

USO DE TRAÇADORES RADIOATIVOS EM REAÇÕES QUÍMICAS. DESLOCAMENTO DE COMPLEXOS ZINCO-NÍQUEL COM DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE NÍQUEL*

Barbara Mazzilli e Mitiko Saiki
Divisão de Radioquímica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
Caixa Postal 11049 – São Paulo – SP – Brasil

SYNOPSIS. – Mazzilli, B. & Saiki, M. 1983/4. **Use of radioactive tracers in chemical reactions. The displacement of zinc-nickel complexes with quantitative determination of nickel.** *An. Assoc. Brasil. Quím.* 34/35 (1-4), 117-124.

The present paper presents a method for the determination of small quantities of nickel radioactive tracers.

An analytical application of the displacement reaction between nickel and zinc ethylenediaminetetraacetate labeled with zinc-65 is pursued.

This method is based on the extraction of radioactive zinc displaced by nickel from the zinc chelate into a dithizone-carbon tetrachloride solution and the subsequent measurement of the activity of an aliquot of the extract.

The method is very sensitive and nickel can be measured in concentrations as small as 0.1 µg/ml or even less, depending on the specific activity of the radioreagent used.

The precision and the accuracy of the method are determined.

The problem of interferences is also investigated and an attempt is made in order to eliminate them by using masking agents or by means of a previous separation between nickel and other interfering metals.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho objetiva estudar uma aplicação analítica da reação de deslocamento de complexos, na determinação de traços de níquel, usando reagente radioativo.

A idéia deste trabalho surgiu devido à necessidade de se determinar níquel em quantidades correspondentes ao nível de traços, pois este elemento de transição aparece frequentemente como impureza em muitos materiais de interesse como ligas, aços, metais de alta pureza, petróleo e também em produtos alimentícios.^{1,4}

O níquel pode estar presente como impureza, também em muitos materiais nucleares e sua determinação nesses casos pode ser de utilidade no desenvolvimento da tecnologia nuclear. As amostras de urânio, incluindo o urânio

metálico e outros compostos de urânio como nitrato de urânio e diuranato de sódio, de diferentes graus de pureza, apresentam como impureza, ao nível de traços, o níquel.

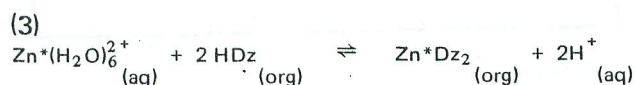
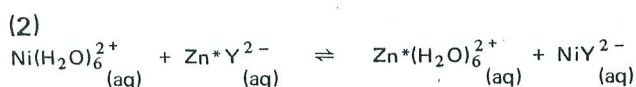
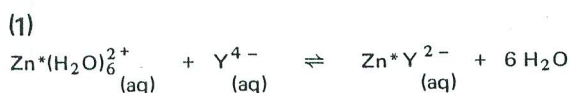
Um dos métodos analíticos empregados para a determinação de níquel em amostras de urânio se baseia na análise por ativação com separação química.⁵ A técnica de análise por ativação instrumental, entretanto, não é usada com frequência para análises de níquel em urânio, devido ao alto nível de radioatividade causada pelos radionuclídeos produtos de fissão e pelo ²³⁹Np formado nas amostras irradiadas. Além do mais, a atividade induzida nas impurezas presentes é muito baixa, quando comparada com as demais atividades provenientes da amostra.

De uma maneira geral, pode-se afirmar que a maioria dos métodos analíticos utilizados para a determinação de traços de níquel não conduz a resultados satisfatórios quando se deseja uma alta sensibilidade. Neste particular a técnica espectrofotométrica, largamente empregada em

* Este trabalho é parte da Dissertação de Mestrado de Barbara Mazzilli.

análises microquímicas de níquel, deixa a desejar no que diz respeito à sensibilidade que é de cerca de 5 microgramas.⁶

O método de análise por ativação, em particular, não apresenta vantagens na determinação deste elemento, devido às características nucleares dos isótopos de níquel, que se ativam muito pouco com a irradiação com nêutrons. Um método analítico, que utilizasse um reagente radioativo, seria capaz de contornar este problema e de fornecer resultados altamente sensíveis para a determinação de traços de níquel. O presente método, que se baseia no trabalho de German et al,⁷ consiste na medida da atividade do zinco deslocado do complexo Zn-EDTA, marcado com zinco-65, pelo níquel. O zinco deslocado é separado do zinco que se acha na forma complexa pela extração com solução de ditizona em tetracloreto de carbono. A radioatividade do zinco deslocado é então proporcional à concentração do níquel contido na amostra. As reações químicas envolvidas no processo podem ser representadas pelas seguintes equações:



onde Y^{4-} representa o íon etilenodiaminotetraacetato; HDz representa a ditizona; e os índices aq e org indicam, respectivamente, os compostos presentes nas fases aquosa e orgânica.

O equilíbrio representado pela equação (1) se refere ao preparo do reagente radioativo, na equação (2) tem-se representada a reação de deslocamento do zinco radioativo pelo níquel e finalmente, na equação (3), a reação concernente à extração do zinco pela solução de ditizona em tetracloreto de carbono.

Uma vez que a constante de formação do complexo Zn-EDTA ($\log K_f = 16,50$) é cerca de 100 vezes menor do que a constante de formação do complexo Ni-EDTA ($\log K_f = 18,62$)⁸, a reação representada pela equação (2) pode ser usada para a determinação quantitativa de níquel. Além do mais, a reação representada pela equação (3) pode ser usada com sucesso se a separação entre o zinco e o complexo Zn-EDTA por meio da técnica de extração por solvente for completa. O zinco deslocado deve ser completamente extraído para a fase orgânica, enquanto que o

complexo Zn-EDTA deve permanecer na fase aquosa. A reação pode ser utilizada, pois o zinco e o níquel que se encontram presentes na fase aquosa na forma de quelatos (Zn-EDTA e Ni-EDTA) não formam complexos com a ditizona. Esse comportamento pode ser explicado por meio dos valores das constantes de formação dos complexos de zinco e níquel com a ditizona. Esses valores, que são $\log K_f = 5,83$ para NiDz_2 e $\log K_f = 6,18$ para ZnDz_2 ,⁹ são menores do que os valores das constantes de formação dos complexos de zinco e de níquel com EDTA.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparo da solução de radiorreagente, Zn^* -EDTA

A solução de reagente radioativo foi preparada a partir da dissolução de zinco em pó, irradiado durante aproximadamente 400 horas em um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. A solução final foi então obtida pela adição de solução padrão de ZnSO_4 marcado com ^{65}Zn , solução tampão de ácido acético e acetato de sódio ($\text{pH} = 4,70$) e uma solução padrão de Na_2 -EDTA.

A fim de evitar a reação do níquel adicionado com um possível excesso de EDTA, sem que ocorra o deslocamento do zinco do complexo Zn-EDTA, a quantidade de zinco adicionada à solução de radiorreagente foi sempre maior do que a quantidade de EDTA. A contribuição devida a este ligeiro excesso de zinco foi eliminada pela realização de uma prova em branco nas mesmas condições experimentais, mas sem a adição da solução de níquel.

ENSAIOS PRELIMINARES

O objetivo desses ensaios preliminares foi estabelecer as condições experimentais mais favoráveis para o desenvolvimento do método analítico proposto.

1. Efeito da temperatura e do tempo de agitação na reação de deslocamento

Verificou-se que tanto a temperatura como o tempo de agitação afetam a reação de deslocamento entre o zinco e o níquel. Os resultados obtidos no estudo da dependência do tempo de agitação dos reagentes na radioatividade do produto se encontram na Figura 1. Quanto à influência da temperatura, determinou-se um rendimento de 53% quando a reação de deslocamento foi realizada a 24°C , enquanto que para uma temperatura de 40°C o rendimento obtido foi de 93%. Optou-se, portanto, por um tempo de agitação de 30 minutos e uma temperatura de 40°C para a realização da experiência.

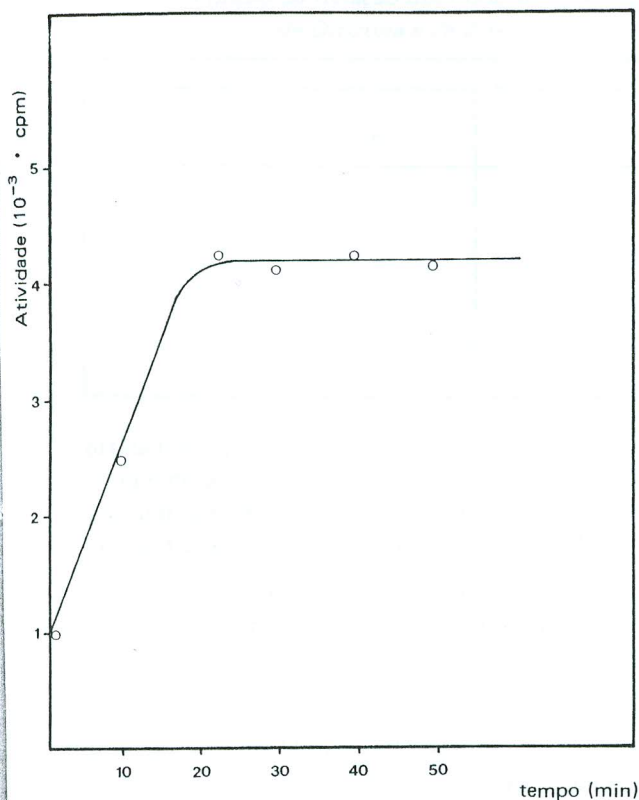


FIGURA I — Atividade do zinco deslocado em função do tempo de agitação
 $|\text{Níquel}| = 1,4 \times 10^{-5} \text{ M}$
 $|\text{Zn-EDTA}| / |\text{Níquel}| = 51$
 $|\text{Ditizona}| = 10^{-3} \text{ M}$
 $\text{pH} = 4,70$
 Temperatura durante a reação de deslocamento = 40°C
 Tempo de agitação durante a extração = 2 min.

2. Efeito do pH na extração do ditizonato de zinco e na reação de deslocamento

Verificou-se que o pH da fase aquosa afeta não só a extração do ditizonato de zinco como também a reação de deslocamento. A extração do zinco foi completa no intervalo de pH entre 3,3 e 5,3, enquanto que a reação de deslocamento atingiu um máximo somente quando o pH oscilou entre 4,5 e 4,8. Os resultados deste estudo se encontram nas Tabelas I e II.

TABELA I — Porcentagem de Extração do Zinco (%E) em Função do pH da Fase Aquosa

pH	%E
2,90	93,9
3,35	99,4
4,00	99,7
4,15	99,9
4,60	99,9
4,90	99,8
5,25	99,8

Concentração de zinco = $9,9 \times 10^{-5} \text{ M}$

Concentração de ditizona = 10^{-3} M

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

TABELA II — Resultados da Atividade do Zinco Deslocado e da Atividade da Prova em Branco em Função do pH

pH	Atividade da Prova em Branco (cpm)	Atividade do Zinco Deslocado (cpm)
3,70	14064	—* 2176
4,30	11156	3798
4,50	7845	3738
4,80	9181	1732
5,30	8670	1891
5,40	7002	829
5,90	7224	

—* indica que a medida da atividade da prova em branco coincidiu com a do padrão de níquel, dentro dos erros experimentais de contagem.

Concentração de zinco = $6,4 \times 10^{-4} \text{ M}$

Concentração de EDTA = $6,1 \times 10^{-4} \text{ M}$

Concentração de níquel = $1,1 \times 10^{-5} \text{ M}$

Concentração de ditizona = $9,7 \times 10^{-4} \text{ M}$

Tempo de agitação durante a reação de deslocamento = 30 min a 40°C

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

3. Efeito da razão entre as concentrações de zinco e ditizona na porcentagem de extração do zinco

Os resultados referentes à influência da razão entre as concentrações de zinco e ditizona na extração do zinco se encontram na Tabela III. Percebe-se que somente quando a concentração da ditizona é cerca de 10 vezes maior do que a concentração de zinco na fase aquosa, é que a extração do zinco é completa. Como a solubilidade da ditizona

em tetracloreto de carbono não é muito elevada $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$,¹⁰ torna-se impossível trabalhar com altas concentrações de zinco.

TABELA III – Porcentagem de Extração do Zinco (%E) em Função da Relação das Concentrações (C) de Ditizona e de Zinco

$C_{\text{ditizona}} / C_{\text{zinco}}$	%E
2	12
4	83
6	90
8	94
12	99
20	100

pH da fase aquosa = 4,70

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

Concentração da ditizona = $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ a 10^{-3} M

Concentração de zinco = $5 \times 10^{-5} \text{ M}$ a $2 \times 10^{-4} \text{ M}$

4. Efeito da razão entre as concentrações de níquel e de radiorreagente (Zn-EDTA) no rendimento da reação de deslocamento

Os resultados obtidos para a influência da razão entre as concentrações de níquel e de radiorreagente na reação de deslocamento (Tabela IV) mostram um aumento sensível neste rendimento quando a razão aumenta de 2 para 54. Embora os valores da constante de formação para os complexos Zn-EDTA e Ni-EDTA difiram de mais de 100 unidades, os resultados da Tabela IV mostram que para se obter um rendimento melhor torna-se necessário usar uma concentração de radiorreagente pelo menos 50 vezes maior que a de níquel.

TABELA IV – Rendimento da Reação de Deslocamento em Função da Relação Concentração de Zn-EDTA e Concentração de Níquel

$C_{\text{Zn-EDTA}} / C_{\text{Ni}}$	Rendimento da Reação (%)
2	41
22	54
30	73
46	82
54	97
108	97
185	101
366	100

pH da fase aquosa = 4,70

Tempo de agitação durante a reação de deslocamento = 30 min a 40° C

Tempo de agitação durante a extração = 2 min

Concentração da ditizona = 10^{-3} M

5. Influência do tempo de agitação na extração do ditizonato de zinco

O tempo de agitação necessário para que ocorra a completa extração do ditizonato de zinco é bem pequeno, sendo, portanto, dois minutos de agitação suficientes, de acordo com os resultados da Tabela V.

TABELA V – Resultados da Atividade do Zinco Extraído em Função do Tempo de Agitação

Tempo de Agitação (min)	Atividade do zinco extraído pela fase orgânica (cpm)
2	14442
5	14137
10	14162
15	14368

Concentração da ditizona = 10^{-3} M

Concentração do Zn-EDTA = $9,5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Concentração de zinco = $9,8 \times 10^{-4} \text{ M}$

6. Estudo da possibilidade de extração do complexo Zn-EDTA com solução de ditizona em tetracloreto de carbono

Verificou-se que o complexo Zn-EDTA não é extraído com solução de ditizona em tetracloreto de carbono, sendo extraídos somente os íons de zinco em excesso e o zinco deslocado presentes na fase aquosa.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Com base nas conclusões obtidas por meio dos ensaios preliminares foi adotado o seguinte procedimento experimental. Foi preparada uma solução contendo o radiorreagente (Zn-EDTA), solução tampão ácido acético-acetato de sódio e um volume conhecido de uma solução padrão de níquel. A mistura foi então agitada em um termostato para permitir o completo deslocamento entre o zinco e o níquel. O zinco deslocado e o excesso de zinco presentes na fase aquosa foram então extraídos com solução de ditizona em tetracloreto de carbono. A atividade de uma alíquota da fase orgânica foi medida por meio de um detector de NaI(Tl) do tipo "poço", de 5,1 cm por 4,5 cm, acoplada

do a um analisador mono-canal da Nuclear Chicago. A atividade do zinco deslocado foi então determinada subtraindo-se a atividade devida à prova em branco da atividade referente à amostra.

CURVA DE CALIBRAÇÃO

Com a finalidade de se construir a curva padrão foram realizados vários experimentos com uma série de amostras artificiais contendo quantidades conhecidas de níquel. O gráfico resultante se encontra ilustrado na Figura II.

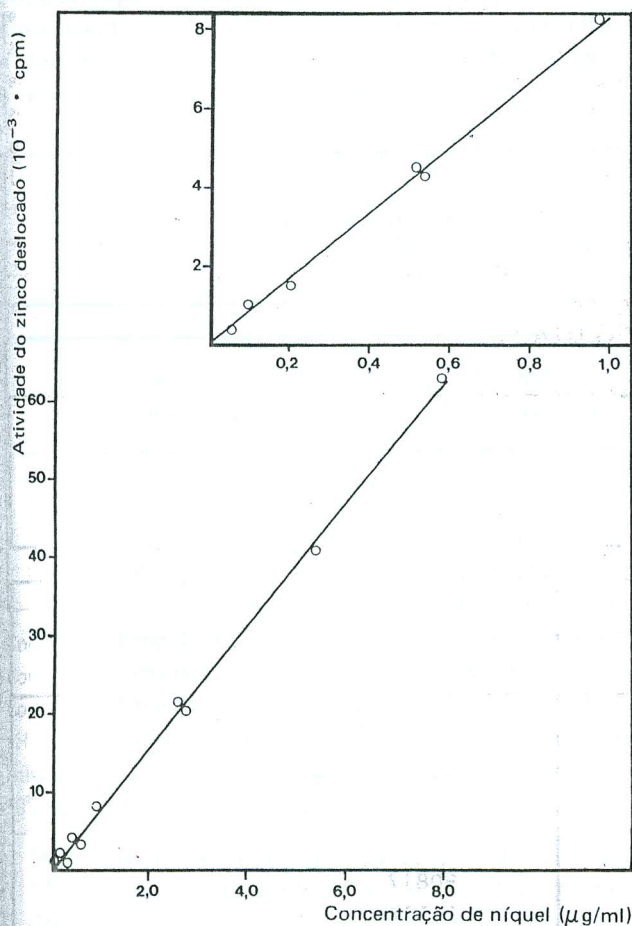


Fig. II — Curva Padrão: Atividade do zinco deslocado em função da concentração de níquel. $[Zn-EDTA] = 5,0 \times 10^{-3} M$; $[Dizitona] = 10^{-3} M$; $pH = 4,70$; Tempo de agitação durante a reação de deslocamento = 30 min a $40^\circ C$; Tempo de agitação durante a extração = 2 min.

O método dos mínimos quadrados^{11,12} foi utilizado para se determinar o coeficiente angular (a) da curva de calibração, o valor da ordenada na origem (b), os respectivos desvios padrão (σ_a , σ_b) bem como o coeficiente de correlação (c). Os valores obtidos para esses parâmetros são:

a = 7709 b = -85 c = 0,999
 σ_a = 44 σ_b = 147

O valor obtido para o coeficiente de correlação foi praticamente igual a 1, indicando que existe uma boa correlação linear entre a atividade do zinco deslocado e a concentração de níquel dentro do intervalo de concentração estudado.

PRECISÃO E EXATIDÃO DO MÉTODO

Com o objetivo de se estudar a precisão e a exatidão do método, foram determinados os parâmetros estatísticos dos resultados experimentais.^{11,12}

Os valores obtidos para o desvio padrão de um único resultado (S), a média aritmética (\bar{x}), o desvio padrão relativo ($S_{rel} = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$), o erro relativo ($erro_{rel} = \frac{\bar{x} - \mu}{\bar{x}} \cdot 100$, onde μ é o "valor verdadeiro") e o desvio padrão da média ($S_{\bar{x}}$) se encontram na Tabela VI.

TABELA VI — Estudo da Precisão e Exatidão do Método

Atividade do zinco deslocado (cpm) $C_{Ni} = 4,6 \times 10^{-6} M$	Atividade do zinco deslocado (cpm) $C_{Ni} = 1,3 \times 10^{-5} M$	Atividade do zinco deslocado (cpm) $C_{Ni} = 3,6 \times 10^{-5} M$	Atividade da prova em branco (cpm)
1958	4274	14143	20534
1845	3844	14083	20395
1852	3482	13918	19076
1804	3882	14147	20368
$\bar{x} = 1865$	$\bar{x} = 3870$	$\bar{x} = 13990$	$\bar{x}_B = 20093$
$s = 66$	$s = 324$	$s = 207$	$s = 682$
$s_{\bar{x}} = 33$	$s_{\bar{x}} = 162$	$s_{\bar{x}} = 92$	$s_{\bar{x}_B} = 341$
$S_{rel} = 3,5\%$	$S_{rel} = 8,0\%$	$S_{rel} = 1,5\%$	$S_{rel} = 3,4\%$
$erro_{rel} = 1,0\%$	$erro_{rel} = 2,1\%$	$erro_{rel} = 5,8\%$	

O maior desvio padrão relativo obtido, correspondente a uma solução de níquel $1,3 \times 10^{-5} M$, foi 8,0%, resultado considerado bom para uma análise a nível de traços. Além do mais, a exatidão do método, medida por meio do erro relativo, foi sempre inferior a 5,8%. Este resultado também pode ser considerado satisfatório para uma análise de microquantidades.

ESTUDO DAS INTERFERÊNCIAS

Uma vez que o níquel a ser analisado se encontra presente na amostra em microquantidades, juntamente com uma série de outros metais em concentrações bastante variadas, tornou-se necessário estudar o grau de interferência desses metais.

Esses metais interferem na análise, deslocando o zinco

de seu complexo Zn-EDTA, ou, quando presentes em concentrações mais elevadas, afetando a extração do zinco deslocado pelo níquel. A solução de ditizona em tetracloreto de carbono pode, por exemplo, extrair preferencialmente o metal interferente ao invés do zinco deslocado. Este caso ocorrerá sempre que a constante de extração do complexo formado entre o metal interferente e a ditizona for maior do que a do ditizonato de zinco.

O estudo da aplicação do método de radiorreagente em amostras artificiais contendo metais interferentes foi realizado de duas formas:

- usando agentes mascarantes adequados e
- realizando uma separação prévia entre o níquel e os metais interferentes.

1. Estudo das interferências utilizando agentes mascarantes

Este método consiste em escolher um reagente adequado, que impeça a reação entre o metal interferente e o radiorreagente (Zn^{*}-EDTA). O agente mascarante adicionado reage com o metal interferente formando complexos estáveis ou variando o estado de oxidação do mesmo. O

agente mascarante utilizado deve, portanto, formar com o metal interferente um complexo cuja constante de formação seja maior do que a do complexo formado entre o interferente e EDTA, ou então mudar o estado de oxidação do interferente impedindo a sua complexação com EDTA. Além do mais, o agente mascarante escolhido não deve complexar com o níquel e o zinco deslocado.

Os resultados obtidos nos experimentos realizados em amostras contendo os elementos interferentes, na presença e na ausência de agentes mascarantes, se encontram na Tabela VII. Verifica-se que, com exceção feita ao magnésio, todos os elementos estudados interferem na análise de níquel. Os resultados obtidos com a adição de agentes mascarantes indicam que o problema de interferências pode ser contornado pela adição de quantidades convenientes desses agentes. A única exceção foi o caso do íon férrico que não foi afetado pela adição do agente mascarante. O íon magnésio, por outro lado, não interfere no deslocamento do complexo Zn-EDTA por apresentar uma constante de estabilidade com o EDTA ($\log K_f = 8,69$)⁹ menor do que a constante de estabilidade do complexo Zn-EDTA.

TABELA VII — Resultados das Atividades do Zinco Deslocado na Presença de Elementos Interferentes e Agentes Mascarantes

Massa do Interferente	Massa do Mascarante	Atividade *A (cpm)	Atividade **B (cpm)
---	---	4859	---
1 mg de Mg ²⁺	---	5411	---
1 mg de Cu ²⁺	100 mg tiouréia	20343	10029
0,6 mg de Sn ²⁺	102 mg tartarato de sódio e potássio	750	5136
1 mg de Al ³⁺	50 mg fluoreto de sódio	80817	4982
1 mg de Cr ³⁺	100 mg ácido ascórbico	15177	11337
1 mg de Fe ³⁺	4,5 mg fluoreto de sódio	105755	164368
0,03 mg de La ³⁺	0,91 mg fluoreto de sódio	27549	7017

*A = atividade do zinco deslocado, sem o uso de agente mascarante

**B = atividade do zinco deslocado, com o uso de agente mascarante

Concentração do Zn-EDTA = $9,5 \times 10^{-4}$ M

Concentração do níquel = $1,6 \times 10^{-5}$ M

Concentração da ditizona = 10^{-3} M

pH da fase aquosa = 4,70

Atividade específica do reagente radioativo = $3,3 \times 10^8$ cpm/mmol

2. Estudo das interferências com separação prévia do níquel

Neste caso, o método analítico que utiliza a dimetilglicoxima⁶ foi aplicado para separar o níquel dos elementos interferentes antes da adição do radiorreagente. Na Tabela VIII se encontram os valores correspondentes às massas de interferentes adicionadas, bem como a massa de níquel obtida após a separação química. Nesta Tabela o valor da primeira linha, 3,77 μg , corresponde à massa de padrão de níquel utilizada em todos os experimentos.

TABELA VIII — Resultados da Determinação do Níquel após Separação Química dos Elementos Interferentes

Massa do Interferente	Massa do níquel determinado (μg)
---	3,77
1 mg de Mg^{2+}	3,66
1 mg de Mn^{2+}	2,99
1 mg de Co^{2+}	2,73
1 mg de Cu^{2+}	4,37
1 mg de Cd^{2+}	3,57
0,6 mg de Sn^{2+}	3,69
1 mg de Cr^{3+}	3,52
1 mg de Fe^{3+}	3,13
0,03 mg de La^{3+}	3,69

Concentração do zinco-EDTA = $9,5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Concentração de níquel = $1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$

Concentração da ditizona = 10^{-3} M

pH da fase aquosa = 4,70

Atividade específica do reagente radioativo = $3,1 \times 10^8 \text{ cpm/mmol}$

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que é possível utilizar um radiorreagente para estudar uma aplicação analítica da reação do deslocamento entre o níquel e o zinco do complexo Zn-EDTA, para a determinação de níquel.

Como foi verificado nos ensaios preliminares, o deslocamento completo do zinco de seu complexo Zn-EDTA pelo íon níquel só é completo quando: 1) a concentração do radiorreagente for pelo menos 50 vezes maior do que a concentração do níquel; 2) o valor do pH da solução aquosa for 4,70; e 3) o tempo de agitação for de 30 minutos a uma temperatura de 40°C . Além do mais, verificou-se que a separação entre o zinco deslocado e o zinco na forma Zn-EDTA, pela extração com solução de ditizona em te-

tracloreto de carbono, é eficaz, uma vez que o complexo permanece na fase aquosa enquanto o zinco livre é totalmente extraído para a fase orgânica. A sensibilidade do método, que pode ser estimada por meio da curva de calibração (Figura II) é de 0,1 $\mu\text{g/ml}$ de níquel. Quantidades inferiores também podem ser determinadas por este método, bastando para isso a utilização do mesmo radiorreagente com atividade específica maior. German et al⁷ afirmam que este método fornece uma sensibilidade maior do que os métodos espectrofotométrico e de análise por ativação com nêutrons.

A linearidade do método pode ser constatada pela distribuição dos pontos experimentais na curva de calibração (Figura II) e pelo valor do coeficiente de correlação encontrado.

Verificou-se, através do teste "t" de Student¹², que dentro de um nível de confiança de 95%, o valor da ordenada da reta na origem (b) pode ser considerado igual a zero. Isto indica que o método não apresenta um erro sistemático. Além do mais, os resultados obtidos para os desvios padrão relativos e para os erros relativos (valores máximos de 8,0% e 5,8%, respectivamente) indicam que o método apresenta uma boa precisão e exatidão, considerando que se trata de análise de traços.

O estudo feito sobre o problema de interferências demonstrou que o método pode ser aplicado em amostras reais desde que se use uma quantidade conveniente de agente mascarante ou se faça uma separação prévia do níquel.

Concluindo, os resultados obtidos neste trabalho demonstram que o método estudado pode ser aplicado satisfatoriamente na análise de traços de níquel, mesmo em laboratórios que não dispõem de reatores nucleares, pois o fornecimento de traçador de zinco-65 (de meia vida longa) de alta atividade específica é suficiente para analisar um número grande de amostras contendo níquel.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo apoio financeiro recebido para a realização deste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. COOPER, M.D. 1951. Anal. Chem., 23, 880.
2. KENIGSBERG, M. & STONE, I. 1955. Anal. Chem., 27, 1339.
3. GREEN, T.E. 1965. Anal. Chem., 37, 1595.
4. BRUNNOCK, J.V.; DUCKWORTH, D.F. & STEPHENS, G.C. 1968. J. Inst. Petrol. 54, 310.

5. ABDEL-RASSOUL, A.A. & WAHBA, S.S. 1966. *Talanta*, 13, 1061.
6. SANDELL, E.B. 1959. *Colorimetric determination of traces of metals*, Interscience Publishers Inc., New York.
7. GERMAN, R.A.; HAMILTON, D.L. & MENON, M.P. 1975. *Anal. Chem.* 47, 658.
8. WELCHER, F.J. 1958. *The analytical uses of ethylenediaminetetraacetic acid*, Van Nostrand Company Inc., New Jersey.
9. SILLEN, L.G. & MARTELL, A.E. 1971. *Stability constants of metal-ion complexes*, Burlington House, London.
10. STARY, J. 1964. *The solvent extraction of metal chelates*, Pergamon Press, New York.
11. ATALLA, L.T. 1978. *Interpretação quantitativa de resultados experimentais*, Informação IEA-60.
12. NALIMOV, V.V. 1963. *The application of mathematical statistics to chemical analysis*, Reading Mass, Addison-Wesley.