

A ANÁLISE QUÍMICA POR INJEÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO.

B. F. Reis, M. F. Giné e E. A. M. Kronka

*Centro de Energia Nuclear na Agricultura — USP;
13400 — Piracicaba (SP).*

Recebido em 20/07/88.

ABSTRACT

A brief review is given of the major characteristics of flow injection analysis. Emphasis is placed on flow configurations, methodological and practical aspects. Various factors which may lead to variations of sensitivity are discussed.

INTRODUÇÃO

A análise química por injeção em fluxo contínuo, pode ser definida como um processo de automatização de procedimentos analíticos, no qual a amostra em solução aquosa é introduzida em um fluido carregador que a transporta em direção ao detector. Durante o transporte a amostra pode receber reagentes, sofrer reações químicas e passar por etapas de separação, concentração, etc.

Esse processo foi proposto em 1975 (1) e introduzido no Brasil em 1976 por pesquisadores do CENA/USP (2-4). Atualmente, em outras universidades brasileiras são desenvolvidas pesquisas nesta área, e suas aplicações tem sido adotadas por muitas indústrias em seus laboratórios. Assim, o número de pessoas que utilizam esse processo como ferramenta de trabalho e de pesquisa vem aumentando ao longo do tempo.

A análise química por injeção em fluxo contínuo experimentou uma grande evolução desde que foi proposta, sendo que muitas informações básicas tem sido publicadas. Entretanto, essas informações estão dispersas na literatura (5,6), o que dificulta o aprendizado do iniciante.

Alicerçados em nossa experiência em pesquisas com esse processo, acreditamos que a melhor maneira para entendê-lo, é levantando as suas principais características, as quais são abordadas neste artigo.

SISTEMAS DE ANÁLISE QUÍMICA POR INJEÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO.

Descrição do sistema.

Em geral, o processo de análise química por injeção em fluxo contínuo, pode ser dividido em quatro partes: propulsão dos fluidos, injeção da amostra, reação e detecção.

A propulsão dos fluidos pode ser à vazão constante ou a pressão constante. Quando o sistema de análise trabalha à vazão constante, o meio mais empregado para movimentar o fluido carregador e as soluções dos re-

agentes, é a bomba peristáltica. Esta deve possuir torque suficiente para manter a vazão constante, mesmo que ocorram variações na impedância hidrodinâmica do sistema. A impedância hidrodinâmica aumenta com o comprimento do percurso analítico, com a viscosidade das soluções e com a diminuição do diâmetro interno da tubulação. Define-se como percurso analítico o espaço por onde o fluido carregador transporta a amostra para o detector.

Em sistemas de análise química por injeção em fluxo contínuo a pressão constante, tem sido empregados dispositivos de ação gravitacional como propulsores de fluidos. Nestes casos, a vazão pode diminuir, se aumentar a viscosidade das soluções e/ou as dimensões de percurso analítico. Isso limita a versatilidade do sistema, embora seja menos dispendioso para implantá-lo (7,8).

O injetor é o dispositivo fundamental do sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo. Além de introduzir a amostra no percurso analítico, pode ser empregado para selecionar as vazões do carregador e dos reagentes e também variar o comprimento do percurso analítico, o que aumenta a flexibilidade do processo (9-11). Vários tipos de injetores tem sido apresentados na literatura, sendo os mais comuns o de válvula rotatória (rotary valve), desenvolvido por Ruzicka e Hansen (5), e o injetor proporcional desenvolvido pelos pesquisadores da Seção de Química Analítica do CENA/USP, o qual foi empregado na execução dos experimentos abordados neste artigo. Esse injetor além de ser muito versátil, é muito fácil de ser construído. Consiste em três peças de acrílico, sendo duas fixas e uma móvel. A peça central pode ser deslocada em relação às laterais, um passo para frente ou para trás, e vice-versa, conforme mostra a figura 1. Por meio desse movimento o injetor coleta a amostra e a insere no percurso analítico.

O percurso analítico é onde ocorrem as reações químicas necessárias à detecção da espécie de interesse. Assim, o dimensionamento do mesmo deve levar em conta, o tempo de residência da amostra, e portanto, as vazões do carregador e dos reagentes.

A figura 2 mostra que o aumento do percurso analítico, implica em diminuição da absorvância, o que ocorre devido ao processo de dispersão (5). Se houver uma reação química em desenvolvimento, o ganho de sinal, à medida que a reação progride, pode ser maior que a perda por dispersão. Neste caso, o comprimento do percurso analítico deve ser escolhido em função da cinética da reação. O tempo de residência da amostra aumenta com

o percurso analítico, figura 2, o que resulta em diminuição da velocidade analítica (número de determinações por hora).

O tempo de residência da amostra pode ser aumentado, diminuindo-se a vazão do carregador, quando for necessário tempo mais longo para o desenvolvimento da reação.

Uma característica importante da análise química em fluxo contínuo à vazão constante, é que o tempo de trânsito entre o injetor e o detector, é exatamente o mesmo para padrões e amostras, podendo, em vista disso, as leituras serem feitas sem a reação se completar. Essa característica pode ser aproveitada para ajustar o sinal produzido dentro da faixa de operação do instrumento.

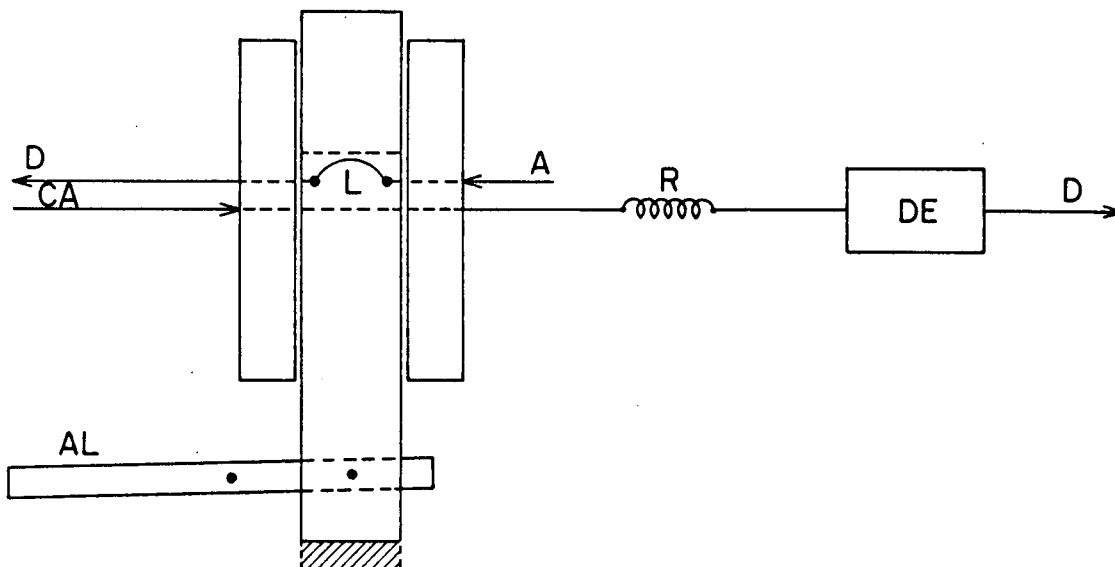


Figura 1: Diagrama de Fluxo em Linha Única. D - descarte, DE - detector, A - amostra, R - reator, CA - carregador da amostra, L - alça de amostragem, AL - alavanca. As 3 barras retangulares formam o injetor. As linhas tracejadas indicam passagens internas. A área achuriada indica a outra posição de repouso da barra central e as flechas indicam os sentidos da movimentação dos fluidos.

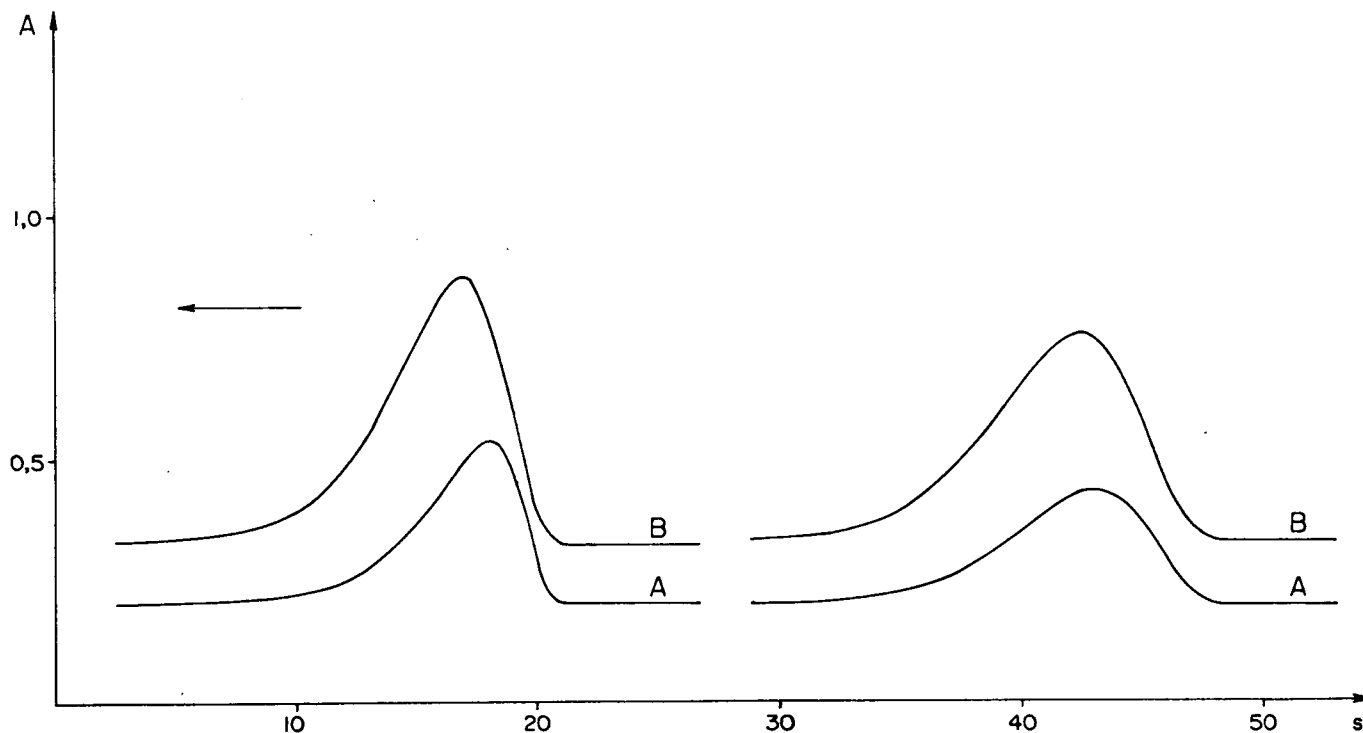


Figura 2: Efeito do comprimento da alça de amostragem e do percurso analítico na dispersão. Gráficos obtidos com o sistema da figura 1. Os gráficos da esquerda e os da direita, foram obtidos com percurso analítico de 100 e de 200 cm respectivamente. A e B correspondem às alças de amostragem de 12,5 e 25 cm, respectivamente. O percurso analítico e as alças de amostragem foram feitos com tubo de polietileno de 0,8 mm de diâmetro. A solução carregadora CA foi acetato de sódio 0,2 M (pH 4,7) com vazão de 3,6 ml/min e como amostra A foi empregada solução 0,01% m/v de cianina eriocromo-R preparada com a solução CA. A detecção foi efetuada em 540 nm.

Assim, para amostras concentradas, pode-se aumentar a vazão do carregador e desse modo aumentar a velocidade analítica.

Quanto aos detectores, tem sido empregados, praticamente, todos aqueles usuais em química analítica: espectrofotômetros de UV-VIS (1,4), espectrofotômetros de absorção atômica (12), potenciômetros (13), condutivímetros (14), espectrômetro de emissão com plasma(15), etc.

CONFIGURAÇÕES DOS SISTEMAS.

Sistema de linha única.

O sistema de análise química por injeção em fluxo contínuo mais elementar, é o de linha única, mostrado na figura 1. Nessa figura, o injetor está na posição de amostragem, sendo a amostra bombeada através da alça de amostragem. Deslocando-se a parte central do injetor para a outra posição de repouso, insere-se a alça de amostragem no caminho do fluido carregador e este transporta a amostra em direção ao detector. Durante o transporte a amostra se dispersa continuamente no fluido carregador, gerando um gradiente de concentração no percurso analítico. Monitorando-se a saída do detector com um registrador potenciométrico, obtém-se o gráfico mostrado na figura 2.

Em sistemas de análise química por injeção em fluxo contínuo, existem além das características próprias da reação química envolvida, aquelas relacionadas com a dinâmica de fluidos. Essas características devem ser consideradas quando projetamos o sistema de análise para a determinação da espécie química de interesse.

Para verificar as características intrínsecas da dinâmica de fluidos foi empregada uma solução de um corante, para simular a amostra e um sistema semelhante ao da figura 1 com um carregador inerte.

O volume de amostra empregado em cada determinação, é definido pelo comprimento de alça de amostragem. Aumentando-se o comprimento da alça aumenta-se o sinal gerado pelo detector, conforme mostram as figuras 2 e 3. Entretanto, a figura 3 mostra, também, que o aumento do sinal com a alça de amostragem tende a um limite máximo. Essa leitura máxima corresponde à situação de mínima dispersão e é obtida substituindo-se o carregador pela amostra. Diz-se, então, que a amostra está em volume infinito. Calcula-se a partir da figura 3, que as leituras de absorbância para percurso analítico de 50 cm, estão em torno de 20, 32, 48, 76 e 98% da leitura de volume infinito, para alças de amostragem de 12,5; 25,0; 50,0; 100,0 e 200,0 cm, respectivamente.

A figura 3 mostra que leituras com valores acima de 75% daquele obtido com a amostra em volume infinito, são conseguidas quando o comprimento da alça de amostragem é, no mínimo, o dobro do percurso analítico.

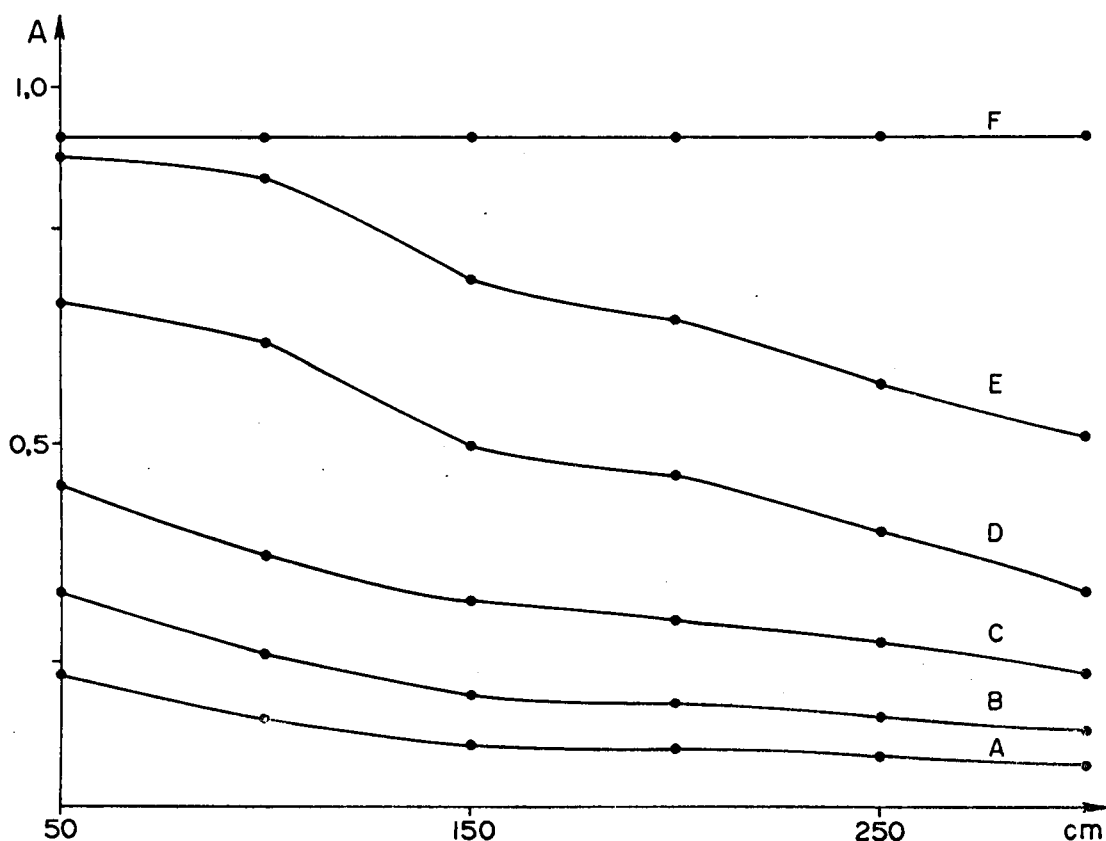


Figura 3: Efeito do comprimento do percurso analítico na dispersão. As curvas A, B, C, D e E correspondem às alças de amostragem de 12,5; 25,0; 50,0; 100,0 e 200,0 cm de comprimento. A curva F corresponde a leitura com amostra em volume infinito. A solução carregadora e a amostra foram descritas na figura 2.

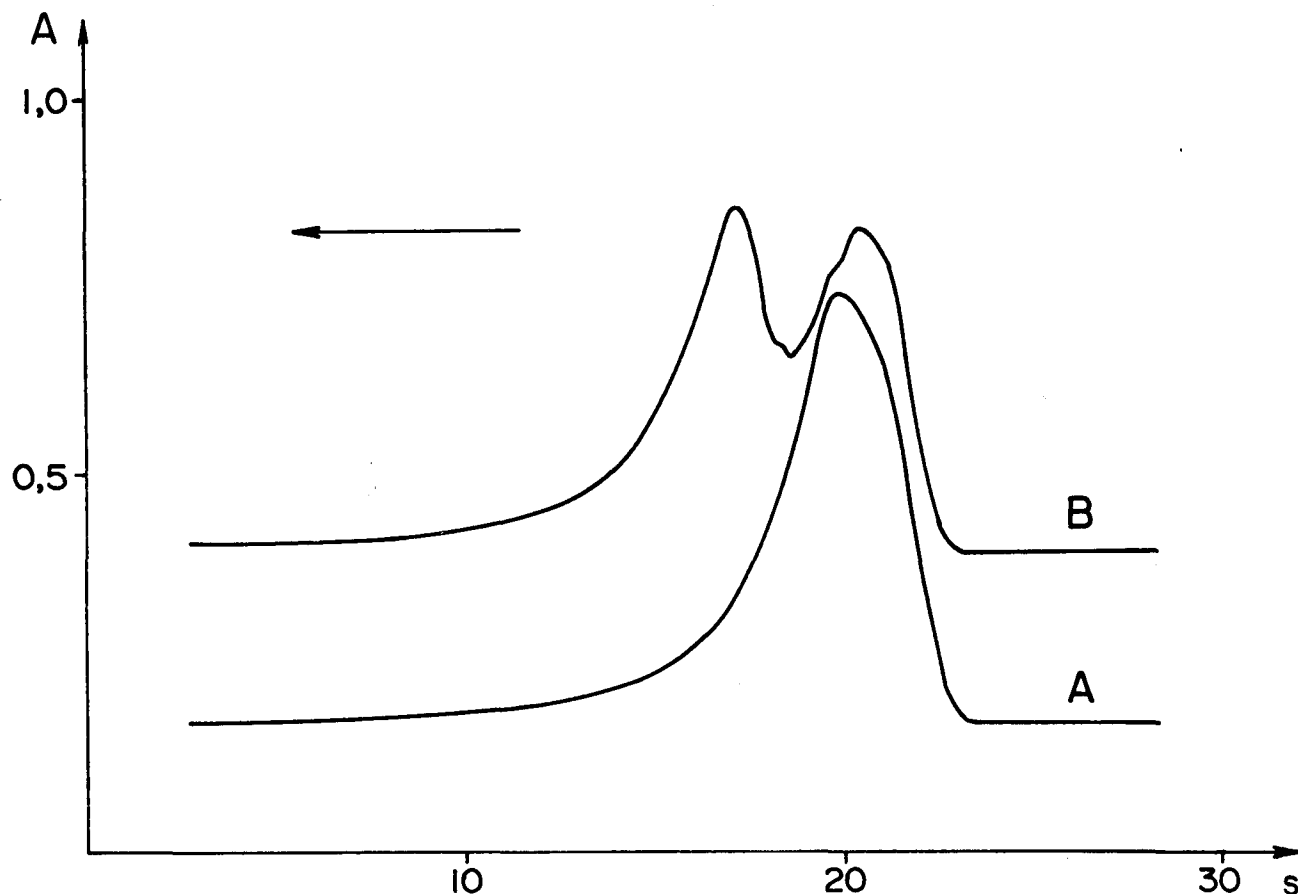


Figura 4: Efeito do comprimento de alça de amostragem na estequiometria da reação. As curvas A e B correspondem às alças de amostragem de 12,5 e 25 cm de comprimento. Absorvância medida em 460 nm e percurso analítico de 100 cm. Solução carregadora, CA: HCl 0,01M com vazão de 3,6 ml/min. Como amostra foi usada uma solução de azul de bromocresol 0,01% m/v em tetraborato de sódio 0,1 M.

co. Isso demonstra que a dispersão diminui quando aumentamos a alça de amostragem em relação ao percurso analítico. Porém, se a determinação da espécie química de interesse depende do desenvolvimento de uma reação química, é necessário que a amostra e o reagente se misturem. Em sistemas de linha única isto ocorre somente por dispersão, assim, a concentração do reagente na região de distribuição da amostra, pode não ser suficiente para satisfazer a estequiometria da reação, conforme mostra a figura 4. A formação de pico duplo, observado para alça de amostragem de 25 cm, indica que no centro da amostra a mudança de pH, não foi suficiente para produzir o máximo de absorção pelo indicador, conforme ocorreu para a alça de 12,5 cm de comprimento. Essa figura nos mostra que há uma razão ótima entre os comprimentos da alça de amostragem e do percurso analítico para satisfazer a estequiometria da reação. Portanto, a alça de amostragem não pode ser aumentada indefinidamente, o que prejudica a determinação em amostras muito diluídas.

Sistema em confluência.

As limitações do sistema em linha única foram resolvidas, adotando-se a adição do reagente por confluência

(4), conforme mostra o diagrama de fluxo da figura 5. O reagente adicionado por confluência, logo após o injetor, permite que cada fração da amostra receba a mesma quantidade de reagente.

A partir da confluência somam-se as vazões do carregador e do reagente, então a amostra é distribuída em um espaço maior que o ocupado anteriormente, o que corresponde a uma diluição. Neste caso, a amostra ocupa uma maior fração do percurso analítico, o que é equivalente ao emprego de uma alça de amostragem mais longa, e isso diminui a dispersão. Assim, é conveniente que se conheça em que extensão a intensidade do fluxo confluyente afeta a magnitude da medida.

A figura 6 nos mostra que a vazão do fluido adicionado ao carregador na confluência, atenua mais as leituras obtidas com as alças de amostragem mais longas. Entretanto, se a vazão do fluxo confluyente corresponde a 50% da vazão do carregador, a atenuação observada é de 20 a 30% do valor da leitura obtida com sistema de linha única. Esses valores foram observados para alças de amostragem em que os respectivos comprimentos, correspondiam a 12, 25 e 50% do percurso analítico. Portanto esse é um dos recursos que se pode empregar para melhorar a detecção, quando a amostra é muito diluída. A vazão do carregador também afeta a magnitude

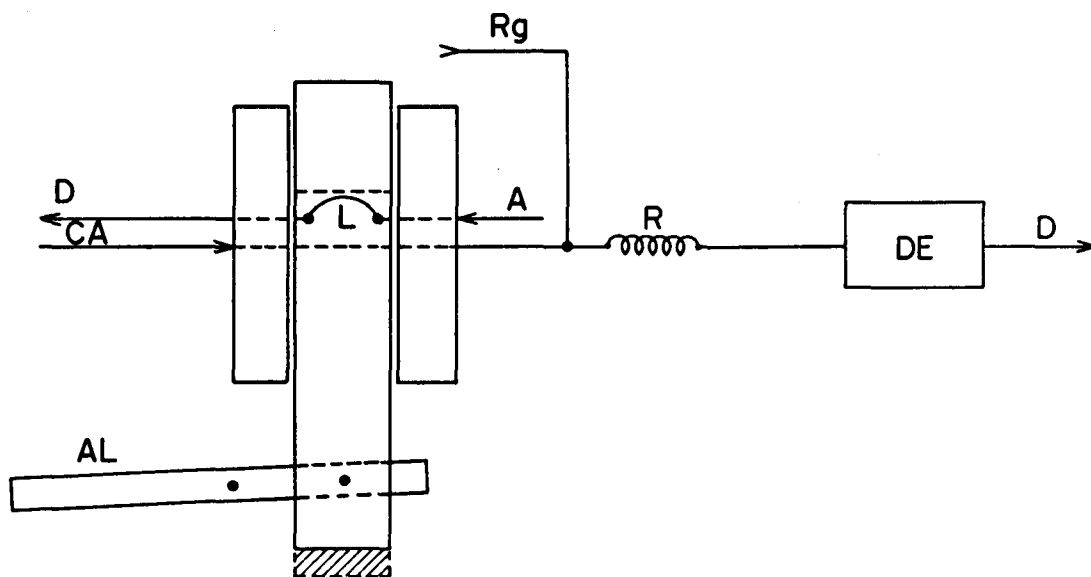


Figura 5: Diagrama de fluxo em confluência. Rg é o reagente adicionado na confluência.

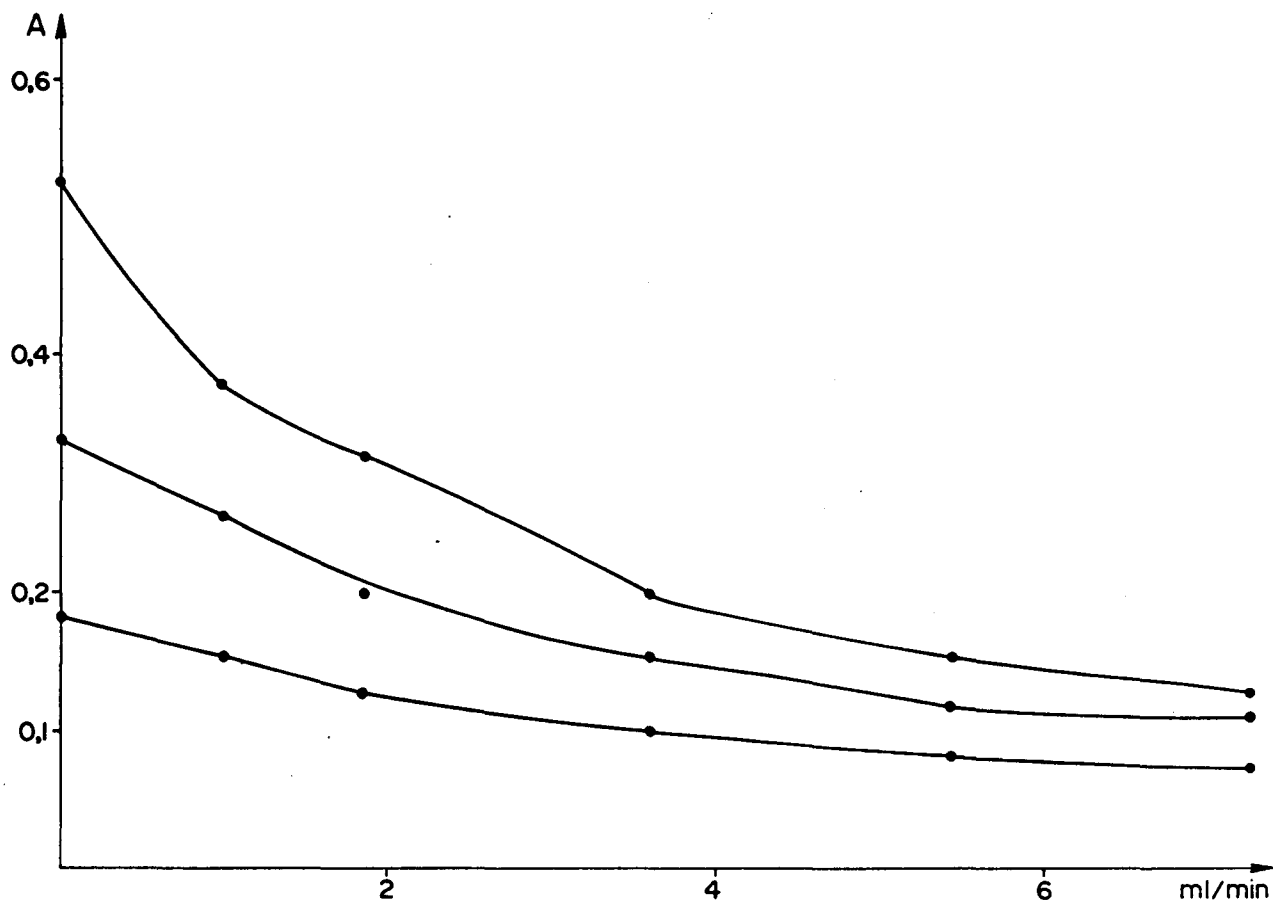


Figura 6: Efeito da vazão do fluxo confluyente na dispersão. As curvas A, B e C correspondem às alças de amostragem de 12,5; 25,0 e 50,0 cm respectivamente. A amostra e o carregador foram os mesmos das figuras 2 e 3 e o percurso analítico foi de 100 cm. A vazão do fluxo carregador foi de 2 ml/min.

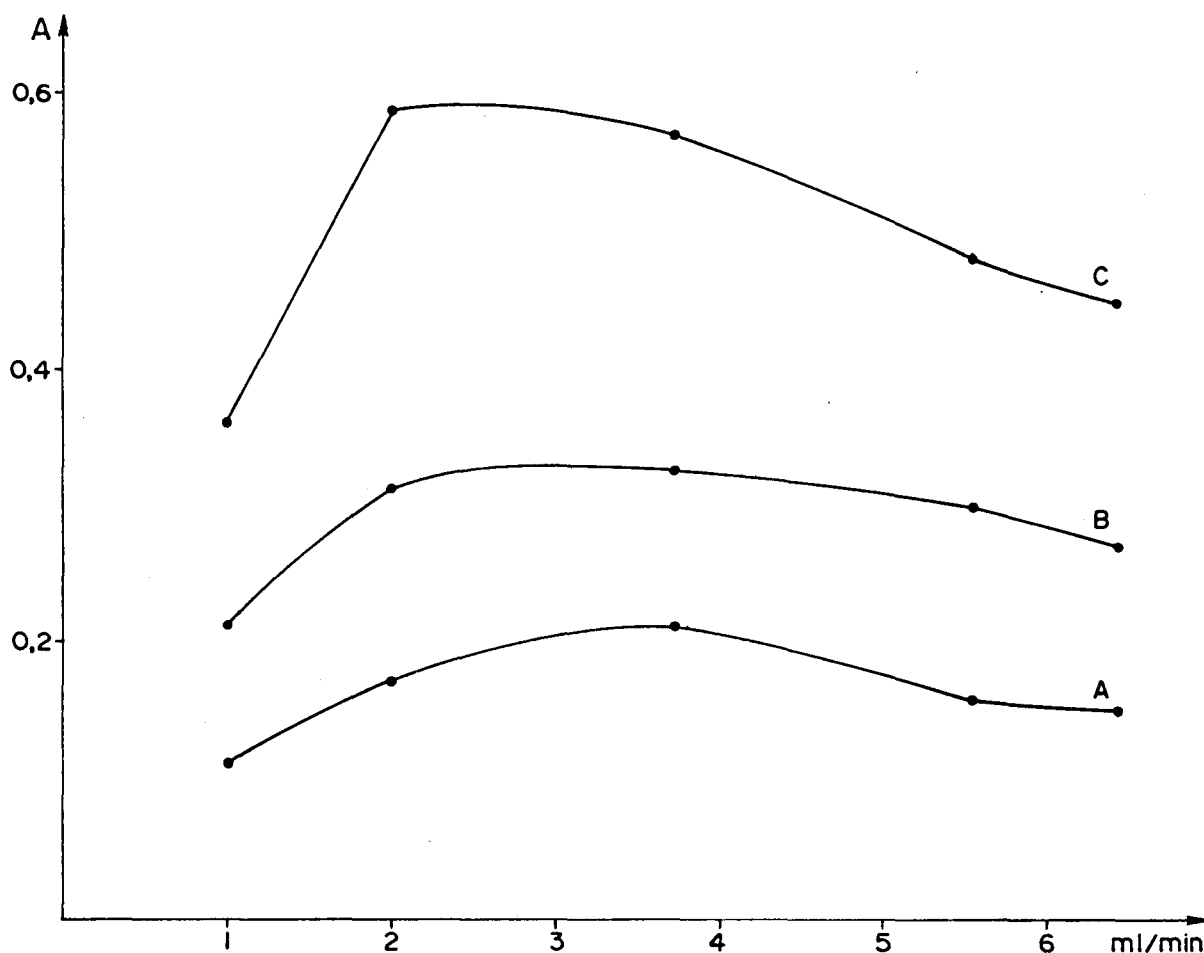


Figura 7: Efeito da vazão do carregador na dispersão da amostra. As curvas A, B e C correspondem às alças de amostragem de 12,5; 25,0 e 50,0 cm de comprimento respectivamente. O percurso analítico foi de 100 cm. Os demais parâmetros foram os mesmos da figura 6.

das medidas conforme mostra a figura 7. Observa-se nessa figura, que a melhor leitura é obtida, quando a vazão do fluido carregador está em torno de 3 ml/min. Então, para essa vazão a dispersão da amostra é mínima.

Sistema com zonas coalescentes.

No diagrama de fluxo mostrado na figura 5, o reagente é bombeado continuamente, sendo consumido mesmo na ausência da amostra no percurso analítico. Isso representa um desperdício de reagente, o que pode ser evitado, empregando-se o processo "merging zones" ou de zonas coalescentes (12, 15, 16, 17, 18, 19).

Na figura 8 é mostrado um diagrama de fluxo para implementar esse processo, onde se observa que ao mesmo tempo são coletadas as alíquotas da amostra e do reagente. Quando o injetor é comutado para a posição de inserção, ambas as alíquotas são deslocadas pelos respectivos carregadores e coalescem na confluência. A quantidade de reagente consumida por determinação, é definida pelo comprimento da alça de amostragem do reagente. Esse processo apresenta uma boa economia de reagentes, porém torna-se inviável quando o reagente apresenta absorvância alta na mesma faixa do composto formado.

Sistema com reamostragem.

Quando a amostra é muito concentrada, diminui-se o comprimento da alça de amostragem, para situar a concentração da espécie de interesse na faixa operacional do instrumento. Como o comprimento da alça de amostragem não pode ser diminuída indefinidamente, ainda podemos adotar uma confluência com vazão maior que a do carregador, ou aumentar o comprimento do percurso analítico para diluir a amostra. A figura 6 mostra que a confluência, é pouco eficiente na atenuação da leitura, quando o comprimento da alça de amostragem é da ordem de 10% do percurso analítico. O aumento deste percurso aumenta o tempo de resistência da amostra, conforme mostra a figura 2 e isso diminui a velocidade analítica.

Devido a dispersão, a concentração da amostra varia ponto a ponto, na fração do percurso analítico onde a amostra está distribuída, conforme mostra a figura 2. Tomando-se uma fração da amostra dispersa e inserindo-se em um segundo percurso analítico, ela se dispersa novamente tal como ocorreu no primeiro. Isso é equivalente a duas diluições sucessivas, feitas manualmente.

Esse processo é chamado "sampling zones" ou reamostragem (20) e na figura 9 é mostrado um diagrama de fluxo para implementá-lo. O injetor na posição de repouso indicada nessa figura, insere a amostra no primeiro carregador no qual ela se dispersa, enquanto é trans-

portada através da bobina B. Quando o injetor é comutado para a outra posição a fração da amostra contida em L2 é inserida no segundo carregador, e se dispersa novamente enquanto é transportada para o detector.

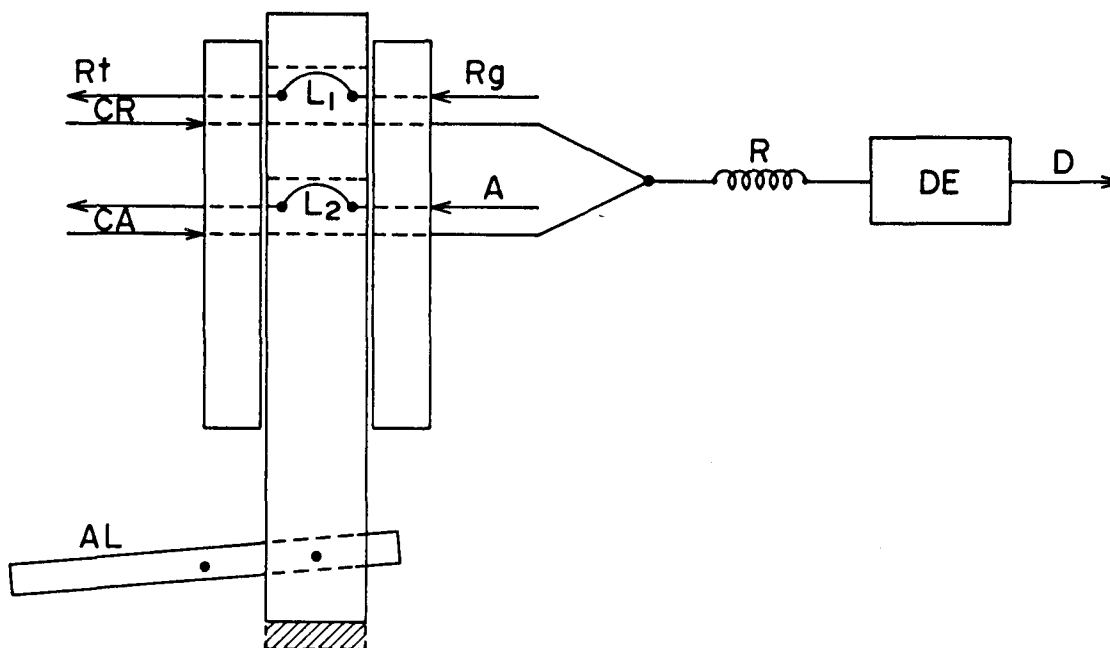


Figura 8: Diagrama de fluxos com zonas coalescentes. L1 e L2 são as alças de amostragem do reagente Rg e da amostra A. Cr é o carregador do reagente e Rt o reservatório dele.

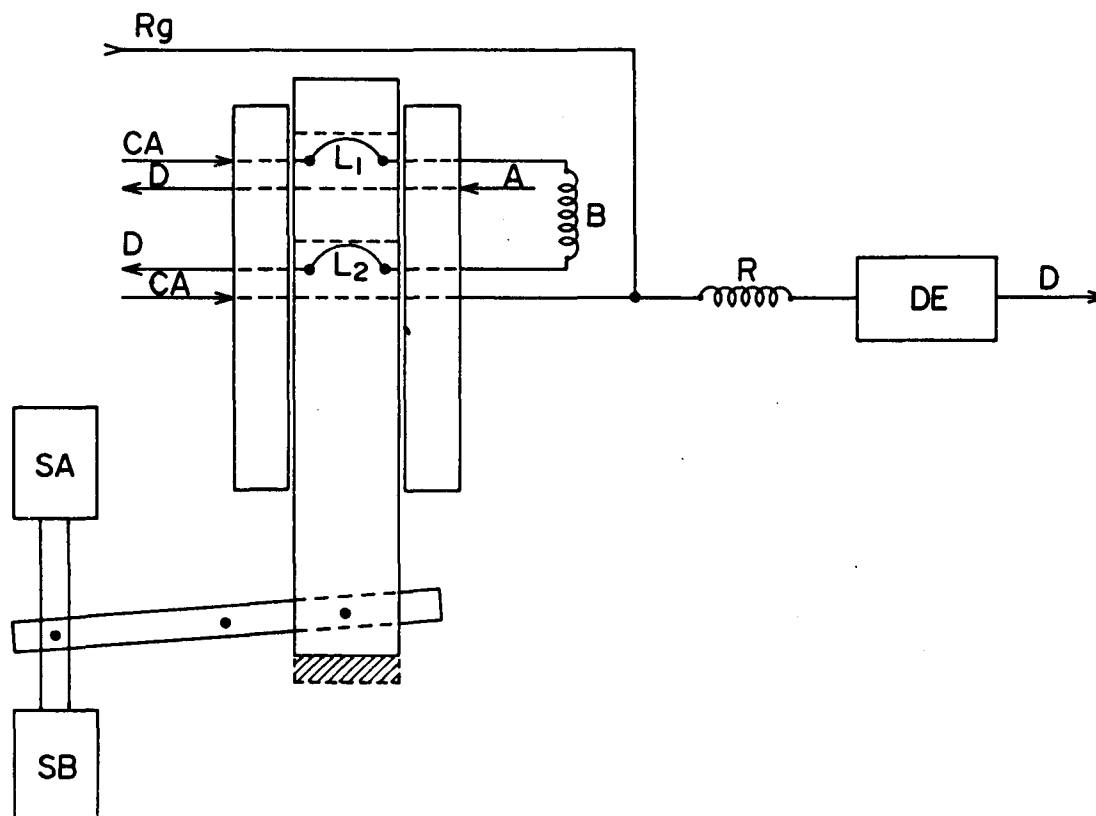


Figura 9: Diagrama de fluxos para reamostragem. B bobina de dispersão, L2 alça de reamostragem, SA e SB solenóides. Os demais símbolos possuem o mesmo significado adotado nas figuras anteriores

Assim variando-se o tempo de permanência do injetor nessa posição, podemos conseguir vários níveis de atenuação da leitura, conforme mostra a figura 10, onde os três conjuntos de picos menores correspondem a 20, 10 e 6% do valor dos dois picos maiores, que foram obtidos usando-se a amostra sem dispersar.

Na implementação desse processo o injetor é comutado com a amostra em movimento a través da alça de amostragem L2, em vista disso a reprodutibilidade das medidas depende da precisão do controle do tempo de comutação, o que exige o emprego de um injetor automático com controle eletrônico (20, 21).

As figuras 2 e 10 mostram que variando-se o tempo de comutação do injetor, podemos selecionar aliquotas da amostra dispersa, desde zero até um valor máximo. Assim, podemos gerar uma curva de padronização partindo de um único padrão concentrado. Isso permite que se implemente, de maneira automatizada, a técnica de adição padrão (22).

Sistema monosegmentado.

O melhor modelo aceito para explicar a dispersão da amostra no carregador, é o de fluxo laminar (5, 6). Quando a amostra é inserida no carregador, há uma perfeita coalescência entre ambos, desde que as duas soluções sejam aquosas. Essa coalescência ajuda promover a dispersão, e, a cada instante, o espaço onde a amostra está distribuída corresponde a uma maior fração do percurso analítico.

Intercalando-se um fluido imiscível entre a amostra e o carregador, evita-se o contato entre ambos, e a fração do percurso analítico ocupado pela amostra permanece constante, enquanto a mesma é transportada para o detector. E em vista disso a amostra não se dispersa. Esse processo foi chamado fluxo monosegmentado (23, 24, 25) e a figura 11 mostra um diagrama de fluxo para implementá-lo. Observa-se nessa figura, que a amostra é inserida no percurso analítico entre duas bolhas de ar contidas em L1 e L3, que evitam o contato entre as duas soluções.

Dependendo do tipo de instrumento empregado, as bolhas de ar precisam ser removidas antes da detecção, e isso tem sido feito, incorporando-se ao percurso analítico, uma câmara de separação com membrana de teflon (24).

Adotando-se esse processo, isto é, injeção em fluxo monosegmentado, é possível melhorar o limite de detecção dos métodos analíticos, sem aumentar o comprimento da alça de amostragem. Isso resulta em diminuição do consumo de reagentes e aumento da velocidade analítica.

Outros sistemas.

Vários procedimentos analíticos usuais tem sido incorporados ao processo de análise química por injeção em fluxo contínuo. Por exemplo: extração por solventes (26, 27), destilação (28), concentração e separação com resina de troca iônica (21, 29, 30), geração de fase gasosa (31, 32), etc.

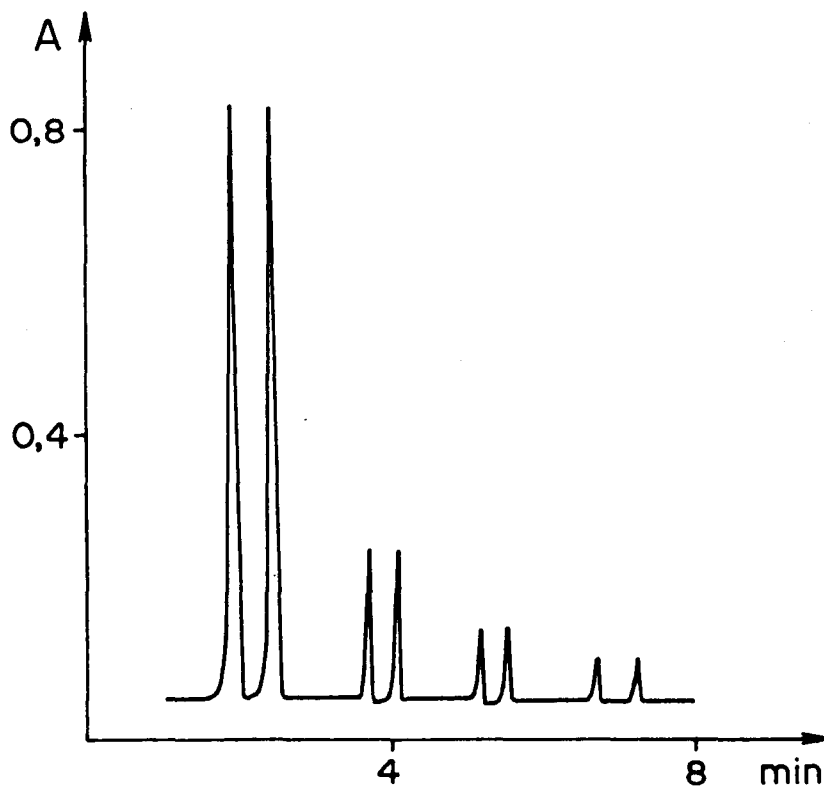


Figura 10: Efeito da reamostragem na dispersão. Picos obtidos com o sistema da figura 9 com alças L1 e L2 de 25 cm, B de 200 cm, reator R de 100 cm, vazão de CA e CA' de 3,6 ml/min. A amostra A e as soluções carregadores CA e CA' foram as mesmas usadas para as figuras 2 e 6. Os picos maiores foram obtidos substituindo CA' por A. Os demais picos foram obtidos reamostrando após 15, 18 e 21s.

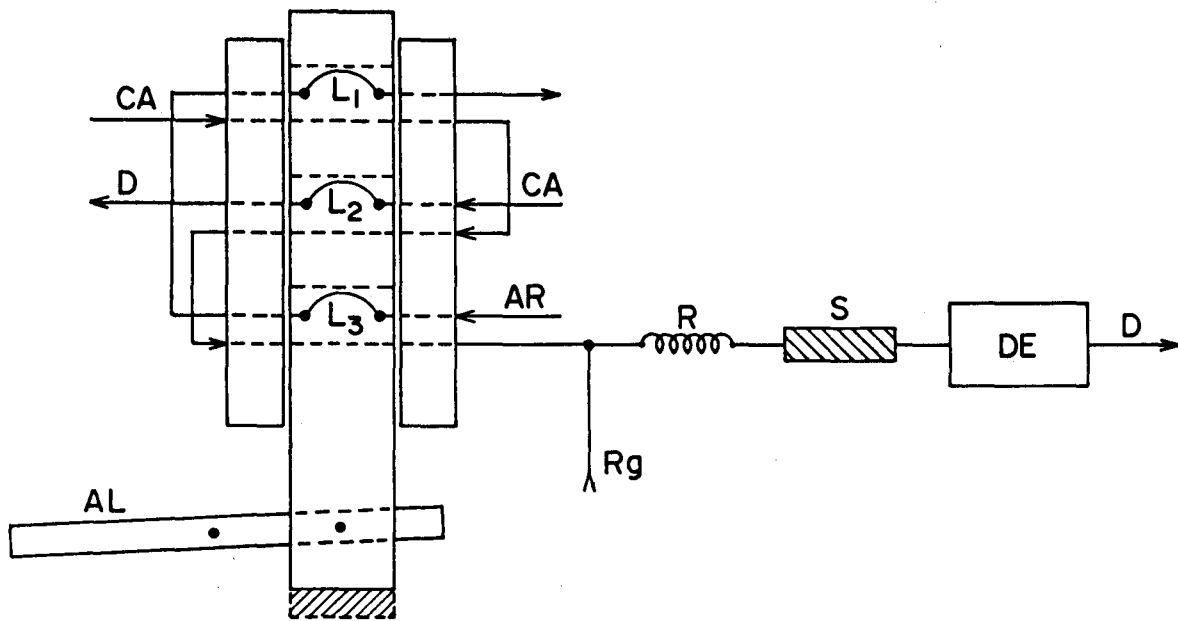


Figura 11: Diagrama de fluxo de sistema monosegmentado com ar. L2 alça de amostragem, L1 e L3 alças para inserir as bolhas de ar (AR), S câmara de separação de fases com membrana de teflon. Os demais símbolos possuem o mesmo significado adotado nas figuras anteriores.

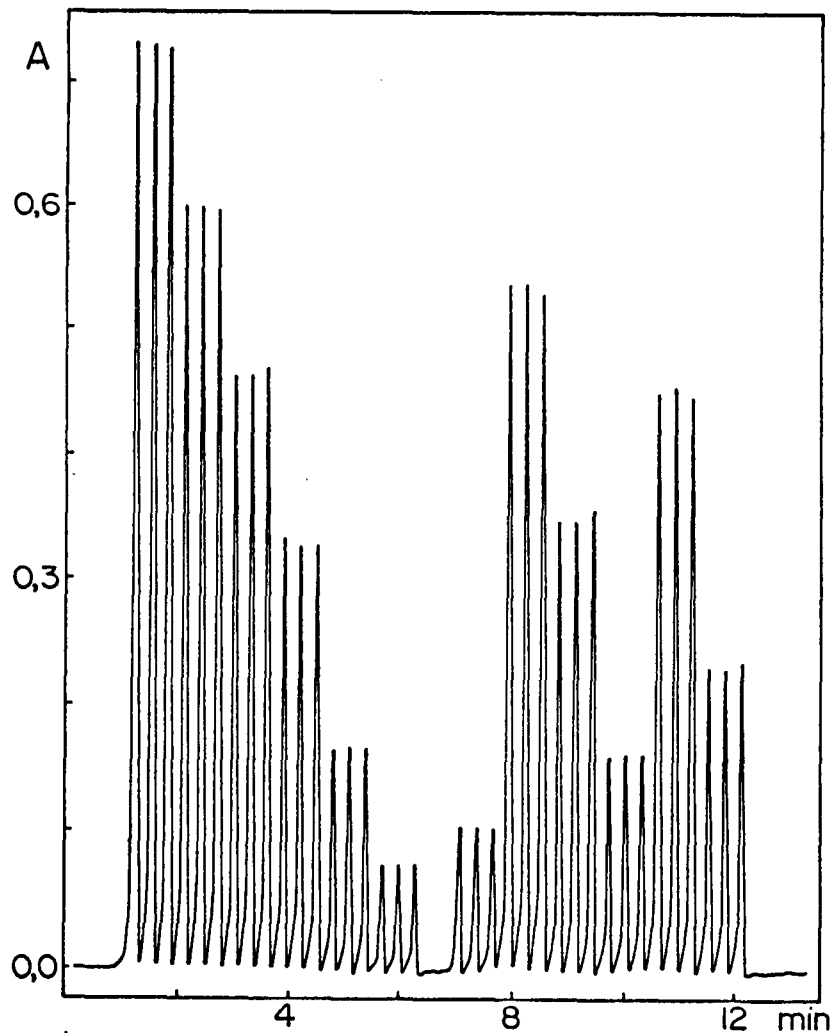


Figura 12: Gráfico de rotina para determinar cloreto em águas. Os registros em triplicata da esquerda para a direita correspondem a 50, 40, 30, 20, 10 e 5 mg/l de cloreto, seguido dos obtidos com seis amostras de água.

Em todas essas aplicações as amostras estão em solução aquosa. Entretanto já existe proposta para o emprego de amostra sólida, na determinação de componentes em ligas metálicas (33). Neste caso, em lugar da alça de amostragem, emprega-se uma cela de dissolução eletrolítica, onde a amostra é dissolvida "on line" com o detector. Como resultado, diminui o tempo da análise, o que é de máxima importância na indústria siderúrgica.

ANÁLISE DE ROTINA.

São características importantes da análise química por injeção em fluxo contínuo, a velocidade analítica e a reprodutibilidade das medidas. Isso é mostrado na figura 12, onde se observa que 36 medidas foram feitas em 11 minutos, o que dá uma velocidade analítica de 196 determinações por hora, com precisão caracterizada por um desvio padrão relativo menor que 1%.

COMENTÁRIOS.

Concluindo, vale observar que o processo de análise química por injeção em fluxo contínuo, além de ser um meio versátil para se executar análise de rotina em grande escala, é também uma potente ferramenta para investigação científica, conforme demonstra o grande número de publicações. Embora existam no mercado equipamentos específicos para esse processo (Micronal, Bifok, Tecator), o mesmo não é um sistema fechado que obrigatoriamente deva ser adquirido pronto. Partes fundamentais como o injetor, as bobinas de reação e a cela de fluxo podem ser construídas no laboratório e adaptadas aos equipamentos existentes. Pode-se então afirmar que esse processo associa simplicidade e versatilidade com baixo custo de implementação.

Os autores agradecem ao Dr. Henrique Bergamin Filho pelas suas sugestões na elaboração deste artigo e também ao CNPq, à FINEP e à FAPESP pelo apoio financeiro recebido.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; *Anal. Chim. Acta* (1975) 78, 145.
- 2 Stewart, J.W.B.; Ruzicka, J.; Bergamin F., H.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* (1976) 81, 371.
- 3 Ruzicka, J.; Stewart, J.W.B.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* (1976) 81, 387.
- 4 Bergamin F., H.; Reis, B.F.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* (1978) 97, 427.
- 5 Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; *Flow Injection Analysis*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- 6 Valcarcel, M.; Castro, M.D.L.; Imprenta S. Pablo (1984); Córdoba, España.
- 7 Betteridge, D.; Cheng, W.C.; Dagless, E.L.; David, P.; Good, T.B.; Deans, D.R.; Newton, D.A.; Pierse, T.B.; *Analyst* (1983) 108, 1.

- 8 Andrade, J.C.; Ferreira, M.; Baccan, N.; *Química Nova* (1986) 9, 123.
- 9 Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; Reis, B.F.; Bahia, F.O.; Jacintho, A.O.; Jorgensen, S.S.; *Anal. Chim. Acta* (1983) 145, 189.
- 10 Krug, F.J.; Bergamin F., H.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* (1986) 179, 103.
- 11 Krug, F.J.; Reis, B.F.; Giné, M.F.; Ferreira, J.R.; Jacintho, A.O.; *Anal. Chim. Acta* (1983) 151, 39.
- 12 Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J.; Bergamin F., H.; Jorgensen, S.S.; Reis, B.F.; *Anal. Chim. Acta* (1979) 104, 279.
- 13 Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* (1977) 88, 1.
- 14 Pasquini, C.; Faria, L.C.; *Anal. Chim. Acta* (1987) 193, 19.
- 15 Zagatto, E.A.G.; Jacintho, A.O.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; Bruns, R.E.; Araujo, M.C.U.; *Anal. Chim. Acta* (1983) 145, 169.
- 16 Reis, B.F.; Bergamin F., H.; Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J.; *Anal. Chim. Acta* (1979) 107, 309.
- 17 Reis, B.F.; Zagatto, E.A.G.; Jacintho, A.O.; Krug, F.J.; Bergamin F., H.; *Anal. Chim. Acta* (1980) 119, 305.
- 18 Zagatto, E.A.G.; Jacintho, A.O.; Pessenda, L.C.R.; Krug, F.J.; Reis, B.F.; *Anal. Chim. Acta* (1981) 125, 34.
- 19 Jacintho, A.O.; Zagatto, E.A.G.; Reis, B.F.; Pessenda, L.C.R.; Krug, F.J.; *Anal. Chim. Acta* (1981) 130, 361.
- 20 Reis, B.F.; Jacintho, A.O.; Mortatti, J.; Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; Bergamin F., H.; Pessenda, L.C.R.; *Anal. Chim. Acta* (1981) 123, 221.
- 21 Bergamin F., H.; Reis, B.F.; Jacintho, A.O.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* (1980) 117, 81.
- 22 Giné, M.F.; Reis, B.F.; Zagatto, E.A.G.; Krug, F.J.; Jacintho, A.O.; *Anal. Chim. Acta* (1983) 155, 131.
- 23 Pasquini, C.; Oliveira, W.A.; *Anal. Chem.* (1985) 57, 2575.
- 24 Andrade, J.C.; Ferreira, M.; Baccan, N.; Bataglia, O.; *Analyst* (1988) 133, 289.
- 25 Reis, B.F.; Arruda, M.A.Z.; Zagatto, E.A.G.; Ferreira, J.R.; *Anal. Chim. Acta* (1988) 206, 253.
- 26 Bergamin F., H.; Medeiros, J.X.; Reis, B.F.; Zagatto, E.A.G.; *Anal. Chim. Acta* (1978) 101, 9.
- 27 Karlberg, B.; Thelander, S.; *Anal. Chim. Acta* (1978) 98, 1.
- 28 Zagatto, E.A.G.; Reis, B.F.; Bergamin F., H.; Krug, F.J.; *Anal. Chim. Acta* (1979) 109, 45.
- 29 Olsen, S.; Pessenda, L.C.R.; Ruzicka, J.; Hansen, E.H.; *Analyst* (1983) 108, 905.
- 30 Yoshio, N.; *Anal. Chim. Acta* (1988) 204, 53.
- 31 Astrom, O.; *Anal. Chem.* (1982) 54, 190.
- 32 Liversage, R.R.; Van Loon, J.C.; Andrade, J.C.; *Anal. Chim. Acta* (1984) 161, 275.
- 33 Bergamin F., H.; Krug, F.J.; Zagatto, E.A.G.; Arruda, E.C.; Coutinho, C.A.; *Anal. Chim. Acta* (1986) 190, 177.