

DETERMINAÇÃO DE SULFETO EM ÁGUAS DOCES E SALINAS USANDO SISTEMA DE INJEÇÃO EM FLUXO CONTÍNUO (FIA) E ESPECTROFOTOMETRIA COM NITROPRUSSIATO

Ricardo Jorgensen Cassella e Ricardo Erthal Santelli*

Departamento de Geoquímica da Universidade Federal Fluminense - 24020-007 - Niterói - RJ

Recebido em 30/1/95; aceito em 8/6/95

An automated flow injection methodology employing spectrophotometry and sodium nitroprussite was developed to perform sulphide determination in fresh and saline waters. The flow system was studied in relation to chemical and flow variables and also to interferences. With the optimized system, a sample solution was introduced into a carrier stream and merged with the reagent in a basic medium. After the reaction took place, the colored complex was measured at 538 nm. Sulphate, fluoride, bromide, borate, bicarbonate, potassium, calcium and magnesium did not interfere when present in their typical water concentrations. The analytical range was within 0.5 to 10mg/L and the RSD was better than 0.7% at the level of 2mg S²⁻/L. The methodology can be applied to fresh and saline waters.

Keywords: sulphide determination; flow injection; spectrophotometry; water analysis.

INTRODUÇÃO

Sulfeto é uma espécie que pode ser encontrada em baixas concentrações em águas naturais estagnadas. Em condições anaeróbicas, sua concentração pode chegar à faixa de 100mg/L. Seu comportamento em águas naturais é geralmente sazonal e ligado às variações climáticas. De modo geral, está presente em solução como íon sulfeto ácido¹. Em águas de despejos domésticos pode ser encontrado devido à decomposição da matéria orgânica ou da redução de sulfato. Sulfeto é muito tóxico para animais e plantas aquáticas e, quando em excesso em despejos, pode exercer ação corrosiva sobre as tubulações, devido a produção de H₂SO₄ oriundo de sua oxidação bacteriológica.

De acordo com APHA² dois métodos considerados padrão podem ser usados para sua determinação em águas: um espectrofotométrico e outro iodométrico. O método espectrofotométrico, de formação do azul de metileno, é baseado na reação de sulfeto com cloreto férrico e dimetil-p-fenilenediamina em meio ácido. Após a reação, fosfato de amônio deve ser adicionado para eliminação da cor produzida pelo excesso de cloreto férrico. Este método é aplicável a águas com concentrações de até 20mg/L, embora a faixa ideal seja de 0,1 - 2mg/L com linearidade até 1mg/L. Interferentes como tiosulfato e outros agentes redutores fortes podem mesmo suprimir a formação da espécie colorida. Também, se um grande excesso de sulfeto estiver presente, a reação é retardada. O comprimento de onda usado nas medidas é de 664nm e a acurácia é de ± 10%. O método iodométrico é baseado na titulação de sulfeto por solução padrão de iodo em meio ácido formando enxofre elementar. Esse método é adequado para concentrações acima de 1mg/L, se interferentes estiverem ausentes (substâncias que reagem com iodo como tiosulfato, sulfeto e alguns compostos orgânicos) e se a perda de H₂S for evitada. A precisão deste método pode ser tão boa quanto 0,1mg/L.

Diversos procedimentos usando fluxo contínuo foram propostos para a determinação de sulfeto usando quimioluminescência³, eletrodos seletivos^{4,5}, detector de emissão molecular em cavidade⁶, difusão gasosa e potenciometria⁷, fluorimetria⁸, técnica de conversão em espectrofotometria de absorção atômica⁹ e difusão gasosa com amperometria¹⁰. Entretanto, a maioria destes métodos não foi aplicada à análise de amostras reais.

Leggett e colaboradores¹¹ foram os primeiros a automatizar por fluxo contínuo o método de determinação de sulfeto por formação do azul de metileno. No sistema desenvolvido, a amostra era introduzida em um transportador contendo a amina e o Fe³⁺ em meio de HCl. A velocidade analítica foi de 210 h⁻¹, a faixa linear foi de 1 - 45mg/L e o comprimento de onda foi de 662nm. Os pesquisadores estudaram os interferentes e concluíram que cloreto de amônio e carbonato interferem significativamente. No entanto, sulfeto e tiosulfato foram bem tolerados. Mesmo assim, esses autores não aplicaram o método a amostras reais. Determinação de sulfeto por rFIA (FIA reverso onde o reagente é introduzido sobre a amostra colocada no lugar do carreador) foi proposta por Rios e colaboradores¹² usando a reação de formação de azul de metileno. A faixa analítica de 0,5 - 5mg/L foi usada, apresentando desvio padrão de 0,7% a nível de 2mg/L. Interferências fortes de nitrito e cátions metálicos foram observadas. A velocidade analítica foi de 48 h⁻¹ e os autores propuseram o emprego do método a águas de despejos.

Kurzawa¹³ propôs um método de determinação de compostos de enxofre II (incluindo sulfeto) baseado na indução da reação do iodo com azida. A sensibilidade obtida foi relativamente boa (puderam-se determinar concentrações acima de 200mg/L) mas as interferências de outros compostos contendo enxofre foi grande. Kanson¹⁴ re-investigou o método catalítico para sulfeto baseado na reação de iodo com azida em fluxo contínuo, encontrando que até 32mg/L de sulfeto podem ser determinados usando-se apenas 5µL de amostra. Entretanto, o autor relatou problemas na estabilidade do reagente, dependendo das concentrações usadas de iodo e azida. Também, estes dois últimos autores não mencionam aplicação deste método a amostras reais.

Uma metodologia para a determinação simultânea de várias espécies contendo enxofre, incluindo sulfeto, foi proposta por Sonne e Dasgupta¹⁵. A amostra acidificada produz H₂S que, após permeação gasosa através de membrana, reage com solução de nitroprussiato de sódio em meio alcalino, sendo a detecção realizada espectrofotometricamente. Também, reação de complexação de sulfeto por ácido p-hidroximercuribenzóico em presença de ditizona foi usada como base de um método para determinação de sulfeto¹⁶. As interferências foram pequenas e o

sistema pôde operar a velocidade de 90 h⁻¹. O limite de detecção foi de 0,32mg/L e a precisão de 0,7% para níveis de 32mg/L. Os autores também não aplicaram o método a amostras reais, apenas sugeriram sua aplicabilidade. Recentemente, o grupo de Dasgupta em outro trabalho¹⁷, propôs um procedimento para se determinar sulfeto após sua permeação em membrana de silicone e detecção espectrofotométrica pelos métodos do nitroprussiato e do azul de metileno. A amostra ao ser acidificada libera H₂S que, após permeação é continuamente recolhido por uma solução alcalina em uma alça de amostragem estacionária, antes da medida espectrofotométrica. Desse modo o fator de pré-concentração obtido depende do volume de amostra que passa pelo sistema. Concentrações de sulfeto desde mg/L até µg/L puderam ser determinadas. O método do azul de metileno foi encontrado como sendo mais sensível (cerca de 30 vezes) que o método usando nitroprussiato (limite de detecção igual a 2µg/L para 12mL de amostra pré-concentrada). Nesse caso, a velocidade analítica foi de 5 h⁻¹. Nenhuma interferência significativa foi encontrada, e a metodologia desenvolvida foi aplicada a análise de águas de rejeito industrial contendo óleos e graxas. A membrana comportou-se muito bem nesse meio e mesmo após 10 horas de uso contínuo com amostras a sua capacidade permaneceu a mesma. Também, nenhum efeito de memória foi detectado. Verde brilhante foi outro reagente descrito em um método espectrofotométrico para sulfeto¹⁸. Essa espécie na faixa de 40 - 2000µg/L foi determinada em água mineral de fonte com essa metodologia. A velocidade analítica foi de 40 h⁻¹, o desvio padrão foi de 0,8% e o limite de detecção de 20µg/L. O efeito de íons estranhos foi detalhadamente estudado pelo autor, concluindo que sulfito comporta-se como um interferente em potencial, sendo os interferentes metálicos eliminados com o uso de mascarantes. Alguns artigos de revisão¹⁹⁻²¹ descrevem os métodos por fluxo aplicados a determinação de sulfeto. Recentemente, Valcárcel e seu grupo²² em artigo de revisão igualmente comparou não só as configurações como as características analíticas dos métodos de determinação automática de sulfeto.

Como poucos métodos analíticos automáticos foram usados para a determinação de sulfeto em amostras reais de águas, este trabalho teve como objetivo a automação de metodologia analítica por fluxo contínuo, para a determinação de sulfeto. Foi escolhido o método espectrofotométrico com nitroprussiato de sódio, visando a sua possível aplicação à análise de águas tanto salinas quanto não salinas.

EXPERIMENTAL

Reagentes e Soluções

Água destilada foi sempre usada no preparo das soluções e reagentes.

A solução padrão estoque de sulfeto foi preparada pela dissolução de 7,50g de Na₂S.9H₂O em água contendo uma lentilha de NaOH e o volume completado a 1L. Esta solução foi padronizada periodicamente usando método iodométrico²³. Soluções analíticas eram preparadas imediatamente antes do uso por diluições da solução estoque.

Carreador, EDTA 0,1M + Na₂HPO₄ 0,01M ajustado a pH 12 em água destilada ou em água do mar sintética (preparada de acordo com Grasshoff et al.,²⁴).

Reagente, nitroprussiato de sódio 1% p/v. Foi dissolvido 1g de nitroprussiato de sódio (Na₂Fe(CN)₅NO) em água e o volume completado a 100mL.

NaOH 0,2M.

Sistema FIA

Conhecendo-se a reação entre sulfeto e nitroprussiato de sódio em meio alcalino, procurou-se projetar e construir um

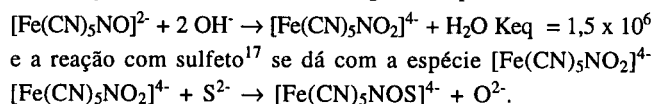
sistema de fluxo contínuo onde essa reação pudesse ocorrer. O sistema foi montado usando-se: bomba peristáltica VEB equipada com tubos de Tygon; injetor-comutador de duas seções 2:3:2; tubos de polipropileno de 0,9mm de diâmetro interno; espectrofotômetro Bausch Lomb Spectronic 70 equipado com cubeta de fluxo Hellma (modelo 178.010 OS) de 10mm de percurso ótico e, eventualmente, registrador gráfico Philips. O diagrama do sistema de fluxo está mostrado na figura 1A. Com o sistema otimizado, 954 µL de amostra (alça de 150cm) foram introduzidos no carreador (EDTA 0,1M + Na₂HPO₄ 0,01 M em água destilada ou em água do mar sintética, ajustados a pH 12; 5,25mL/min) o qual encontrava solução de nitroprussiato de sódio em meio alcalino (soluções de nitroprussiato de sódio 1% (p/v) e NaOH 0,2M foram bombeadas separadamente a uma vazão de 1,4mL/min e 0,13mL/min respectivamente, misturando-se antes de encontrar o carreador). A reação ocorria rapidamente e a zona colorida foi monitorada a 538nm.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estudo das Variáveis Químicas e de Fluxo no Sistema FIA

Por meio do sistema esquematizado na figura 1A e partindo-se de soluções contendo 10mg/L de sulfeto, estudaram-se as variáveis químicas e de fluxo com o objetivo de se obter a melhor sensibilidade.

A concentração de NaOH foi estudada tendo em vista que a extensão da reação é dependente do pH do meio. Nitroprussiato em solução alcalina obedece ao seguinte equilíbrio:



Nesse estudo, utilizou-se a faixa de 0,1 - 0,5M em NaOH. Os resultados estão mostrados na figura 2. Pode-se observar que os melhores resultados foram obtidos entre 0,15 - 0,2M, tendo-se escolhido NaOH 0,2M. A concentração de nitroprussiato de

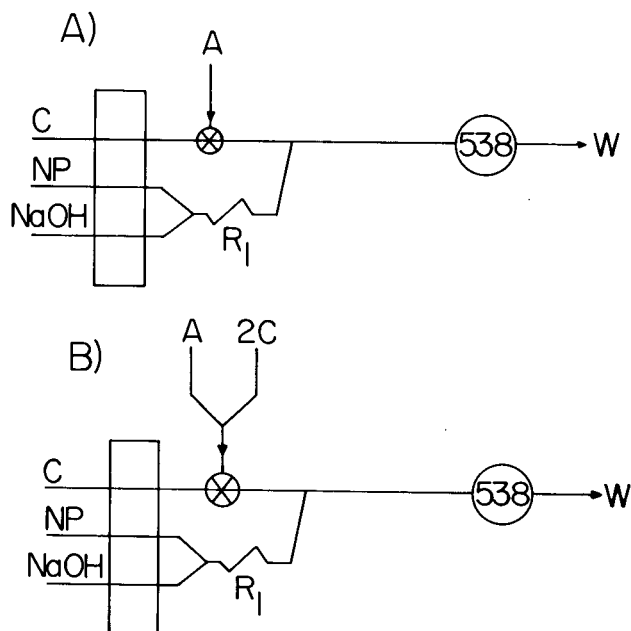


Figura 1. Sistemas de fluxo utilizados na determinação espectrofotométrica de sulfeto em águas. A) sistema otimizado e B) sistema alternativo para o pré-tratamento de amostras em linha. A = amostra; C = carreador; NP = reagente, nitroprussiato de sódio; R₁ = bobina de mistura e reação de 50 cm; 2C = carreador em concentração dobrada em relação ao C (ver detalhes no texto).

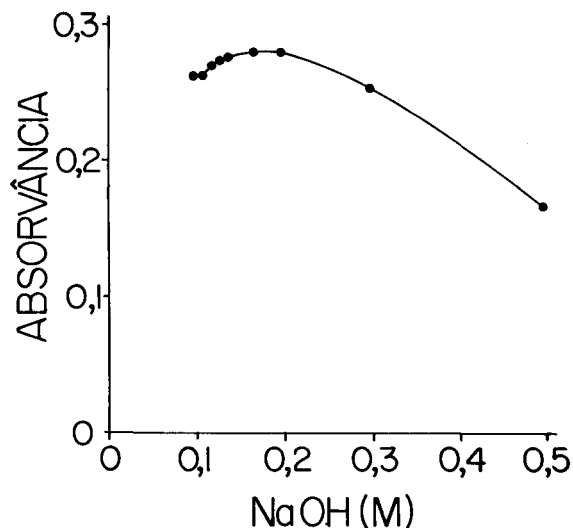


Figura 2. Influência da concentração de NaOH no reagente (nitroprussiato de sódio).

sódio foi estudada na faixa compreendida entre 0,1 - 1,0% (p/v). A figura 3 mostra os resultados e nota-se que a partir de 0,8 % (p/v) o sinal permanece máximo e constante, optou-se por trabalhar com o reagente na concentração 1,0% (p/v). O pH das amostras e soluções analíticas introduzidas no sistema foi também estudado. Estes testes mostram que os melhores sinais situaram-se entre 11,4 - 12 (figura 4). Assim concluiu-se que o controle rígido de pH é importante não só para a obtenção de melhor sensibilidade como também contribui sobremaneira para a reprodutibilidade e acurácia do método. O pH de 11,8 foi escolhido e as soluções analíticas de sulfeto passaram a ser ajustadas a esse pH antes da sua introdução no sistema. A força iônica do meio foi estudada comparando-se sinais obtidos em meio não salino com aqueles em meio contendo NaCl 3,5% (p/v). Não foram observadas modificações de sinal quando na presença de NaCl e portanto concluiu-se que essa variável não influenciava a reação.

A seguir, usando as condições químicas otimizadas, procurou-se estudar as variáveis de fluxo. Inicialmente, a taxa de bombeamento do carreador (água destilada ou solução de NaCl 3,5% p/v) foi estudada na faixa de 1,84 - 6,13 mL/min. Os resultados estão apresentados na figura 5. Pode-se observar que os melhores sinais foram conseguidos a vazão de 5,25 mL/min e

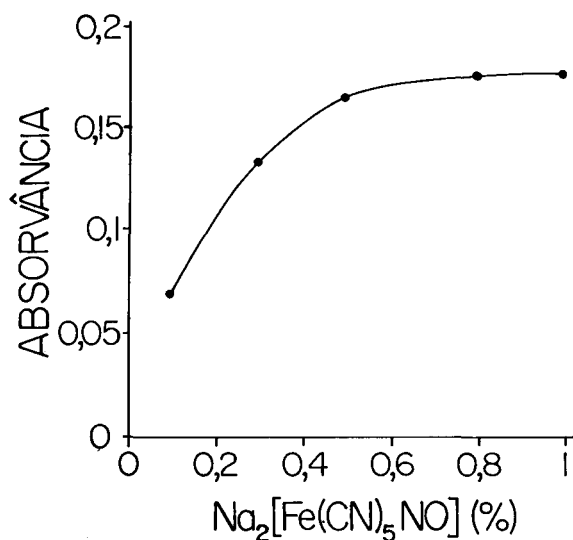


Figura 3. Influência da concentração de nitroprussiato de sódio.

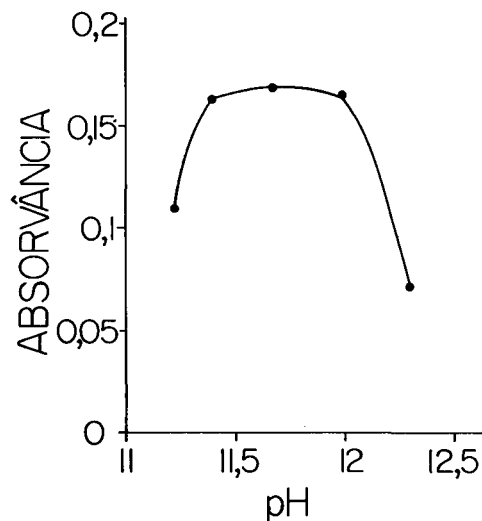


Figura 4. Influência do pH das soluções analíticas e amostras.

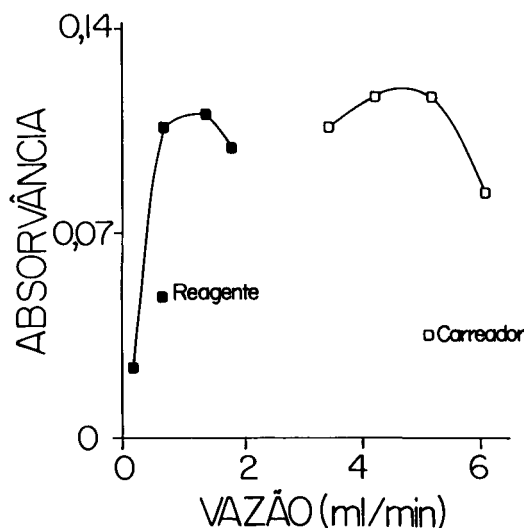


Figura 5. Influência das vazões do carreador e do reagente (nitroprussiato de sódio).

portanto esse valor foi escolhido para testes futuros. A vazão do reagente foi testada entre 0,13 - 1,84 mL/min. Os resultados também podem ser visualizados na figura 5. Foi escolhido para vazão do reagente o valor de 1,40 mL/min. A vazão do NaOH também foi verificada na faixa de 0,13 - 1,84 mL/min. Os resultados estão apresentados na figura 6 e o valor escolhido foi de 0,13 mL/min. O comprimento do reator foi avaliado na faixa de 0 - 120 cm (0 - 763 µL). Como a reação é extremamente rápida, melhores sinais foram obtidos sem reator e por isso o caminho analítico mais curto possível foi escolhido entre a confluência e a cubeta (aproximadamente 20 cm). O reator de mistura entre as soluções de nitroprussiato de sódio e NaOH (R₁ na figura 1) foi também estudado concluindo-se que 50 cm foram suficientes para permitir a mistura completa desses dois reativos. O volume da alça de amostragem também foi investigado entre 50 - 200 cm (318 - 1272 µL) observando-se que com 150 cm (954 µL) o sinal equivale a situação de volume infinito. Assim optou-se por usar sempre uma alça de amostragem de 150 cm (954 µL) já que o volume disponível da amostra não era um fator limitante no método.

O efeito da temperatura do reator foi também investigado utilizando-se banho termostatizado. A faixa testada foi de 26 - 55 °C e os resultados podem ser visualizados na figura 7.

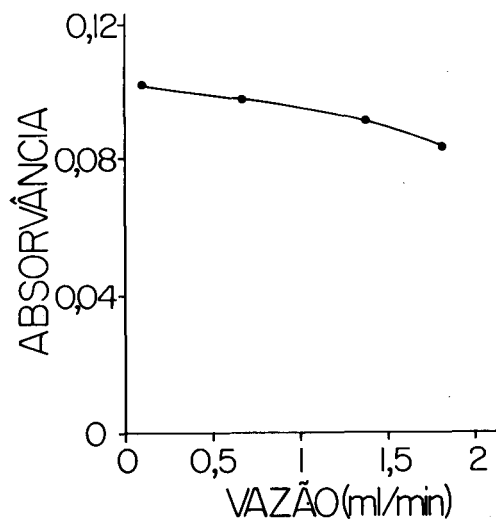


Figura 6. Influência da vazão de NaOH.

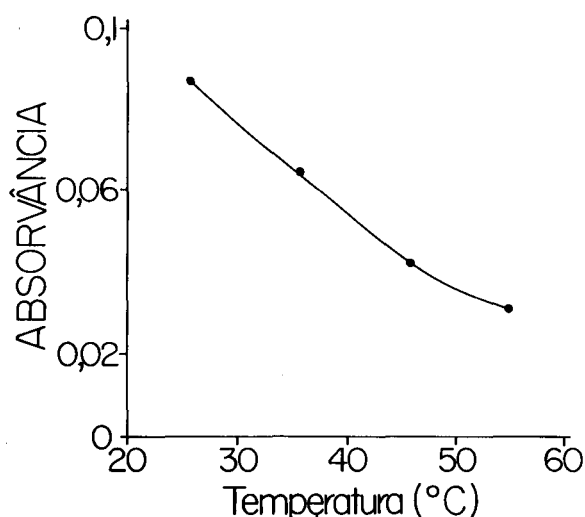


Figura 7. Influência da temperatura.

Como o sinal diminui com a temperatura, provavelmente devido à degradação do reagente, optou-se por continuar trabalhando com temperatura ambiente.

Do estudo da acidez observou-se que o sistema é muito dependente do pH da amostra injetada. Assim procurou-se estudar com maior atenção a composição do carreador e das soluções analíticas, visando tornar o sistema menos vulnerável a variações de pH. Estudou-se o efeito da presença de tampão de fosfato (Na_2HPO_4) na faixa de pH entre 11 - 13 ajustado com NaOH. Verificou-se que com o seu uso a sensibilidade aumentava e a melhor resposta do sistema foi obtida a pH 12 (pH este ligeiramente superior ao de 11,8 encontrado anteriormente). Desse modo procurou-se estudar a concentração do tampão em relação ao Na_2HPO_4 entre 0,005 - 0,05M sempre a pH 12 ajustado com NaOH. Observou-se que a concentração do tampão não influenciava o desempenho do sistema e portanto passou-se a utilizá-lo como carreador em concentração de 0,01M a pH 12.

Interferentes

Com o objetivo da aplicação da metodologia à análise de águas, espécies normalmente encontradas nesta matriz foram ensaiadas como interferentes potenciais. Assim os íons SO_4^{2-} , F^- , Br^- , BO_3^{3-} , K^+ e HCO_3^- foram estudados. Soluções contendo

sulfeto na concentração de 4mg/L na presença ou não de 1000mg/L dos interferentes (relação interferente / analito = 250 vezes) foram introduzidas no sistema e as absorvâncias medidas. Todas as soluções foram ajustadas a pH 12. Apenas Br^- mostrou alguma interferência, reduzindo o sinal. Como a concentração testada estava muito acima dos valores normalmente encontrados em águas (valor médio de 66mg/L em água do mar) para essa espécie, testes com 100mg/L (relação interferente / analito = 25 vezes) foram realizados não observando-se nenhuma interferência significativa. O contrário aconteceu com o sulfato, sendo a concentração estudada inicialmente (1000mg/L) abaixo daquela geralmente encontrada em águas salinas (ao redor de 2500mg/L). Assim estudou-se o possível efeito com 3000mg/L de sulfato concluindo-se que não existia interferência mesmo a esse nível de concentração. Ca^{2+} e Mg^{2+} também são espécies geralmente presentes em águas e como o pH ideal do método é 12, essas espécies, poderiam precipitar na etapa de ajuste do pH das amostras. Desse modo, procurou-se estudar o efeito da adição de EDTA, com o objetivo de complexar esses cátions e portanto evitar a precipitação dos mesmos. Surpreendentemente, a adição de EDTA aumentou a sensibilidade do método em cerca de 30% além de mascarar convenientemente as espécies Ca^{2+} e Mg^{2+} (mesmo nas suas concentrações em água do mar) quando na concentração de 0,1M.

Características Analíticas e Aplicações

O sistema FIA otimizado e utilizado na aplicação do método analítico desenvolvido pode ser visto na figura 1A. Curvas analíticas foram construídas na faixa de 0,5 - 10mg/L de sulfeto. A lei de Beer foi seguida e os coeficientes de correlação foram sempre melhores que 0,999. Equações típicas de calibração (preparadas com água destilada) mostraram: $A = -0,002 + 0,0413 [\text{S}^{2-} (\text{mg/L})]$. Curvas construídas em meio salino (água do mar sintética) mostraram: $A = -0,001 + 0,04413 [\text{S}^{2-} (\text{mg/L})]$, também com coeficientes de correlação melhores que 0,999. Pode-se assim, mais uma vez, observar que a força iônica não altera os sinais, visto que as inclinações das curvas são semelhantes. O limite de detecção calculado de acordo com as recomendações da IUPAC foi de 70 $\mu\text{g/L}$. A precisão do método foi obtida usando-se 12 injeções de solução contendo 2mg/L de sulfeto, tendo-se encontrado o valor de 0,7%. A exatidão foi avaliada através de testes de recuperação em amostras reais, sempre pela adição de 2mg/L de sulfeto, e estes situaram-se na faixa de 98 - 105%.

Para a análise de águas não salinas recomenda-se usar o carreador EDTA 0,1M + Na_2HPO_4 0,01M ajustado a pH 12 com NaOH. Já no caso da análise de águas salinas, a fim de se evitar o efeito Schlieren, recomenda-se preparar o carreador nas mesmas concentrações acima porém em água do mar sintética ou em água do mar natural tendo-se o cuidado de eliminar qualquer traço de sulfeto, ou ainda, em água do mar sintética ou natural diluída com água destilada para se obter salinidade semelhante a da amostra. Às amostras devem ser adicionados tanto EDTA como Na_2HPO_4 e o pH ajustado a 12. Isto resulta numa diluição das amostras originais da ordem de 40%. Finalmente essas soluções diluídas são introduzidas no sistema FIA otimizado (figura 1A) e os sinais analíticos medidos como altura de pico. Tanto o método da curva analítica como o método da adição padrão foram utilizados para a determinação. Como se encontraram dificuldades em conseguir amostras reais com concentração de sulfeto que permitisse a sua determinação confiável, em virtude de sua baixa concentração, poucos resultados puderam ser obtidos. Alguns destes resultados estão mostrados na tabela 1. Todas as amostras de água foram analisadas no menor tempo possível após a coleta (não foi usado preservante).

Visando minimizar o pré-tratamento da amostra, o sistema

Tabela 1. Resultados obtidos na determinação de sulfeto em amostras de águas, pelo método da curva analítica e pelo método da adição padrão, empregando o sistema FIA da figura 1A. Resultados em mg/l.

Amostra	Método da Curva Analítica	Método da Adição Padrão
Água do Mar 1	-	0,8
Água do Mar 2	-	0,8
Água do Mar 3	-	< 0,07
Água do Mar 4	-	< 0,07
Água do Mar 5	-	< 0,07
Água do Mar 6	-	0,3
Água do Mar 7	-	0,2
Água Despejo Doméstico	-	1,0
Água Despejo Industrial	-	< 0,07
Água Potável 1	0,12	-
Água Potável 2	0,10	-
Água Potável 3	0,12	-
Água Potável 4	0,07	-

Água do Mar 1 coletada em Icaraí / RJ
 Água do Mar 2, 3 e 5 coletadas em Itacoatiara / RJ
 Água do Mar 4, 6 e 7 coletadas em Arraial do Cabo / RJ
 Água de Despejo Doméstico coletada na entrada da Estação de Tratamento de Esgotos da CEDAE em Niterói / RJ
 Água de Despejo Industrial coletada em efluente da REDUC / PETROBRÁS, Duque de Caxias / RJ
 Água Potável 1 a 4 coletadas em Itaguaí / RJ

FIA foi modificado para permitir a mistura da amostra com solução contendo o carreador com concentração dobrada, objetivando evitar a adição de EDTA e tampão de fosfato e ajuste de pH. Tal sistema está mostrado na figura 1B, embora ele não tenha sido usado na análise das amostras já que com ele, a sensibilidade cai, devido a diluição da amostra.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq o auxílio financeiro e as bolsas de pesquisa e de iniciação científica concedidos.

REFERÊNCIAS

- Ivanov, M. V.; Freney, J. R. (Ed.); *The Global Biogeochemical Sulphur Cycle*, SCOPE, (1983).
- APHA; *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*, 15ª Ed., American Public Health Association, Washington, (1981).
- Burguera, J. L.; Townshend, A.; Greenfield, S.; *Anal. Chim. Acta*, (1980), **114**, 209.
- Duffield, E. J.; Moody, G. J.; Thomas, J. D. R.; *Anal. Proc.* (1980), **17**, 533.
- van Staden, J. F.; *Analyst*, (1988), **113**, 885.
- Burguera, J. L.; Burguera, M.; *Anal. Chim. Acta*, (1984), **157**, 177.
- Brunt, K.; *Anal. Chim. Acta*, (1984), **163**, 293.
- Dasgupta, P. K.; Yang, H.; *Anal. Chem.*, (1986), **58**, 2839.
- Petersson, B. A.; Fang, Z.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta*, (1986), **184**, 165.
- Milosavljevic, E. B.; Solujic, L.; Hendrix, J. L.; Nelson, J. H.; *Anal. Chem.*, (1988), **60**, 2791.
- Leggett, D. J.; Chen, N. H.; Mohadevappa, D. S.; *Anal. Chim. Acta*, (1981), **128**, 163.
- Rios, A.; Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M.; *Analyst*, (1984), **109**, 1487.
- Kurzawa, J.; *Anal. Chim. Acta*, (1985), **173**, 343.
- Kanson, O. F.; *Anal. Chim. Acta*, (1988), **211**, 299.
- Sonne, K.; Dasgupta, P. K.; *Anal. Chem.*, (1991), **63**, 427.
- Yaqoob, M.; Anwar, M.; Masood, A. S.; Masoon, M.; *Anal. Lett.*, (1991), **24**, 581.
- Kuban, V.; Dasgupta, P. K.; Marx, J. N.; *Anal. Chem.*, (1992), **64**, 36.
- Ensafi, A. A.; *Anal. Lett.*, (1992), **25**, 1525.
- Lazaro, F.; Luque de Castro, M.D.; Valcárcel, M.; *Analysis*, (1985), **13**, 147.
- Mee, L. D.; *Sci. Total Env.*, (1986), **49**, 27.
- Möller, J.; Winter, B.; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, (1985), **320**, 451.
- Chen, D.; Luque de Castro, M. D.; Valcárcel, M.; *Analyst*, (1991), **116**, 1095.
- Strickland, J. D. H.; Parsons, T. R.; *A Practical Handbook Of Seawater Analysis*, 2ª Ed., Fisheries Research Board of Canada, (1972).
- Grasshoff, K.; Ehrhardt, M.; Kremling, K. (Ed.); *Methods of Seawater Analysis*, 2ª Ed., Verlag Chemie, Weinheim, (1983).