

# **Espectrometria de Absorção Atômica**

## **Parte 2. Atomização eletrotérmica em forno de grafite**

Francisco José Krug

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP

Joaquim de Araújo Nóbrega

Departamento de Química - UFSCar

Pedro Vitoriano de Oliveira

Instituto de Química - USP

Disciplina CEN0260 Métodos Instrumentais de Análise Química

Ciências dos Alimentos – ESALQ/USP

Setembro de 2007

## 1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS – do inglês Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) é uma técnica analítica consagrada, cujas características principais são os excelentes limites de detecção (massas da ordem de pg e concentrações ao nível de  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ ), e ampla utilização na determinação de elementos, que ocorrem em baixas concentrações em diversos tipos de amostras<sup>1-8</sup>. Um pequeno volume da solução de referência ou da amostra (geralmente 10 a 20  $\mu\text{l}$ ) é introduzido no interior de um tubo de grafite, que é, então, aquecido, de tal forma que o solvente da amostra seja evaporado (cerca de 10 a 40 s), precursores atômicos sejam formados no estado sólido (15 a 60 s) e, em seguida, ocorra a atomização do analito. Durante a atomização (1 a 5 s) a nuvem atômica produzida no interior do tubo é detectada e um sinal transiente, cuja área é proporcional à concentração do analito na amostra, é produzido. A espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), quando utilizada corretamente, apresenta baixo custo operacional. Sua destacada vantagem sobre outras técnicas analíticas reside nos pré-tratamentos químicos e térmicos da amostra, que podem ser realizados durante uma ou mais etapas do programa de aquecimento do forno.

## 2. INSTRUMENTAÇÃO

No primeiro forno de grafite apresentado por L'vov<sup>9</sup>, o solvente da amostra era completamente evaporado fora do percurso óptico, e o resíduo sólido era vaporizado com posterior atomização no interior de um tubo de grafite. O sinal de absorbância total do elemento de interesse era utilizado para a quantificação do analito. O forno consistia de um tubo de 10 cm de comprimento, internamente revestido com uma folha de tântalo para evitar a difusão dos átomos através das paredes do tubo de grafite. A amostra era colocada em um eletrodo de grafite móvel, o solvente era evaporado e, posteriormente, o conjunto era introduzido num tubo de grafite central. O conjunto era montado dentro de uma câmara contendo argônio e construída com janelas de quartzo por onde passava o feixe de radiação. Com o atomizador eletrotérmico, L'vov obteve limites de detecção melhores do que aqueles obtidos na atomização com chama. Posteriormente, L'vov utilizou um forno com dimensões menores, mudou as condições de aquecimento do tubo, utilizou grafite pirolítico, menos poroso e mais denso do que o grafite eletrolítico, em substituição à folha de tântalo, melhorando o desempenho deste método de atomização.

Em 1967, Massmann<sup>10</sup> propôs um novo modelo de forno, o qual era totalmente diferente daquele inicialmente proposto por L'vov, que pudesse ser usado em laboratórios de rotina,

após adaptação em aparelhos comerciais, proporcionando um grande avanço para o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. O forno consistia de uma versão compacta do aparelho de King (50 mm de comprimento), era aquecido por efeito Joule pela aplicação de uma corrente elétrica elevada (500 A) sob baixa voltagem (10 V). Os modelos dos fornos atualmente no mercado seguem o mesmo padrão daquele proposto por Massmann (Figura 1). O tubo de grafite no forno de Massmann não era montado em uma câmara de argônio como no sistema proposto por L'vov, mas o tubo e os contatos de grafite eram protegidos interna e externamente por argônio fluindo a uma vazão constante. As soluções aquosas (volume < 50  $\mu$ l) eram introduzidas no tubo a partir de um pequeno orifício localizado na superfície superior do tubo. Com este forno, Massmann obteve limites de detecção cerca de 10 vezes piores do que os obtidos por L'vov. A razão desta piora era atribuída ao fluxo de gás inerte durante todo ciclo de aquecimento, inconveniência inexistente nos aparelhos modernos, pois o fluxo do gás no interior do tubo pode ser interrompido na etapa da atomização. Além disso, o aquecimento resistivo é mais lento do que o arco voltaico, utilizado por L'vov.

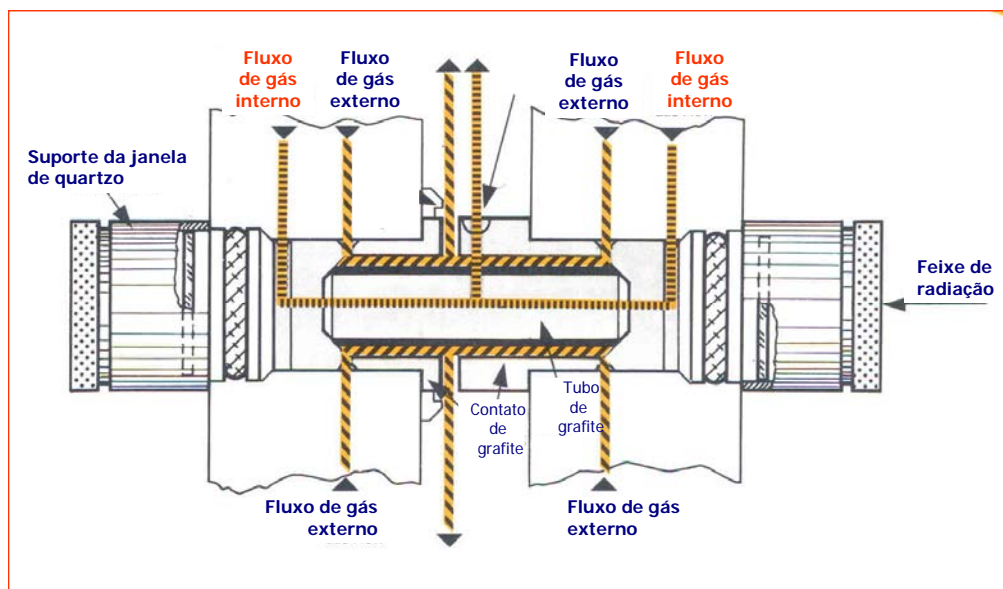


Figura 1. Corte transversal de forno de grafite comercial a partir da proposta de Massmann (copiado e adaptado de catálogo Perkin Elmer)

Outros autores propuseram dispositivos alternativos de atomização, mas o modelo de Massmann é que foi adotado pelos fabricantes e introduzido comercialmente em 1970, inicialmente como um acessório dos espectrômetros de absorção atômica em chama. Ainda hoje este modelo é usado com sucesso nos espectrômetros modernos.

O aquecimento resistivo pode ser variado pelo controle da corrente elétrica, de maneira

que podem ser conseguidas temperaturas até o limite de tolerância do grafite, em torno de 3000 °C. O programa de aquecimento geralmente envolve três etapas principais:

**(i) secagem** – etapa para separação do solvente. Em geral, utiliza-se, como referência, a temperatura de ebulição do solvente. Se o solvente for água, a temperatura fica próxima de 100 °C para tubos sem plataforma, e de 130°C para tubos com plataforma. Caso ácido nítrico esteja presente, forma-se um azeótropo com a água cujo ponto de ebulição é de, aproximadamente, 120 °C, e deve ser prevista uma etapa para eliminá-lo. Usa-se esta temperatura em tubo sem plataforma e cerca de 150 °C para tubos com plataforma. A duração de cada etapa de secagem depende do volume de amostra injetado e do tipo de tubo utilizado.

**(ii) pirólise** – etapa empregada para eliminar componentes orgânicos e inorgânicos da matriz, sem perder o elemento a ser determinado (analito) e que, portanto, depende da matriz e do analito. Constitui-se em etapa de grande importância analítica, por se tratar de etapa de pré-tratamento da amostra dentro do próprio tubo. Uma boa etapa de pirólise proporciona condições de baixo sinal de fundo causado por processos de absorção molecular e espalhamento de radiação. Quanto maior a temperatura de pirólise, melhor a separação de concomitantes indesejados e menor o sinal de fundo. Assim, pode-se dizer que a etapa de pirólise é uma etapa de separação térmica entre o analito e concomitantes, sendo que a temperatura empregada é criticamente dependente do comportamento termoquímico das espécies químicas envolvidas.

**(iii) atomização** - etapa em que são gerados os átomos no estado fundamental. Idealmente a temperatura de atomização deve ser atingida no menor tempo possível, e os equipamentos comerciais são equipados com fontes de aquecimento de alta potência (> 5 kW), que possibilitam taxas de aquecimento apropriadas (> 1000 °C. s<sup>-1</sup>). A temperatura de atomização deve ser suficientemente alta para gerar a nuvem atômica no menor tempo possível, mas não deve ser exageradamente elevada para não deteriorar prematuramente os tubos e os contatos de grafite.

Outras duas etapas incorporadas em muitos programas de aquecimento, e realizadas após a atomização, são uma **etapa de limpeza** durante 1 s com temperatura 200 a 300 °C maior que a temperatura de atomização, e uma **etapa de resfriamento** que, em muitos equipamentos, é feita automaticamente. Neste caso, espera-se que a temperatura do forno esteja próxima de 40-50 °C para que a próxima amostra seja introduzida no atomizador.

A duração dos programas de aquecimento é variável: cerca de 30 s para análise direta de sólidos e de até 3 min para amostras complexas. Programas de aquecimento típicos variam

de 60 a 90 s (Figura 2). No caso de análise direta de sólidos a etapa de secagem é desnecessária. As condições (temperaturas e duração) das etapas de pirólise e de atomização no programa de aquecimento são definidas experimentalmente por intermédio das curvas de temperatura de pirólise e de atomização de cada analito em cada matriz.

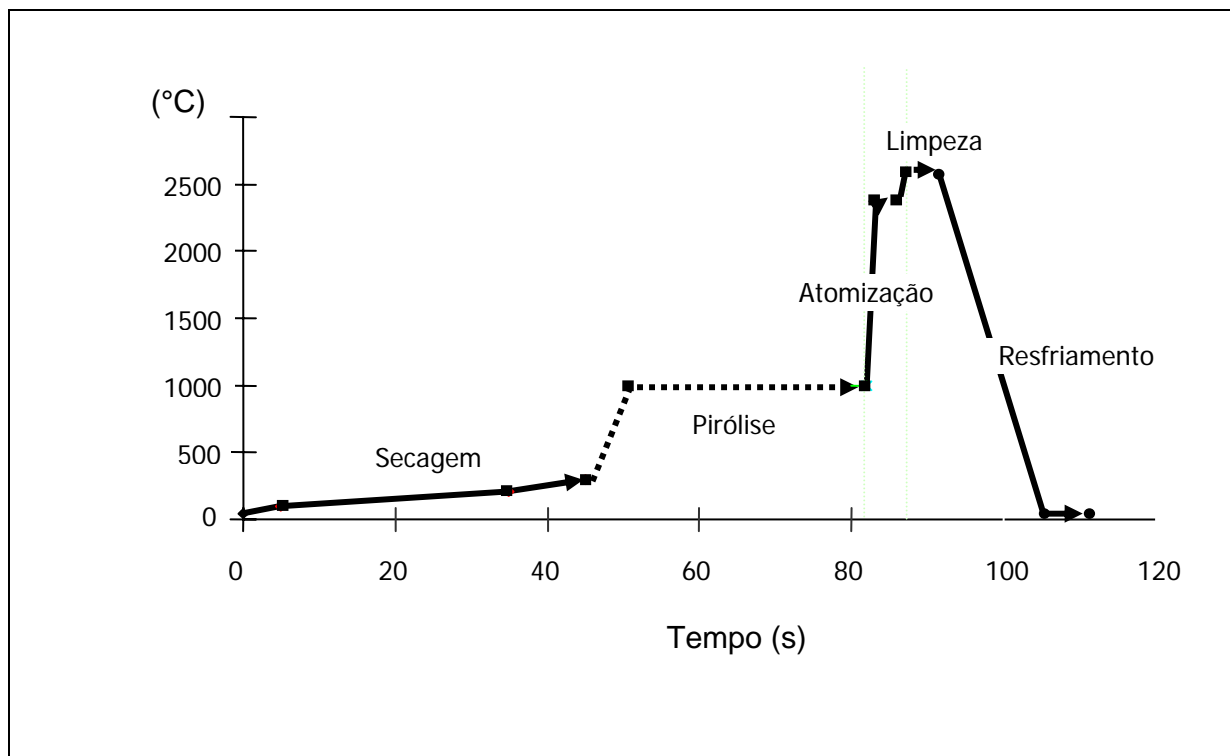
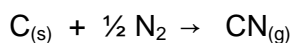


Figura 2. Gráfico de um programa de aquecimento de um forno de grafite.

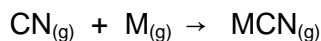
### Gás de Purga e Proteção

O gás inerte de proteção, além de evitar a combustão do grafite nas altas temperaturas dos programas de aquecimento, também arrasta para fora do tubo de grafite os vapores do solvente durante a secagem, os concomitantes vaporizados durante a pirólise e os produtos gerados na etapa de atomização. Um fluxo de gás externo protege as paredes externas, enquanto que o fluxo interno protege as paredes internas e auxilia na purga dos produtos gerados durante os ciclos de aquecimento. As vazões recomendadas do gás de proteção, quando utilizado, dependem do projeto do forno, e variam de 250 ml min<sup>-1</sup> a, no máximo, 3000 ml min<sup>-1</sup>. O gás interno é conduzido simetricamente a partir das extremidades para o interior do tubo, saindo pelo mesmo orifício utilizado para a injeção da amostra. Deste modo, a condensação dos constituintes da amostra vaporizada nas extremidades mais frias é reduzida. Durante a atomização, para evitar a dispersão da nuvem atômica e obter a máxima sensibilidade, o fluxo de gás interno é interrompido. Não obstante, a utilização de um fluxo de gás interno reduzido (30 ml min<sup>-1</sup>) durante a atomização pode ser usada como uma alternativa à diluição da nuvem atômica ou para evitar interferências, mas esta prática é raramente

empregada. O gás de proteção mais utilizado é o argônio de alta pureza (>99,996%). Alternativamente, nitrogênio também pode ser usado, mas este, em altas temperaturas, reage com o grafite, formando cianetos,



podendo provocar interferências espectrais:



A utilização de gases alternativos, como oxigênio, hidrogênio, metano, misturados com o gás inerte durante a etapa de pirólise, pode favorecer a destruição e eliminação da matriz, diminuindo as interferências.

Para se colocar a amostra líquida no interior do tubo de grafite podem ser usadas micropipetas, mas o uso de amostradores automáticos resulta em maior precisão (repetibilidade), evitando os problemas de contaminação, além de permitirem a automação da técnica. O volume de amostra pode variar de 1 a 100  $\mu\text{l}$ , dependendo do tamanho do tubo, do uso ou não de plataforma e de se utilizar tubos pré-aquecidos na amostragem. Geralmente empregam-se 10 ou 20  $\mu\text{l}$ .

Para a análise direta de amostras sólidas, pode-se transformar a amostra em pó fino e colocá-la diretamente no forno (aditem-se partículas < 500  $\mu\text{m}$ , mas em muitos casos recomendam-se partículas < 150  $\mu\text{m}$ ). Para este tipo de amostragem, encontram-se disponíveis comercialmente alguns tipos de acessórios. Alternativamente, pode-se usar uma suspensão, o pó fino da amostra disperso em um solvente adequado, possibilitando o uso do amostrador automático.

Os processos que levam a formação de átomos em forno de grafite foram estudados por um grande número de pesquisadores. L'vov pode ser considerado um dos que mais se dedicou aos estudos dos aspectos teóricos e experimentais da atomização em fornos de grafite.

### **Curvas de temperatura de pirólise e de atomização**

Um método puramente empírico de se tentar a elucidação do processo de atomização consiste em se obter experimentalmente as curvas de temperaturas de pirólise e de atomização. Na curva de temperatura de pirólise, os sinais obtidos, em altura de pico ou absorvância integrada na temperatura ótima de atomização, são colocados em um gráfico *versus* a temperatura de pirólise (Figura 3, curva A). Na curva de temperatura de atomização, os sinais de absorvância são colocados em função da temperatura (Figura 3, curva B), fixando-se a temperatura máxima de pirólise. A curva **A** mostra a temperatura máxima de pirólise que pode ser usada sem a perda do analito, também chamada de temperatura ótima de pirólise (ponto 1). Também desta curva pode ser obtida a temperatura em que o elemento é totalmente

volatilizado (ponto 2). Na curva **B** pode ser destacada a temperatura em que a atomização produz o primeiro sinal, chamada de temperatura de aparecimento do sinal (ponto 3) e também a menor temperatura em que a sensibilidade é máxima, chamada de temperatura ótima de atomização (ponto 4).

A comparação destas temperaturas com as propriedades físicas do elemento e dos seus possíveis compostos envolvidos, tais como ponto de fusão, ponto de ebulição e ponto de decomposição, pode ajudar no estabelecimento do mecanismo de atomização. A utilização de substâncias, chamadas de modificadores químicos, pode alterar o perfil da curva de temperatura de pirólise. Normalmente os modificadores aumentam a estabilidade térmica dos elementos de interesse, possibilitando trabalhar com maiores temperaturas de pirólise que eliminaria concomitantes indesejáveis durante a atomização, minimizando interferências.

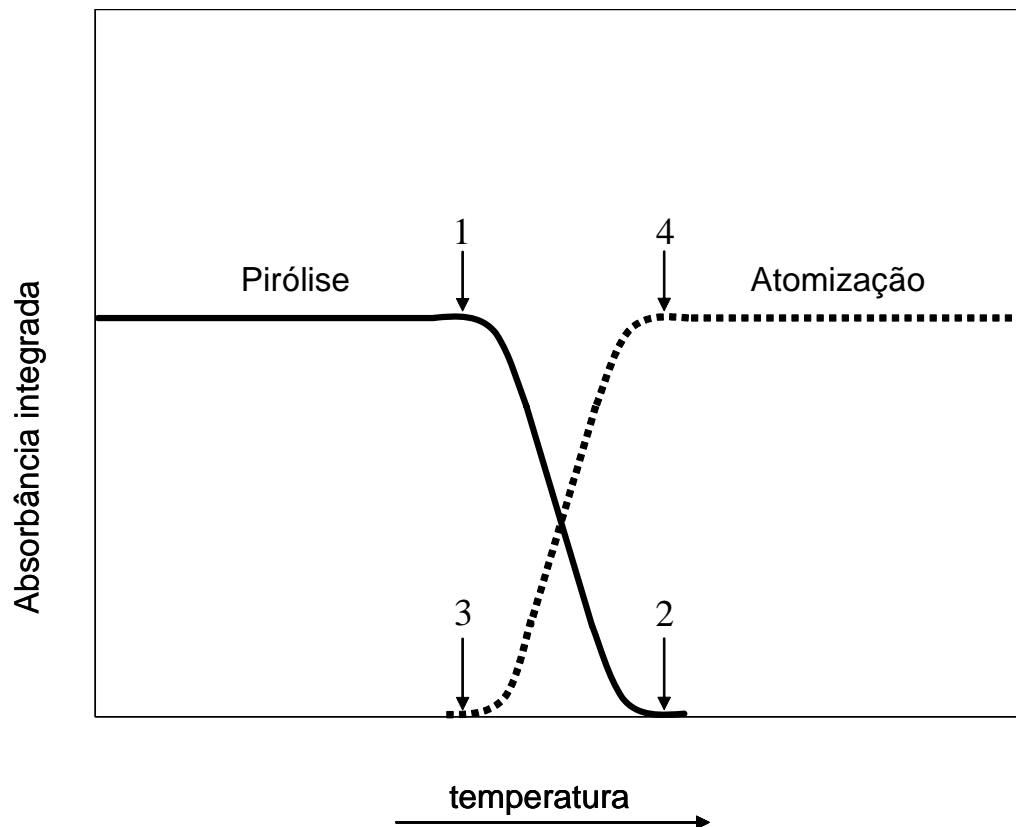


Figura 3. Curvas de temperatura de pirólise e de atomização.

### **Tamanho do tubo e considerações sobre o alinhamento ótico**

O tamanho do tubo também é um parâmetro importante. Sabe-se que o tempo de residência dos átomos dentro do tubo é diretamente proporcional ao quadrado do comprimento do tubo e inversamente proporcional ao coeficiente de difusão, supondo que os átomos sejam perdidos apenas por difusão. Portanto, maior sensibilidade seria conseguida usando-se tubos mais longos, mas a corrente elétrica requerida aumenta com o comprimento do tubo. O diâmetro do tubo não influencia na difusão, mas um aumento no diâmetro implica em um aumento no volume do tubo e em um aumento da diluição da nuvem atômica, com uma diminuição da sensibilidade. Além disso, deve-se levar em conta que o feixe de radiação deve passar pelo interior do tubo, sem ser obstruído, para não haver uma diminuição considerável da intensidade da radiação que chega ao detector. Todos estes fatores são considerados pelos fabricantes, que colocam no mercado uma grande variedade de modelos de tubos. Embora a emissão de radiação do próprio atomizador seja evitada pela modulação da radiação da fonte, a alta emissão das paredes do tubo ou da plataforma pode provocar a saturação do detector (válvula fotomultiplicadora ou CCD). Esse problema é minimizado fazendo-se o alinhamento do forno, e elegendo-se fenda de menor dimensão do que a utilizada em FAAS. A geometria dos eletrodos de contato também permite o bloqueio da emissão do forno.

### **3. CONDIÇÕES STPF**

Quando surgiram os primeiros espectrômetros comerciais, houve uma grande corrida para se implantar a técnica em laboratórios de pesquisa e rotina. No entanto, ao se tentar aplicar o método para amostras reais, os analistas ficavam cada vez mais desapontados, principalmente por causa dos problemas de interferências que prejudicavam os resultados. O período entre 1974 a 1979 foi crítico para a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, e diversos usuários desistiram da técnica. Assim, os fabricantes dos instrumentos reconheceram o erro ao vender o forno como um acessório de instrumentos desenhados e planejados para trabalhos em chama. Alguns problemas foram identificados: o sinal transiente de absorção, medido durante a atomização eletrotérmica era muito rápido e os instrumentos não proporcionavam respostas reais das medidas de absorbância; as medidas de absorbância em altura de pico dependiam do mecanismo de atomização e das condições do grafite, por isso os sinais não eram reprodutíveis. O forno também tinha características não isotérmicas que acentuavam as interferências.



Os fornos comerciais que adotaram o modelo de Massmann são não isotérmicos, o que torna a análise susceptível a severas interferências. Nos fornos não isotérmicos, o aquecimento é longitudinal (Figura 4a), provocando maior aquecimento na parte central do tubo em relação às extremidades, sendo que as diferenças de temperatura entre o meio e a extremidade podem ser superiores a 1000 °C. Na atomização, os átomos formados se difundem para as extremidades mais frias do tubo, podendo sofrer condensação e/ou recombinação. Na tentativa de tornar os fornos mais isotérmicos, foi proposto o aquecimento transversal. Os eletrodos são posicionados transversalmente à direção do feixe de radiação, provocando aquecimento mais uniforme, de maneira que, no interior do tubo os gradientes de temperatura sejam mínimos (Figura 4 b)

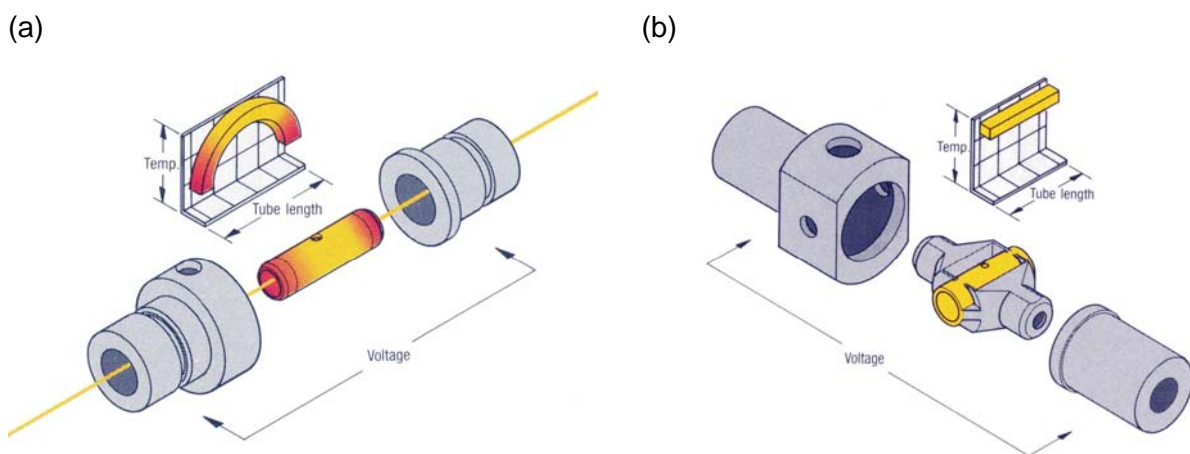


Figura 4. Fornos com aquecimento (a) longitudinal e (b) transversal. Cortesia Perkin Elmer

A técnica recebeu reforço adicional quando L'vov propôs o uso de uma plataforma de grafite no interior do tubo (chamada posteriormente de plataforma de L'vov), conforme representado na Figura 5a (tubo com aquecimento longitudinal) e Figura 5b (tubo com aquecimento transversal).

### Plataforma de L'vov

A plataforma é construída com grafite totalmente pirolítico. Devido ao reduzido contato físico entre a plataforma e a parede do tubo de grafite, o aquecimento da plataforma se dá principalmente por irradiação e pelo gás aquecido e não por condução do calor. Nos tubos com plataforma integrada, a plataforma é fixada somente por uma das extremidades. Nesta situação, a parede do tubo aquecido transfere calor para o gás, que por sua vez promove o aquecimento da plataforma. Se o tubo de grafite é aquecido muito rapidamente na etapa da atomização, a temperatura da plataforma aumenta menos rapidamente do que a da parede do forno e tende a atingir o equilíbrio térmico com o gás interno.

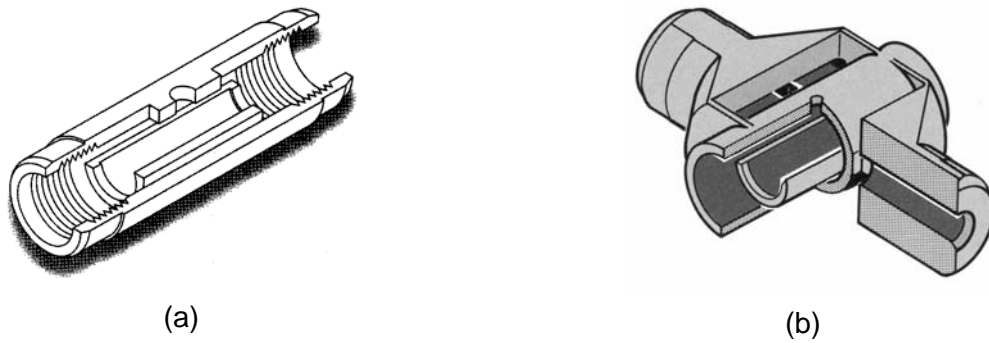


Figura 5. Tubos de grafite com aquecimento (a) longitudinal e (b) transversal, ambos com plataforma de L'vov integrada ao tubo (cortesia Perkin Elmer)

A amostra é colocada sobre a plataforma procedendo-se as etapas de secagem e pirólise. Na etapa de atomização quando o interior do tubo atingiu o equilíbrio térmico, os átomos são lançados em uma atmosfera de temperatura igual ou mais quente (tempo  $t_3$ , Fig. 6) do que a superfície da plataforma. O oposto ocorre quando a amostra é colocada na parede do tubo, pois na atomização (tempo  $t_1$ , Fig. 6) os átomos são lançados em uma atmosfera mais fria do que as paredes do tubo.

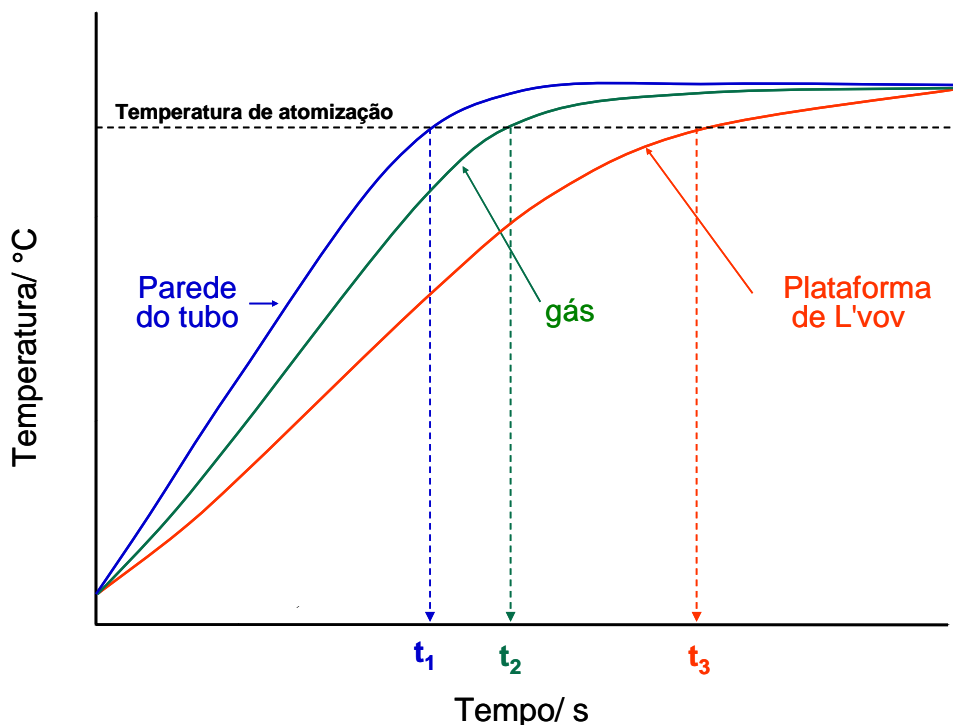


Figura 6. Curvas de temperaturas da parede do tubo, do gás e da plataforma em função do tempo.  $t_1$  e  $t_3$  são os tempos decorridos para atingir a temperatura de atomização ( $T_{at}$ ) a partir da parede do tubo e plataforma, respectivamente.  $T_2$  é a temperatura do gás de proteção durante a atomização.

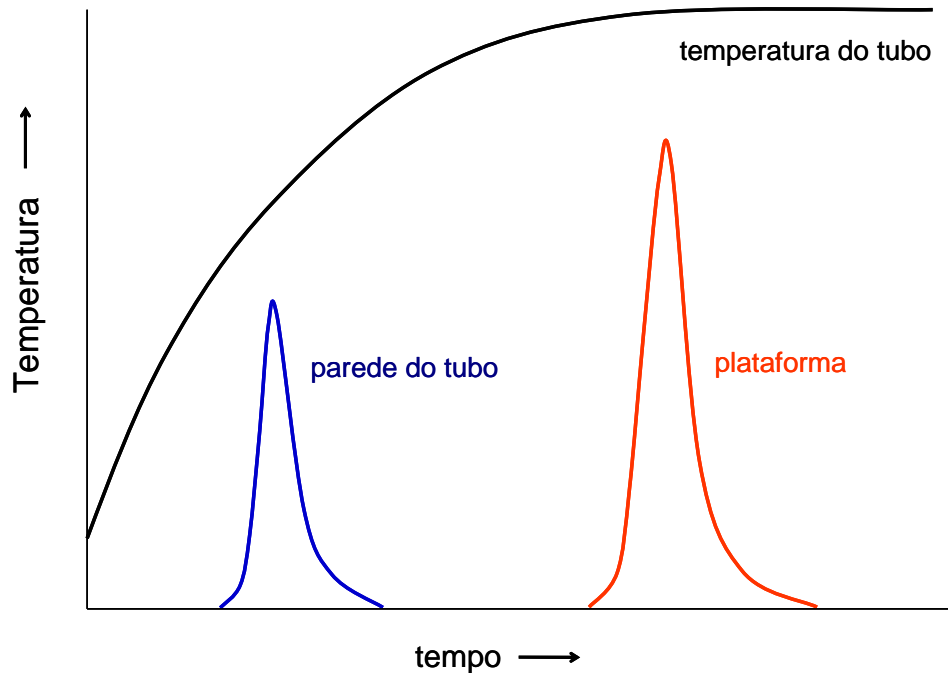


Figura 7. Sinais transientes de absorção atômica com atomização a partir da parede do tubo e de plataforma de L'vov.

Os sinais transientes de absorção atômica com atomização a partir da parede do tubo e da plataforma são mostrados na Figura 7. O uso da plataforma implica em condições mais adequadas para a atomização, proporcionando maior sensibilidade, mas o tempo para o aparecimento da nuvem atômica é maior (3 a 5 s) assim como a temperatura do tubo também é maior, cerca de 300 - 400 °C, para que a plataforma atinja a temperatura de atomização. Isto é esperado, pois, conforme mencionado, a parede do tubo incandescente causa o aquecimento do gás, que por sua vez promove o aquecimento da plataforma. O uso da plataforma de L'vov também pode concorrer para menor absorção de fundo (Figura 8), principalmente devido à menor absorção molecular (menor possibilidade de reações de recombinação), isto não é sempre observado. Não obstante, o que deve ser destacado é que as interferências diminuem consideravelmente, ou deixam de se manifestar, quando a plataforma é usada, particularmente para elementos voláteis. Um dos trabalhos mais interessantes em que se demonstra este benefício, versa sobre a determinação de Cd e Pb na presença de altas concentrações de Na, Ca e Mg (vide C.L. Chakrabarti, Shaole Wu, P.C. Bertels. *Spectrochim. Acta*, v. 38B, n.7, p.1041-1060, 1983).

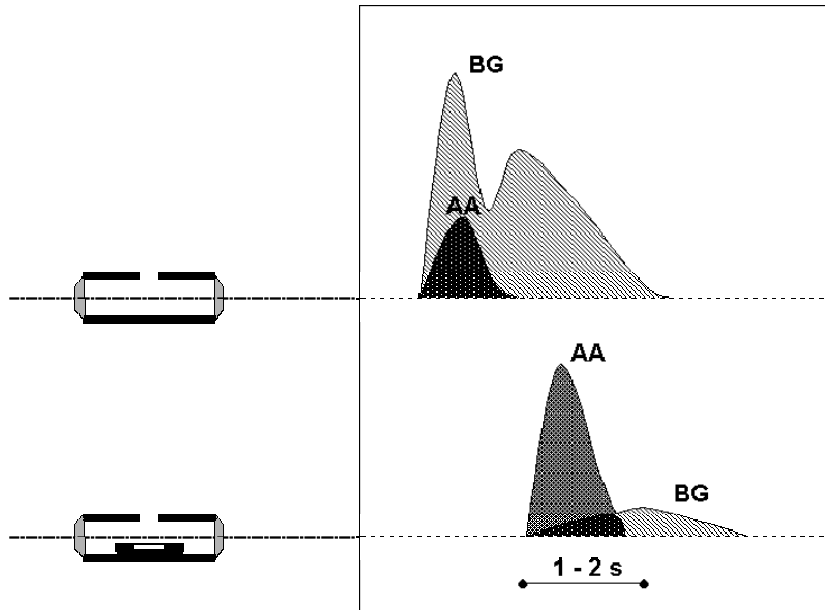


Figura 8. Modelo genérico de sinais de absorção atômica (AA) e de fundo (BG) com atomização a partir da parede do tubo e de plataforma de L'vov. Adaptado de M.Hoenig e A.-M.de Kersabiec. L'atomización electrotermique en spectrométrie d'absorption atomique. Masson, Paris, 1990, 296 p.

De um modo geral, para a maioria dos elementos e matrizes, a utilização da plataforma de L'vov, proporciona resultados mais exatos. Não obstante, para alguns elementos refratários, como Co e Cr, por exemplo, melhor sensibilidade é obtida em tubos sem plataforma. Em raras situações tubos não pirolíticos mostram-se mais adequados, mas na prática são usados tubos com revestimento ou totalmente pirolíticos. Para os elementos que formam carbetos com o grafite, a utilização de tubos metálicos ou tubos de grafite previamente tratados com elementos formadores de carbetos, ou recobertos com plataformas de tântalo têm sido usados como alternativas.

### Taxa de Aquecimento

Para aquecer rapidamente o tubo, *i.e.* taxa de aquecimento maior que  $2000\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$ , os aparelhos modernos introduziram um sistema de aquecimento combinado, no qual primeiramente o tubo é aquecido rapidamente a uma temperatura pré-selecionada, aplicando-se uma alta corrente através do tubo. Ao atingir a temperatura desejada, o sistema de aquecimento é mudado para o aquecimento convencional controlado pela voltagem e a temperatura é mantida constante. Este sistema é chamado de rampa zero. A temperatura deve ser bem controlada, o que pode ser feito com um fotodiodo de silício pré-calibrado ou de um detector infravermelho.

### **Absorbância Integrada**

A leitura do sinal de absorção atômica é feita, preferencialmente, com integração da área do pico ao invés da altura. Usando-se instrumentos com eletrônica rápida, isto é, baixas constantes de tempo ( $< 50$  ms), pode-se obter o sinal real integrado. Tendo em vista que na atomização eletrotérmica se utiliza um volume discreto de amostra, para a qual a absorbância varia com o tempo durante a etapa de atomização, o sinal característico é transiente. Se a amostra é totalmente atomizada, a integral da absorbância em relação ao tempo é proporcional ao número de átomos no volume de observação. Sob condições adequadas, os efeitos cinéticos que ocorrem durante a atomização, e que causam mudanças na forma e na altura do pico, deixam de ser relevantes nas medidas de absorção atômica integrando-se a área do sinal de absorbância.

### **Modificadores Químicos**

O uso de modificadores químicos tornou-se uma parte essencial da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS) com a introdução das condições STPF (do inglês “*Stabilized Temperature Platform Furnace*”) <sup>11</sup>. O desempenho de um procedimento analítico em GFAAS, com relação à seletividade, sensibilidade, precisão, exatidão e tempo de vida útil do atomizador, depende principalmente da amostra, do programa de aquecimento e do modificador químico empregados <sup>12</sup>.

O modificador químico é recomendado para evitar perdas do elemento de interesse e melhorar a eliminação dos concomitantes. Um reagente, geralmente um sal inorgânico, é adicionado à amostra e às soluções analíticas, geralmente numa concentração diversas vezes maior do que a do elemento de interesse. O modificador pode tornar o interferente mais volátil ou o elemento a ser determinado mais refratário. Por exemplo, para evitar a interferência do cloreto de sódio da água do mar na determinação de cobre, Ediger<sup>13</sup> propôs o uso do nitrato de amônio como modificador. Desta forma o cloreto de amônio e o nitrato de sódio mais voláteis eram eliminados em temperaturas abaixo de 400 °C durante a pirólise. Um exemplo de modificador que estabiliza o elemento a ser determinado é o paládio na determinação de fósforo<sup>14</sup>. Na ausência de paládio, o fósforo é parcialmente perdido já a 150 °C, enquanto que com paládio, a temperatura ótima de pirólise é de 1350 °C. Nesta temperatura, pode-se eliminar grande parte dos concomitantes sem perder o fósforo. Os requisitos para um bom modificador químico são: estabilização do elemento a ser determinado até a temperatura de pelo menos 1000 °C, aplicável a tantos elementos quanto possíveis, não deve ter um efeito negativo na vida útil do tubo, deve estar disponível em alta pureza e não deve provocar radiação de fundo alta. Nitrato de paládio misturado com o nitrato de magnésio foi proposto como modificador universal, após verificação do desempenho analítico para 21 elementos químicos<sup>15</sup>.

Os modificadores químicos convencionais são geralmente utilizados de duas maneiras. Numa delas adiciona-se uma alíquota da solução do modificador no atomizador junto com a solução da amostra. Alternativamente, o modificador pode ser previamente tratado sobre a superfície gráfica, utilizando-se etapas de secagem e pirólise e, numa etapa subsequente, a solução da amostra é introduzida no atomizador. Ambos os processos são repetidos em cada ciclo de aquecimento, os quais apresentam suas vantagens e limitações. O primeiro procedimento requer o emprego de reagentes que não apresentem “branco” muito elevado. No segundo procedimento, com a introdução prévia do modificador, uma melhor estabilização térmica do analito pode ser obtida <sup>16</sup> e os contaminantes voláteis presentes na solução do modificador são eliminados durante o ciclo de pré-tratamento, melhorando os limites de detecção. Porém, esta etapa de pré-tratamento do modificador aumenta o tempo total do programa de aquecimento, não sendo muito usada em análises de rotina de larga escala. As desvantagens de ambos os procedimentos poderiam ser solucionadas se o modificador já estivesse presente permanentemente no atomizador, não sendo necessária sua adição em cada ciclo de aquecimento. O uso de modificadores químicos permanentes tem sido aplicado com sucesso para aprisionamento de mercúrio e de hidretos de semimetais<sup>17</sup> em tubo de grafite, utilizando metais nobres pré-reduzidos (Pd, Rh, Ru, Pt, e Ir) <sup>18-24</sup>, elementos formadores de carbeto refratários (W, Zr, Nb, Ta) <sup>25,26</sup> e modificadores mistos constituídos por um elemento formador de carbeto (W, Zr) e irídio <sup>27-29</sup> ou ródio<sup>30-34</sup>, por exemplo. Os modificadores permanentes podem ser empregados com sucesso para a determinação de cádmio, chumbo, cobre e selênio, entre outros elementos. Os modificadores químicos promovem alterações no comportamento termoquímico do analito e da matriz, suprimindo interferências nas determinações empregando ETAAS <sup>35</sup>. Eles alteram quatro componentes do sistema analítico: o analito, a matriz, a fase gasosa, e o atomizador (superfície). O primeiro requisito de um modificador é sua eficiência em estabilizar termicamente o analito durante a etapa de pirólise.

O emprego de temperaturas de pirólise elevadas não necessariamente leva à eliminação completa de todas as interferências, mas traz alguns benefícios <sup>35</sup>:

- i. permite a separação dos componentes voláteis da matriz;
- ii. possibilita a hidrólise térmica de espécies interferentes originando outras espécies que não interferem, como, por exemplo, a hidrólise de  $MgCl_2$  (interferente na determinação de chumbo) a temperaturas superiores a  $600^\circ C$  formando  $MgO$  (espécie que não interfere na determinação do analito) <sup>36</sup>;
- iii. retarda a atomização do analito, até que condições mais isotérmicas possam ser alcançadas;
- iv. permite uma melhor separação temporal entre o sinal analítico (AA) e o sinal de absorção de fundo (BG);
- v. minimiza as perdas convectivas dos vapores do analito durante a etapa de atomização,

pela diminuição do intervalo de temperatura entre as etapas de pirólise e atomização (a menos que uma etapa de resfriamento seja empregada no programa de aquecimento).

O modificador químico também pode aumentar a volatilidade do analito promovendo sua atomização antes da vaporização da matriz, proporcionando uma separação temporal dos sinais de absorção atômica e não atômica e/ou diminuindo as interferências que ocorrem na fase vapor (por exemplo, a adição de ácido cítrico nas determinações de Cd e Zn)<sup>35</sup>. Os modificadores também atuam aumentando a volatilidade da matriz, facilitando a separação das espécies interferentes durante a etapa de pirólise. Desta maneira, as interferências que ocorrem na fase condensada e/ou na fase vapor, e os problemas de absorção de fundo (BG) podem ser eliminados ou pelo menos diminuídos utilizando-se um modificação química e programa de aquecimento apropriados. Os modificadores químicos mais utilizados para aumentar a volatilidade da matriz são  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ <sup>37</sup>,  $\text{HNO}_3$ <sup>38</sup>, ácidos orgânicos<sup>38</sup>,  $\text{NH}_4\text{F}$ <sup>35</sup>,  $\text{HBF}_4$ <sup>35</sup>.

Entre os gases que são utilizados como modificadores em ETAAS, destacam-se o  $\text{O}_2$  e o  $\text{H}_2$ . Etapas de pirólise assistidas por oxigênio são frequentemente empregadas em métodos envolvendo a introdução direta de material orgânico ao atomizador. O oxigênio além de auxiliar a decomposição da matéria orgânica também aumenta a estabilidade térmica do analito<sup>39,40</sup>. Hidrogênio é empregado para eliminação de interferências de cloreto em fase gasosa, além de ser útil para manter o modificador na sua forma reduzida e auxiliar na redução do óxido do analito<sup>41</sup>.

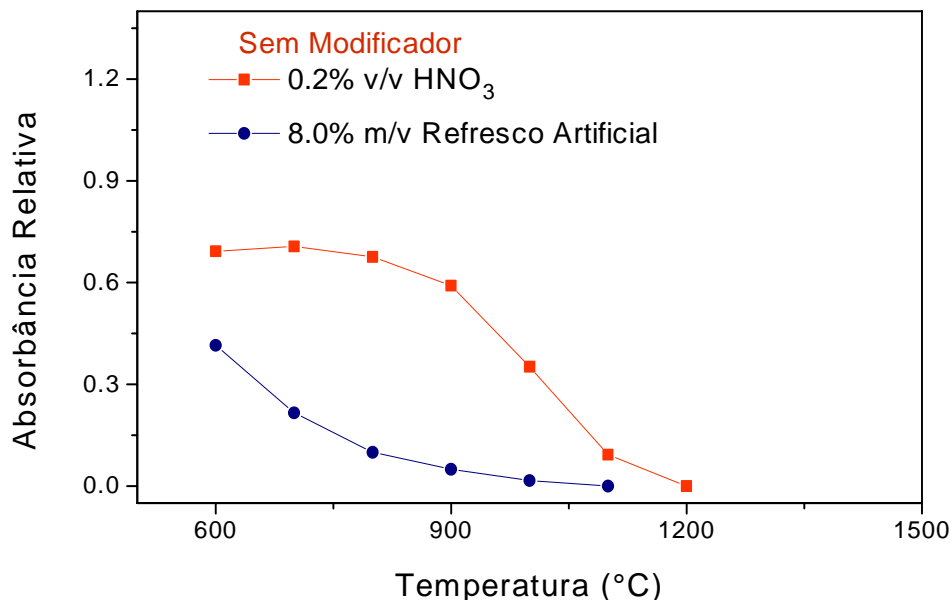


Figura 9. Curvas de temperatura de pirólise de 400 pg Pb em 0,2% v/v  $\text{HNO}_3$  e em solução 8% m/v de refresco artificial sem modificação química. Temperatura de atomização: 1800°C. Adaptado de Lima et al.<sup>42</sup>

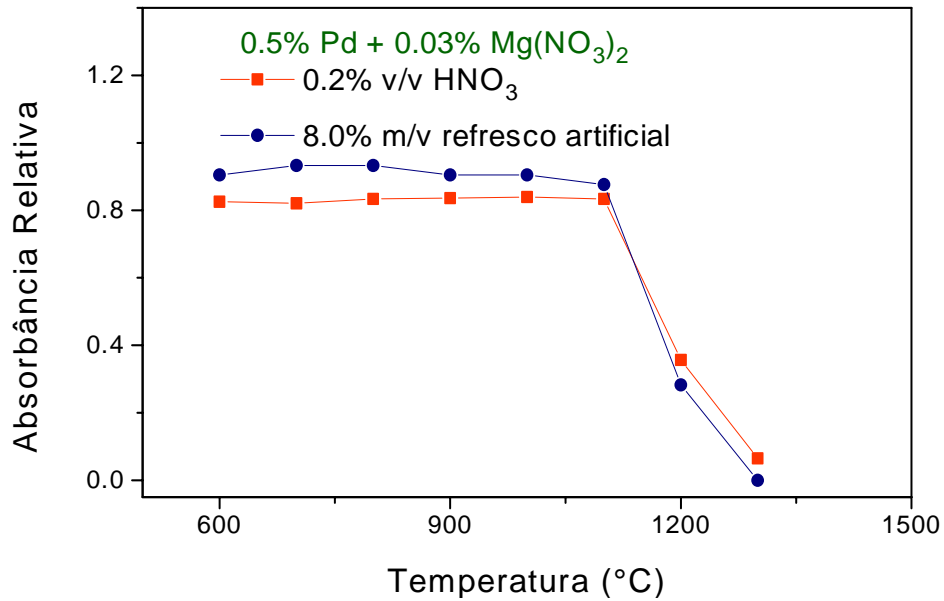


Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise de 400 pg Pb em 0,2% v/v HNO<sub>3</sub> e em solução 8% m/v de refresco artificial. Modificador químico : 5 µg Pd + 3 µg Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Temperatura de atomização: 1800°C. Adaptado de Lima et al.<sup>42</sup>

As Figuras 9 e 10 mostram o comportamento eletrotérmico do chumbo a partir de soluções aquosas contendo ou não açúcar na ausência e presença de modificador químico “universal” Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, com atomização a 1800°C em tubo com aquecimento transversal e plataforma integrada THGA. Observa-se, neste exemplo, o aumento da temperatura de pirólise na presença do modificador químico, assim como curvas de temperatura de pirólise semelhantes na ausência e presença de açúcar. Esta estratégia permitiu que se estabelecesse um método para determinação direta de chumbo em açúcar<sup>42</sup>, bastando simples dissolução da amostra em água. A Tabela 1 mostra o programa de aquecimento utilizado<sup>42</sup>.



Tabela 1. Programa de aquecimento para determinação de chumbo em açúcar por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Adaptado de Lima et al.<sup>42</sup>

- volume injetado de amostra: 20µl

- volume da solução contendo 0,05%*m/v* Pd + 0,03% Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> : 10 µl

- temperatura de injeção: 100°C

- tubo de grafite : THGA Perkin Elmer com abertura restritiva (*end-capped*)

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Rampa (s)</b>	<b>Patamar (s)</b>	<b>Argônio* (ml min<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	<b>150</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>250</b>
<b>2</b>	<b>180</b>	<b>5</b>	<b>25</b>	<b>250</b>
<b>3</b>	<b>600</b>	<b>5</b>	<b>5</b>	<b>250</b>
<b>4</b>	<b>1000</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>250</b>
<b>5</b>	<b>1800</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>0</b>
<b>6</b>	<b>2400</b>	<b>1</b>	<b>5</b>	<b>250</b>

### **Resumo sobre modificação química em ETAAS**

**Objetivo:** separação do analito e matriz durante a etapa de pirólise, diminuindo-se a volatilidade do analito, i.e. aumentando-se a estabilidade térmica do analito, ou aumentando-se a volatilidade da matriz


#### **Modificador ideal:**

- i. T<sub>pirólise</sub> deve ser a maior possível. Boas separações quando T<sub>pirólise</sub> > 1000 °C
- ii. T<sub>pirólise</sub> e T<sub>atomização</sub> semelhantes para muitos analitos
- iii. Alto grau de pureza para todos os analitos
- iv. Não deve contribuir com altos valores de absorção de fundo (BG)
- v. Não deve diminuir a vida útil do atomizador (se possível, deve aumentar a vida)
- vi. Não deve prejudicar os limites de detecção
- vii. Permanecer no atomizador o maior tempo possível (modificador permanente)
- viii. Não ser um dos elementos que compõem a lista de analitos de interesse
- ix. Aplicação genérica (muitos analitos em variadas matrizes)

É importante ressaltar que, tanto os desenvolvimentos instrumentais como o uso de modificadores, e que estão relacionados às condições do conceito STPF (“Stabilized Temperature Platform Furnace”) proposto por Slavin et al.<sup>11</sup>, são recomendados em inúmeras aplicações para a obtenção de um bom desempenho analítico em forno de grafite. Para apreciação, um resumo das condições STPF é mostrado na Tabela 2.

Cabe lembrar que, de acordo com este conceito, a utilização destas condições e de um corretor de fundo adequado, em geral corretor baseado no emprego de efeito Zeeman inverso (no atomizador), garante determinações no forno de grafite sem interferências espectrais, mas existem exceções. O conceito STPF tem sido extensamente aplicado, com resultados excelentes para a maioria das matrizes.

**Tabela 2. Condições STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace)** .Adaptado de W. Slavin, D.C. Manning, G.R. Carrick. (1981).

1. Uso de plataforma de L'vov (atomização a partir de plataforma gráfica)	
2. Uso de modificadores químicos	PdNO <sub>3</sub> + MgNO <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> (convencionais) W-Rh, Ru, Ir, Ir-Rh (permanentes)
3. Parada do gás de proteção durante a etapa de atomização	
4. Emprego de fonte de aquecimento que proporcione taxa de aquecimento elevada	$dT/dt > 1000 \text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$
5. Cálculo das concentrações dos analitos a partir das áreas dos sinais analíticos (integração do sinal transiente)	Denominada absorbância integrada em alguns equipamentos comerciais
6. Eletrônica compatível com os rápidos sinais transientes	Constante de tempo < 100 ms
7. Tubo de grafite com revestimento pirolítico	
8. Use de sistema de correção para absorção não seletiva	Recomendação para corretores baseados no efeito Zeeman

## 5. ASPECTOS PRÁTICOS

A principal dificuldade do analista ao trabalhar com o forno de grafite ou com qualquer outra técnica com alta sensibilidade, se relaciona, em geral, não com o estabelecimento das condições ótimas de operação do instrumento, mas com os aspectos relacionados com a preparação e conservação das amostras. Todo um novo comportamento do analista, não habituado à técnica, é exigido, com as possibilidades sempre presentes de contaminação da amostra ou perda do elemento a ser determinado. O analista acostumado a trabalhar em chama e que, de repente, recebe a tarefa de usar o forno de grafite, deve se lembrar que passará a usar concentrações muito menores, em níveis de ppb ou abaixo, do que quando trabalhava com chama, concentrações em níveis de ppm. Também passará a manipular massas e volumes muito pequenos, cerca de ng ou  $\mu\text{l}$ , respectivamente.

Os elementos mais comuns, como Fe, Cu, Ni, Cr e Na são os mais sujeitos à contaminação, mas mesmo para os menos comuns como o Cd, Zn e Pb, os problemas de contaminação são freqüentes. Deve-se considerar as seguintes fontes de erros: a) contaminação pela poeira atmosférica e pelo material de construção do laboratório; b) preparação de ácidos, água e outros reagentes de alta pureza; c) estocagem de reagentes e amostras. É recomendável a utilização de laboratórios sob um fluxo laminar de ar filtrado, quando se pode atingir a classe de limpeza 100 ( $\leq 100$  partículas de  $0,5 \mu\text{m pé}^{-3}$ ). Para concentrações extremas, uma sala sujeita a uma pressão superior à atmosférica e roupas especiais devem ser utilizadas, levando à uma classe de limpeza 10. Para a maioria dos casos, uma capela de fluxo laminar, onde são preparadas as amostras e soluções analíticas é suficiente. Reagentes de alta pureza podem ser adquiridos dos fabricantes, mas em geral consegue-se maior pureza pela destilação lenta sob baixa temperatura em destiladores de quartzo para ácidos como o nítrico e o clorídrico ou em Teflon para o ácido fluorídrico. Água de alta pureza pode ser obtida por desionização e destilações em quartzo, por desionização e destilação lenta ou em sistema Milli-Q<sup>®</sup>. Além da contaminação ambiental e pelos reagentes, a contaminação pela vidraria e frascos para armazenamento das amostras e pelas ponteiras das micropipetas devem ser consideradas. O melhor material é o quartzo, exceto quando se trabalha com ácido fluorídrico. Teflon<sup>®</sup> também é freqüentemente utilizado. Para a limpeza do material, recomenda-se a exposição a vapores de ácido nítrico ou ácido clorídrico.

As perdas do elemento a ser determinado podem ocorrer pela adsorção na superfície do frasco ou por volatilização. Certos elementos como o Hg difundem na superfície do Teflon e podem ser novamente lixiviados, o que causa perdas e contaminação. As perdas por volatilização podem ser evitadas decompondo as amostras em sistemas fechados ou coletando os componentes voláteis. Entre os métodos de decomposição podem ser citados: a) decomposição ácida em vasos de PTFE sob média (e.g. 10-15 bar) ou alta pressão (e.g. 30-60 bar) e aquecimento assistido por radiação microondas e b) decomposição ácida em vasos de quartzo ou carbono vítreo sob alta pressão com aquecimento convencional. De uma maneira geral, nos procedimentos de decomposição, deve-se usar a menor quantidade possível de

reagentes e a menor superfície de contato possível da solução com o material.

A possibilidade de se determinar sólidos diretamente no forno de grafite é uma vantagem já que resulta em um menor manuseio da amostra e, conseqüentemente, menor possibilidade de contaminação e perda. As dificuldades com a análise direta de sólidos se relacionam com a heterogeneidade das amostras, já que massas menores que 1 mg são analisadas, e com a calibração. Em geral, amostras previamente analisadas ou materiais de referência são usados como materiais para calibração.

Amostras com elementos em concentrações abaixo do limite de detecção para serem analisadas pela técnica, devem sofrer um procedimento de pré-concentração. Entre os procedimentos podem ser citados a extração por solventes, troca-iônica, adsorção em carvão ativo, eletrodeposição, co-precipitação etc. As possibilidades de contaminação e perdas devem ser consideradas nestes procedimentos. O processo de enriquecimento, também leva a uma separação da matriz, normalmente diminuindo os problemas de interferências.

O estabelecimento de um programa de temperatura adequado é importante para se evitar interferências. Normalmente, a secagem é realizada em duas etapas, uma que inclui uma subida rápida da temperatura ambiente até cerca de 10 °C abaixo da temperatura de ebulição do solvente, e outra passando lentamente pelo ponto de ebulição do solvente com patamar cerca de 20 °C acima da temperatura de ebulição, por um período de tempo que depende do volume da amostra. O tempo de secagem é estabelecido, observando-se com a ajuda de um espelho ou uma câmara, o tempo necessário para o desaparecimento da gota da amostra, caso esta não se espalhe pelas paredes. A temperatura ótima de pirólise deve ser determinada para cada matriz pelo procedimento já descrito. Em geral, a temperatura ótima de atomização depende do elemento, desde que a matriz tenha sido suficientemente eliminada na etapa de pirólise. Uma etapa de curta duração sob alta temperatura e sob o fluxo máximo de gás interno, após a atomização, é geralmente necessária para a limpeza do tubo. Como o uso da plataforma, existe um atraso no aquecimento da mesma e o programa de temperatura deve considerar este fato. Também, uma etapa de resfriamento da plataforma deve ser incluída no programa, após a etapa da limpeza, considerando que o mesmo é também retardado e a plataforma deve estar fria antes da colocação da nova amostra. Os tubos novos de grafite devem ser termicamente pré-condicionados, utilizando-se programas fornecidos nos manuais dos fabricantes. Sempre que possível, argônio de alta pureza deve ser usado como gás de proteção. O nitrogênio não deve ser usado quando o elemento requer alta temperatura de atomização.

As condições de operação do instrumento podem ser testadas, comparando-se a massa característica obtida com aquela fornecida pelo manual ou pela literatura. A massa característica (ou concentração característica) é a massa (ou concentração) do elemento que provoca 1% de absorção, ou seja uma absorbância líquida igual a 0,0044 . Ela é determinada pela razão entre 0,0044 e o coeficiente angular da curva analítica de calibração. A massa ou a concentração característica são a expressão da sensibilidade em AAS.

Outro parâmetro importante é o limite de detecção, que é a menor massa (ou concentração) que pode ser determinada com um certo grau de certeza estatística. É determinado pela razão entre o desvio-padrão do branco analítico multiplicado por um fator e a inclinação da curva analítica. O desvio-padrão do branco analítico pode ser obtido a partir de uma série de leituras ( $n \geq 20$ ) de uma mesma solução (repetibilidade), empregando-se o solvente (branco do solvente) ou de um ácido diluído. O limite de detecção do método, empregado por poucos químicos, implica na preparação de vários “brancos”. Neste caso, calculam-se os desvios-padrão das medidas de absorvância dentro de cada solução (repetibilidade) e entre todas as soluções (reprodutibilidade), estimando-se corretamente a incerteza devida à preparação do branco. Para o cálculo dos limites de detecção, o fator de multiplicação do desvio-padrão deve ser 3.

A precisão das medidas de absorvância reflete a repetibilidade das medidas de absorção atômica de um analito em uma mesma amostra, quando as medidas forem feitas em um curto período de tempo, pelo mesmo analista no mesmo equipamento e sob as mesmas condições. Pode ser determinada pelo produto do fator 2,83 pelo desvio-padrão estimado para 30 ou mais medidas ou pelo produto do valor de  $t$  da distribuição de Student pelo desvio-padrão estimado, se o número de medidas for menor do que 30. Na prática, é usual se empregar o produto do desvio-padrão por 1, 2 ou 3. De qualquer maneira o fator utilizado deve ser especificado.

A exatidão (quando o termo for usado no sentido da palavra “trueness”) refere-se à concordância da média dos valores encontrados com o valor “verdadeiro” para um elemento em uma dada amostra. A exatidão é dada pela diferença entre o valor verdadeiro e o valor obtido. Em inglês esta diferença é denominada BIAS. A acurácia (considerada como sinônimo de exatidão por muitos) leva em consideração esta diferença e as incertezas do valor de referência e do valor encontrado. Para se avaliar a acurácia, usam-se amostras analisadas por outros métodos e/ou materiais de referências que podem ser adquiridos em diferentes instituições: NIST (National Institute of Standards and Technology), IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements), LGC Promochem, BAM (Bundesanstalt fuer Materialpruefung), IAEA (International Atomic Energy Agency), IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo) etc.

Uma solução de referência (ou solução-padrão de trabalho) usada na calibração normalmente é preparada por diluição de uma solução estoque. Tipicamente a solução estoque contém 1,000 g do elemento por litro de solução. Ela pode ser preparada pela dissolução de 1,000 g do metal ultra-puro ou da massa correspondente de um sal ultra-puro em água ou em um ácido adequado, levado a 1000 ml. As soluções-estoque também podem ser compradas e diluídas ao volume especificado. Para a obtenção da curva analítica de calibração recomendam-se, no mínimo, 4 (quatro) soluções-padrão.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Welz, B.; Sperling M., Atomic Absorption Spectrometry, 3<sup>a</sup> ed., VCH, Weinheim, 1999.
2. Jackson, K.W. ed., Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry, John Wiley & Sons, Chichester, England, 1999
3. Butcher, D.J.; Sneddon, J., A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, New York, 1998.
4. L'Vov, B.V., Atomic Absorption Spectrochemical Analysis, 1<sup>a</sup> ed., Adam Hilger, London, 1970.
5. Tsalev, D.L.; Zaprianov, Z.K., Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Volume I. Boca Raton, CRC Press, Inc., Florida, 1983.
6. Tsalev, D.L., Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Volume III. Boca Raton, CRC Press, Inc., Florida, 1995.
7. Lajunen, L.H.J., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
8. Jenniss, S.W.; Katz, S.A.; Lynch, R.W., Applications of Atomic Spectrometry to Regulatory Compliance Monitoring, 2<sup>a</sup> ed., Wiley-VCH, New York, 1997.
9. L'Vov, B. V., Spectrochim Acta, 39 (B) (1984) 159.
10. Massmann, H., Spectrochim. Acta, 23B (1968) 215.
11. Slavin, W.; Manning, D. C.; Carnrick, G. R., At. Spectrosc., 2 (1981) 137.
12. Lima, E.C., Krug, F.J., Nóbrega, J.A., Fernandes, E.A.N., **J. Anal. At. Spectrom.**, v.12, p.475-478, (1997).
13. Ediger, R.D., At. Absorption Newslett., 14 (1975) 127.
14. Curtius, A.J.; Schlemmer, G.; Welz, B., J. Anal. At. Spectrom., 2 (1987) 115.
15. Welz, B.; Schlemmer, G.; Mudakavi, J.R., J. Anal. At. Spectrom., 7 (1992) 1257.
16. Tsalev, D.L., Slaveykova, V.I., **Spectrosc. Lett.**, v.25, p.221-238, (1992).
17. Sturgeon, R.E., Willie, S.N., Sproule, G.I., Berman, S.S., **Spectrochim. Acta**, v.44 B, p.667-682, (1989).
18. Li, Z., Zhe-Ming, N., Xiao-Quan, S., **Spectrochim. Acta**, v.44B, p.339-346, (1989).
19. Shuttler, I.L., M.Feuerstein, M., Schlemmer, G., **J. Anal. At. Spectrom.**, v.7, p.1299-1301, (1992).
20. Haung, H.O., **Spectrochim. Acta**, v.51B, p.1425-1433, (1996).
21. Li, Z., Ming, Z., Xiao-Quan, S., **Spectrochim. Acta**, v.44B, p.751-758, (1989).
22. Ding, W.W., Sturgeon, R.E., **Spectrochim. Acta**, v.51B, p.1325-1334, (1996).
23. Matusiewicz, H., Sturgeon, R.E., **Spectrochim. Acta**, v.51B, p.377-397, (1996).

24. Giacomelli, M.B.O., Da Silva, J.B.B., Saint'Pierre, T.D., Curtius, A.J. **Microchem.J.**, v.77, n.2, p. 151-156, 2004.
25. Haug, H.O., Yiping, L., **Spectrochim. Acta**, v.50B, p.1311-1324, (1995).
26. Garbós, S., Walcerz, M., Bulska, E., Hulanicki, A., **Spectrochim. Acta**, v.50B, p.1669-1677, (1995).
27. Tsalev, D.L., D'Ulivo, A., Lampugnani, L., Marco, M.D., Zamboni, R., **J. Anal. At. Spectrom.**, v.10, p.1003-1009, (1995).
28. Tsalev, D.L., A. D'Ulivo, A., Lampugnani, L., Marco, M.D., Zamboni, R., **J. Anal. At. Spectrom.**, v.11, p.979-988, (1996).
29. Tsalev, D.L., A. D'Ulivo, A., Lampugnani, L., Marco, M.D., Zamboni, R., **J. Anal. At. Spectrom.**, v.11, p.989-995, (1996).
30. Lima, E.C.; Krug, F.J.; Jackson, K.W. **Spectrochim. Acta B**, v. 53, n.13, p.1791-1804, 1998.
31. Lima, E.C.; Krug, F.J.; Ferreira, A.T.; Barbosa Júnior, F.; Guaíta, U. **J. Anal. At. Spectrom.**, v.14, n.2, p.269-274, 1999.
32. Lima, E.C.; Barbosa Júnior, F.; Krug, F.J.; Guaíta, U. **J. Anal. At. Spectrom**, v.14, n.10, p.1601-1605, 1999.
33. Lima, E.C.; Barbosa Júnior, F.; Krug, F.J. **J. Anal. At. Spectrom**, v.14, n.12, 1913-1918, 1999.
34. Lima, E. C., Barbosa Júnior, F., Krug, F. J., Carvalho, M. R. **J. Anal. At. Spectrom**, v.15, n.8, p.995 - 1000, 2000.
35. Tsalev, D.L., Slaveykova, V.I., Madjukov, P.B., **Spectrochim. Acta Rev.**, v.13, p.225-274, 1990.
36. Cabon, J.Y., Le Bijhan, A., **Spectrochim. Acta**, v.51B, p.619-631, 1996.
37. Ediger, R.D., *Atomic absorption analysis with graphite furnace using matrix modification*, **At. Absorpt. Newsl.**, v.14, p.127-130, 1975.
38. Cabon, J.Y., Le Bihan, A., **Spectrochim. Acta**, v.51B, p.1245-1251, 1996.
39. Hahn, L., Müller-Vogt, G., Wendl, W.J., **J. Anal. At. Spectrom.**, v.8, p.223-227, 1993.
40. Miller-Ilhi, N.C., Greene, F.E., **At. Spectrosc.**, v.14, p.85-89, 1993.
41. Rettberg, T.M., Beach, L.M., **J. Anal. At. Spectrom.**, v.4, p.427-432, 1989.
42. Lima, E.C., Krug, F.J., Arruda, M.A.Z., **Spectrochim. Acta**, v.53, p.601-611, 1998