

DISSOLUÇÃO ELETROLÍTICA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS DE LIGA EM AÇO FERRAMENTA POR ICP-AES**Ana Paula G. Gervasio**

Instituto de Química de São Carlos - Universidade de São Paulo - 13560-970 - São Carlos - SP

Boaventura Freire dos Reis, Maria Fernanda Giné e Henrique Bergamin Filho*

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Universidade de São Paulo - 13400-970 - Piracicaba - SP

Recebido em 16/7/99; aceito em 14/12/99

ELECTROLYTIC DISSOLUTION FOR CONSTITUENTS DETERMINATION IN TOOL STEELS BY ICP-AES. Different methods have been applied to solve special problems of metal analysis. First, the solid samples of tool steels were analyzed by X-ray fluorescence. Alternatively, an on-line electrodisolution implemented in a flow injection system and conventional dissolution procedure for determination of W, Mo, V and Cr in tool steels by ICP-AES is described. The resulting analyte solutions were compared with conventional dissolution procedure and determination by ICP-AES. The electrolytic procedure presented a good performance characterized by a sample throughput of 164 determinations per hour. Results were in agreement with those obtained by conventional acid dissolution.

Keywords: electrolytic dissolution; tool steels; flow system; emission spectrometry.

INTRODUÇÃO

A fusão do ferro com outros elementos de liga dá origem a aços de inúmeros tipos, destacando-se os aços especiais, entre estes os aços ferramenta, que são resistentes à corrosão e apresentam alta resistência térmica. Participam da composição química deste tipo de aço outros elementos como: tungstênio, molibdênio, vanádio, cromo, cobalto, manganês e carbono¹.

A complexidade do processo de dissolução convencional de aço ferramenta deve-se ao alto teor de metais refratários. E ainda, quanto maior o teor de tungstênio em ligas ferrosas, maior será a dificuldade de dissolução, sendo necessária a utilização de ácido fluorídrico para a completa dissolução das amostras². No caso de aço ferramenta a dissolução convencional requer aproximadamente 4 horas³. Salienta-se que o método analítico proposto pela norma internacional (ASTM) para o aço ferramenta requer cerca de 36 horas para a determinação de todos os seus componentes³. Assim, pode concluir-se que a frequência analítica depende tanto da etapa de dissolução da amostra como da técnica de quantificação e detecção. Visando atingir esse objetivo, as técnicas que dispensam a solubilização da amostra, tais como a espectrometria de emissão óptica com fonte de centelha e a espectrometria de fluorescência de raios-X, tornaram-se essenciais em laboratórios siderúrgicos⁴. No entanto, esse procedimento analítico requer a utilização de material de referência certificado, com a mesma composição da amostra, para padronização dos equipamentos⁵ e em alguns casos, não estão disponíveis no mercado. Para contornar este problema, surgiu como alternativa a utilização de padrões secundários.

Alternativamente, outra proposta de análise direta em sólidos⁶ surgiu em 1957 baseando-se no processo de dissolução eletrolítica. Posteriormente, este processo foi proposto para amostras metálicas conseguindo a solução da amostra^{7,8} em 60 s. Após dissolução a solução da amostra era introduzida em um sistema de fluxo segmentado por ar, para a determinação espectrofotométrica de fósforo. Com esta técnica foi possível a análise de 20 amostras por hora.

Quase duas décadas depois, esta técnica de dissolução foi empregada com vantagens na indústria siderúrgica. Foi possível a dissolução de aços acalmados em 60 s e posterior determinação de alumínio solúvel por absorção atômica com chama (FAAS)⁹. Posteriormente, o redimensionamento da célula de eletrodissolução possibilitou a dissolução¹⁰ do aço em 40 s.

A associação do sistema de dissolução eletrolítica com detectores multi-elementares permitiu incrementar a frequência analítica. Neste sentido, foi proposta a determinação de Al, Si, Mn, Cr, Ni e Co em aço por ICP-AES¹¹.

Explorando as facilidades oferecidas pelo processo de dissolução eletrolítica, e a versatilidade inerentes aos sistemas de análises por injeção em fluxo (FIA), uma câmara eletrolítica foi acoplada ao percurso analítico para a dissolução de alumínio solúvel em aço acalmado e posterior determinação espectrofotométrica de molibdênio em aços inoxidáveis^{12,13}.

O primeiro trabalho que se refere à dissolução eletrolítica em sistemas FIA associada a detectores multi-elementares foi proposto para a dissolução eletrolítica de aço e posterior determinação de Al, Si, Mn, Cr, Ni e Co por espectrometria de emissão atômica com plasma (ICP-AES)¹⁴. Adicionalmente, os resultados obtidos para a determinação direta de cálcio por espectrometria com fonte de centelha em aços foram comparados com procedimentos de dissolução convencional e dissolução eletrolítica e determinação por espectrometria de emissão atômica com plasma. O autor concluiu que o processo eletrolítico para a dissolução de ligas metálicas pode ser utilizado alternativamente, com adequadas precisão e exatidão, aos processos de dissolução convencional ou ainda, à técnica que utiliza a amostra sólida¹⁵. Posteriormente, foi proposto um sistema empregando a dissolução eletrolítica em sistema FIA acoplado a um ICP-AES, o que possibilitou a determinação multi-elementar em aços austeníticos e ferríticos utilizando um novo procedimento desenvolvido para a quantificação dos metais eletrodissolvidos, denominado cálculo por somatória¹⁶. Deste modo, foi possível a determinação de Fe, Cr, Ni, Mn e Si em aço ferrítico e austenítico, com frequência analítica de 60 amostras por hora.

Considerando-se que a automatização no preparo das amostras metálicas é um pré-requisito para se atingir alta frequência analítica, a dissolução eletrolítica desponta como

*(in memoriam)

uma alternativa para eliminar as etapas morosas requeridas pela dissolução convencional. Desta forma, a dissolução eletrolítica em sistemas de análise por injeção em fluxo vem sendo amplamente utilizada para a dissolução de amostras metálicas de materiais ferrosos e não ferrosos⁶⁻²⁵, e também, em material de alta pureza. Neste caso, foi proposta a determinação de impurezas como Pb em cobre puro por espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS) em sistema FIA automatizado²³. A quantificação de Pb foi obtida pelo método de diluição isotópica e cálculo por somatória. A frequência analítica obtida foi de 20 amostras por hora e precisão inferior a 4%.

Neste trabalho, propõe-se um sistema de análise por injeção em fluxo empregando o processo de dissolução eletrolítica, para a determinação de W, Mo, V e Cr em amostras de aço ferramenta por ICP-AES. A quantificação da massa eletrodissolvida foi obtida pelo método de curva analítica a partir de padrões secundários de aço ferramenta.

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

Espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido em argônio Jarrel-Ash modelo 970, equipado com nebulizador pneumático. Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X modelo PW1606, equipado com tubo de ródio, 40 kV e 40 mA. Determinador de carbono e enxofre Leco modelo CS444. Bomba peristáltica Ismatec, modelo MP-8 com tubos de Tygon de diâmetros variados. Politriz (APL - 40) com lixas de granulometria 180 e 400 mesh (Arotec). Fonte de corrente contínua controlada de 0,1 A a 3,0 A, com precisão de 0,01 A, em intervalos de tempo de 2,0; 4,0; 6,0; 9,0; 12,0; 32,0; e 39,0 s, construída no Laboratório de Química Analítica do CENA. Injetor manual feito em acrílico com 3 sessões de comutação²². Para as linhas de transmissão de fluidos, foi utilizado tubo de polietileno com diâmetro interno de 0,8 mm.

Foi empregada a câmara de eletrodissolução proposta anteriormente²⁵. A introdução do eletrólito foi através de um tubo de ouro (0,7 mm de diâmetro interno e 1,7 mm de diâmetro externo), que atua como cátodo e permite a entrada do eletrólito na célula eletrolítica. Um orifício de 1,0 mm de diâmetro, perpendicular ao cátodo, possibilitava o escoamento da solução eletrolítica para uma câmara de diluição.

Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas a partir de reagentes de grau analítico usando água destilada e deionizada. As soluções padrão estoque de Mo, V, Cr e Fe 1000,0 mg L⁻¹ foram preparadas a partir dos óxidos ou dos metais puros (Johnson Matthey Chemical), em 0,1 mol L⁻¹ de HNO₃ (Merck). As soluções padrão estoque de W foram preparadas a partir de tungstato de sódio (Merck) em água. As soluções padrão de trabalho multi-elementares, contendo 100,0; 10,0; 10,0; 5,0 e 5,0 mg L⁻¹ de Fe, Mo, W, V, e Cr foram preparadas a partir de diluições sucessivas das soluções padrão estoques na mesma acidez da solução eletrolítica (1,5 mol L⁻¹ de HNO₃).

Teores nas amostras de aço ferramenta

Os teores de Mo, W, V, e Cr analisados por fluorescência de raios-X aplicados na superfície das amostras polidas com lixas d'água de granulometria 180 foram fornecidos pela Villares Metals S/A. A calibração do equipamento foi feita utilizando-se padrões de referência e padrões secundários, e a exatidão foi acessada utilizando-se material de referência certificado da *Japanese Standards of Iron and Steel* (JSS-611/8). O teor de carbono também foi fornecido pela empresa e

foi determinado por combustão direta de 0,5000 g de limalhas da amostra e do material de referência (Leco 501-506) em equipamento Leco.

Preparo das amostras e quantificação dos elementos por ICP-AES

A dissolução ácida convencional foi feita solubilizando-se 0,1000 g de limalhas da amostra com 10,0 mL da mistura sulfofosfórica (60% água, 20% H₃PO₄ e 20% H₂SO₄); cobriu-se com vidro de relógio e aqueceu-se em chapa elétrica entre 100 e 150°C até cessar a reação. Posteriormente, adicionaram-se 10,0 mL de HNO₃ (1+1 v/v) e aqueceu-se a temperaturas entre 200 e 250°C. Quando houve formação de fumos brancos dentro do copo interrompeu-se o aquecimento. Após esfriar, diluiu-se, cuidadosamente, para balão volumétrico de 100,0 mL, lavando o vidro de relógio e copo. Completou-se o volume. Alíquotas de 10,0 mL foram tomadas e novamente diluídas para 100,0 mL com solução 1,5 mol L⁻¹ de HNO₃. A quantificação das espécies de interesse foram obtidas usando soluções padrão multi-elementares.

Para a dissolução eletrolítica, a superfície das amostras foi polida com lixas d'água de granulometria 80, 180 e 400 mesh, utilizando a Politriz rotativa para remoção de possíveis óxidos ou outras impurezas presentes na superfície metálica. As melhores condições para a eletrodissolução do aço ferramenta foram previamente estabelecidas^{24,25}, ou sejam, solução eletrolítica 1,5 mol L⁻¹ de HNO₃, intensidade de corrente de 2,5 A (densidade de corrente de aproximadamente 5 A cm⁻²), intervalo de tempo de eletrólise de 4 s, fluxo da solução eletrolítica de 34,0 mL min⁻¹. A distância inter-eletrodos foi de 1 mm e a vazão do fluxo da solução eletrolítica foi de 34,0 mL min⁻¹, bombeados com bomba peristáltica.

Dissolução Eletrolítica em sistema de análise por injeção em fluxo

O processo de dissolução eletrolítica em fluxo foi realizado usando o módulo de análise apresentado na Fig.1. Na posição indicada, a alça de amostragem (L) está sendo preenchida com a solução eletrolítica (E) e o excesso está sendo recuperado (R). As válvulas V₁, V₂ e V₃ estão desligadas. Nesta configuração, somente ar está sendo bombeado através das câmaras de dissolução eletrolítica (EC) e de diluição (DC). Deslocando-se o injetor para a outra posição, a solução eletrolítica contida em L é transportada para a câmara eletrolítica pelo fluxo de ar (34,0 mL min⁻¹). Após um intervalo de tempo (Δt_1), suficiente para a solução alcançar a câmara EC, o microcomputador comanda o disparo da fonte de corrente, iniciando assim o processo de eletrólise. A duração do pulso de corrente foi estabelecida de tal modo que fosse menor que o intervalo de tempo requerido para passagem do volume total da solução eletrolítica. Simultaneamente a eletrólise, a válvula V₂ é acionada durante um intervalo de tempo de 20 s para inserir um volume de 12,0 mL da solução eletrolítica, condição necessária para promover a diluição. Após a eletrólise, a solução da amostra foi recolhida na câmara DC. Após as determinações, a válvula V₃ é acionada para permitir o escoamento do excesso da solução da amostra até o descarte (W). Em seguida, V₁ é acionada durante um intervalo de tempo de 15 s para inserir uma alíquota da solução eletrolítica em EC a fim de promover a limpeza do percurso. A válvula V₃ permanece ligada até o completo esvaziamento de DC. A unidade de filtração (F) foi utilizada para remover as partículas sólidas, eventualmente liberadas durante a eletrólise. Após essa etapa, a amostra é trocada antes de se iniciar um outro ciclo de análise.

De acordo com a Fig.1, a solução da amostra é transportada para o nebulizador do espectrômetro por aspiração pneumática

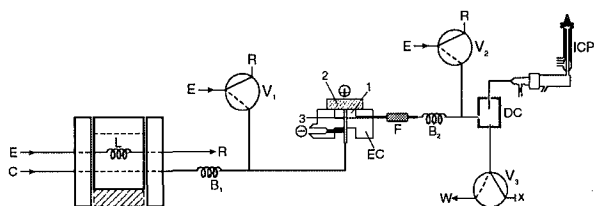


Figura 1. Diagrama de fluxos. L= alça de amostragem (4,0 mL); V₁, V₂ e V₃= válvulas solenóides de 3 vias. E = solução eletrolítica HNO₃ 1,5 mol L⁻¹ (54,0 mL min⁻¹); C= fluxo de ar (34,0 mL min⁻¹); x = bloqueio de uma entrada não utilizada; EC e DC= câmaras eletrolítica e de diluição, respectivamente; B₁ e B₂ = bobinas de 15 e 25 cm, respectivamente; F= unidade de filtração; R= recuperação da solução eletrolítica; W= descarte (54,0 mL min⁻¹); ICP= tocha do espectrômetro de emissão atômica com plasma; 1= poço da câmara eletrolítica; 2= ânodo (amostra); 3= cátodo (tubo de ouro), área hachurada = posição alternativa do injetor.

e o comando para início da leitura dos sinais é enviado 30 s após o fim da eletrodissolução. Os sinais de emissão foram integrados durante 10 s.

Para deslocamento do injetor da posição de amostragem para a de inserção, e vice-versa, e acionamento das válvulas solenóides foi utilizado um microcomputador com um programa escrito em Quick Basic 4.5. As condições de operação do espectrômetro estão mostradas na Tabela 1. Os comprimentos de onda escolhidos, listados na tabela, correspondem às linhas de emissão dos íons dos elementos.

Tabela 1. Condições de operação do ICP-AES.

Potência Incidente	1,0 kW
Potência Refletida	11 W
Tempo de Integração	10 s
Vazão de Argônio:	
Refrigeração	15,00 L min ⁻¹
Auxiliar	1,00 L min ⁻¹
Nebulização	0,90 L min ⁻¹
Altura de Observação	15 mm
Nebulizador e Tocha	Pneumático, quartzo
Comprimento de Onda para:	
Ferro	259,94 nm
Tungstênio	202,03 nm
Molibdênio	207,91 nm
Vanádio	292,50 nm
Crômio	267,71 nm

Tabela 2. Teores dos elementos em aço ferramenta por fluorescência de raios-X. Teores de carbono obtido por combustão direta. Os valores da tabela são médias e desvios padrão (n=3).

Amostra	V	Cr	Mo	W	C
1	0,38 ± 0,01	3,35 ± 0,04	2,43 ± 0,02	2,33 ± 0,03	0,72 ± 0,01
2	2,43 ± 0,04	3,99 ± 0,06	2,73 ± 0,03	2,84 ± 0,06	0,98 ± 0,01
3	0,43 ± 0,01	3,45 ± 0,02	5,20 ± 0,01	5,72 ± 0,04	0,72 ± 0,01
4	1,81 ± 0,02	4,19 ± 0,03	4,91 ± 0,02	6,12 ± 0,04	0,83 ± 0,01
5	0,42 ± 0,01	2,35 ± 0,01	7,89 ± 0,01	1,15 ± 0,01	0,71 ± 0,01
6	1,73 ± 0,01	3,43 ± 0,01	8,60 ± 0,01	1,71 ± 0,01	0,99 ± 0,01
7	0,94 ± 0,01	3,46 ± 0,01	4,86 ± 0,01	5,00 ± 0,01	0,40 ± 0,01
8	0,42 ± 0,01	3,41 ± 0,01	5,23 ± 0,01	5,39 ± 0,01	0,56 ± 0,01
JSS-611/8					
encontrado	1,94 ± 0,03	4,05 ± 0,03	4,86 ± 0,03	6,39 ± 0,07	
certificado	1,94	4,05	4,86	6,39	
Leco					
encontrado					0,85 ± 0,01
certificado					0,85

Para quantificação das espécies de interesse nas amostras eletrodissolvidas foram usados padrões secundários, previamente analisados por ICP-AES após dissolução convencional (Tabela 2).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os teores de Mo, W, V, Cr em oito amostras de aço ferramenta e um padrão certificado foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios-X e são apresentados na Tabela 2. Observa-se na tabela que os desvios padrão relativos são inferiores a 5% para todos os elementos determinados, o que é considerado excelente para determinações diretamente nas amostras sólidas⁵. Além dos metais normalmente adicionados para a produção do aço, o teor de carbono também é monitorado. Pode-se observar nessa tabela que é alta a concentração de carbono em amostras de aço ferramenta (0,40 – 1,0%, m/m). Isto é uma necessidade para manter algumas propriedades do material. Entretanto, no caso particular da estrutura cristalina da liga do aço ferramenta é possível a formação de vários compostos entre ferro, tungstênio, molibdênio, crômio e vanádio¹, do tipo FeWC; W₂C e (Fe,W,Cr,V)₆C. Contudo, no processo eletrolítico, a formação de carbetos afeta fortemente o comportamento eletroquímico da liga¹⁶. Como justificativa para este fenômeno, argumenta-se que a fração de corrente que passa através da célula eletroquímica, responsável pela reação de eletrodos, poderá variar com a composição da liga. Na realidade, seria ideal que a eficiência de corrente fosse constante com a variação da composição da liga. Entretanto, além da dissolução dos metais na amostra ocorre, paralelamente, a eletrólise da água consumindo parte da carga aplicada gerando no cátodo a formação de hidrogênio e, no ânodo, a formação de oxigênio.

Posteriormente, todas as amostras foram dissolvidas convencionalmente e os teores de W, Mo, V e Cr foram determinados por ICP-AES. Neste estudo, a análise das soluções de referências, preparadas simulando a matriz ferrosa da amostra, apresentaram interferência espectral positiva causada pelo sinal de emissão de molibdênio no canal de vanádio. Visto que esta interferência foi linear com o aumento da concentração de molibdênio foi usado o fator de correção apresentado na equação 1 para o cálculo das concentrações de vanádio,

$$f = \frac{S_{mo} - S_b}{S_v} \quad (1)$$

sendo, S_{Mo} sinal referente a concentração de 1,0 mg L⁻¹ de

Tabela 4. Teores de W, Mo, V e Cr determinados por ICP-AES após dissolução eletrolítica (DE) e convencional (DC). Os valores da tabela são médias e desvios padrão relativos (n=3).

% (m/m)		V	Cr	Mo	W
Amostra					
1	DC	0,55 ± 0,03	3,28 ± 0,06	2,33 ± 0,05	2,43 ± 0,04
	DE	0,48 ± 0,15	3,29 ± 0,02	2,23 ± 0,01	2,41 ± 0,16
2	DC	2,66 ± 0,01	4,01 ± 0,01	2,62 ± 0,01	2,96 ± 0,01
	DC	0,76 ± 0,01	3,35 ± 0,02	5,00 ± 0,07	5,95 ± 0,04
4	DC	2,11 ± 0,01	4,10 ± 0,06	4,65 ± 0,05	6,33 ± 0,10
	DE	1,75 ± 0,06	4,24 ± 0,01	4,88 ± 0,01	6,35 ± 0,07
5	DC	0,89 ± 0,01	2,31 ± 0,02	7,59 ± 0,02	1,30 ± 0,01
6	DC	2,31 ± 0,03	3,43 ± 0,03	8,35 ± 0,04	1,85 ± 0,01
	DE	2,10 ± 0,18	3,45 ± 0,01	7,77 ± 0,01	1,87 ± 0,02
7	DC	1,25 ± 0,01	3,36 ± 0,02	4,71 ± 0,01	5,28 ± 0,02
	DE	1,32 ± 0,12	3,49 ± 0,01	5,35 ± 0,01	5,36 ± 0,02
8	DC	0,76 ± 0,01	3,36 ± 0,01	5,11 ± 0,03	5,86 ± 0,18
	DE	0,58 ± 0,13	3,49 ± 0,01	5,46 ± 0,01	5,90 ± 0,17

Mo no canal do vanádio, na ausência de vanádio, S_B sinal referente ao branco, no canal do vanádio, na ausência de molibdênio e vanádio e S_V sinal referente a concentração de $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de V, no canal de vanádio, na presença dos demais elementos do aço. Desta forma, aplicou-se o fator de correção nas determinações das soluções das amostras após dissolução convencional e eletrolítica. O coeficiente de correlação entre os resultados obtidos pela dissolução convencional e a espectrometria de fluorescência de raios-X foi de 0,9986 para tungstênio, 0,9997 para molibdênio, 0,9887 para vanádio e 0,9941 para cromo (n=5), mostrando que o processo eletrolítico pode ser utilizado, com confiabilidade para o controle da produção de aço ferramenta.

Os principais parâmetros envolvidos na eletrodissolução de aço ferramenta foram otimizados utilizando-se o diagrama de fluxos da Fig.1. As amostras foram analisadas juntamente com os padrões secundários (2, 3 e 5) e o cálculo da porcentagem (m/m) dos elementos foi obtido pelas curvas analíticas apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3. Curvas analíticas correlacionando a concentração (% m/m) dos elementos na solução dos padrões após dissolução convencional e o sinal de intensidade após dissolução eletrolítica.

Elemento	Curva analítica	r^2	L.D. (mg L ⁻¹)
W	Y= -0,129 + 0,288.X	0,998	0,0093
Mo	Y= 0,48 + 10,47.X	0,998	0,086
V	Y= -0,19825 + 0,05814.X	0,978	0,009
Cr	Y= -0,575 + 4,326.X	0,995	0,146

Y, % (m/m) do metal no padrão secundário determinado após dissolução convencional e X, sinal de emissão na solução após dissolução eletrolítica. L.D., limite de detecção (3σ).

Os resultados mais precisos e exatos foram obtidos utilizando-se HNO_3 $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ como solução eletrolítica, bombeada a uma vazão de $34,0 \text{ mL min}^{-1}$, intensidade de corrente de 2,5 A e intervalo de tempo de 4 s.

Os resultados mostrados na Tabela 4 para as amostras após dissolução convencional e eletrolítica demonstram que foi obtida uma boa concordância entre os processos de dissolução. Aplicando-se o teste-t para múltiplas amostras²⁶ observou-se que, para tungstênio, molibdênio e cromo não houve diferença significativa em nível de confiança de 95%, enquanto que, para vanádio houve diferença significativa em nível de confiança de 99%. Considerando-se esta observação, pode-se enfatizar que

o processo eletrolítico aqui proposto, apresentou excelentes características analíticas. Foi possível uma frequência analítica de 164 determinações por hora, e para a dissolução da amostra foram necessários 4 s. O consumo de reagentes e volume de resíduo gerado foi drasticamente reduzido, assim como o tempo para processamento das amostras.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP pelos auxílios e bolsa concedida e aos Engenheiros Edson Estevan Castilho e Massanori Sato (Villares Metals) pelas amostras e análises.

REFERÊNCIAS

- Chiaverini, V.; 5.ed. São Paulo, Associação Brasileira de Metais, 1982.
- Gervasio, A. P. G.; Blanco, T.; Luca, G. C.; Miranda, C. E. S.; Nóbrega, J. A.; Bergamin F^o, H. e Reis, B. F.; XII Seminário de Controle Químico em Metalurgia-ABM 1998, 483.
- Standard Methods for Chemical Analysis of Steel, Cast Iron, Open-Hearth Iron, and Wrought Iron. IN: ASTM. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia, ASTM, 1991, 03-05, 9.
- Dulski, T. R.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 29.
- Montaser, A.; Golightly, D. W.; *Inductively coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*. New York, VCH Publishers, Inc., 1987.
- Chirside, R. C.; Cluley, H. J.; Proffitt, P. M. C.; *Analyst* **1957**, *82*, 18.
- Barabas, S.; Lea, S. G.; *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1132.
- Barabas, S.; *Techicon Symposia* **1966**, vol.1.
- Coutinho, C. A.; Azevedo, J. C.; Arruda, C. E.; *Metalurgia-ABM* **1981**, *37*, 683.
- Coutinho, C. A.; Arruda, E. C.; Etrusco, G. S. P.; *Metalurgia-ABM* **1983**, *39*, 87.
- Ohls, K. D.; Koch, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1987**, *326*, 520.
- Bergamin Filho, H.; Krug, F. J.; Zagatto, E. A. G.; Arruda, E. C.; Coutinho, C. A.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *190*, 177.
- Bergamin Filho, H.; Krug, F. J.; Reis, B. F.; Nóbrega, J. A.; Mesquita, M.; Souza, I. G.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *214*, 397.
- Flock, J.; Ohls, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, *331*, 408.
- Ohls, K. D.; *Mikrochim. Acta* **1989**, *3*, 337.

16. Souza, I.G.; Bergamin Filho, H.; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Reis, B. F. e Giné, M. F.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *245*, 211.
17. Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P. e Huang, B.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *243*, 65.
18. Yuan, D.; Wang, X.; Yang, P. e Huang, B.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *251*, 187.
19. Giacomozzi, C. A.; Gomes Neto, J. A.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; *J. Automatic. Chem.* **1999**, *1*, 17.
20. Silva, J. B. S.; Giacomelli, M. B. O.; Lehmkuhl, A.; Curtis, A. J.; Queiróz, R. R. U.; Souza, I. G.; *Quim. Nova* **1999**, *22*, 18.
21. Silva, J. B. S.; Giacomelli, M. B. O.; Souza, I. G.; Curtis, A. J.; *Talanta* **1998**, *47*, 1191.
22. Gervasio, A. P. G.; Luca, G. C.; Menegário, A. A.; Bergamin Filho, H.; Reis, B. F.; Souza, I. G.; *Quim. Nova* **1998**, *22*, 669.
23. Gervasio, A. P. G.; Packer, A. P. C.; Menegário, A. A.; Miranda, C. E. S.; Giné, M. F.; Reis, B. F.; Winter Conference 1997.
24. Gervasio, A. P. G.; *Tese de Doutorado*; IQSC/USP; São Carlos, 1998.
25. Gervasio, A. P. G.; Luca, G. C.; Menegário, A. A.; Bergamin Filho, H.; Reis, B. F.; *Anal. Chim. Acta* **2000**, *405*, 213.
26. Christian, G. *Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 5^a ed., 1994.