

DETERMINAÇÃO DE POTÁSSIO POR FOTOMETRIA DE CHAMA DE EMISSÃO DE SOLUÇÕES "CONCENTRADAS".

Liliana Brancacio BACETTI*
Celso A. Fessel GRANER**
Massao IONASHIRO**

RESUMO: O emprego da expressão exponencial $E = A \cdot C_k^b$ (E = emissão; C_k = concentração de potássio; A e b , parâmetros) é proposta para, na determinação do potássio por fotometria de chama de emissão, relacionar essas grandezas em níveis de concentração onde a emissão não apresenta resposta linear. Dados obtidos na análise de sais puros p.a. e de fertilizantes são apresentados e comparados com aqueles provenientes de titulometria empregando-se o método do tetrafenilborato.

UNITERMOS: Fotometria de chama; análise de potássio; fertilizantes.

INTRODUÇÃO

Diferentemente de outras técnicas para a determinação de potássio, a fotometria de chama de emissão é de execução simples e rápida por implicar num mínimo de manipulações, só exigindo o equipamento apropriado, hoje comum em laboratórios de análises químicas. Proposta em 1952 para a análise de fertilizantes (1), a técnica em questão tem recebido melhoramentos (2, 3, 4), e foi adotada oficialmente no Brasil para fins de controle de qualidade desse material (5). O procedimento em uso, entretanto, exige o potássio em soluções bastante diluídas para enquadrar sua emissão na chama dentro da faixa de linearidade entre as duas variáveis. Assim, utilizando a escala centesimal dos respectivos equipamentos, o ajuste da leitura 100 tem sido feito com soluções $7,7 \cdot 10^{-4}$ mol. l^{-1} (2), ou $4,2 \cdot 10^{-4}$ mol. l^{-1} (4) no cátion; o método adotado oficial-

mente no Brasil (5) estipula condições bem mais restritas, exigindo ajuste de leitura 80 na escala centesimal com solução $3,4 \cdot 10^{-4}$ mol. l^{-1} em potássio, e só admitindo leituras entre 75 e 85. Ocorre então que a análise de potássio em fertilizantes por fotometria de chama de emissão implica numa tomada de amostra pequena e/ou numa grande diluição do extrato obtido da mesma; o resultado final pode, portanto, encerrar erros, quer devido à falta de representatividade dessa pequena amostra (dada à heterogeneidade dos fertilizantes), quer devido ao exagerado fator inerente à diluição do extrato.

O advento e aperfeiçoamento de calculadoras com cada vez maior poder de resolução, e a custos acessíveis, permitem hoje trabalhar rotineiramente com relações não lineares entre concentração de soluções, e outra propriedade física a ela associada, desde que expressa por equa-

* Acadêmica do Curso de Bacharelado em Química — Instituto de Química — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP, Bolsista de Iniciação Científica da FAPESP.

** Departamento de Química Analítica — UNESP — 14.800 — Araraquara — SP.

ções matemáticas de complexidade razoável de resolução. Então, verificou-se experimentalmente que, entre concentração de potássio em solução, C_K , e sua emissão de chama de um fotômetro, E, pode ocorrer uma relação do tipo $E = A \cdot C_K^b$, facilmente linearizável por anamorfose. Aliás, essa expressão já fora mencionada (6) como relacionando intensidade de radiação monocromática e concentração do elemento que a produzia, num plasma de fonte de excitação de um espectrômetro, sendo denominada de expressão de Lomakin ou de Scheibe-Lomakin.

O objetivo do presente trabalho é o estudo da determinação quantitativa do potássio por fotometria de chama de emissão de soluções "concentradas", utilizando-se de expressão matemática que relaciona concentração do cátion e emissão na chama, quando tal relação não é linear.

PARTE EXPERIMENTAL

Amostras

Cloreto, fosfato diácido, nitrato e sulfato de potássio, todos sais puros para análise (e afins com fertilizantes potássicos), e *fertilizantes* caracterizados pelos fabricantes como sendo 13-11-06; 12-04-12; 03-15-15; 20-05-20 e 00-00-60 em teores percentuais de N, P_2O_5 e K_2O , respectivamente.

Reativos

Soluções padrões "estoque" de potássio: para obter soluções $1,000 \cdot 10^{-1}$ mol.l⁻¹ em potássio, dissolveram-se 7,455g de cloreto de potássio; 13,610g de fosfato diácido de potássio; 10,211g de nitrato de potássio, e 8,713g de sulfato de potássio (sais puros para análise, secos a 100-110°C por 2 horas em estufa), em água suficiente para um litro de soluções, em balões volumétricos. Por outras diluições e/ou diluições com água, foram preparadas as demais soluções-padrões necessárias.

Resina aniônica fracamente básica: Amberlite IR-4B.

Equipamento

Fotômetro de chama de emissão Corning modelo 400, com chama de ar-gás ressidencial.

Procedimentos

Preparação das colunas de resina de troca iônica: agitaram-se 20g de resina aniônica fracamente básica por 30 minutos com 200 ml de solução 1 mol.l⁻¹ de hidróxido de sódio, e transferiu-se esse sistema para tubo percolador de vidro, de cerca de 15 mm de diâmetro e 200 mm de comprimento, provido de placa de vidro perfurada na sua parte inferior, sobre a qual pequena porção de lã de vidro servia de suporte da coluna de resina formada; o conjunto se afunila, para terminar em tubo de borracha com presilha para controle de vazão (cerca de 5 ml, min⁻¹). A coluna foi coberta com lã de vidro, e lavou-se a resina sucessivamente com 10x25 ml de água destilada, 10x25 ml de solução 5.10⁻¹ mol.l⁻¹ de ácido nítrico e, finalmente, com água destilada até que o percolado se apresentasse com pH no mínimo igual a 2 (2).

Obtenção das curvas padrões:

prepararam-se soluções 1,000.10^{-x} mol.l⁻¹ (de nitrato) de potássio (x = 1, 2, 3 e 4) e, a partir dessas, outras caracterizadas como 1,000.10^{-(x+1)} - 2,000.10^{-(x+1)} - 4,000.10^{-(x+1)} - 6,000.10^{-(x+1)} e 8,000.10^{-(x+1)} mol.l⁻¹ no cátion; o fotômetro de chama foi ajustado para leituras 0 e 100, respectivamente, com água destilada e com a solução 1,000.10^{-x} mol.l⁻¹ em potássio, e obtiveram-se as emissões relativas às soluções de concentrações intermediárias. Os resultados, médias de três repetições, encontram-se na Tabela 1, com os quais construíram-se os gráficos da Fig. 1.

Análise, ou comparação das emissões, relativas aos diversos sais puros para análise: a) Sem passagem pela resina aniônica: a partir das soluções 1,000.10^{-x} mol.l⁻¹ em potássio dos quatro sais puros para análise relatados, prepararam-se soluções 2,500.10^{-(x+1)}; 5,000.10^{-(x+1)}, e 7,500.10^{-(x+1)} mol.l⁻¹ no cátion; b) Com passagem pela resina aniônica: 5,00 - 10,00 e 15,00 ml de soluções 2,500.10^{-x} mol.l⁻¹ em potássio dos diferentes sais foram passados pela coluna de resina, recolhendo-se os percolados em balões volumétricos de 50 ml, assim como as porções de 5x5 ml de água destilada de lavagem da resina para arraste do potássio retido mecanicamente, os volumes foram completados com água; tornando-se as soluções finais também 2,500.10^{-(x+1)}, 5,000.10^{-(x+1)}, e 7,500.10^{-(x+1)} mol.l⁻¹, respectivamente, como as não passadas pela resina. As colunas de resina foram recuperadas por tratamento sucessivo com 5x5 ml de solução 1 mol.l⁻¹ de hidró-

xido de sódio, água destilada, 10x10 ml de solução 5.10⁻¹ mol.l⁻¹ de ácido nítrico, e água destilada até pH no mínimo de 2. O fotômetro de chama foi ajustado para leituras 0 e 100, respectivamente, com água destilada e com as soluções 1,000.10^{-x} mol.l⁻¹ de nitrato de potássio, para a obtenção das emissões relativas às soluções de concentrações inferiores em potássio, que passaram ou não pelas colunas de resina aniônica. Os resultados obtidos, médias de três repetições, encontram-se na Tabela 2, e a análise da variância dos mesmos na Tabela 2a.

Determinações de potássio em fertilizantes: a) Pelo método titulométrico da tetrafenilborato: procedeu-se como estabelecido na metodologia oficial brasileira de controle de qualidade desses materiais (5); b) Por fotometria de chama de emissão: solubilizaram-se massas das diferentes amostras de fertilizantes (filtrando-se quando necessário), a fim de

TABELA 1 — Relações entre concentração de potássio, C_K , em faixas de níveis variando de 10⁻² a 10⁻⁵ mol.l⁻¹, e emissão na chama, E. Médias de três repetições, acompanhadas dos respectivos desvios padrões relativos percentuais (DPR%).

C_K (mol.l ⁻¹)	Emissão média DPR (%)	Parâmetros dos ajustes e curvas ajustadas
1,00.10 ⁻²	32,17-1,79	$E = A \cdot C_K^b$
2,00.10 ⁻²	45,33-1,27	$A = 3,075 \cdot 10^2$; $b = 4,899 \cdot 10^{-1}$
4,00.10 ⁻²	63,67-0,45	$r^2 = 0,9999$
6,00.10 ⁻²	77,00-0,65	
8,00.10 ⁻²	89,50-0,35	$C_K = 8,352 \cdot 10^{-6} \cdot E^{2,041}$
1,00.10 ⁻³	26,00-0,00	$E = A \cdot C_K^b$
2,00.10 ⁻³	39,67-1,46	$A = 1,613 \cdot 10^3$; $b = 5,967 \cdot 10^{-1}$
4,00.10 ⁻³	60,33-0,96	$r^2 = 0,9997$
6,00.10 ⁻³	76,67-0,75	
8,00.10 ⁻³	89,33-1,29	$C_K = 4,211 \cdot 10^{-6} \cdot E^{1,676}$
1,00.10 ⁻⁴	13,67-2,11	$E = A \cdot C_K^b$
2,00.10 ⁻⁴	26,00-1,92	$A = 5,146 \cdot 10^4$; $b = 8,925 \cdot 10^{-1}$
4,00.10 ⁻⁴	48,50-2,06	$r^2 = 0,9997$
6,00.10 ⁻⁴	68,33-0,84	
8,00.10 ⁻⁴	87,50-0,57	$C_K = 5,264 \cdot 10^{-6} \cdot E^{1,120}$
1,00.10 ⁻⁵	9,50-0,00	$E = a + b \cdot C_K$
2,00.10 ⁻⁵	20,17-1,43	$a = -1,947 \cdot 10^{-1}$; $b = 1,005 \cdot 10^6$
4,00.10 ⁻⁵	40,17-1,44	$r^2 = 0,9999$
6,00.10 ⁻⁵	60,33-1,27	
8,00.10 ⁻⁵	80,00-1,25	$C_K = 9,946 \cdot 10^{-7} \cdot (E + 0,19)$

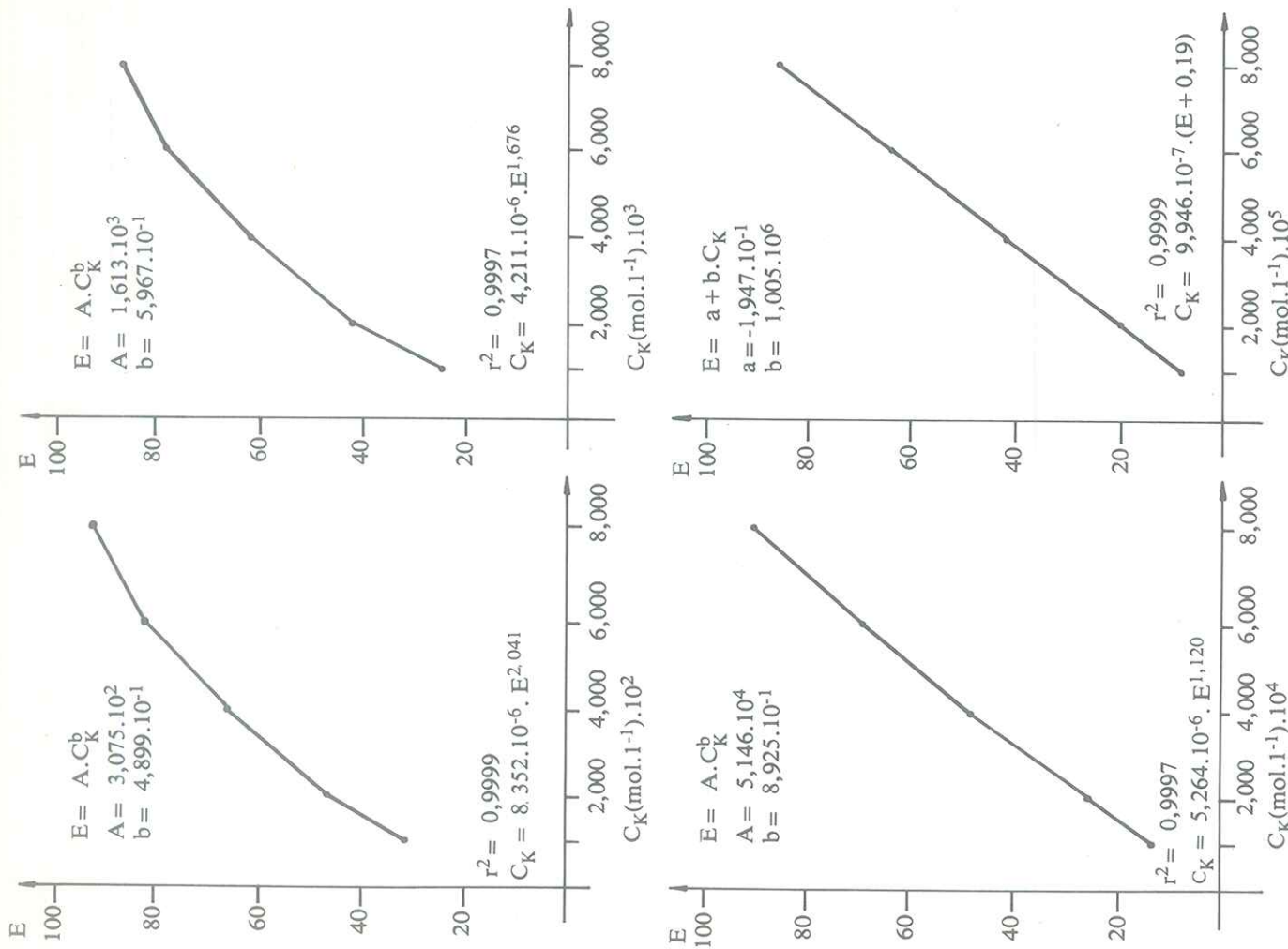


FIG. 1 — Curvas padrões para o potássio no fotômetro de chama de emissão, em faixas de concentrações do cátion variando de 10⁻² a 10⁻⁵ mol.l⁻¹.

que 250 ml das soluções tivessem concentrações finais de potássio ao nível de 10⁻² mol.l⁻¹. Aliquotas de 25 ml dessas soluções e suas diluições sucessivas até o nível de 10⁻⁴ mol.l⁻¹ no cátion, foram passadas pela resina aniônica, e os percolados diluídos a 50 ml, em balões volumétricos, conforme já descrito, para serem levadas ao fotômetro de chama. Ao nível de 10⁻⁵ mol.l⁻¹, aliquotas de 25 ml dos extratos foram somente diluídas a 50 ml, sem passagem pela resina, para a fotometria de chama. Os ajustes das leituras 0 e 100 foram sempre feitos com água destilada e com solução 1,000.10^{-x} (x = 1 a 4) mol.l⁻¹ de nitrato de potássio, respectivamente, e foram utilizadas as expressões das curvas padrões constantes da Tabela 1 para os cálculos. Os resultados obtidos, médias de três repetições, encontram-se na Tabela 3, e as análises da variância dos mesmos na Tabela 3a.

RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 encontram-se os resultados referentes às curvas padrões em quatro faixas de concentração do potássio, quais sejam, 10⁻² - 10⁻³ - 10⁻⁴ e 10⁻⁵ mol.l⁻¹. Nessa mesma tabela estão as curvas $E = A \cdot C_K^b$ ajustadas, e as estimativas dos ajustes, cujos coeficientes quadráticos de correlação, r², não deixam margem a dúvidas sobre a propriedade da expressão em questão para relacionar emissão na chama E, e concentração de potássio, C_K, em soluções “concentradas”. Neste trabalho, caracterizaram-se como concentradas as soluções com quantidade de potássio igual ou maior que 10⁻⁴ mol.l⁻¹, desde que, ao nível de 10⁻⁵ mol.l⁻¹, a relação entre as grandezas envolvidas já se torna estritamente linear, como os dados obtidos demonstram, e como já vem sen-

TABELA 2 — Resultados da determinação do potássio em soluções de diferentes sais puros para análise, e em diferentes níveis de concentração, -(x + 1), após passagem ou não por resina de troca aniônica. Médias de três repetições, e concentrações teóricas, em mol.l⁻¹ no cátion, iguais a 2,500.10^{-(x+1)} (a); 5,000.10^{-(x+1)} (b), e 7,500.10^{-(x+1)} (c).

Sais	(a)			(b)			(c)		
	sem res.	com res.	sem res.	com res.	sem res.	com res.	sem res.	com res.	
KCl	2,52.10 ⁻²	2,50.10 ⁻²	4,99.10 ⁻²	4,97.10 ⁻²	7,53.10 ⁻²	7,53.10 ⁻²	7,53.10 ⁻²	7,53.10 ⁻²	
KH ₂ PO ₄	2,83.10 ⁻²	2,52.10 ⁻²	5,41.10 ⁻²	4,97.10 ⁻²	7,98.10 ⁻²	7,53.10 ⁻²	7,53.10 ⁻²	7,53.10 ⁻²	
KNO ₃	2,50.10 ⁻²	2,54.10 ⁻²	5,01.10 ⁻²	4,97.10 ⁻²	7,47.10 ⁻²	7,59.10 ⁻²	7,59.10 ⁻²	7,59.10 ⁻²	
K ₂ SO ₄	2,48.10 ⁻²	2,52.10 ⁻²	4,97.10 ⁻²	5,01.10 ⁻²	7,53.10 ⁻²	7,56.10 ⁻²	7,56.10 ⁻²	7,56.10 ⁻²	
KCl	2,52.10 ⁻³	2,53.10 ⁻³	5,00.10 ⁻³	5,04.10 ⁻³	7,52.10 ⁻³	7,45.10 ⁻³	7,45.10 ⁻³	7,45.10 ⁻³	
KH ₂ PO ₄	2,70.10 ⁻³	2,55.10 ⁻³	5,29.10 ⁻³	4,98.10 ⁻³	7,86.10 ⁻³	7,50.10 ⁻³	7,50.10 ⁻³	7,50.10 ⁻³	
KNO ₃	2,53.10 ⁻³	2,53.10 ⁻³	5,00.10 ⁻³	5,04.10 ⁻³	7,52.10 ⁻³	7,45.10 ⁻³	7,45.10 ⁻³	7,45.10 ⁻³	
K ₂ SO ₄	2,55.10 ⁻³	2,50.10 ⁻³	5,02.10 ⁻³	5,06.10 ⁻³	7,57.10 ⁻³	7,52.10 ⁻³	7,52.10 ⁻³	7,52.10 ⁻³	
KCl	2,49.10 ⁻⁴	2,49.10 ⁻⁴	5,02.10 ⁻⁴	5,03.10 ⁻⁴	7,46.10 ⁻⁴	7,49.10 ⁻⁴	7,49.10 ⁻⁴	7,49.10 ⁻⁴	
KH ₂ PO ₄	2,61.10 ⁻⁴	2,49.10 ⁻⁴	5,18.10 ⁻⁴	5,02.10 ⁻⁴	7,69.10 ⁻⁴	7,44.10 ⁻⁴	7,44.10 ⁻⁴	7,44.10 ⁻⁴	
KNO ₃	2,51.10 ⁻⁴	2,51.10 ⁻⁴	5,03.10 ⁻⁴	5,03.10 ⁻⁴	7,49.10 ⁻⁴	7,53.10 ⁻⁴	7,53.10 ⁻⁴	7,53.10 ⁻⁴	
K ₂ SO ₄	2,51.10 ⁻⁴	2,51.10 ⁻⁴	5,02.10 ⁻⁴	5,03.10 ⁻⁴	7,51.10 ⁻⁴	7,53.10 ⁻⁴	7,53.10 ⁻⁴	7,53.10 ⁻⁴	
KCl	2,51.10 ⁻⁵	2,51.10 ⁻⁵	5,06.10 ⁻⁵	5,01.10 ⁻⁵	7,49.10 ⁻⁵	7,53.10 ⁻⁵	7,53.10 ⁻⁵	7,53.10 ⁻⁵	
KH ₂ PO ₄	2,52.10 ⁻⁵	2,49.10 ⁻⁵	5,03.10 ⁻⁵	5,03.10 ⁻⁵	7,49.10 ⁻⁵	7,49.10 ⁻⁵	7,49.10 ⁻⁵	7,49.10 ⁻⁵	
KNO ₃	2,51.10 ⁻⁵	2,51.10 ⁻⁵	5,03.10 ⁻⁵	5,03.10 ⁻⁵	7,53.10 ⁻⁵	7,51.10 ⁻⁵	7,51.10 ⁻⁵	7,51.10 ⁻⁵	
K ₂ SO ₄	2,51.10 ⁻⁵	2,47.10 ⁻⁵	5,04.10 ⁻⁵	5,01.10 ⁻⁵	7,53.10 ⁻⁵	7,53.10 ⁻⁵	7,53.10 ⁻⁵	7,53.10 ⁻⁵	

do relatado na literatura. A Fig. 1 permite a visualização dos resultados e das conclusões a que os mesmos levaram.

As análises da variância dos resultados da Tabela 2, e constantes da Tabela 2a., revelam diferenças significativas em relação aos valores teoricamente esperados, $2,500 \cdot 10^{-(x+1)}$; $5,000 \cdot 10^{-(x+1)}$, e $7,500 \cdot 10^{-(x+1)}$ mol. l⁻¹ em potássio. Tais diferenças verificaram-se para os vários níveis de concentração do cátion, para os diferentes sais, e devido ao emprego ou não da resina de troca aniônica. Análises separadamente face ao uso ou não da

TABELA 3a — Análises da variância dos resultados da Tabela 3.

Amostras	Causas de variação	G.L.	S.Q.	Variância	F Calc.	F Tab.
13-11-06	Métodos	4	3,564.10 ⁻²	8,909.10 ⁻³	0,73	3,48
	Resíduo	10	1,219.10 ⁻¹	1,219.10 ⁻²		
	Total	14	1,576.10 ⁻¹			
12-04-12	Métodos	4	3,407.10 ⁻¹	8,518.10 ⁻²	0,14	3,48
	Resíduo	10	6,100	6,100.10 ⁻¹		
	Total	14	6,441			
03-15-15	Métodos	4	7,573.10 ⁻¹	1,893.10 ⁻¹	0,33	3,48
	Resíduo	10	5,760	5,760.10 ⁻¹		
	Total	14	6,517			
20-05-20	Métodos	4	1,167	2,917.10 ⁻¹	0,26	3,48
	Resíduo	10	1,117.10 ¹	1,117		
	Total	14	1,233.10 ¹			
00-00-60	Métodos	4	1,942	4,856.10 ⁻¹	0,51	3,48
	Resíduo	10	9,607	9,607.10 ⁻¹		
	Total	14	1,155.10 ¹			

Como o fosfato é um dos macro nutrientes essenciais às plantas e normalmente constante da maioria das formulações de fertilizantes, a aplicação da técnica ora proposta na análise desses materiais foi feita passando-se os extratos das amostras dos mesmos pela coluna de resina aniônica, até o nível de concentração de 10⁻⁴ mol. l⁻¹ em potássio, ao nível de 10⁻⁵ mol. l⁻¹, a fotometria foi efetuada sem essa separação. Os resultados obtidos e constantes da Tabela 3, comparados entre si e com os provenientes da titulometria pelo método do tetrafenilborato, não mostraram diferenças significativas nas análises da variância (Tabela 3a) efetuadas sobre os mesmos. Ressalte-se apenas que alguns resultados constantes da Tabela 3 mostraram um elevado e indesejável intervalo de confiança que, ao nível de 5%, chegou a até ±4,3, para um teor de K₂O igual a 20,3%; esse fato talvez possa ser atribuído à heterogeneidade de algumas amostras utilizadas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Prof. Romeu Magnani, do Departamento de Físico-Química do Instituto de Química da UNESP, pela assessoria estatística. Líliana Brandacio Bacetti agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de Iniciação Científica que lhe foi concedida (Processo n.º 82/0214-0).

TABELA 2 a — Análises da variância dos resultados da Tabela 2.

Resultados utilizados	Causas de variação	G.L.	S.Q.	Variância	F Calc.	F Tab.
Todos	Níveis	3	4,762.10 ⁻¹	1,587.10 ⁻¹	2,66*	2,60
	Sais	3	2,756	9,187.10 ⁻¹	15,38**	3,78
	Resina	1	1,087	1,087	18,20**	6,63
	Conc.	2	2,801.10 ⁻¹	1,401.10 ⁻¹	2,35	3,00
	Total	278	1,660.10	5,971.10 ⁻²		
Sem resina	Níveis	3	5,344.10 ⁻¹	1,781.10 ⁻¹	2,34	2,60
	Sais	3	6,070	2,023	26,56**	3,78
	Conc.	2	3,194.10 ⁻¹	1,597.10 ⁻¹	2,10	3,00
	Resíduo	136	1,036.10	7,618.10 ⁻²		
	Total	144	1,728.10			
Com resina	Níveis	3	2,731.10 ⁻²	9,103.10 ⁻³	0,45	2,60
	Sais	3	1,858.10 ⁻²	6,193.10 ⁻³	0,31	2,60
	Conc.	2	3,542.10 ⁻²	1,771.10 ⁻²	0,87	3,00
	Resíduo	136	2,753	2,024.10 ⁻²		
	Total	144	2,834			

TABELA 3 — Resultados da determinação do potássio em algumas amostras de fertilizantes, expressos em percentagens de K₂O. Médias de três repetições, acompanhadas dos respectivos intervalos de confiança ao nível de 5% (I.C.), pelos métodos titulométricos do TFBS, e fotométrico de chama de emissão, nos níveis de concentração do cátion de 10⁻² (a), 10⁻³ (b), 10⁻⁴ (c) e 10⁻⁵ (d) mol.l⁻¹.

Amostras	Percentagens de K ₂ O I.C.			
	a	b	c	d
N-P ₂ O ₅ -K ₂ O	TFBS			
13-11-06	5,91 ± 0,16	6,05 ± 0,45	6,00 ± 0,25	5,98 ± 0,07
12-04-12	10,2 ± 0,7	10,4 ± 2,0	10,0 ± 0,6	10,4 ± 0,3
03-15-15	14,8 ± 0,7	15,5 ± 3,3	15,2 ± 1,4	15,1 ± 0,9
20-05-20	20,3 ± 1,4	19,8 ± 3,1	19,8 ± 2,6	20,5 ± 1,2
00-00-60	61,3 ± 2,9	62,3 ± 3,0	61,8 ± 1,9	61,7 ± 0,7

KEY-WORDS: Flame photometry; potassium analysis; fertilizers.

BACETTI, L.B. et alij - Potassium determination in "concentrated" solutions by flame emission photometry. Ecl. Quím., São Paulo, 8:13-20, 1983.

ABSTRACT: The expression $E = A \cdot C^b$ ($E =$ emission, $C_k =$ potassium concentration) is proposed for potassium determination in "concentrated" solutions by emission flame photometry. Data from analysis of p.a. salts and fertilizers showed agreement with those from tetraphenylborate titrimetry.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHALL, E. D. & HAGELBERG, R.R. - J. *Ass. of agric. chem.*, 1952, 35:757.
2. CATANI, R.A. et alii — *Anais Esc. Sup. Agríc. "Luiz Queiroz"*, 1965, 22: 11.
3. ALCARDE, J.C. & BORELLA, J.E. — *Anais Esc. Sup. Agríc. "Luiz Queiroz"*, 1976, 33: 751.
4. ALCARDE, J.C. — *Metodologia de análise de fertilizantes e corretivos*. Piracicaba, IAA-PLANALSUCAR, 1979. p. 237-49.
5. BRASIL. Ministério da Agricultura. Secretaria Nacional de Defesa Agropecuária - Portaria n.º 031, 8 jun. 1982. *Diário Oficial*, Brasília, 14 jun. 1982. p. 10 763-97.
6. ECKSCHLAGER, K. — *Errors, measurement & results in chemical analysis*. London, Van Nostrand Reinhold, 1969. p. 68-70.
7. GOMES, F.P. — *Curso de estatística experimental*. Piracicaba, ESALQ-USP, 1963.

Recebido em 05.05.83.