, 1091.
- Appleton, J.M.H. and Tyson, J.F. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, (1986) 1, 63.
- Jacinto, A.O.; Zagatto, E.A.G.; Bergamin F^o, H.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; Bruns, R.E.; Kowalski, B.R. *Anal. Chim. Acta*, (1981) 130, 243.
- Zagatto, E.A.G.; Jacinto, A.O.; Krug, F.J. and Reis, B. F.; Bruns, R.E. and Araújo, M.C.U. *Anal. Chim. Acta*, (1983) 145, 169.
- Browner, R.F. and Boorn, A.W. *Anal. Chem.* (1984) 56, 786 A.
- Browner, R.F. and Boorn, A.W. *Anal. Chem.* (1984) 56, 875 A.
- Reis, B.F.; Jacinto, A.O.; Mortatti, J.; Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; Bergamin F^o, H. and Pessenda, L.C.R. *Anal. Chim. Acta*, (1981) 123, 221.
- Krug, F.J.; Bergamin F^o, H. and Zagatto, E.A.G. *Anal. Chim. Acta*, (1986) 179, 103.
- Zagatto, E.A.G.; Jacinto, A.O.; Reis, B.F.; Krug, F.J.; Bergamin F^o, H.; Pessenda, L.C.R.; Mortatti, J.; Giné, M.F. "Manual de análises de plantas e águas empregando sistemas de injeção em fluxo"; *Publicação Especial do Cena*, (1981) 45 pp.
- Jacinto, A.O.; Figueiredo, B.R.; Reis, B.F.; Zagatto, E. A.G.; Krug, F.J.; Giné, M.F.R.; Araújo, M.C.U.; Pereira, N.M. and Bruns, R.E. *Análise Química de Rochas por ICP-AES*, Editora da Unicamp (1985) 134 pp.
- AOAC - Association of Official Analytical Chemists (1984) *Official Methods of Analysis*. 13^a ed. Washington, AOAC, 1141 pp.
- Bergamin F^o, H.; Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J. and Reis, B.F. *Anal. Chim. Acta*, (1978) 101, 17.
- Riandey, C. in *Atomic Absorption Spectrometry*, Ed. M. Pinta, Adam Hilger, London, (1975) 89.