

# Potenciometria

RITA DELGADO \*

## INTRODUÇÃO

Os métodos electroanalíticos (nos quais se inclui a potenciometria) baseiam-se nas propriedades eléctricas da solução em análise quando esta faz parte de uma célula electroquímica.

As células electroquímicas podem ser utilizadas para produzir energia eléctrica (*galvânicas*), ou consumir electricidade a partir de uma fonte exterior (*electrolíticas*). Muitas células podem operar quer como galvânicas quer como electrolíticas bastando para isso uma variação das condições experimentais.

Uma célula electroquímica compõe-se de dois condutores, *eléctrodos*, cada um imerso numa solução electrolítica adequada. Para que a corrente eléctrica passe através deste sistema é necessário que os eléctrodos estejam ligados externamente através de condutores metálicos e que as duas soluções electrolíticas estejam em contacto de forma a permitirem o movimento dos iões entre si (por intermédio de uma ponte salina, por exemplo). A célula electroquímica pode ser vista como composto-se de dois elementos de pilha, cada um tendo associado um *potencial de eléctrodo* característico.

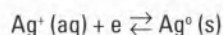
Deve, porém, salientar-se que não existe nenhum processo para determinar o valor absoluto do potencial de um único eléctrodo. Qualquer dispositivo de medida determina só diferenças de potencial. No entanto, a nossa incapacidade de medir valores de potencial absoluto não se torna uma limitação prática já que *potenciais de eléctrodo relativos*, medidos em relação a um *eléctrodo de referência* (de potencial constante), cumprem as mesmas funções.

Para que se pudesse estabelecer uma tabela de potenciais de eléctrodo válida para a totalidade da comunidade dos químicos foi preciso estabelecer um eléctrodo de referência padrão. O eléctrodo escolhido para padrão foi o de hidrogénio. O potencial deste eléctrodo depende da temperatura, da concentração do ião hidrogénio (mais correctamente, da sua actividade) na solução e da pressão de hidrogénio à superfície do eléctrodo. O *eléctrodo de hidrogénio padrão* define-se para

uma solução com actividade de ião hidrogénio unitária em contacto com uma placa de platina porosa e pressão parcial de hidrogénio exactamente igual a uma atmosfera. Por convenção atribuiu-se ao potencial deste eléctrodo o valor de zero volt para todas as temperaturas.

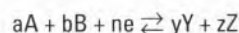
O potencial de um qualquer eléctrodo em relação ao eléctrodo padrão de hidrogénio é função da concentração de uma ou mais espécies presentes na solução em que o eléctrodo está imerso.

O potencial de eléctrodo de um elemento de pilha é uma medida do afastamento das concentrações dos respectivos valores no equilíbrio. Por exemplo, há uma maior tendência para a reacção



ocorrer numa solução concentrada de prata(I) do que em soluções diluídas deste ião. Então, o valor do potencial de eléctrodo para este processo deve tornar-se maior (mais positivo) quando aumentar a concentração do ião prata em solução.

Considere-se o caso geral de uma reacção reversível



onde  $n$  representa o número de moles de electrões. O potencial de eléctrodo para este processo é descrito pela equação seguinte, conhecida por equação de Nernst em homenagem ao químico alemão responsável pela sua formulação:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{Y})^y (\text{Z})^z}{(\text{A})^a (\text{B})^b}$$

Nesta equação as letras entre parêntesis designam actividades das espécies em solução;  $E^\circ$ , é o *potencial de eléctrodo padrão*, com um valor característico para cada reacção de eléctrodo;  $R$ , representa a constante dos gases perfeitos ( $8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ );  $T$ , é a temperatura em K (kelvin),  $n$ , o número de moles de electrões trocados na reacção de eléctrodo,  $F$ , a constante de Faraday ( $96485 \text{ coulomb}$ ) e,  $\ln$ , o logaritmo neperiano  $= 2,303 \log$ .

Substituindo as constantes por valores numéricos e considerando a temperatura igual a  $25^\circ\text{C}$  ( $298,15 \text{ K}$ ) vem,

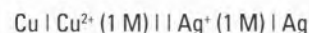
$$E = E^\circ - \frac{0,0592}{n} \log \frac{(\text{Y})^y (\text{Z})^z}{(\text{A})^a (\text{B})^b}$$

Os potenciais de eléctrodo padrão e a equação de Nernst podem ser usados para calcular o potencial de uma célula galvânica ou o potencial necessário para operar uma célula electrolítica. Os potenciais calculados (também chamados potenciais termodinâmicos) são teóricos, no sentido em que se referem a células onde não passa corrente. Se há passagem de corrente tem de se considerar a cinética da reacção electroquímica.

As células electroquímicas são descritas, usualmente, por uma notação abreviada. Por exemplo, a célula galvânica que se mostra na Figura 1, pode ser representada por:



onde, neste caso, as concentrações de  $\text{CuSO}_4$  e  $\text{AgNO}_3$  são  $1 \text{ M}$ . É corrente simplificar ainda a notação anterior indicando apenas as espécies activas:



Por convenção, o processo anódico está sempre colocado à esquerda nesta representação. A linha vertical indica uma zona fronteira ou interface sólido/solução, onde se desenvolve sempre um potencial. A dupla linha vertical representa duas zonas fronteira, uma em cada extremidade da ponte salina, desenvolvendo-se um *potencial de junção líquida* em cada uma das interfaces. Este potencial resulta de diferenças nas velocidades a que os iões de cada uma das meias-células e da ponte salina migram através das interfaces e do gradiente de concentrações.

O potencial de uma célula galvânica  $E$ , é a diferença entre o potencial de eléctrodo do cátodo e o potencial de eléctrodo do ânodo. Os métodos analíticos que têm por base medições de potencial são designados por *métodos potenciométricos*.

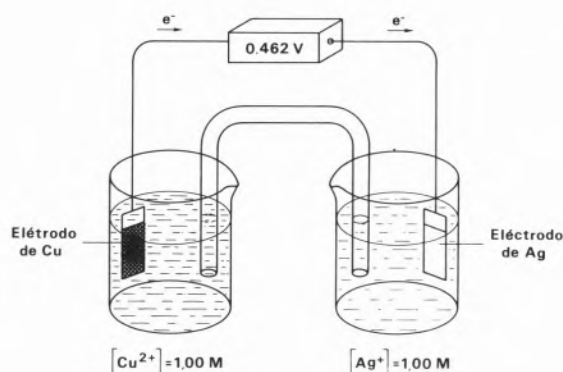


Figura 1. Exemplo de uma célula galvânica.

Desde o início deste século que se têm usado medições potenciométricas para localizar os pontos finais de titulações. Mais recentemente, com o aparecimento de eléctrodos selectivos, a potenciometria tem sido também usada para se obter concentrações de iões directamente. Estes eléctrodos, permitem uma avaliação quantitativa, rápida, de uma grande variedade de aniões e catiões.

### MÉTODOS POTENCIOMÉTRICOS

A Figura 2 mostra uma célula típica usada em potenciometria, cuja representação simplificada é a seguinte:

eléctrodo de referência	ponte salina	sol. a analisar	eléctrodo indicador
$E_{ref}$	$E_j$		$E_{ind}$

O *eléctrodo de referência* possui um potencial,  $E_{ref}$ , conhecido com precisão, que é independente da concentração de qualquer ião em solução, pelo que mantém um potencial constante.

O *eléctrodo indicador*, que está mergulhado na solução que se pretende analisar, desenvolve um potencial  $E_{ind}$  que depende da actividade da solução em análise.

O terceiro componente de uma célula potenciométrica é uma ponte salina, que impede os componentes da solução a analisar de se misturarem com os do eléctrodo de referência, onde se gera um potencial que designaremos por  $E_j$ .

O potencial da célula é dado por:

$$E_{cel} = E_{ind} - E_{ref} + E_j$$

Pode determinar-se a concentração da solução em estudo a partir de  $E_{ind}$ , que aparece do lado direito nesta equação. O método potenciométrico resume-se, assim, à medição de um potencial ( $E_{cel}$ ), corrigido dos potenciais de referência ( $E_{ref}$ ) e de junção ( $E_j$ ), e ao cálculo da concentração da solução através do potencial do eléctrodo indicador, usando a equação de Nernst adequada ao sistema em estudo.

Analisemos brevemente as fontes dos três potenciais da equação anterior.

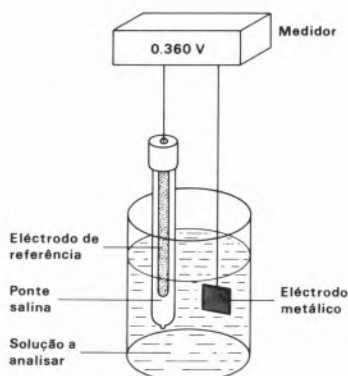


Figura 2. Uma célula para análise potenciométrica.

### Eléctrodo de referência

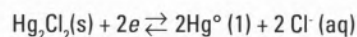
Os eléctrodos de referência mais correntes são o *eléctrodo de calomelanos* e o *eléctrodo de prata/cloreto de prata*.

O *eléctrodo de calomelanos* pode ser representado esquematicamente da seguinte forma:



sendo  $x$  a concentração de cloreto de potássio na solução.

A reacção de eléctrodo correspondente é:



O potencial desta reacção é função da actividade do ião cloreto podendo determinar-se pela respectiva equação de Nernst:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln (\text{Cl}^-)$$

Geralmente usa-se uma solução saturada de KCl por ser mais simples de preparar e, como se verá adiante, por minimizar o valor do potencial de junção. Neste caso o eléctrodo designa-se por *eléctrodo de calomelanos saturado* (ECS). O potencial do ECS é de 0,2444 V a 25° C.

Na Figura 3 mostra-se um eléctrodo de calomelanos saturado comercial. Compõe-se normalmente de um tubo de vidro com 5 a 15 cm de comprimento e 0,5 a 1,0 cm de diâmetro. A pasta de mercúrio/cloreto mercurioso em cloreto de potássio saturado está contida num tubo interior que contacta a solução saturada de KCl do tubo exterior por uma pequena abertura. O contacto do eléctrodo com a solução a analisar faz-se através de um disco

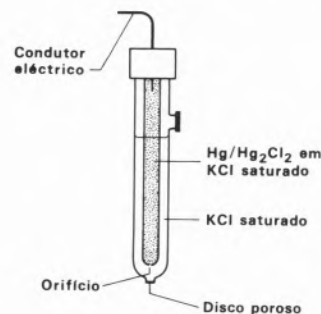


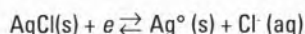
Figura 3. Diagrama de um eléctrodo de calomelanos saturado de tipo comercial.

poroso colocado em geral na extremidade do tubo exterior.

O *eléctrodo de prata/cloreto de prata* é constituído por um fio de prata mergulhado numa solução saturada em cloreto de potássio e cloreto de prata:



correspondendo à reacção:



O potencial do *eléctrodo*, dado por uma equação de Nernst idêntica à indicada para o *eléctrodo de calomelanos*, é de 0,199 V a 25° C. Na Figura 4 mostra-se um *eléctrodo* deste tipo, num modelo de fácil construção. No mercado existem de vários tamanhos e formas.



Figura 4. Diagrama de um *eléctrodo* de prata/cloreto de prata.

### Potenciais de junção líquida

Um potencial de junção líquida desenvolve-se através da fronteira entre duas soluções de electrólito com composições diferentes. Um exemplo simples de junção líquida consiste em colocar duas soluções de HCl de concentrações diferentes (uma 1 M e a outra 0,01 M) separadas por uma barreira porosa inerte. Tanto os iões  $\text{H}^+$  como os  $\text{Cl}^-$  tenderão a difundir-se através da barreira porosa no sentido da solução mais concentrada para a mais diluída. Como os iões  $\text{H}^+$  são consideravelmente mais móveis que os  $\text{Cl}^-$ , difundir-se-ão mais rapidamente, resultando daí uma separação de cargas. O lado da barreira que contacta a solução mais diluída torna-se positivamente carregado, adquirindo o lado que contacta a solução concentrada uma carga negativa. O desenvolvimento destas cargas tende a contrariar as diferenças de velocidade de difusão dos dois iões de tal modo que

se atinge o equilíbrio rapidamente. A diferença de potencial resultante desta separação de cargas pode ser de algumas centenas de milivolt.

O potencial de junção líquida pode ser minimizado colocando uma ponte salina entre as duas soluções, sendo esta mais efectiva se as mobilidades dos dois iões que constituem a ponte forem praticamente iguais e se a sua concentração for elevada. Uma solução saturada de KCl é um bom exemplo, por isso tão utilizada em *eléctrodos* de referência.

Todas as células potenciométricas têm uma ponte salina que liga o *eléctrodo* de referência e a solução a analisar.

### Eléctrodo indicador

Um *eléctrodo* indicador ideal responde rápida e reprodutivelmente às variações de concentração da solução a analisar. Embora nenhum *eléctrodo* seja absolutamente específico na sua resposta, alguns são bastante selectivos. Há dois tipos de *eléctrodos* indicadores: metálicos e de membrana.

### ELÉCTRODOS INDICADORES METÁLICOS

Os *eléctrodos* indicadores metálicos podem classificar-se em *eléctrodos de primeira ordem*, de *segunda ordem* e *inertes*.

Os *eléctrodos* indicadores de primeira ordem são constituídos por uma vareta de metal, mergulhada numa solução que contém o catião do mesmo metal. Por exemplo, no caso de um metal X verifica-se o equilíbrio:



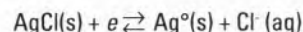
para o qual se pode escrever a equação de Nernst:

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= E_x^0 - \frac{0,0592}{n} \log \frac{1}{(\text{X})} = \\ &= E_x^0 + \frac{0,0592}{n} \log (\text{X}) \end{aligned}$$

Esta equação descreve o comportamento de metais que são usados como *eléctrodos de primeira ordem*. No entanto, há muitos metais que não dão potenciais reprodutíveis, como o ferro, o níquel, o cobalto, o crómio, etc., e que não podem ser usados como *eléctrodos* deste tipo.

Os *eléctrodos indicadores de segunda ordem* não respondem directamente ao ião que se pretende dosar.

Baseiam-se no facto de os metais não só responderem aos seus próprios catiões como também a concentrações de aniões que formem precipitados pouco solúveis ou complexos estáveis com esses catiões. Por exemplo, o potencial de um *eléctrodo* de prata relaciona-se reprodutivelmente com a concentração de  $\text{Cl}^-$  numa solução saturada de cloreto de prata:



$$E_{\text{AgCl/Ag}^0}^0 = 0,222\text{V}$$

sendo a equação de Nernst para este processo:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{AgCl/Ag}^0}^0 - 0,0592 \log (\text{Cl}^-)$$

Então numa solução saturada de cloreto de prata um *eléctrodo* de prata pode servir como *eléctrodo* indicador de *segunda ordem* para o ião cloreto.

Os *eléctrodos inertes* são constituídos por metais nobres, como a platina, o ouro, o paládio ou por materiais como o carbono, mergulhados numa solução contendo um sistema redox. Embora não se oxidem ou se reduzam (daí a designação de *inertes*) estes *eléctrodos* respondem de modo reprodutível à variação do potencial da solução podendo assim ser utilizados para medir as concentrações das espécies constituintes do par redox. Por exemplo, o potencial de um *eléctrodo* de platina mergulhado numa solução de ferro (III) / ferro (II) é:

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 - 0,0592 \log \frac{(\text{Fe}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})}$$

### ELÉCTRODOS INDICADORES DE MEMBRANA

Os *eléctrodos* de membrana são fundamentalmente diferentes dos *eléctrodos* metálicos, tanto no seu aspecto como no seu princípio de funcionamento. Um *eléctrodo* de membrana muito comum é o *eléctrodo* de vidro, que se utiliza em medições de pH. Na Figura 5 mostra-se uma célula para medidas de pH, que se compõe de um *eléctrodo* indicador de vidro e de um *eléctrodo* de referência (ECS), ambos imersos na solução cujo pH se pretende medir. O *eléctrodo* de vidro é constituído por uma membrana fina de vidro, sensível ao pH, ligada a um tubo de vidro ou de plástico. O tubo contém um fio de prata mergulhado num pequeno volume de HCl diluído, constituindo assim um *eléctrodo* de referência prata / cloreto de prata que se liga aos terminais



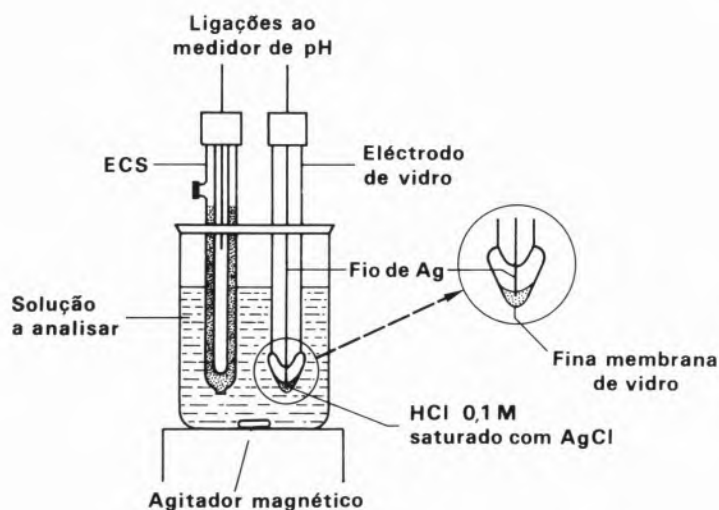


Figura 5. Célula de titulação típica para medições de pH.

de um aparelho medidor de pH. O eléctrodo de referência (ECS) da célula liga-se ao outro terminal.

Uma célula para leitura de valores de pH contém, pois, dois eléctrodos de referência. O eléctrodo de referência interno faz parte do eléctrodo de vidro, mas não constitui a parte sensível ao pH. É a fina membrana de vidro na extremidade do eléctrodo que responde ao pH.

A composição da membrana de vidro varia consoante o fabricante, mas em geral contém  $\text{SiO}_2$  (em maior percentagem),  $\text{Na}_2\text{O}$  e  $\text{CaO}$ . Estas membranas são muito selectivas ao protão até pHs à volta de 9. Para valores mais elevados as membranas tornam-se um pouco sensíveis ao  $\text{Na}^+$  e a outros catiões monopositivos.

Na Figura 6 mostra-se que se desenvolvem quatro potenciais quando se lê um valor de pH com um eléctrodo de vidro: dois deles correspondem aos dois eléctrodos de referência; há um terceiro potencial que se desenvolve na ponte salina que separa o eléctrodo de referência externo (ECS) da solução em análise. Esta interface e o potencial de junção a ela associada,  $E_j$ , encontram-se em todas as células de potenciometria. O quarto potencial, que se desenvolve na membrana, é o que varia com o pH da solução a analisar. Os dois eléctrodos de referência estabelecem o contacto eléctrico das soluções, de forma a que as variações de potencial na membrana possam ser medidas.

Há ainda um quinto potencial, não indicado na Figura 6, que se chama potencial de assimetria e que varia

lentamente com o tempo. As causas do aparecimento deste potencial não são claras, mas o seu valor parece depender das diferenças das duas faces da membrana de vidro, podendo a exterior deteriorar-se com o tempo devido a choques mecânicos ou contaminação com outros iões.

Pode verificar-se experimentalmente que, desde que a composição da membrana seja convenientemente escolhida, o potencial da célula depende das actividades hidrogeniônicas da solução a analisar ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), e da solução do interior do eléctrodo de vidro, ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )<sub>2</sub> tendo-se a 25°C:

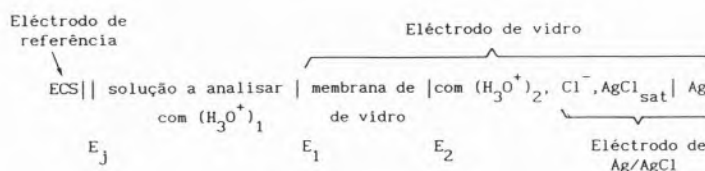


Figura 6. Diagrama de uma célula com eléctrodos de vidro e referência para medição de valores de pH.

$$E = Q + 0,0592 \log \frac{(\text{H}_3\text{O}^+)_1}{(\text{H}_3\text{O}^+)_2}$$

$$\text{sendo } Q = E_{\text{Ag/AgCl}} + E_j - E_{\text{ECS}}$$

Na prática a actividade hidrogeniônica ( $\text{H}_3\text{O}^+$ )<sub>2</sub> é constante (em geral uma solução de HCl 0,1 M), pelo que a equação anterior se pode escrever:

$$E = L - 0,0592\text{pH}$$

sendo L um termo independente do pH da solução em estudo.

A montagem indicada na Figura 6 destina-se a tornar possível a medição da diferença de potencial entre as duas faces da membrana do eléctrodo de vidro.

Se a solução em estudo tiver uma actividade hidrogeniônica igual à da solução do interior do eléctrodo [ $(\text{H}_3\text{O}^+)_1 = (\text{H}_3\text{O}^+)_2$ ], a diferença de potencial entre as duas faces da membrana de vidro deveria ser nula. Na realidade, existe sempre uma pequena diferença de potencial que é igual ao potencial de assimetria.

## POTENCIÓMETROS E VOLTÍMETROS ELECTRÓNICOS

Para medir os potenciais de uma célula galvânica do tipo indicado na Figura 6 não se pode usar um voltímetro vulgar, pois esses aparelhos exigem a passagem de uma corrente de intensidade apreciável provocando uma variação do potencial que se pretende medir. Essa variação de potencial seria resultado de efeitos cinéticos nas reacções de eléctrodo.

Estes erros podem ser evitados se a medição for feita sem passagem de corrente. O dispositivo que se utiliza para este efeito está esquematizado na Figura 7.

Faz-se passar continuamente a corrente através da resistência AB. Se designarmos por  $i$  a intensidade dessa corrente tem-se:  $E_{\text{AC}} = iR_{\text{AC}}$  em que  $E_{\text{AC}}$  é a diferença de potencial entre A e C e

$R_{\text{AC}}$  a resistência do condutor AC. Variando a resistência linearmente com o comprimento AC pode regular-se a posição de C de tal modo que  $E_{\text{AC}}$  seja igual e de sinal contrário ao potencial desconhecido  $E_x$ . Nestas condições não há verã passagem da corrente no galvanómetro G que serve para detectar em que posição se deve colocar C.

A maioria das células de potenciometria têm resistências eléctricas muito elevadas ( $10^8$  ohm ou mais). Para medir com precisão potenciais nestes circuitos de elevada resistência é ne-

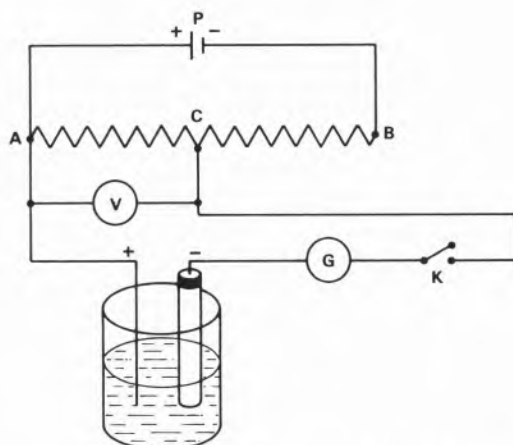


Figura 7. Dispositivo típico para medição de valores de pH.

cessário que o voltímetro tenha uma resistência eléctrica várias ordens de grandeza superior à resistência da célula. Os amplificadores de circuito integrado, versáteis, compactos e baratos, resolvem facilmente este problema, permitindo construir dispositivos que medem potenciais em células de elevada resistência, sem passagem de corrente apreciável. Mesmo correntes tão baixas como  $10^{-7}$  a  $10^{-10}$  A provocam erros significativos na leitura do potencial de um eléctrodo de vidro. Os aparelhos actuais trabalham com intensidades da ordem de  $10^{-12}$  a  $10^{-14}$  A, pelo que o potencial a medir não é afectado de erros significativos.

Existe no mercado uma grande variedade de aparelhos medidores de potencial. Muitos destes instrumentos já vêm normalmente graduados em unidades de pH e chamam-se *medidores de pH*. Com a proliferação actual de eléctrodos específicos, deve encaixar-se um nome com maior generalidade, tal como *medidores de iões*. Hoje em dia todos eles dispõem de visores digitais, têm uma sonda de temperatura, e em geral, podem acoplar-se a registadores, programar-se para diversas operações de rotina e ligar-se a computadores em titulações controladas automaticamente.

Os aparelhos medidores de pH existentes no mercado são essencialmente de três tipos: *medidores de pH portáteis*, que podem funcionar com baterias, são de muito baixo preço e que lêem valores de pH com uma precisão de 0,1 unidades de pH. *Medidores de pH correntes*, com um leque de aparelhos muito variado, com precisões de leitura entre 0,05 e 0,01 unidades de pH; grande parte destes aparelhos apresenta os valores de forma digital, têm

compensação de temperatura automática e, também, escala em milivolts. *Medidores de pH para investigação*, com uma precisão de leitura de 0,001 unidades de pH ou melhor, geralmente apresentam um visor com 5 dígitos e, muitos deles, dispõem de saída RS232 para ligação directa a um computador.

#### APLICAÇÕES DE TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

As medições potenciométricas têm sido utilizadas para determinação dos pontos finais de muitas reacções de precipitação, complexação, neutralização e oxidação-redução.

#### TITULAÇÕES DE PRECIPITAÇÃO

O reagente mais largamente utilizado em volumetria de precipitação é o nitrato de prata. Com ele podem determinar-se halogenetos, sulfuretos, fosfatos, oxalatos, arsenatos, mercaptanos, etc. Usa-se para o efeito um eléctrodo indicador de prata ou um eléctrodo de membrana de sulfureto de prata.

#### REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

Têm sido utilizados tanto eléctrodos metálicos como eléctrodos de membrana para a detecção de pontos finais de reacções que envolvem formação de complexos solúveis. Um exemplo concreto é a determinação de cálcio e magnésio em águas duras usando EDTA (ácido etilenodiaminotetraacético) como titulante e um eléctrodo de mercúrio [6].

#### TITULAÇÕES DE NEUTRALIZAÇÃO

Curvas de titulação ácido-base podem obter-se com toda a facilidade

por método potenciométrico usando um eléctrodo de vidro como eléctrodo indicador. Esta técnica é particularmente útil quando se pretende dosear misturas de ácidos (ou bases).

#### TITULAÇÕES DE OXIDAÇÃO-REDUÇÃO

O eléctrodo de platina é largamente usado neste tipo de titulações porque responde rapidamente a muitas reacções de oxidação-redução, desenvolvendo um potencial que depende da relação de actividades entre os reagentes e os produtos de reacção do par redox em estudo. O doseamento de soluções de Fe(II) usando uma solução de dicromato de potássio ou de Cerio(IV) como titulante, é um exemplo corrente.

#### AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Maria de Lurdes Gonçalves e ao professor M.E. Minas da Piedade, do Instituto Superior Técnico, os comentários e sugestões.

#### BIBLIOGRAFIA

1. D.A. Skoog, D.M. West e F.J. Holler, *Analytical Chemistry. An Introduction*, 5.<sup>a</sup> ed., Saunders College Publ., Philadelphia, 1990.
  2. R.D. Braun, *Introduction to Chemical Analysis*, McGraw-Hill Int., 1983.
  3. G.D. Christian, *Analytical Chemistry*, 4.<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, 1986.
  4. Vogel's *Textbook of Quantitative Inorganic Analysis*, 5.<sup>a</sup> ed., Logman, Londres, 1989.
  5. D.C. Harris, *Quantitative Chemical Analysis*, 2.<sup>a</sup> ed., W.H. Freeman & Co., New York, 1987.
  6. D.A. Skoog e J.J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, 4.<sup>a</sup> ed, Saunders Publ., Fort Worth, 1992.
  7. A. Evans, *Potentiometry and Ion Selective Electrodes*, John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- Em Português:
- M.L.S.S. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para Análise de Soluções. Análise Quantitativa*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1983.
- H. Willard, L. Merritt, Jr., J. Dean, *Análise Instrumental*, (tradução portuguesa de M. Serpa dos Santos), Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1973.