

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE ALUMÍNIO POR POTENCIOMETRIA E FERRO POR ESPECTROFOTOMETRIA EM SISTEMA FIA

Mário Miyazawa e Marcos A. Pavan

Instituto Agronômico do Paraná - Cx.P. 1313 - CEP 86001 - Londrina - PR

Gilberto O. Chierice

Instituto de Física e Química de São Carlos - USP - Cx.P. 369 - CEP 13650 - São Carlos - SP

Recebido em 3/7/91; cópia revisada em 30/12/91.

Al was determined indirectly by a potentiometric method with fluoride ion selective electrode (FISE) and Fe by a spectrophotometric method with o-phenanthroline. A combined cell for FISE and spectrophotometer was developed for simultaneous determination of Al and Fe in the FIA system. Determination limits were 8×10^{-3} and 1×10^{-5} for Al and 1.2×10^{-4} and 5×10^{-6} M for Fe; standard deviation of 1.41% for Al and 1.10% for Fe, and an analytical rate of 60 samples per hour. The ions present in the soil and plant extracts did not interfere in the Al and Fe determinations. The proposed method was tested by comparing its values obtained from soil and plant extracts with those determined by AAS (Al and Fe) and titration with NaOH (Al) or adding Al and Fe standard solutions to the extracts and determining percent recovery. The paired t-test showed no significant difference between methods and the percentage recovery was essentially 100%.

Keywords: flow injection analysis; aluminum, iron.

INTRODUÇÃO

A análise em fluxo contínuo denominada FIA - "Flow Injection Analysis", é um processo analítico automatizado onde as amostras líquidas são escoadas continuamente através de tubulação finas¹. Durante o percurso ocorrem os processos analíticos (diluições, separações, reações químicas, etc.) antes de atingir o detector. O sistema FIA pode ser acoplado à maioria dos detectores utilizados para análise química, tais como espectrofotométricos UV-VIS, de absorção atômica e emissão atômica, turbidimétrico, nefelométrico, espectrofluorimétrico, potenciométrico, polarográfico, biamperométrico, condutivimétrico, etc.

O sistema FIA tem sido utilizado para determinações espectrofotométricas de vários metais: Al e Fe, simultaneamente, utilizando EAA para Fe e eriocromo cianina-R para Al²; Fe com o-fenantrolina³; Fe e Cu com 1-(2-piridilazo)-2-hidroxi-7-sulfonaftaleno⁴; Al e Zn com alaranjado de xilenol⁵ e Al com eriocromo cianina-R⁶. O acoplamento do potenciômetro no sistema FIA utilizando eletrodo seletivo de íons (ESI) tem sido viabilizado para determinações de F⁻, Br⁻ e I⁻⁷, NO₂⁻ e NO₃⁻⁸.

Recentemente, Miyazawa¹¹ desenvolveu um método para determinação indireta de Al por potenciometria com eletrodo seletivo de íon fluoreto (ESIF). Como o método apresenta boa precisão, exatidão e sensibilidade, há o interesse em acoplá-lo no sistema FIA visando ao aumento na velocidade analítica, diminuição de contaminações e redução das operações manuais.

O objetivo do estudo foi desenvolver um procedimento analítico para determinações simultâneas de Al por potenciometria e Fe por espectrofotometria em sistema FIA.

MATERIAL E MÉTODOS

Equipamentos

Potenciômetro Corning, modelo pH meter 820
Eletrodo seletivo de íon fluoreto (ESIF) Orion 9409
Eletrodo de referência Orion 9001

Espectrofotômetro Micronal 834211

Espectrofotômetro de absorção atômica (EAA) Perkin-Elmer 503

Bomba peristáltica Milan

Reagentes

Solução padrão estoque de Al 10⁻²M: dissolveram-se 0,2698g de lâmina de Al em HCl concentrado, evaporou-se o excesso do ácido e completou-se o volume para 1.000 ml com água destilada.

Solução padrão estoque de Fe 10⁻²M: transferiram-se 7,843g de Fe (NH₄)₂ (SO₄)₂ 6H₂O para frasco de 200cm³ e completou-se o volume com água destilada.

Solução de ácido ascórbico 2% em água (R1).

Solução tampão-acetato pH 4,5: preparou-se uma solução de HAC 1M, ajustou-se o pH com KOH e adicionou-se KC1 1M como eletrólito de suporte, o-fenantrolina 0,25% e uma quantidade conhecida de F⁻ conforme a concentração de Al na amostra (R₂).

Solução carregadora tampão-acetato pH 4,5: preparou-se uma solução de HAC 0,2M, ajustou-se o pH com KOH e adicionou-se KC1 0,2M (Cs).

As amostras padrões foram dissolvidas em solução tampão-acetato idêntica à carregadora (S).

Diagrama de Fluxo - FIA

Na figura 1 é apresentado o esquema do sistema FIA utilizado no presente estudo, indicando os injetores em posição de amostragem. A alça (L) está sendo preenchida com a amostra (S) e o excesso descartado (W). O volume selecionado da amostra é introduzido no percurso analítico pela comutação do corpo central do injetor (I) e transportado pelo fluido carregador (C). No ponto "x" o reagente R1 (ácido ascórbico) conflui com a amostra reduzindo o Fe³⁺ para Fe²⁺. No ponto "y", a amostra encontra-se com o reagente R2 (mistura da solução F⁻ e o-fenantrolina), o F⁻ complexa com Al (AlF) e o-fenantrolina com Fe²⁺ em meio tampão-acetato pH 4,5.

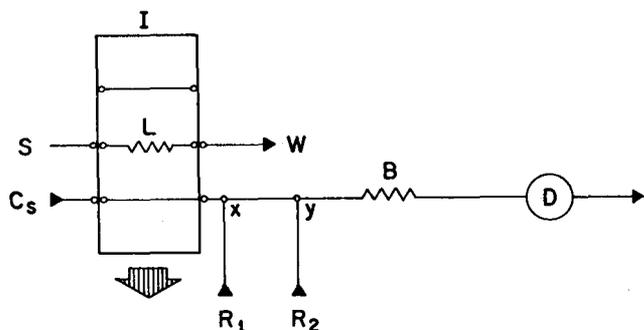


Figura 1 - Diagrama de fluxos dos sistemas utilizados no FIA.

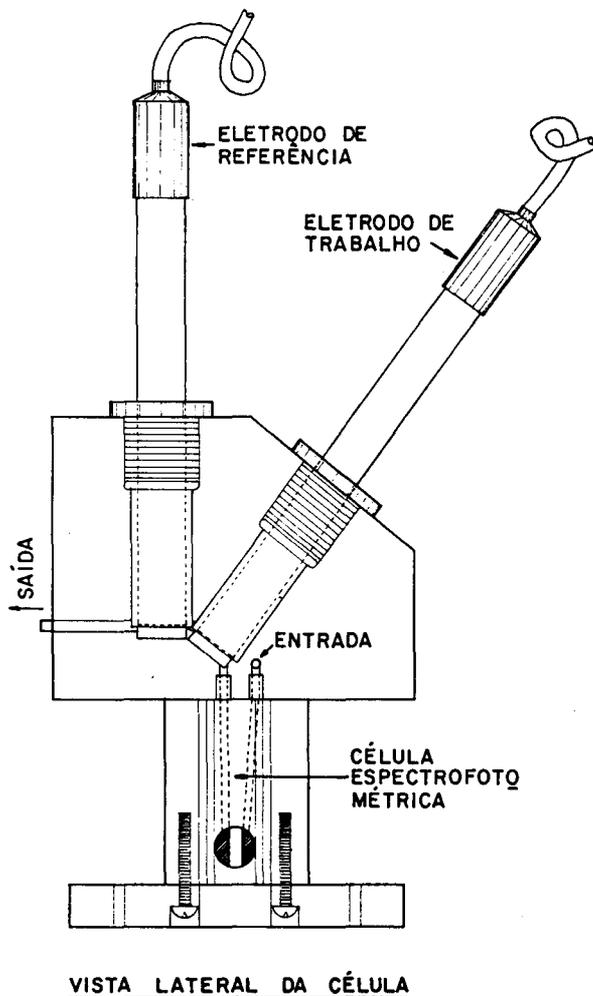


Figura 2 - Célula combinada, potenciométrica e espectrofotométrica, para determinações simultânea de Al e Fe em sistema FIA.

Desenvolveu-se uma célula combinada confeccionada com material de poliuretano para determinação simultânea de Al e Fe no sistema FIA (Figura 2).

A amostra dirige-se para a "ENTRADA" passando pela cubeta do espectrofotômetro de FIA com 100mm³, em seguida encontra-se com o eletrodo de trabalho (ESIF) em uma câmara de 60mm³. Antes do descarte, a solução entra em contato com o eletrodo de referência. O potencial determinado e a absorbância medida a 515nm, refletindo pelas alturas dos picos, correspondem às concentrações de Al e Fe, respectivamente.

A determinação potenciométrica de Al com ESIF foi realizada em pH 4,5 e a interferência do Fe²⁺ suprimida pela adição da mistura de ácido ascórbico e o-fenantrolina. Os deta-

lhes complementares da determinação de Al com ESIF foram descritos por Miyazawa¹¹.

Amostras de Solo e Planta

Foram coletadas amostras de 15 solos e folhas de 12 espécies de plantas cultivadas no Paraná, transferidas para o laboratório da Fundação Instituto Agrônomo do Paraná, (IAPAR) e preparadas para análise química. As amostras de solo foram secas ao ar e passadas em peneira de 2mm de diâmetro. O Al foi extraído do solo com a solução KCl na proporção 1:10 (solo:solução). As amostras de folha foram secas em estufa a 65°C por 48 horas, moídas e digeridas com a mistura de ácido HNO₃ + HClO₄ na proporção 1:4.

Experimentos com Fia

1. *Efeito do ion F⁻ na determinação de Al-ESIF* - adicionaram-se as soluções de F⁻ 4 x 10⁻⁵, 1 x 10⁻⁴ e 1 x 10⁻³M nas de Al³⁺ 10, 20, 40, 60, 100, 150, 200 e 250 x 10⁻⁶M e determinou-se a variação de potencial (ΔE) com o ESIF. Utilizaram-se as seguintes condições experimentais: vazão da solução C = 0,950 cm³ min⁻¹; R1 = 0,260 cm³ min⁻¹; R2 0,260 cm³ min⁻¹; volume da amostra injetada = 0,36 cm³ e comprimento da bobina de reação = 130 cm.

2. *Efeito do volume da amostra injetada* - injetaram-se no sistema os seguintes volumes da solução contendo 1,0 x 10⁻⁴ M de Al: 0,10; 0,23; 0,36 e 0,54cm³. As vazões das soluções foram semelhantes às do experimento 1.

3. *Cinética de reação de complexação AlFn* - utilizou-se a técnica conhecida como "fluxo interrompi do ("Stopped flow")¹. Injetaram-se no sistema FIA as soluções contendo 6,10 e 15 x 10⁻⁵M de Al e após atingir o pico do sinal, interrompeu-se a rotação da bomba peristáltica.

4. *Curva de calibração para Al* - construiu-se o FIA-grama da curva analítica com as seguintes concentrações de Al: 10, 20, 40, 60, 100, 150, 200 e 250 x 10⁻⁶M. Utilizaram-se as seguintes condições experimentais: R2 = 1 x 10⁻⁴M de F⁻; volume da solução injetada = 0,36 cm³; comprimento da bobina de reação = 130 cm e velocidade da bomba peristáltica = 3,5 rpm.

5. *Curva de calibração para Al-Fe* - determinou-se simultaneamente Al e Fe por potenciométrica com ESIF e espectrofotometria com o-fenantrolina em sistema FIA utilizando-se as misturas das respectivas soluções padrões.

6. *Interferência de Fe na determinação de Al* - adicionaram-se 30, 60 e 120 M de Fe nas seguintes soluções de Al: 20, 40, 80, 200, 400, 800, 2000, 4000 e 8000 x 10⁻⁶M. Utilizaram-se as seguintes condições experimentais: R2 = 10⁻³M de F⁻ para soluções contendo 20, 40 e 80 x 10⁻⁶M Al; R2 = 5 x 10⁻³M de F⁻ para soluções contendo 200, 400 e 800 x 10⁻⁶M de Al R2 = 2 x 10⁻²M de F⁻ para as demais soluções de Al.

7. *Adição de padrão de Al em extratos de plantas* - adicionou-se 20, 50 e 100 x 10⁻⁶M de Al nos extratos de plantas digeridos com HNO₃ + HClO₄. A seguir, determinou-se a quantidade de Al recuperada. A precisão do método de análise foi avaliada determinando-se por 10 vezes consecutivas os teores de Al nos extratos das plantas.

8. *Comparação entre métodos para determinação de Al* - o Al do solo extraído com as soluções KCl 1M e NH₄Ac 1M pH 4,8 foi determinado por titulação com NaOH¹², EAA e por potenciométrica digeridos com HNO₃ + HClO₄ foram de-

terminados por EAA (ambos os metais) e simultaneamente no sistema FIA, sendo Al por potenciometria com ESIF¹¹ e Fe por espectrofotometria com o-fenantrolina³. Utilizaram-se 15 amostras de solos ácidos contendo teores variáveis de Al e outras características químicas e físicas (matéria orgânica, Ca, Mg, P, argila, areia, etc.) e 12 amostras de folhas de várias espécies de plantas cultivadas no Paraná.

9. *Interferência de Al na determinação de Fe-o-fenantrolina* - adicionaram-se 20, 40, 80, 200, 400, 800, 4000 e 8000 $\times 10^{-6}$ M de Al nas soluções contendo 30, 60 e 120 $\times 10^{-6}$ M de Fe. Utilizaram-se as seguintes condições experimentais: rotação da bomba peristáltica = 3,5rpm; solução carregadora = 0,95cm³ min⁻¹; R1 = 0,16cm³ min⁻¹ e R2 = 0,26cm³ min⁻¹.

10. *Cinética da reação Fe-o-fenantrolina* - utilizou-se a técnica de fluxo interrompido: injetaram-se no sistema FIA soluções contendo 40, 80 e 160 μ M de Fe, interrompendo-se o movimento da bomba peristáltica quando o sinal atingia o pico. A absorbância da reação de complexação Fe-o-fenantrolina foi registrada em "papel registrador" com velocidade de 12mm min⁻¹.

11. *Precisão de método de análise Fe-o-fenantrolina* - avaliou-se a precisão do método através de 10 determinações consecutivas dos teores de Fe nos extratos de plantas digeridos com HNO₃ + HClO₄. Construiu-se o FIA-grama da curva analítica com as seguintes soluções de Fe: 5, 10, 20, 40, 60, 100 e 150 $\times 10^{-6}$ M.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. *Efeito F⁻ na determinação de Al-ESIF-FIA* - considerando-se que a concentração ideal de F⁻ na solução para determinação potenciométrica de Al com ESIF é aquela que proporciona a maior diferença de potencial¹¹, observam-se pelo menos dois comportamentos distintos nos resultados da Tabela 1. Primeiro, para concentrações de Al inferiores a 4 $\times 10^{-5}$ M a maior diferença de potencial (ΔE) ocorreu para as soluções contendo 4 $\times 10^{-5}$ M de F⁻. Segundo, para concentrações de Al na faixa entre 6 a 25 $\times 10^{-5}$, os maiores valores de ΔE foram para as soluções contendo 1 $\times 10^{-4}$ M de F⁻. Para os estudos subsequentes utilizou-se R₂ = 1 $\times 10^{-4}$ M de F⁻ porque os teores de Al nos extratos de solos e planta estão em geral na faixa de 2 a 25 $\times 10^{-5}$ M.

TABELA 1. Efeito da concentração de F⁻ na determinação potenciométrica de Al no sistema FIA.

[F] (M)	[Al ³⁺] $\times 10^{-5}$ M							Linha Base (mV)	
	1	2	4	6	10	15	20		25
4 $\times 10^{-5}$	0,6	1,4	3,6	4,2	6,6	12,5	17,0	21,5	128,2
1 $\times 10^{-4}$	0,4	1,1	3,2	4,9	9,8	17,7	23,3	28,7	106,6
1 $\times 10^{-3}$	0,3	1,0	2,6	3,8	7,1	12,4	16,5	22,4	47,0

2. *Efeito do volume da amostra injetada no sistema FIA* - os volumes de 0,10; 0,23; 0,36 e 0,54cm³ retirados da solução contendo 1 $\times 10^{-4}$ M de Al, aumentaram sistematicamente ΔE : 3,0; 7,8; 8,8 e 13,2 mV, respectivamente. Neste estudo a linha base E foi de 106,6 mV. Embora a alça de 0,54cm³ de amostra tenha proporcionado um aumento de 35% no ΔE , comparada com a alça de 0,36cm³, observou-se um prejuízo acentuado na velocidade analítica (dados não apresentados). Para os estudos subsequentes utilizou-se a alça de 0,36cm³ visando aumentar a velocidade analítica.

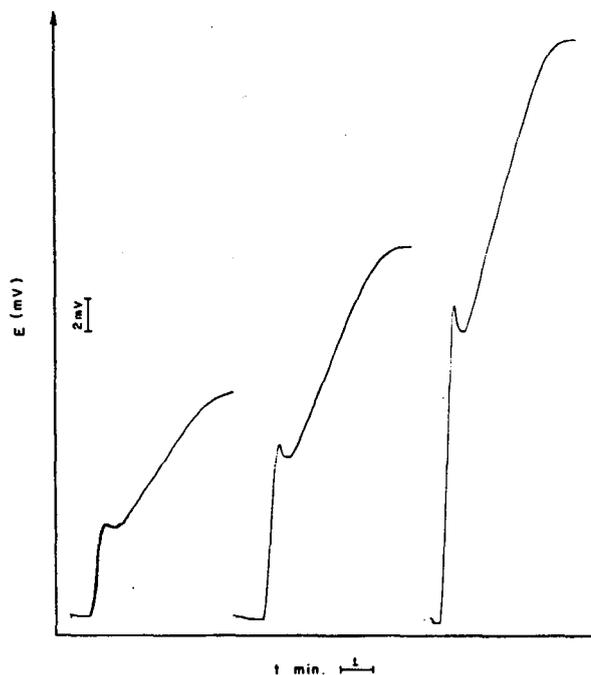


Figura 3 - Gráfico "stopped-flow" da cinética da reação de complexação AlFn na solução de 1 $\times 10^{-4}$ de F⁻ e 0,6; 1,0 e 1,5 $\times 10^{-4}$ M de Al.

3. *Cinética da reação de complexação AlFn* - no momento da interrupção da rotação da bomba peristáltica, os sinais máximos do FIA-grama foram aproximadamente a metade daqueles atingidos após 4 minutos da interrupção (Figura 3), ou seja, 40, 48 e 53%, respectivamente, para as soluções contendo 6, 10 e 15 $\times 10^{-5}$ M de Al. Observa-se que a altura relativa dos picos da FIA-grama após interrupção, aumentou sistematicamente com o aumento da concentração de Al. Considerando que a resposta do ESIF é relativamente rápida para uma

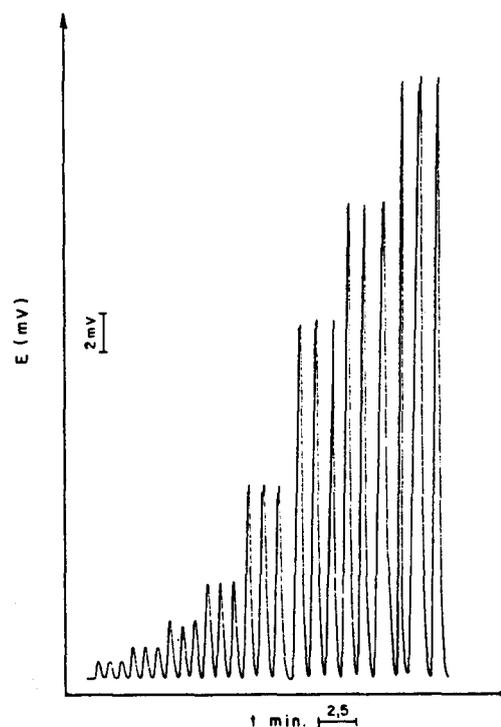


Figura 4 - FIA-grama da curva de calibração de 1, 2, 4, 6, 10, 15, 20 e 25 $\times 10^{-5}$ M de Al.

concentração de F⁻ próxima a 10⁻⁵M e que durante a parada do fluxo não ocorreram alterações nas concentrações dos componentes, os aumentos dos sinais do FIA-grama foram atribuídos à complexação do Al³⁺ com F⁻. Este resultado indica que a complexação AlFn é uma reação relativamente lenta.

4. *Curva de calibração para Al* - para as condições do experimento, o limite de determinação do Al foi 10⁻⁶M (Figura 4). Este valor limite de determinação do método proposto apresenta um significado prático importante, pois em geral, a concentração de Al nos extratos de solo (KCl 1M) e plantas (digestão HNO₃ + HClO₄) é superior a 10⁻⁶M. Outra observação, foi que mantendo-se uma velocidade analítica superior a 20 determinações por hora não foi possível obter um sinal confiável para concentrações de Al inferiores a 10⁻⁶M.

5. *Curva de calibração para Al-Fe* - as alturas dos picos do FIA-grama para as soluções padrão de Al com e sem Fe, foram praticamente idênticas (Tabela 2). Este resultado mostra que o Fe não interferiu na análise de Al nas condições do experimento, provavelmente porque: (a) a cinética das reações de redução do Fe³⁺ → Fe²⁺ pelo ácido ascórbico e posterior complexação Fe²⁺ o-fenantrolina são instantâneas (resultados discutidos no item 10); (b) a reação FeFn é mais lenta que a Fe-o-fenantrolina e (c) a constante de estabilidade do complexo Fe-o-fenantrolina é maior que FeFn. Portanto, nas condições do experimento, o F⁻ reagiu preferencialmente com Al³⁺ na região de confluência da amostra com os reagentes.

TABELA 2. Altura dos picos do FIA-grama para a mistura de soluções padrões de Al³⁺ e Fe³⁺.

Solução padrão	Solução padrão [Al ³⁺] x 10 ⁻⁶ M							
	10	20	40	60	100	150	200	250
	Altura do pico (mm)							
+ [Fe ³⁺] x 10 ⁻⁶ M	4,0	7,5	14,4	24,0	49,5	92,0	123,0	155,0
- [Fe ³⁺]	4,0	7,5	14,5	24,0	49,0	92,5	123,5	154,0

* (Fe³⁺) adicionada nas soluções de Al = 2; 5; 10; 20; 40; 60; 100 e 150 x 10⁻⁶M, respectivamente.

TABELA 3 - Interferência do Fe na determinação de Al-ESIF-FIA

Fe ³⁺ x 10 ⁻⁶ M	[Al ³⁺] x 10 ⁻⁶ M								
	20	40	80	200	400	800	2000	4000	8000
	Altura do pico (mm)								
30	14,0	21,5	42,0	13,0	28,5	67,0	11,0	29,0	72,5
60	14,0	22,0	42,5	13,5	28,0	67,0	11,0	29,0	72,0
120	14,0	22,0	42,0	13,5	28,0	67,5	10,0	29,5	72,0

TABELA 4. Adição de padrão de Al em extratos de plantas (exemplo de três espécies de plantas).

[Al ³⁺] adicion. x 10 ⁻⁶ M	Planta-A			Planta-B			Planta-C		
	Al ³⁺ Encont.	Al ³⁺ x10 ⁻⁶ M	Al ³⁺ Recup. %	Al ³⁺ Encont.	Al ³⁺ x 10 ⁻⁶ M	Al ³⁺ Recup. %	Al ³⁺ Encont.	Al ³⁺ x 10 ⁻⁶ M	Al ³⁺ Recup. %
	x10 ⁻⁶ M	x10 ⁻⁶ M	%	x 10 ⁻⁶ M	x 10 ⁻⁶ M	%	x 10 ⁻⁶ M	x 10 ⁻⁶ M	%
0	15	-	-	24	-	-	67	-	-
30	44	29	96,7	54	30	100,0	96	29	96,7
50	65	50	100,0	75	51	102,0	116	49	98,0
100	114	99	99,0	126	102	102,0	170	103	103,0
\bar{X}			98,6			101,3			99,3

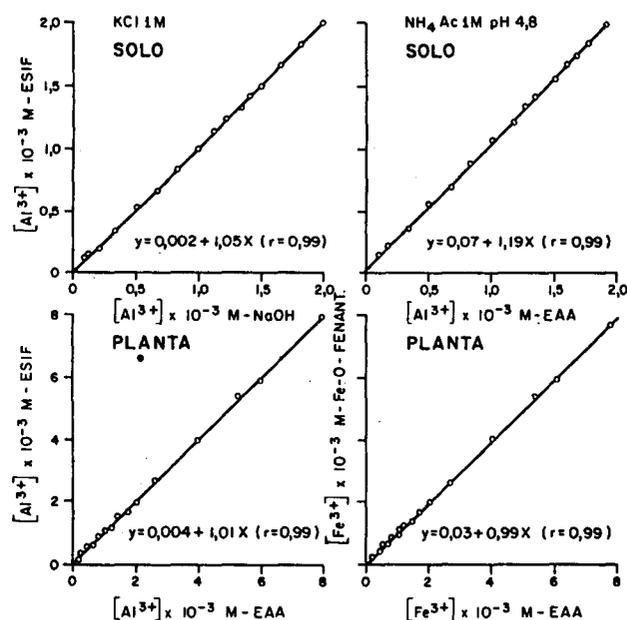


Figura 5 - Comparação entre métodos de determinação de Al em extratos de solo e planta.

6. *Interferência do Fe na determinação de Al-ESIF* - alterando a relação molar Al³⁺/Fe³⁺ de 0,167 a 267 não ocorreu interferência na determinação analítica de Al (Tabela 3). Como a maioria das amostras naturais apresenta relações Al³⁺/Fe³⁺ dentro desta faixa estudada, ou seja: tecidos vegetais de 0,5 a 3,0; águas naturais de 0,1 a 100 e extratos salinos de solo de 1 a 200, espera-se que o Fe³⁺ não interfira nas determinações potenciométricas de Al-ESIF no sistema FIA.

7. *Adição de padrão de Al em extratos de plantas e precisão do método de análise* - a recuperação do Al adicionado nos extratos de plantas variou de 98,6 a 101,3% (média de 99,7%) (Tabela 4).

O teor de Al determinado nos extratos das espécies de plantas variou de 40 a 225 x 10⁻⁶M. A análise composta dos resultados apresentou um desvio padrão médio de 1,41% com variação entre 1,02% a 1,99%.

8. *Comparação entre métodos para determinação de Al* - os teores de Al nos extratos de solo determinados com ESIF no sistema FIA foram correlacionados significativamente com os obtidos por titulação com NaOH e espectrofotometria de absorção atômica (Figura 5). Resultados semelhantes foram também obtidos com as determinações de Al nos extratos de plantas (Figura 5). O teste estatístico "t" a 5% indicou que não houve diferenças significativas entre médias de cada um dos métodos avaliados. Neste estudo a velocidade analítica foi de 60 determinações por hora.

TABELA 5. Efeito do Al na concentração de Fe-o-fenantrolina.

[Al ³⁺] x 10 ⁻⁶ M	[Fe ³⁺] x 10 ⁻⁶ M		
	30	60	120
	Altura do pico (mm)		
20	31	59	120
40	31	58	120
80	30	58	119
200	31	57	118
400	30	57	117
500	29	58	118
2000	31	57	117
4000	30	57	118
8000	29	57	119

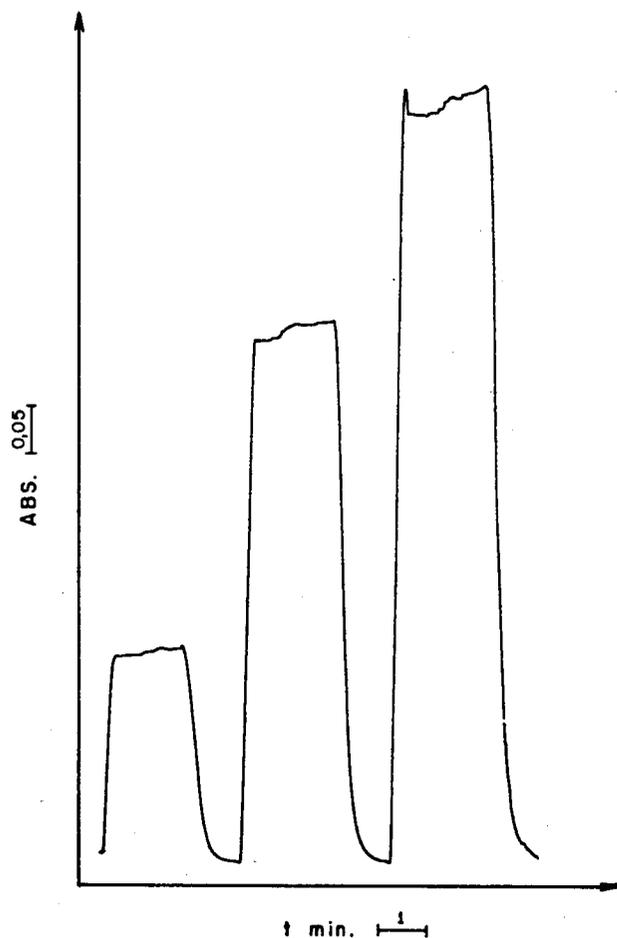


Figura 6 - Gráfico "stopped-flow" da cinética da reação de complexação Fe-o-fenantrolina na solução de 4,11 e 16 x 10⁻⁵M de Fe.

9. Interferência de Al na determinação de Fe-o-fenantrolina - os resultados obtidos mostram que não ocorreu interferência do Al na determinação espectrofotométrica do Fe-o-fenantrolina no sistema FIA (Tabela 5). Considerando que as concentrações de Fe e Al nos extratos de amostras naturais estão dentro da faixa estudada, espera-se que não haja interferências mútuas nas determinações no sistema FIA.

10. Cinética da reação Fe-o-fenantrolina - as absorbâncias registradas no FIA-grama não aumentaram significativamente após 2 minutos da parada do fluxo da solução (Figura 6). Este resultado mostra que a reação Fe-o-fenantrolina é mais rápida

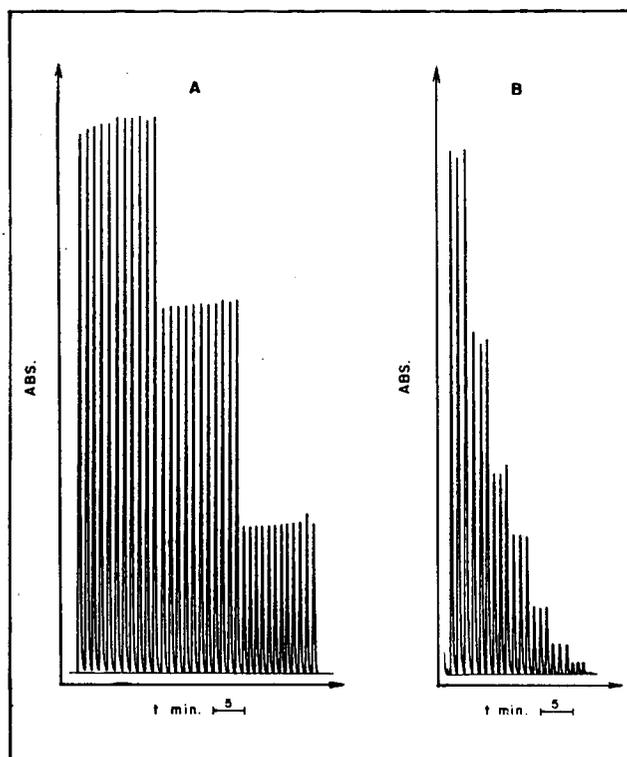


Figura 7 - Precisão do método de determinação do Fe³⁺-o-fenantrolina no sistema FIA (A) na solução contendo 15,8, 10,7 e 4,3 x 10⁻⁵M e (B) curva de calibração contendo 15, 10, 6, 4, 2, 1 e 0,5 x 10⁻⁵M de Fe.

do que AlFn (Figura 3). Devido a diferença na cinética das reações apresentadas nas figuras 3 e 6 foi possível manter em ambas as determinações os mesmos parâmetros físicos do sistema FIA (Volume da amostra injetada, comprimento da bobina de reação e vazão das soluções).

11. Curva de calibração de Fe e precisão do método de análise Fe-o-fenantrolina-FIA - as análises de Fe nos extratos das plantas apresentaram teores médios variando de 4,35 a 15,8 x 10⁻⁵M com desvio médio relativo inferior a 1% (Figura 7). Para as condições do experimento o limite mínimo da determinação espectrofotométrica do Fe no sistema FIA foi de 5 x 10⁻⁶M (Figura 7b).

CONCLUSÃO

Os teores de Al em extratos do solo e Al e Fe em extratos de plantas foram determinados simultaneamente no sistema FIA utilizando-se para Al o método potenciométrico com eletrodo seletivo do íon fluoreto e para Fe o espectrofotométrico com o-fenantrolina. O método proposto é preciso, exato, sensível, rápido e facilmente adaptado para análise de rotina.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Elias A.G. Zagatto e A.D. Jacintho, CENA-USP, pelas importantes sugestões que melhoraram este trabalho.

REFERÊNCIAS

- Ruzicka, J. & Hansen, E. H. Flow Injection Analysis. New York, Wiley Interscience, 1988, 498p.

2. Zagatto, E.A.C.; Jacintho, A.O.; Pessenda, L.C.R.; Krug, F.J.; Reis, B.F. & Bergamin, F.H. *Anal. Chim. Acta*, (1981), 120, 37.
3. Mortatti, J.; Krug, F.J.; Pessenda, L.C.R. & Zagatto, E.A.G. *Analyst*, (1982), 107, 659.
4. Wada, H.; Murakawa, T. & Nakagawa, G. *Anal. Chim. Acta*, (1987), 200, 515.
5. Trajanowicz, M. & Lobinska, J.S. *Anal. Chim. Acta*, (1990), 230, 125.
6. Jacintho, A.D.; Rufini, I.A. & Antonio, R.F. *Química Nova*, (1989), 12, 5.
7. Slanina, J.; Lingerl, W.A. & Bakker, F. *Anal. Chim. Acta*, (1980), 117, 91.
8. Gine, N.F.; Bergamin, F.H.; Zagatto, E.A.G. & Reis, B.F. *Anal. Chim. Acta*, (1980), 114, 191.
9. Trajanowicz, W. & Matuszewski, W. *Anal. Chim. Acta*, (1982), 138, 71.
10. Davey, D.E.; Mulcahy, D.E. & O'Connell, G.R. *Anal. Lett.*, (1986), 19, 1387.
11. Miyazawa, M. Determinação potenciométrica indireta de alumínio tóxico em solução do solo com eletrodo seletivo de fluoreto. São Carlos. Universidade de São Paulo, Instituto de Física e Química, 1990. 262p. Tese Doutorado.
12. Vettori, L. Métodos de análise de solo. Rio de Janeiro, Ministério da Agricultura, 1969, 24p. (Boletim Técnico, 7).