

EFEITO DA VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS NANOFIOS Pt–Ru/C NA OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE METANOL

G. R.O. ALMEIDA¹, L. S.R. SILVA¹, G. F. PEREIRA¹, L. P. COSTA¹, R. S. SILVA², G. R. SALAZAR-BANDA¹, K. I.B. EGUILUZ¹

¹ Universidade Tiradentes, Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) / Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos.

² Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Física.

E-mail para contato: glaucia_almeida@oi.com.br

RESUMO - Este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento, via redução química, de nanofios de platina e nanofios de platina-rutênio suportados em pó de carbono para a eletrooxidação de metanol em meio ácido. Nos nanofios de Pt–Ru/C, foi variada a proporção atômica entre a platina e o rutênio, e a proporção de metal/carbono foi mantida constante em 40%. Os nanocatalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e voltametria cíclica, mostrando que os nanofios apresentaram a estrutura cúbica de face centrada da Pt e se arranjaram em formatos de estrela. A incorporação do rutênio nos nanofios de Pt/C melhorou a eficiência dos mesmos frente à eletrooxidação de metanol. O potencial de início de oxidação para os nanofios Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C (0,32 V *vs.* eletrodo de hidrogênio preparado na mesma solução – EHMS) deslocou-se 0,19 V para valores menos positivos frente ao potencial de oxidação observado para a Pt/C da E-Tek (0,51 V *vs.* EHMS). Os nanofios Pt–Ru/C são assim materiais promissores como ânodos para as células a combustível de metanol direto.

1. INTRODUÇÃO

As principais fontes de energia, os combustíveis fósseis, além de não serem renováveis, produzem quantidades consideráveis de poluentes como o CO₂, CO, NO_x, SO_x, hidrocarbonetos e particulados, extremamente nocivos para a saúde e responsáveis pelo efeito estufa e a chuva ácida (Wang et al., 2007). Para substituir as fontes de energia normalmente utilizadas, as células a combustível surgem como uma alternativa promissora, convertendo a energia química em energia elétrica e térmica, nas quais os reagentes, geralmente hidrogênio e oxigênio são fornecidos ao eletrodo (Idriss, et al., 2004). As principais vantagens destes dispositivos são a versatilidade das suas possíveis aplicações e sua eficiência energética elevada em comparação com as fontes de energia habituais (Andújar e Segura, 2009).

Os eletrocatalisadores a base de platina são os mais apropriados para a oxidação eletroquímica de pequenas moléculas orgânicas como metanol e etanol, porém, possuem sobretensão relativamente alta para a oxidação de compostos orgânicos, pois são desativados rapidamente devido ao bloqueio de sítios ativos pelos intermediários da reação adsorvidos, principalmente o CO (Iwasita, 2002). Neste contexto, visando sanar tal dificuldade, tem sido proposta na literatura a utilização de ligas bimetálicas de Pt, na qual a presença do segundo metal leva ao aumento da tolerância ao CO por meio de dois mecanismos principais: o mecanismo bifuncional e o efeito eletrônico (Santiago et al., 2005). O mecanismo bifuncional (Watanabe e Motoo, 1975) atua na reação de oxidação do CO adsorvido devido à formação de espécies oxi-hidróxi em potenciais menores que aqueles necessários para Pt, sendo primordial a presença de tais espécies para a eliminação do CO como CO₂. Deste modo, o mecanismo bifuncional é fundamentalmente relacionado ao mecanismo de oxidação do CO.

O efeito eletrônico relaciona-se ao deslocamento da energia da banda 5d da Pt, o que pode levar ao enfraquecimento da adsorção do CO na superfície (Park et al., 2004). É interessante ressaltar que, o modelo do efeito eletrônico garante que o papel principal do Ru seria modificar a estrutura eletrônica da superfície da Pt interagindo com a banda de condução da Pt. Supõe-se que esta modificação induza um enfraquecimento da ligação Pt-CO, de maneira que menos energia possa ser requerida para oxidar o CO adsorvido.

Por outro lado, nano estruturas multidimensionais, como nanofios, nanotubos, arranjos de nanofios, têm sido desenvolvidos como alternativa para incrementar a eficiência dos eletrocatalisadores contendo platina. Os nanofios podem proporcionar várias vantagens como eletrocatalisador, a rede interligada de nanofios, em forma de estrela, torna a Pt menos vulnerável à dissolução e agregação durante a operação da célula a combustível comparado às nanopartículas. Assim, neste estudo foram sintetizados nanofios de Pt e Pt-Ru suportados em pó de carbono pelo método de redução química dos precursores, sem a adição de surfactantes, para estudar a reação de oxidação eletroquímica de metanol em meio ácido. Os nanocatalisadores foram caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET) e voltametria cíclica.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os nanofios Pt/C e Pt-Ru/C com diversas proporções atômicas Pt:Ru (80:20), (70:30), (60:40) e (50:50), foram preparados pelo método de redução química (Sun et al., 2007), usando o ácido fórmico (Sigma-Aldrich) como agente redutor. A carga metálica foi de 40% para todos os catalisadores. Todos os experimentos foram conduzidos em solução aquosa, livre de surfactante e à temperatura ambiente. Para o crescimento dos metais Pt e Pt-Ru no substrato de carbono, 0,6 mg de carbono (Vulcan XC-72) foram dissolvidos sob agitação em uma solução contendo ácido hexacloroplatinico (Sigma-Aldrich®, 37,5% de Pt) e/ou cloreto de rutênio (Sigma-Aldrich®, 45-55% de Ru), 20 mL de água e 1 mL de ácido fórmico (Vetec, 98-100% de pureza). Após esta dispersão inicial, a solução ficou estocada a temperatura ambiente por 72 horas. O produto foi separado por centrifugação e lavado várias vezes com água ultrapura e posteriormente levado para secagem a 60 °C por 30 minutos.

O procedimento utilizado para a fixação dos catalisadores no eletrodo de trabalho foi similar ao descrito por Salazar-Banda e colaboradores (Salazar-Banda et al, 2012). Foram pesados 0,008 g dos compósitos sintetizados e adicionados a 200 μL de uma solução de Nafion[®] 0,5% (Aldrich[®], solução a 5% em álcoois alifáticos) e 1000 μL de água ultrapura. Esse sistema foi posteriormente submetido a um banho de ultrassom por 30 minutos para uma completa homogeneização. Após isso, 60 μL desta “tinta” produzida foi transferida para um eletrodo de diamante dopado com boro (800 ppm) com área geométrica aproximada de 0,64 cm^2 . Finalmente o eletrodo foi colocado na estufa por 20 minutos a 80 °C para a evaporação dos solventes.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um postenciostato/galvanostato modelo (Autolab PGSTAT302N) acoplado a um computador. Os experimentos foram realizados em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} saturada com nitrogênio e com velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} . Os estudos de oxidação de metanol foram realizados em 0,5 mol L^{-1} de metanol em 0,5 mol L^{-1} de H_2SO_4 . O eletrocatalisador comercial Pt/C da E-Tek (10% em peso de Pt) foi utilizado para comparação por ser considerado referência no que se refere à oxidação de metanol.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização física

Os difratogramas de raios X dos nanofios de Pt/C e de Pt-Ru/C são mostrados na Figura 1. Os nanofios de Pt/C, revelam a presença de um depósito de platina policristalina, de estrutura cúbica de face centrada (CFC) com os picos em 2θ igual a 39,9°; 46,2°; 67,9°; 81,0°; 86,1°, que correspondem aos planos de refração (111), (200), (220), (311) e (222), respectivamente. Em todos os padrões de difração de raios X foi observado um pico largo em aproximadamente $2\theta = 25^\circ$, associado ao suporte de carbono Vulcan XC-72. Para os eletrocatalisadores contendo Pt-Ru/C nas proporções (80:20, 70:30 e 60:40) nenhum pico de reflexão correspondente ao rutênio metálico foi encontrado, sugerindo a formação de liga, a qual, possivelmente pode coexistir com uma fase amorfa dos óxidos de rutênio. Já na composição no qual o rutênio apresenta maior proporção (50:50) pode-se identificar a presença de picos de rutênio metálico no depósito. Além disso, foi observado também um ligeiro deslocamento dos picos referentes à Pt policristalina para valores de 2θ maiores, isto pode ser devido a formação de ligas Pt-Ru, pois como os átomos de rutênio apresentam tamanhos menores ($r_{\text{Ru}} = 0,134 \text{ pm}$) quando comparados com os átomos de platina ($r_{\text{Pt}} = 0,138 \text{ pm}$) há uma contração na rede cristalina da platina (Dean, 1985).

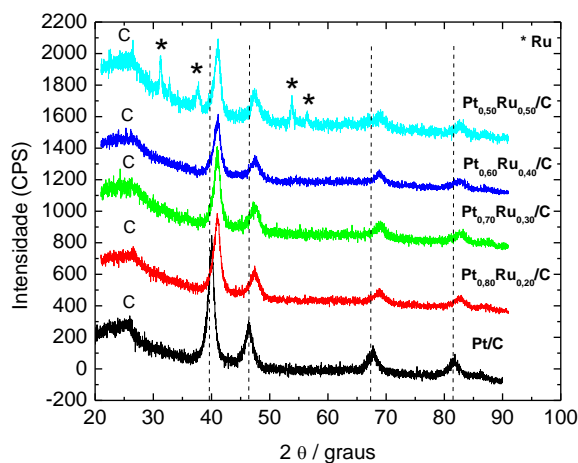


Figura 1: Difratomogramas de raios X obtidos para os eletrocatalisadores preparados pelo método de redução química. Radiação $\text{CuK}\alpha$, varredura contínua. As linhas verticais pretas correspondem à posição dos picos da Pt policristalina pura.

A Figura 2 apresenta as imagens de MET obtidas dos nanofios Pt/C e Pt-Ru/C em diferentes composições. A Figura 2 A mostra os nanofios de Pt/C que apresentaram comprimento de $15\text{nm} \pm 1,66$ e diâmetro de 5 nm já os nanofios de $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$, $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ apresentaram comprimentos e diâmetros de 19 nm, 6 nm (Figura 2 B); 12 nm, 4 nm (Figura 2 C) e 18 nm, 4 nm (Figura 2 D), respectivamente.

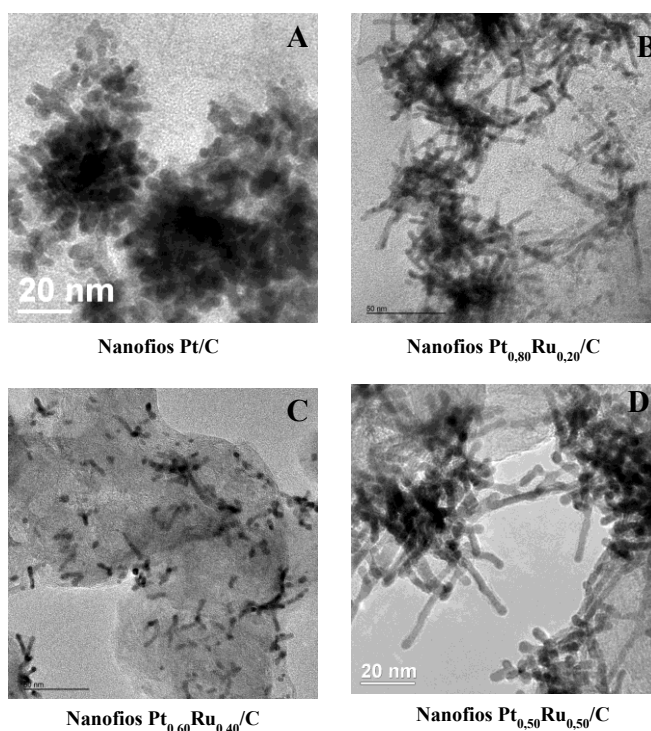


Figura 2: (A) Micrografias obtidas por MET dos nanofios de Pt/C; (B) nanofios de $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$; (C) nanofios de $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ e (D) nanofios de $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ pelo método de redução química.

3.2. Caracterização eletroquímica

Na Figura 3 estão apresentados os voltamogramas cíclicos para todos os nanofios com composição variada em meio ácido e na ausência de metanol obtidos no eletrólito de suporte. As correntes dos voltamogramas cíclicos foram normalizadas pela quantidade de platina ativa presente nos nanofios. Observa-se para todos os catalisadores, que os voltamogramas apresentaram picos característicos dos processos de adsorção de hidrogênio (H_{ads}) (varredura anódica) e de oxidação do hidrogênio adsorvido (varredura catódica) seguido do processo de oxidação da platina e posterior dissociação da água e adsorção de espécies oxigenadas sobre o eletrodo.

Nos nanofios de Pt-Ru/C (Figura 3), os valores de corrente observados nos voltamogramas são maiores do que aqueles obtidos sobre Pt/C. Esta maior área voltamétrica pode estar relacionada ao formato das estruturas formadas, pois os nanofios de Pt/C se apresentam mais aglomerados do que os nanofios de Pt-Ru/C. Os nanofios Pt-Ru/C mostraram um aumento nas correntes para a região da dupla camada elétrica (0,3 a 0,9 V) em relação aos nanofios de Pt/C, que pode ser atribuído a presença do rutênio na composição do eletrocatalisador. Podemos observar também um aumento na carga dos picos de adsorção e dessorção de hidrogênio e na pseudo-densidade de corrente conforme aumenta a quantidade de platina na composição que pode estar relacionado com a quantidade de sítios ativos disponíveis da Pt. Os valores das áreas eletroativas dos eletrodos foram de 0,52 cm², 0,44 cm², 0,388 cm², 0,246 cm² e 0,293 cm² para os nanofios Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C, Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C, Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C e Pt/C, respectivamente, mostrando a área eletroquimicamente ativa dos nanofios Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C é maior em comparação com os demais nanofios estudados.

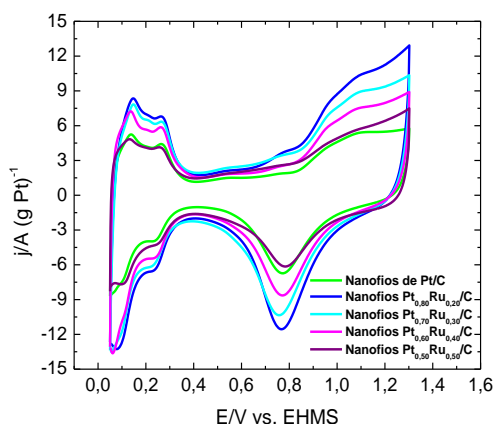


Figura 3: Voltamogramas cíclicos (segundo ciclo) realizado sobre os nanofios de: Pt/C, Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C, Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C, Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C e Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C no eletrólito de suporte (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) a $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

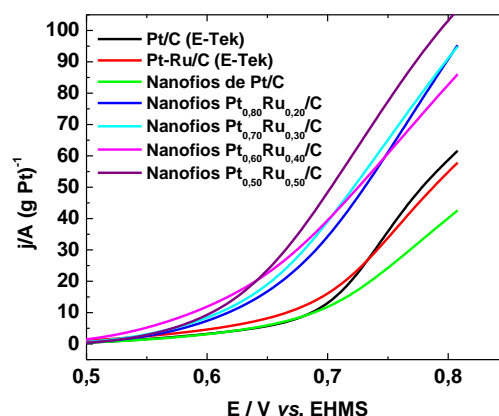


Figura 4: Ampliação da região dos voltamogramas do início da oxidação de metanol 0,5 mol L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ mostrando somente as varreduras anódicas. $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$.

Na Figura 4 é apresentada a ampliação da região dos voltamogramas do início de oxidação, mostrando somente as varreduras anódicas entre os catalisadores de Pt/C e Pt-Ru/C

da E-Tek com 10% de Pt e os nanofios Pt/C e Pt-Ru/C nas diferentes proporções molares em meio ácido na presença de metanol.

O início da eletrooxidação do metanol na Pt/C e Pt-Ru da E-Tek ocorreu em aproximadamente 0,66 V e 0,63, respectivamente, (todos os potenciais de início da reação foram obtidos usando um valor de $j = 2 \text{ A (g Pt)}^{-1}$). Na série contendo rutênio, estes catalisadores apresentaram menores potenciais de início da reação, demonstrando uma atividade catalítica maior para estes eletrocatalisadores em relação aos nanofios Pt/C e às nanopartículas comerciais de Pt/C e Pt-Ru/C. A oxidação eletroquímica do metanol sobre os nanofios $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ apresentou um início de reação em 0,54 V. A adição do rutênio nos nanofios de Pt/C reduz o potencial de início desta reação em 0,12 V e 0,15 V, quando comparado com a Pt/C da E-Tek e com os nanofios de Pt/C, respectivamente. Os nanofios $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,30}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ apresentaram potenciais de início da reação igual a 0,59; 0,59; 0,58 V respectivamente. É possível inferir que a melhora na eficiência desta reação está relacionada com o mecanismo bifuncional que o rutênio exerce sobre a platina e/ou ao efeito ligante exercido pelo rutênio aos átomos de platina vizinhos.

A Figura 5 mostra os cronoamperogramas obtidos durante a oxidação de metanol, para os nanofios de Pt/C; $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,30}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ e $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$ comparados com a Pt/C e Pt-Ru da E-Tek em estado estacionário. Estes mostram a resposta da pseudodensidade de corrente em função do tempo, utilizando um potencial fixo de 0,6 V durante 600 segundos. Logo após a aplicação do potencial, a corrente decresce rapidamente devido ao carregamento da dupla camada e a outros processos na superfície do eletrodo. Nesta figura observa-se também que, a pseudodensidade de corrente diminui com o tempo para todos os nanocatalisadores, porém, em diferentes proporções. Este fenômeno está relacionado ao envenenamento das superfícies dos catalisadores por subprodutos da reação de eletro-oxidação. Aos 600 s de experimento, um estado próximo ao estacionário é alcançado para os nanofios $\text{Pt}_{0,60}\text{Ru}_{0,40}/\text{C}$ em um valor de densidade de corrente $j = \sim 12 \text{ A (g Pt)}^{-1}$, valor este bastante elevado, se comparado com o observado sobre a Pt/C e a Pt-Ru/C da E-Tek, ($j = \sim 3 \text{ A (g Pt)}^{-1}$). Similarmente, os nanofios $\text{Pt}_{0,70}\text{Ru}_{0,30}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,80}\text{Ru}_{0,20}/\text{C}$; $\text{Pt}_{0,50}\text{Ru}_{0,50}/\text{C}$; Pt/C, após este tempo, atingiram estabilidade em valores de j de aproximadamente 8; 6; 4 e 3 A (g Pt)^{-1} , respectivamente.

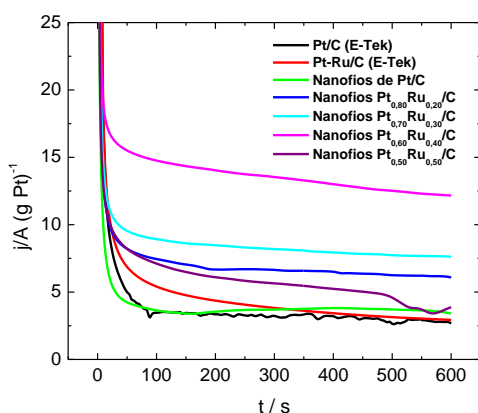


Figura 5: Curvas cronoamperométricas em $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de metanol em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em potencial anódico de 0,6 V durante 600 s.

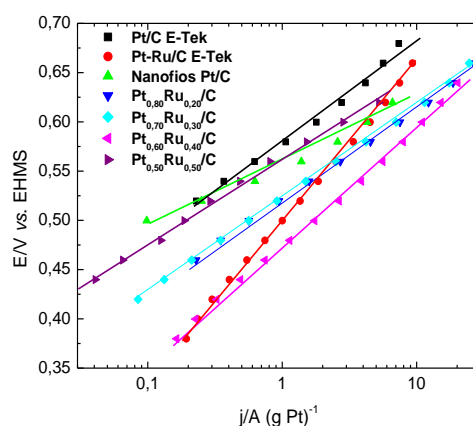


Figura 6: Diagramas de Tafel, para oxidação de metanol $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 6 mostra as curvas de Tafel para os nanofios de Pt/C e PtRu/C comparados com os eletrocatalisadores comerciais todas possuindo boa linearidade (R^2 entre os valores de 0,99459 – 0,99961). Os dados foram obtidos no modo potenciostático após 300 segundos de polarização em cada potencial. As curvas de Tafel, Figura 6, indicam que o processo de oxidação do metanol começa em 0,51; 0,49; 0,44; 0,43; 0,41; 0,33 e 0,32 V vs. EHMS sobre os eletrodos de Pt/C, nanofios de Pt/C, nanofios de $Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C$, nanofios de $Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C$, nanofios de $Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C$, Pt–Ru/C e nanofios de $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$, respectivamente. Os nanofios de $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$ propiciaram uma diminuição do potencial de início da reação de oxidação de metanol de 0,19 V (comparado com a Pt/C) e 0,01 (com a Pt–Ru/C). Os outros nanocatalisadores apresentaram o início da reação em potenciais mais positivos comparado ao Pt–Ru/C, mas quando comparados com a Pt/C comercial apresentaram uma diminuição de 0,02; 0,07; 0,08; 0,10 V vs. EHMS sobre os nanofios de Pt/C, nanofios $Pt_{0,80}Ru_{0,20}/C$ nanofios $Pt_{0,50}Ru_{0,50}/C$, nanofios $Pt_{0,70}Ru_{0,30}/C$, respectivamente. Assim, a adição do rutênio à Pt produz um eletrocatalisador muito ativo diminuindo o potencial de início da oxidação do metanol para os nanofios. Os valores da pseudo-densidade de corrente (j) determinada a 0,55 V.

A elevada atividade catalítica é também observada nos nanofios $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$ devido a um aumento de ~ 11,5 vezes na pseudo densidade de corrente quando comparado com a Pt/C da E-Tek, enquanto ao catalisador Pt–Ru/C obteve um aumento de ~ 2,5 vezes. Esta é uma característica muito importante para catalisadores que podem ser usados em aplicações práticas. Os valores do coeficiente angular (b) obtidos nos diagramas de Tafel para os nanocatalisadores comerciais e os nanofios variaram de 0,064 a 0,159 V dec^{-1} . De acordo com a teoria cinética de reações eletródicas, para valores de coeficiente angular próximos de 0,120 V dec^{-1} assume-se o mecanismo de transferência do primeiro elétron como sendo a etapa determinante da velocidade de reação. Sendo assim, para os nanofios $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$ o valor do coeficiente angular foi de 0,119 V dec^{-1} podendo concluir que a etapa determinante da velocidade de reação da eletro-oxidação de metanol está relacionada com a quebra de uma das ligações de C–H na molécula de CH_3OH com a transferência do primeiro elétron.

4. CONCLUSÃO

Os nanofios Pt–Ru/C sintetizados pelo método da redução química mostraram ser eficientes para a oxidação eletroquímica do metanol. As proporções atômicas dos metais (80:20), (70:30), (60:40) e (50:50) foram fatores determinantes para o aumento da atividade catalítica dos nanofios.. Em todos os casos, a oxidação de metanol ocorreu em valores menores do que o apresentado pela Pt comercial, confirmando que é interessante a combinação de um segundo metal para melhorar as propriedades catalíticas. As análises de MET mostraram que a orientação da formação dos nanofios é em formato de estrela possibilitando uma melhor atividade frente à eletrooxidação de metanol.

Os estudos frente à eletrooxidação de metanol, por cronoamperometria e curvas de polarização, mostraram que os nanofios $Pt_{0,60}Ru_{0,40}/C$ foram mais ativos do que os demais nanofios e do que o catalisador comercial PtRu/C da E-Tek. Este comportamento pode ser devido à maior quantidade de sítios ativos disponíveis neste catalisador para adsorção das moléculas de metanol, como observado pela maior área eletroativa obtida nas curvas voltamétricas. Isto, aliado ao mecanismo bifuncional que se apresenta quando Pt e Ru sem encontram adjacentes num catalisador e na proporção certa, que neste estudo foi de 60:40

para Pt:Ru. Os nanofios de PtRu/C se mostraram materiais eletrocatalíticos altamente ativos e atraentes para a substituição dos nanocatalisadores comerciais de platina utilizados atualmente como ânodos em células a combustível de metanol direto.

5. REFERÊNCIAS

- ANDÚJAR J. M.; SEGURA F. Fuel cells: history and updating. A walk along two centuries, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v. 13, p. 2309–2322, 2009.
- DEAN, A. J. (Ed.). *Lange's Handbook of Chemistry*. 13. Ed. New York: McGraw-Hill 1985. p. 4.30-4.34.
- IDRISS, B. H. Ethanol reactions over the surfaces of noble metal/cerium oxide catalysts, *Platinum Metals Reviews*, v. 48, p. 105–115, 2004.
- IWASITA, T. Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta*, v. 47, p. 3663-3674, 2002.
- PARK, K. W.; CHOI, J. H.; LEE, S. A.; PAK, C.; CHANG, H.; SUNG, Y. E. PtRuRhNi nanoparticle electrocatalyst for methanol electrooxidation in direct methanol fuel cell, *Journal of Catalysis*, v. 224, p. 236-242, 2004.
- SALAZAR-BANDA, G. R.; EGUILUZ, K. I. B.; PUPO, M. M. S.; SUFFREDINI, H. B.; CALEGARO, M. L.; AVACA, L.A. The influence of different co-catalysts in Pt-based binary, ternary and quaternary electro-catalysts on the electro-oxidation of methanol and ethanol in acid media, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 668, p. 13–25, 2012.
- SANTIAGO, E. I.; PAGANIN, V. A.; DO CARMO, M.; GONZALEZ, E. R.; TICIANELLI, E. A. Studies of CO tolerance on modified gas diffusion electrodes containing ruthenium dispersed on carbon, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 575 (1), p. 53-60, 2005.
- SUN, S. H.; YANG, D. Q.; ZHANG, G. X.; SACHER, E.; DODELET, J. P. Synthesis and characterization of platinum nanowire-carbon nanotube heterostructures, *Chemistry of Materials*, v. 19, p. 6376–6378, 2007.
- WANG, Z. B.; YIN, G.-P.; SHAO, Y.-Y.; YANG, B.-Q.; SHI, P.-FP.; FENG, X. Electrochemical impedance studies on carbon supported PtRuNi and PtRu anode catalysts in acid medium for direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, v. 165, p. 9–15, 2007.
- WATANABE, M.; MOTOO, S. Electrocatalysis by ad-atoms: Part II. Enhancement of the oxidation of methanol on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 60, p. 267–273, 1975.