

DETERMINAÇÕES MULTI-ELEMENTARES DE METAIS, SULFATO E CLORETO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS COM FONTE DE PLASMA (ICP-MS)

A. A. Menegário e M. F. Giné.

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo (CENA-USP) - Av. Centenário 303 - CP 96 - 13416-000 - Piracicaba - SP

Recebido em 9/4/97; aceito em 10/10/97

MULTI-ELEMENT DETERMINATION OF METALS, SULPHATE AND CHLORIDE IN WATER SAMPLES BY ICP-MS. The multi-element determination of Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb, SO_4^- and Cl^- in riverine water samples was accomplished by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The sample passed through a column containing the anionic resin AG1-X8 and the metals were determined directly. The retained anionic species were eluted and SO_4^- and Cl^- were determined at m/z 48 and 35 correspondent to the ions SO^+ and Cl^+ formed at the plasma. Accuracy for metals was assessed by analysing the certified reference TM-26 (National Water Research Institute of Canada). Results for SO_4^- and Cl^- were in agreement with those obtained by turbidimetry and spectrophotometry. LOD's of $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ for Cd, Ba and Pb; $0.2 \mu\text{g l}^{-1}$ for Al, Mn and Cu; $0.5 \mu\text{g l}^{-1}$ for Cr; 0.9 for Zn; $2.0 \mu\text{g l}^{-1}$ for Ni, $60 \mu\text{g l}^{-1}$ for S and $200 \mu\text{g l}^{-1}$ Cl^- were attained.

Keywords: water analysis; inductively coupled plasma mass spectrometry; anion exchange; flow system.

A espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS) tem sido empregada para análise direta de amostras de água naturais, por oferecer sensibilidade suficiente para permitir determinações de elementos como Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn, e Ba^{1,2}. Entretanto, os resultados para alguns isótopos dos elementos Ti, Zn, Cu, Cr, As e Se são potencialmente afetados por interferências, principalmente, de espécies poliatômicas de S e Cl. As espécies poliatômicas S_2^+ , SO^+ , SO_2^+ , SO_2H^+ , ClOH^+ , ClO^+ , ClO_2^+ e ArCl produzidas no plasma, são interferentes nas determinações de ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{65}Cu , ^{50}Cr , ^{48}Ti , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{75}As e ^{77}Se ³. Como em águas as concentrações de S e Cl são várias vezes superiores às dos elementos interferidos, alguns autores propuseram, como solução do problema, a separação e pré-concentração por meio de resinas^{4,6}. Desta forma, evitam-se interferências espectrais e efeitos de matriz, principalmente para análise de amostras de água do mar. Porém, este procedimento é restrito para os elementos retidos na resina específica, reduzindo assim, a capacidade de determinação multi-elementar do ICP-MS.

A viabilidade da remoção das espécies de S e Cl de diferentes tipos de amostras usando a resina aniônica Dowex-1 na forma nítrica, dentro de uma coluna foi demonstrada anteriormente⁷. Os autores relataram ótima eficiência na eliminação das interferências espectrais, porém como o processamento da amostra foi realizado manualmente, o tempo necessário para separação dos interferentes foi de 15 minutos, o volume de amostra foi ca 50ml e ainda foi afetado por um fator de diluição de 3 a 10 vezes.

A determinação direta de S em amostras de águas naturais foi considerada inadequada devido ao alto sinal encontrado no espectro de fundo⁸, ocasionado por espécies poliatômicas como O_2^+ , O_2H^+ e, em menor grau espécies poliatômicas com N. Problemas semelhantes são encontrados na determinação de Cl devido à sobreposição espectral⁹ das espécies ArH^+ e O_2H^+ com os isótopos ^{35}Cl e ^{37}Cl . Em amostras apresentando concentrações superiores a 1 mg l^{-1} de S e Cl, foi sugerida a determinação quantitativa através dos íons SO^+ na m/z 48 e Cl^+ na m/z 35¹⁰. Entretanto, as concentrações de S e Cl são muito diferentes em amostras de águas naturais, apresentado-se na faixa de valores menores que 1 mg l^{-1} até 270 mg l^{-1} de SO_4^- e 178 mg l^{-1} de Cl^- ¹¹.

Recentemente, a determinação de S em material vegetal por ICP-MS foi efetuada na m/z 48, correspondente ao íon SO^+ , após pré-concentração em resina aniônica¹².

No presente trabalho, um sistema de fluxo com uma coluna de resina aniônica (AG1-X8) colocada em linha com o ICP-MS, é proposto para remoção de espécies aniônicas de S e Cl nas determinações multi-elementares de Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba, Pb e a quantificação dos ânions retidos após a eluição com HNO_3 1 mol l^{-1} .

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Foi utilizado um espectrômetro de massas do tipo quadrupolo com fonte de plasma induzido em argônio (Fisons mod. VG-PQ2), com um nebulizador concêntrico (Meinhard T-2c), instalado em uma câmara de nebulização refrigerada a 10°C . No sistema de fluxo foram empregados uma bomba peristáltica (Gilson Minipuls 3), um injetor com controle de tempo (Micronal Mod. 352) e uma coluna cilíndrica de acrílico construída no CENA-USP, descritos anteriormente^{13,14}. Todas as conexões foram feitas com tubos de polietileno (0,8 mm d. i.)

Reagentes, Soluções e Amostras

Os ácidos nítrico e clorídrico utilizados foram destilados abaixo do ponto de ebulição, à partir dos ácidos *pro analysi* (Merck) em sistema sub-boiling (H. Kürner).

Soluções padrão de íons SO_4^- e Cl^- foram preparadas à partir dos ácidos sulfúrico (Merck, *suprapur*) e clorídrico (purificado), respectivamente.

Soluções estoques padrão de 1000 mg l^{-1} dos íons Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} e Pb^{2+} foram preparadas à partir de óxidos ou dos metais puros (Johnson Matthey Chemical). A solução padrão multi-elementar contendo 10 mg l^{-1} de todos os elementos citados foi preparada em HNO_3 $0,014 \text{ mol l}^{-1}$. Pela diluição da solução padrão multi-elementar de 10 mg l^{-1} foram preparadas as soluções de trabalho de 5, 10, 25 e 50 mg l^{-1} .

Todas as soluções utilizadas foram preparadas com água purificada à 18 MΩcm em sistema Milli-Q (Millipore).

As amostras de água analisadas foram provenientes da Bacia do Rio Piracicaba e o padrão de referência TM-26 preparado e certificado pelo National Water Research Institute - Canadá. O padrão de referência certificado encontra-se preservado em HNO₃ 0,028 mol l⁻¹. As amostras provenientes de afluentes da Bacia do Rio Piracicaba foram analisadas logo após a coleta. As amostras foram coletadas através de imersões da garrafa de *Niskin* na porção central do rio a 60% da profundidade total do rio¹⁵.

Foi empregada a resina aniônica AG1-X8 (Bio-Rad) de 200-400 mesh, inicialmente na forma clorídrica, transferida para uma coluna cilíndrica de acrílico (5 x 15 mm), seguindo procedimento descrito anteriormente¹². Uma coluna com estas dimensões tem uma capacidade iônica teórica de 0,36 meq, considerando a relação de 1,2 meq ml⁻¹ (volume úmido) relatada pelo fabricante¹⁶. A resina foi convertida para forma nítrica, bombeando-se HNO₃ 1 mol l⁻¹ à 3ml min⁻¹ através da coluna, até o efluente não mostrar turbidez após adição de nitrato de prata 0,1 mol l⁻¹.

Procedimento para análise de amostras reais e estudos de interferências

Usando a nebulização direta de uma solução multi-elementar contendo 10 µg l⁻¹ de Be⁺², Mg⁺², Co⁺², In⁺³ e Pb⁺², foram ajustados a posição da tocha em relação ao cone de amostragem, as voltagens do coletor, do extrator e das lentes iônicas do espectrômetro, de modo a se conseguir a máxima sensibilidade na *m/z* 115. Posteriormente, foi efetuada a calibração de massas nas diferentes regiões do espectro, usando os isótopos ⁹Be, ²⁴Mg, ⁵⁹Co, ¹¹⁵In e ²⁰⁸Pb. As condições de operação do equipamento estão indicadas na tabela 1.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-MS.

Potência Incidente	1350W
Vazão de argônio	
refrigeração	13,00 l min ⁻¹
auxiliar	0,55 l min ⁻¹
nebulização	0,85 l min ⁻¹
Medidas usando varredura	
intervalos de massas	42 a 78 - 82 a 90 100 a 150 - 190 a 215
tempo leitura /canal	320µs
Medidas de pico em pico	
massas	35 e 48
tempo leitura /canal	10,24ms

No sistema proposto, apresentado na figura 1, são apresentadas as quatro etapas envolvidas no processo. No início, foi bombeada água através do sistema de forma a eliminar as bolhas de ar da coluna contendo a resina. Enquanto isto, a amostra A era recirculada. Em continuação, mudou-se a posição do injetor de forma que a amostra passasse pela coluna no transporte para o nebulizador do ICP-MS (etapa 2). Este acionamento foi coincidente com o início da aquisição dos sinais no ICP-MS, programado para pré-leitura de 45s seguido de duas leituras de 25s. As leituras foram efetuadas por varredura dos isótopos ²⁷Al, ⁵⁰Cr, ⁵²Cr, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁶⁰Ni, ⁶³Cu, ⁶⁵Cu, ⁶⁴Zn, ⁶⁶Zn, ⁶⁷Zn, ⁶⁸Zn, ¹¹⁴Cd, ¹³⁸Ba e ²⁰⁸Pb. Após dois minutos, o injetor retornou à posição original (etapa 3) de modo que água removevesse os resíduos da amostra do interior da coluna. Nesta posição, o eluente (HNO₃ 1 mol l⁻¹) foi recirculado. Após 15s, mudou-se a posição do injetor (etapa 4), permitindo a entrada do eluente no sistema, removendo os ânions da resina e transportando-os para o ICP-MS.

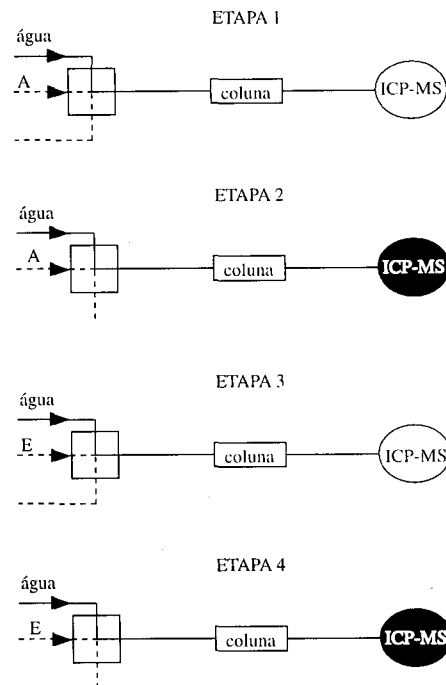


Figura 1. Diagrama do sistema proposto representando as quatro etapas da análise. O injetor é representado pelo quadrado a esquerda. As linhas tracejadas representam a recirculação da amostra A, do eluente E ou da água. A vazão das soluções foi de 1,9 ml min⁻¹ e a ação da bomba peristáltica é indicada pelas setas. As elipses sombreadas indicam quando ICP-MS está fazendo a leitura dos metais (etapa 2) e de sulfato e cloreto (etapa 4).

Conjuntamente, iniciou-se o processo de detecção dos ânions no pulso de eluente, programando-se um período de pré-leitura de 17s e leituras de pico em pico nas *m/z* 48 e 35 durante 10s. Nesta etapa, uma nova amostra foi colocada para recircular. Todas as soluções foram aspiradas com uma vazão de 1,9 ml min⁻¹.

Este procedimento foi efetuado com as soluções padrão multi-elementar e com as amostras.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostras de água, destinadas à determinações de metais, comumente são preservadas com HNO₃. Uma vez que a resina AG1-X8 apresenta seletividade relativa na ordem Cl⁻ < SO₄²⁻ < NO₃⁻ < ClO₃⁻ < SO₄²⁻, procurou-se verificar a eficiência da retenção de SO₄²⁻ e Cl⁻ na presença de diferentes concentrações de NO₃⁻. Para isto, foram monitorados os sinais dos íons ³⁵Cl⁺ e ³²S¹⁶O⁺ nos efluentes coletados após passagem pela coluna de soluções contendo 50 mg l⁻¹ de SO₄²⁻ e Cl⁻, na presença de quantidades crescentes de HNO₃. Os resultados mostrados na figura 2 indicam que houve retenção dos ânions de interesse nas soluções contendo até 0,028 mol l⁻¹ de HNO₃, o que representa uma concentração de NO₃⁻ 35 vezes maior que dos outros ânions na solução. O sinal de fundo (BG) corresponde ao sinal medido quando tem-se água no sistema. Para confirmar estes resultados, os ânions retidos foram eluídos com HNO₃ 1 mol l⁻¹, comprovando que as retenções de SO₄²⁻ e Cl⁻ na presença de concentrações de até 0,028 mol l⁻¹ de HNO₃ foram caracterizadas por eficiências de 98±2%. Assim, poderiam ser esperados resultados semelhantes para as espécies SO₃²⁻ e ClO₃⁻.

Na figura 3 são mostrados os resultados das análises das soluções mistas, contendo 30 mg l⁻¹ de Cu, Zn e Cr em concentrações crescentes de SO₄²⁻, efetuadas de forma direta (linhas cheias) e usando o sistema proposto (linhas tracejadas). O efeito interferente foi, provavelmente, devido às espécies ³²S¹⁶O₂⁺ e

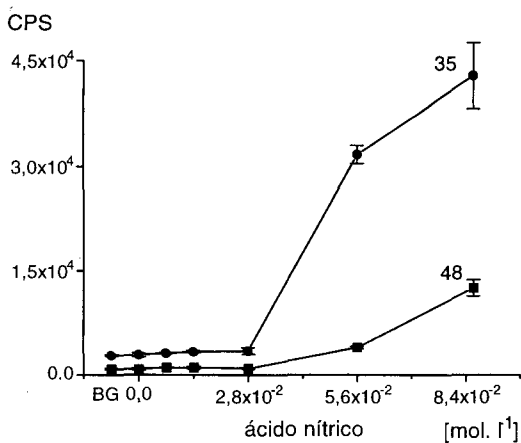


Figura 2. Retenção de 50 mg l⁻¹ de SO₄⁼ e Cl⁻ em soluções contendo diferentes concentrações de HNO₃. Os sinais foram medidos nas m/z 35 e 48 correspondentes à Cl⁻ e SO₄⁼ nos efluentes. Os sinais nas m/z 35 e 48 foram divididos por 10. BG indica os sinais obtidos quando as soluções foram substituídas por água. Os valores são médias de 3 repetições.

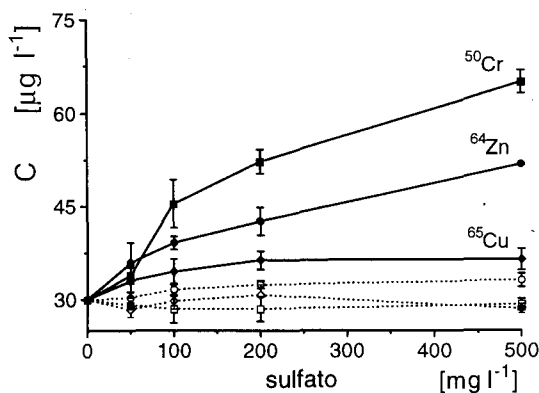


Figura 3. Efeito da variação do teor de sulfato nas concentrações (C) de Cr³⁺, Zn⁺² e Cu⁺² em soluções mistas, determinadas usando os isótopos ⁵⁰Cr (n), ⁶⁴Zn (l) e ⁶⁵Cu (u). Resultados obtidos com a nebulização direta e com o sistema proposto produziram as curvas apresentadas com linhas cheias e tracejadas respectivamente. Os pontos correspondem às médias e desvios padrão de 3 valores. As concentrações de Cr³⁺, Zn⁺² e Cu⁺² nas soluções mistas foram 30 µg l⁻¹.

³²S⁺ para ⁶⁴Zn, ³²S¹⁶O₂H⁺ para ⁶⁵Cu e ³⁴S¹⁶O⁺ para ⁵⁰Cr. Usando o sistema proposto houve efetiva remoção destas interferências, mesmo para concentrações de SO₄⁼ de 500 mg l⁻¹.

Interferência devida à adição de Cl⁻ nas soluções mistas somente foi observada na determinação direta do isótopo ⁵³Cr, evidenciando a ocorrência da espécie ³⁷Cl¹⁶O⁺, na m/z 53. Na figura 4 pode ser observada a severidade desta interferência e também, a capacidade do sistema proposto em removê-la.

Os resultados da amostra certificada (TM-26) são apresentados na tabela 2. Com exceção de ⁵⁰Cr e do Ba as determinações realizadas nos isótopos de Al, Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, e Pb concordaram com os valores certificados, apresentando no teste de Student valores inferiores aos tabulados para um nível de confiança de 95%. O valor para ⁵⁰Cr foi afetado pela interferência atribuída à espécie poliatômica ³⁶Ar¹⁴N⁺ e sobreposição isobárica dos íons ⁵⁰Ti⁺ ou ⁵⁰V e não ao S, uma vez que os teores de SO₄⁼ determinados foram de 7,9 mg l⁻¹, o que é bem inferior aos teores usados nos testes de interferências (figura 3). Quanto ao Ba, o valor da média foi aproximadamente 20% superior ao valor certificado, provavelmente devido à contaminação da amostra.

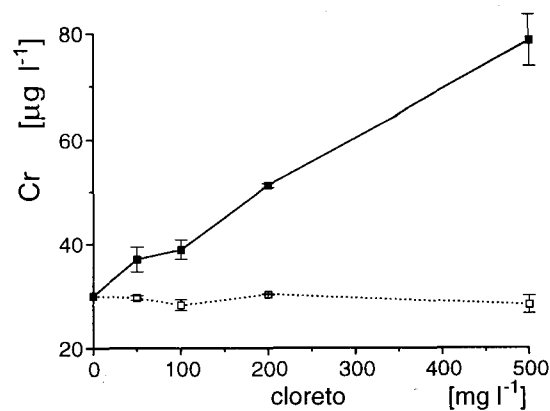


Figura 4. Efeito do aumento do teor de cloreto na determinação de 30 µg l⁻¹ de Cr⁺³ através do isótopo ⁵³Cr. Resultados obtidos com a nebulização direta e com o sistema proposto produziram as curvas apresentadas com linhas cheias e tracejadas respectivamente. Os pontos correspondem às médias e desvios padrão de 3 valores.

Tabela 2. Resultados dos metais nas amostras de água provenientes da Bacia do Rio Piracicaba (CESP148 e CESP149) e na amostra certificada (TM-26)

	valor encontrado*		valor certificado		L.D. [†]
	µg l ⁻¹		µg l ⁻¹		µg l ⁻¹
	CESP148	CESP149	TM-26	TM-26	
²⁷ Al	2,8±0,1	8,3 ±0,2	71,5±2,5	68,0	0,2
⁵⁰ Cr	54,5±0,1	<L.D.	27,7±0,9	17,0	1,5
⁵² Cr	2,0 ±0,5	<L.D.	16,3±0,5	17,0	0,5
⁵³ Cr	0,8 ±0,5	<L.D.	17,0±1,0	17,0	0,7
⁵⁵ Mn	<L.D.	4,9 ±0,1	10,8±0,4	11,3	0,2
⁶⁰ Ni	<L.D.	<L.D.	17,9±0,9	19,2	1,9
⁶³ Cu	<L.D.	0,8 ±0,1	13,8±0,9	13,6	0,2
⁶⁵ Cu	<L.D.	1,0 ±0,1	14,4±0,5	13,6	0,3
⁶⁴ Zn	<L.D.	11,3±0,4	23,9±0,7	24,8	0,9
⁶⁶ Zn	<L.D.	11,7±0,2	24,4±1,9	24,8	1,2
¹¹⁴ Cd	<L.D.	<L.D.	17,9 ±0,6	17,0	0,1
¹³⁸ Ba	52,5±3,7	45,8±0,5	36,5±1,6	30,6	0,1
²⁰⁸ Pb	<L.D.	<L.D.	13,7±0,2	13,6	0,1

*Concentrações elementares, calculadas nos diferentes isótopos. Médias e desvios padrão foram calculados através de 3 valores. †L.D.: Limite de detecção, calculado com 3σ de n=10.

Foram analisadas duas amostras de águas de rio, apresentando os resultados incluídos na tabela 2. Observa-se que, não houve diferença nas concentrações calculadas para Cu e Zn, independente dos isótopos empregados para a quantificação. Assim, pode-se concluir que nenhum isótopo foi interferido, mesmo para concentrações de SO₄⁼ e Cl⁻ de 45 mg l⁻¹ e de 25 mg l⁻¹, respectivamente.

Considerou-se que íons complexos negativos de Mn, Ni, Cu, Zn, Cd, Ba e Pb (tendo como ligantes OH⁻, CO₃⁼, HCO₃⁻ e Cl⁻) não são quantitativamente formados em águas naturais, contendo concentrações de até 30 mg l⁻¹ de sulfato e 10 mg l⁻¹ cloreto, segundo relatado anteriormente¹⁷.

Na pesquisa realizada, resultados obtidos com a amostra certificada TM-26 não foram significativamente diferentes dos teores certificados para os elementos de interesse, indicando que não houve retenção na resina das espécies metálicas da amostra. Contudo, estes resultados não podem ser utilizados para representar todas as amostras de águas naturais e se, em algumas amostras, as espécies estiverem na forma de complexos metálicos negativos de fato poderiam ser retidas pela resina.

Além da separação dos ânions interferentes na determinação dos metais, a coluna com resina permitiu a pré-concentração de SO_4^{2-} e Cl^- conseguindo-se sensibilidades de até 1260 CPS por mg l^{-1} de S e 17100 CPS por mg l^{-1} de Cl, quando integra-se o sinal transiente em 10s correspondente ao máximo. Apesar da sensibilidade para Cl ter sido consideravelmente maior que para S, foram obtidos limites de detecção de 200 $\mu\text{g l}^{-1}$ para Cl e 60 $\mu\text{g l}^{-1}$ para S. Estes valores são justificados pelo alto sinal de fundo na m/z 35, cerca de 30.000 CPS, em comparação a aproximadamente 700 CPS obtidas na m/z 48. A sensibilidade para S na determinação direta foi reportada por Tan e Horlick¹⁰ como sendo de 27 CPS por mg l^{-1} de S. Comparando-se com este dado, o sistema proposto permitiu um ganho de sensibilidade considerável.

As concentrações de S e Cl, expressos respectivamente em SO_4^{2-} e Cl^- , encontradas nas amostras da Bacia do Rio Piracicaba são apresentados na tabela 3. Um teste t pareado permitiu comparar estes resultados com os teores de SO_4^{2-} e Cl^- determinados seguindo métodos recomendados¹⁸, turbidimetria para SO_4^{2-} e espectrofotometria para Cl^- . Não foi encontrada diferença significativa à um nível de confiança de 95%. Assim, pode-se assumir que as concentrações das espécies SO_3^{2-} e ClO_3^- foram desprezíveis.

Tabela 3. Resultados de SO_4^{2-} e Cl^- nas amostras provenientes da Bacia do Rio Piracicaba

amostras	SO_4^{2-} mg l^{-1}		Cl^- mg l^{-1}	
	ICP-MS*	método recomendado ^γ	ICP-MS*	método recomendado ^γ
ART-148	17,5 ±0,7	19,4 ±0,4	9,5 ±0,4	11,1
ART- 014	13,3 ±1,5	12,2 ±0,1	6,7 ±0,8	6,1
CESP-148	48,5 ±2,1	45,3 ±0,9	26,0 ±4,2	25,4
CESP-101	25,2 ±1,6	24,8 ±0,2	19,1 ±0,4	17,7

*Concentrações de SO_4^{2-} e Cl^- obtidas com o sistema proposto. Médias e desvios padrão calculados através de 3 valores.

^γConcentrações de SO_4^{2-} e Cl^- determinadas respectivamente por turbidimetria e espectrofotometria¹⁸

CONCLUSÕES

O sistema proposto possibilitou as determinações multi-elementares de diferentes metais e de sulfato e cloreto em amostras de água de rio.

A coluna contendo a resina AG1-X8 mostrou-se eficiente para remover SO_4^{2-} e Cl^- em concentrações de até 500 mg l^{-1} . A remoção das interferências foi eficiente mesmo para amostras preservadas em HNO_3 0,014 mol l^{-1} .

O aumento na sensibilidade para a determinação de S e Cl com o sistema proposto foi de cerca de 10 vezes comparado com resultados obtidos por nebulização direta, nas mesmas condições de operação do plasma.

Em amostras reais foi possível determinar Cr^{+3} , Zn^{+2} e Cu^{+2} , usando os isótopos ^{53}Cr , ^{64}Zn e ^{63}Cu , sem interferências provenientes de SO_4^{2-} e Cl^- .

REFERÊNCIAS

- Henshaw, J. M.; Heithmar, E. M.; Hinnners, T. A.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 335.
- Beauchemin, D.; McLaren, J. W.; Mykytiuk, A. P.; Berman, S. S.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 778.
- Ebdon, L.; Fisher, A. S.; Worsfold, P. J.; Crews, H.; Baxter M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 691.
- Heithimar, E. M.; Hinnners, T. A.; Rowan, J. T.; Rivello, J. M.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 857.
- Ketterer, M.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 2522.
- Bloxham, M. J.; Hill, S. J.; Worsfold, P. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 935.
- Goossens, J.; Dams, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 1167.
- McLaren, J. W. In *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*; Jarvis, K. E., Gray, A. L., Houk, R. S., Ed.; Blackie & Son; London, 1992; p. 269.
- Smith, F.G.; Houk R.S.; *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **1990**, *1*, 284.
- Tan, S.H.; Horlick, G; *Appl. Spectrosc.* **1986**, *40*, 445.
- Berner, K. E.; Berner R. A.; *The Global Water Cycle - Geochemistry and Environment*; Prentice-Hall; New Jersey, 1987; p 193.
- Menegário, A. A.; Giné, M. F.; *J. Anal. At. Spectrom.*, **1997**, *12*, 671.
- Bergamin F^d, H.; Reis, B. F.; Jacintho, A. O.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, *117*, 81.
- Reis, B. F.; Giné, M. F.; Santos F^d, M. M.; Baccan, N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 80
- Wallace, J. B.; Grubaugh, J. W. In *Methods in Stream Ecology*; Haver F. R., Lamberti G. A., Ed; Academic Press; California, 1996.
- Strong Anion Exchange Resin Instruction Manual*; Bio-Rad Laboratories, 1214 Harbour Way South, Richmond, CA 94804.
- Stumm, W.; Morgan J. J.; *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*; John Wiley & Sons; New York, 1996; p 292.
- Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; American Public Health; Washington, D. C., 1976, p 304, 496.