

# Capítulo 3

## ERROS SISTEMÁTICOS NO PREPARO DE AMOSTRAS

Dário Santos Junior  
Joaquim Araújo Nóbrega  
Gabriel Gustinelli Arantes de Carvalho  
Francisco José Krug



### 3.1. INTRODUÇÃO

A evolução das técnicas espectroanalíticas possibilitou a determinação de elementos químicos em baixas concentrações ( $\mu\text{g kg}^{-1}$  a  $\text{pg kg}^{-1}$ ), o que contribuiu, substancialmente, para a caracterização e desenvolvimento de novos materiais, assim como aplicações nas áreas de toxicologia, agricultura, medicina, biologia, química forense, entre outras. Entretanto, essas técnicas geralmente requerem a introdução das amostras na forma de soluções e essa necessidade originou uma das ironias da espectrometria analítica moderna, pois, embora seja possível a determinação simultânea de muitos elementos com excelente sensibilidade, em tempos inferiores a 1 min, a conversão da amostra sólida em uma solução representativa pode levar de 5 min a 48 h, dependendo da complexidade da matriz. Os tratamentos podem envolver uma transformação substancial do analito para uma forma apropriada à aplicação do método de determinação escolhido e dependem da natureza da amostra, do elemento a ser determinado e sua concentração, da precisão e da exatidão desejadas. Após três décadas de pesquisas e avanços na instrumentação comercial, existe um consenso de que as etapas de preparo de amostras são responsáveis pelo maior custo e constituem a maior fonte de erros na sequência analítica.

Segundo Tölg e Tschöpel,<sup>1</sup> os erros denominados sistemáticos são devidos, principalmente, à insuficiente qualificação dos analistas e/ou à inadequada infraestrutura laboratorial, tornando impossível o estabelecimento de estratégias para aprimorar o desempenho de um método analítico. A primeira afirmação já fora colocada de forma mais contundente por Abbey,<sup>2</sup> em trabalho que destacava a importância da formação de recursos humanos qualificados mais do que o método e a instrumentação, quando afirmou que *“A confiabilidade de um resultado depende mais de quem o produz do que como é obtido. Não existem maus métodos, mas apenas maus analistas que não atentam para suas próprias limitações”*.<sup>2</sup> Cabe ressaltar que essa frase foi oportunamente mencionada pelo Professor Paschoal Senise, no histórico artigo intitulado “A química analítica na formação do químico” publicado na revista Química Nova.<sup>3</sup>

A infraestrutura laboratorial poderá ser particularmente crítica para a determinação elementar de baixas concentrações. A preocupação torna-se mais evidente quando se pretende determinar analitos com frações de massa da ordem de  $\mu\text{g g}^{-1}$  e aumenta, consideravelmente, com a diminuição da quantidade absoluta a

ser determinada. No fim da década de 1970, um dos principais motivos do insucesso da implementação da espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS) foram os altos valores dos brancos analíticos. Em GFAAS, é comum a determinação de massas da ordem de picogramas.

De qualquer forma, esse assunto vem sempre à tona quando os resultados analíticos apresentam erros não toleráveis e/ou quando são acompanhados de incertezas que impeçam tomadas de decisão. Supõe-se que o analista possua as ferramentas metrológicas necessárias para impedir que falsos resultados (positivos ou negativos) sejam emitidos. A importância da qualidade do resultado analítico pode ser colocada de outra forma: os prejuízos causados por resultados errados são usualmente maiores que os investimentos na instrumentação analítica.

Esse aspecto fica evidente quando se analisam os resultados obtidos pelo IMEP (*International Measurement Evaluation Program*) em uma série de artigos liderados por Paul De Bièvre, renomado cientista do IRMM (*Institute for Reference Materials and Measurements*) na União Europeia. O IMEP é um projeto do IRMM, em cooperação com o NIST (*National Institute of Standards and Technology*), com o objetivo de aumentar a confiabilidade das medições em química sob os auspícios da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), EUROMET (*Association of European Institutes for Metrology*), CITAC (*Cooperation for International Traceability in Analytical Chemistry*) e EURACHEM.

No artigo de Lamberty *et al.*,<sup>4</sup> referente ao IMEP 3, os resultados das determinações de 10 elementos em águas foram apresentados por 155 participantes. Ao agrupá-los em função dos métodos utilizados (ICP OES, ICP-MS, FAAS, GFAAS, por exemplo), observaram-se resultados imprecisos e inexatos, independentemente dos métodos usados. Os resultados mais contraditórios foram observados na determinação de ferro. No artigo de Van Nevel *et al.*,<sup>5</sup> referente ao IMEP 6, merece menção que resultados inexatos e imprecisos também foram obtidos por laboratórios acreditados, certificados ou autorizados, quando se determinou chumbo em águas. Esses resultados não surpreendem quando se recorre aos trabalhos de Tölg e Tschöpel.<sup>1</sup> Segundo esses autores, as dificuldades são maiores para a determinação de elementos que ocorrem em altas concentrações na crosta terrestre, como Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K, Mn e Ti, mas encontrados a nível de traços nas amostras. Isso ocorre porque esses elementos estão sempre presentes no ambiente de trabalho, principalmente na forma de poeira. Dificuldades também são comuns na determi-

nação de elementos que contaminam o ambiente de trabalho como resultado da poluição antrópica (Zn, Pb, Cd, Hg, Cu, As, Ni, por exemplo).

As mais importantes fontes de erros sistemáticos podem ser agrupadas nas diferentes etapas da sequência analítica:<sup>1</sup>

- a) Amostragem inapropriada, homogeneização e armazenamento inadequados da amostra;
- b) Contaminação da amostra e/ou solução da amostra por aparelhos, frascos, reagentes e poeira durante o procedimento analítico;
- c) Efeitos de adsorção e dessorção nas paredes internas dos frascos e fases sólidas de diferentes materiais (filtros, colunas e precipitados);
- d) Perdas de elementos (Hg, As, Se, Cd e Zn) ou seus compostos (óxidos, haleto e hidretos) por volatilização;
- e) Reações químicas incompletas ou indesejáveis, como mudança do estado de oxidação, precipitação, troca iônica e formação de complexos;
- f) Influências da matriz na geração do(s) sinal(is) analítico(s), como atomização incompleta e interferências espectrais;
- g) Calibração e avaliação incorretas, resultantes do uso de padrões inapropriados, soluções-padrão instáveis e funções matemáticas inapropriadas, por exemplo.

Além disso, no caso da determinação de elementos-traço em águas naturais, fatores relacionados à amostragem (*e.g.* profundidade e dispositivos de coleta), armazenamento (*e.g.* tipo de frascos), preservação (*e.g.* pH) e outros pré-tratamentos como filtração e pré-concentração, por exemplo, devem ser cuidadosamente selecionados para se obter resultados confiáveis e metrologicamente corretos.<sup>6</sup> Em meados da década de 1970, Sturgeon *et al.*<sup>6</sup> observaram diminuições apreciáveis (de 1 a 3 ordens de grandeza) nos níveis basais de alguns elementos-traço (*e.g.* Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb e Zn) em águas oceânicas e lacustres em relação aos resultados reportados em trabalhos de anos anteriores. Essa diminuição nas concentrações desses elementos não reflete um fenômeno natural nos referidos compartimentos aquáticos, mas sim os avanços no controle de contaminação durante toda a sequência analítica, ou seja, desde o momento da coleta das amostras até a medição instrumental propriamente dita. A maioria dos avanços, tanto na instrumentação disponível, quanto nos métodos e técnicas de separação e pré-concentração, aliados

à eliminação e/ou ao controle das fontes de contaminação durante a amostragem, armazenamento e análise química, foram determinantes para melhorar a qualidade metrológica dos resultados analíticos e, conseqüentemente, a qualidade dos ensaios de comparação interlaboratoriais.<sup>6</sup>

Apesar deste capítulo ter como objetivo a cultura da qualidade analítica a partir do conhecimento das fontes de erros e de como evitá-los durante o preparo das amostras no laboratório, muitas informações são úteis para a amostragem primária. Sempre que uma amostra primária é coletada, processada e manuseada, esta é suscetível aos efeitos causados por fontes potenciais de erros. Erros causados na amostragem primária e no preparo de sub-amostras afetam tanto a exatidão dos resultados como a reprodutibilidade dos mesmos e são, em geral, significativamente maiores do que os observados na amostragem secundária, que é geralmente feita no laboratório. Esses erros não serão tratados neste livro, mas sugere-se a leitura de artigos de Pierre Gy,<sup>7</sup> Kay Esbensen,<sup>8-10</sup> e Michael H. Ramsey,<sup>11</sup> que também contemplam extensa bibliografia sobre esse tema.

No entanto, devem-se estabelecer protocolos de controle de qualidade (CQ) que sejam capazes de identificar, estimar e minimizar erros e incertezas oriundos dos processos de amostragem e de pré-tratamento das amostras. Vários protocolos de CQ podem ser implementados em um laboratório analítico, principalmente aqueles destinados a avaliar a reprodutibilidade da amostragem e do pré-tratamento das amostras, assim como as possibilidades de contaminação. Em todos os casos, a repetibilidade das medições pode ser um bom indicador da presença desses erros.<sup>8</sup>

O diagrama de blocos da Figura 3.1 mostra as principais fontes de erros nas etapas de uma seqüência analítica, partindo de amostras recebidas no laboratório.

### 3.2. O BRANCO ANALÍTICO

*The analytical blank may be considered the “Achilles’heel” of trace analysis. As the Greek warrior of Homers’s Iliad had his vulnerable point, so also does trace analysis in that size and variability of the analytical blank may render useless the information from the analysis.*

*Thomas Murphy, 1976*

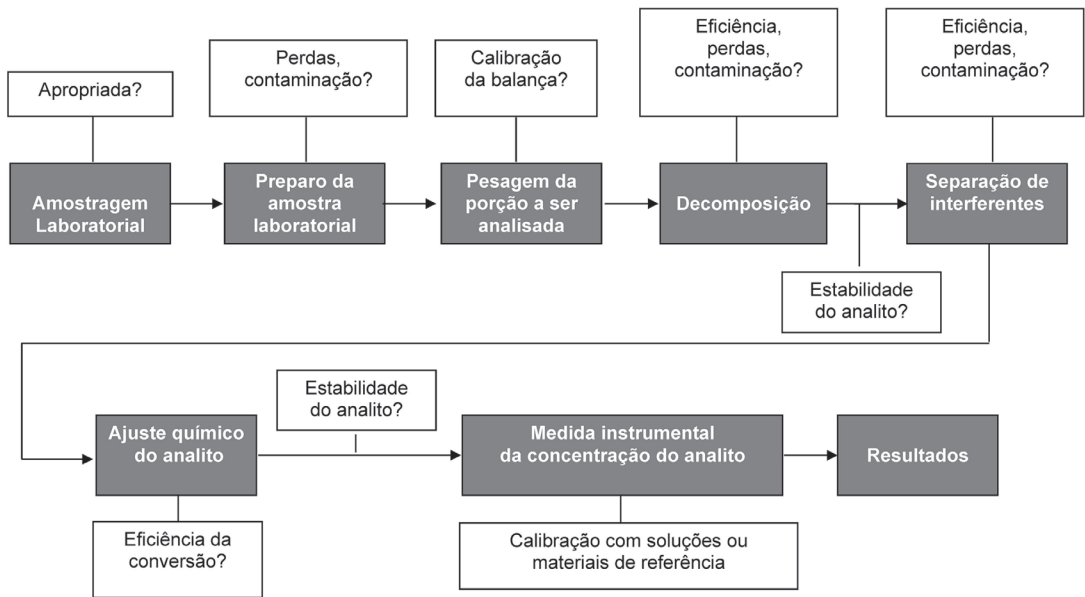


Figura 3.1. Erros e incertezas na sequência analítica. Adaptada da referência 12.

O branco analítico é, reconhecidamente, o “calcanhar de *Aquilles*” da análise de traços. Isso foi destacado por Thomas Murphy na histórica monografia “*The Role of Analytical Blank in Accurate Trace Analysis*”, que está disponível em um compêndio de trabalhos do livro “*Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, and Analysis*”, editado pelo NBS (*National Bureau of Standards*), hoje NIST (*National Institute of Standards and Technology*).<sup>13</sup> Não obstante, é possível a obtenção de brancos que não comprometam os resultados analíticos, a partir dos princípios e práticas que regem a cultura de qualidade nos laboratórios. O livro “*Think Blank*”,<sup>14</sup> por exemplo, mostra os muitos benefícios que podem ser obtidos com a implementação de práticas modernas para a diminuição de brancos utilizando equipamentos de última geração.

Segundo Murphy,<sup>13</sup> “o branco analítico é simplesmente a contaminação pelo elemento ou composto, que está sendo determinado, causada por todas as fontes externas à amostra”. Uma amostra deve ser analisada em um número apropriado de repetições ( $n$  medidas), de tal forma que o resultado encontrado seja expresso como a média das  $n$  medidas ( $m_{am}$ ) acompanhada de uma incerteza, que é, geralmente, equivalente à estimativa de 1 desvio-padrão ( $s_{am}$ ), ou seja,

$$m_{am} \pm s_{am}$$

Na química analítica, com particular atenção para a determinação de elementos-traço, o resultado final da análise deverá considerar o valor do branco. Quando se manipulam soluções, o branco analítico é a solução resultante de todas as etapas do procedimento analítico na ausência da amostra. Em geral, o branco é mais afetado na etapa de preparo da amostra, devido aos riscos de contaminações.

Seguindo o mesmo raciocínio, o branco deverá ser medido com  $n$  repetições e o resultado será uma média ( $m_{br}$ ) acompanhada do respectivo desvio-padrão ( $s_{br}$ ):

$$m_{br} \pm s_{br}$$

O resultado final será a diferença dessas médias acompanhada do desvio-padrão que é a raiz quadrada da soma dos quadrados dos desvios-padrão das medidas da amostra e do branco:

$$(m_{am} - m_{br}) \pm (s_{am}^2 + s_{br}^2)^{1/2}$$

Os exemplos da Tabela 3.1 mostram como o valor do branco pode comprometer a qualidade de um resultado. No caso 1, a incerteza das medidas do branco é refletida totalmente no resultado final, ao passo que no caso 2, a incerteza do resultado final reflete as incertezas das medidas da amostra e do branco.

**Tabela 3.1.** Exemplos da propagação da incerteza das medidas do branco no resultado final da determinação de um analito. Adaptada da referência 15.

	<b>Amostra</b>	<b>Branco</b>	<b>Resultado final</b>
	$m_{am} \pm s_{am}$	$m_{br} \pm s_{br}$	$(m_{am} - m_{br}) \pm (s_{am}^2 + s_{br}^2)^{1/2}$
Caso 1	$15 \pm 1$	$5 \pm 5$	$10 \pm 5$
Caso 2	$15 \pm 1$	$2 \pm 1$	$13,0 \pm 1,4$

Assim, é possível diminuir o valor e a variabilidade do branco analítico e melhorar a exatidão e precisão dos resultados, com o controle das fontes de contaminação externa e corrigindo-se as medidas devidamente. Para atingir esses objetivos, o analista deverá atentar para:



- a) a qualidade do ar do laboratório;
- b) a pureza dos reagentes (nos quais o solvente, geralmente água, está incluído);
- c) a qualidade dos materiais, equipamentos e/ou acessórios;
- d) os efeitos causados por si próprio (suor, pele, cabelo, cosméticos, vestuário e adereços metálicos).

É muito raro os brancos serem preparados nas mesmas condições da amostra. A maior dificuldade está na etapa de amostragem e no preparo da amostra laboratorial pois, idealmente, se a amostra for um sólido, o branco deveria ser obtido a partir de uma amostra sólida com características similares, mas que não contivesse o analito, processada segundo o mesmo procedimento analítico.

No caso de sólidos orgânicos, a amostra pode, em alguns casos, ser substituída por celulose de alta pureza, coletada e moída nas mesmas condições das amostras. Para sólidos inorgânicos, uma possibilidade é utilizar quartzo de alta pureza como branco, mantendo-se as mesmas condições de moagem e homogeneização, mas levando-se em conta a dureza dos constituintes da amostra. A solução resultante do pré-tratamento do branco deverá ser armazenada nas mesmas condições da amostra. Por exemplo, se uma amostra de água for filtrada através de membrana de acetato de celulose para um frasco de polietileno e acidificada com 1,0 mL  $\text{HNO}_3$  concentrado por litro de amostra, o branco deverá ser obtido com água de alta pureza, seguindo-se o mesmo procedimento de filtração, acidificação e armazenamento.

Determinar o valor do branco é imprescindível para a obtenção de resultados com confiabilidade metrológica, incluindo-se o limite de detecção. Para a estimativa dos limites de detecção por técnicas espectroanalíticas, por exemplo, a IUPAC recomenda, no mínimo, 20 medições instrumentais de uma solução do branco. Idealmente, esse procedimento deverá ser realizado sempre que o instrumento for utilizado. A estimativa do desvio-padrão das medidas instrumentais da solução desse branco não engloba a incerteza causada por erros nas diversas etapas da sequência analítica dentro do laboratório. Essa poderá ser estimada, decompondo-se a amostra do branco (por exemplo, celulose ou quartzo) com, no mínimo, 3 repetições. Isso é perfeitamente factível em sistemas de decomposição que possibilitam processar acima de 20 amostras simultaneamente.

Os erros sistemáticos serão aqui tratados obedecendo-se a seguinte sequência, conforme sugestão de Knapp:<sup>16</sup>

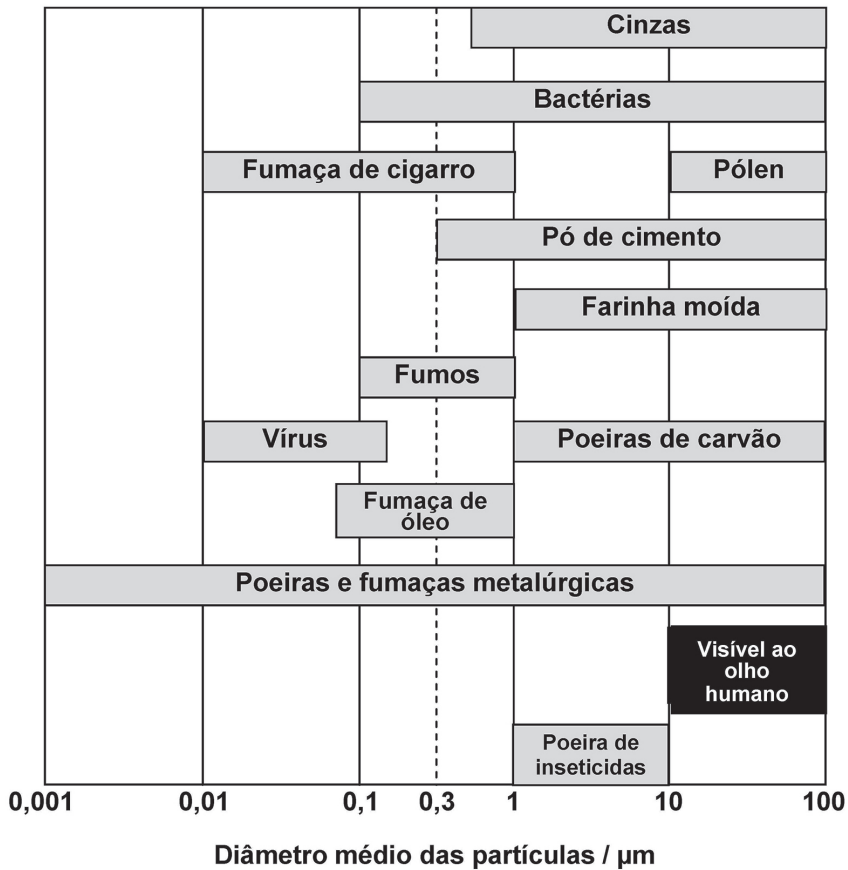
- Erros devidos à contaminação pelo ar e por impurezas em reagentes e materiais;
- Erros devidos às perdas de elementos por volatilização ou adsorção;
- Erros devidos à decomposição/dissolução incompleta das amostras.

### **3.3. ERROS POR CONTAMINAÇÃO**

#### **3.3.1. Contaminação pelo ar**

A contaminação pelo ar é a principal responsável por altos valores dos brancos analíticos. Os principais contaminantes presentes nas poeiras de origem geológica, predominantemente solos, são Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, K e Ti. Poeiras metalúrgicas apresentam elevados teores de Fe. Segundo Tölg e Tschöpel,<sup>1</sup> a atmosfera de áreas densamente povoadas apresenta elementos como V, Zn, Ni, Co, Mn Pb, Cr, Cu e F, em concentrações maiores que  $0,1 \mu\text{g m}^{-3}$ , além de S e Cl. A Figura 3.2 mostra os principais materiais contaminantes que podem estar presentes no ar.

A atmosfera do laboratório poderá apresentar partículas provenientes das paredes, da pintura, do piso, do mobiliário, dos equipamentos, das vestimentas e do próprio analista. Essas partículas, quando em contato com as amostras, poderão provocar contaminações severas. Em alguns casos, a prevenção contra a contaminação poderá ser bastante efetiva com um investimento relativamente pequeno, ou utilizando sistemas fechados para o preparo das amostras e das soluções. Segundo Tschöpel,<sup>17</sup> o mínimo que se deve ter à disposição é uma capela de fluxo laminar, pois, mesmo em um corredor, a atmosfera no interior desta capela é melhor do que dentro de um laboratório sem nenhum tratamento do ar. Entretanto, recomenda-se trabalhar em áreas limpas para evitar e/ou controlar a contaminação pelo ar. A classe de limpeza dessas áreas era projetada em função do número máximo de partículas de  $0,5 \mu\text{m pé}^{-3}$ . Um ambiente com Classe de Limpeza 100, ou simplesmente Classe 100, apresenta, no máximo, 100 partículas de  $0,5 \mu\text{m pé}^{-3}$ . Essa classificação baseava-se no US Federal Standard 209E (Tabela 3.2), que foi posteriormente



**Figura 3.2.** Tamanho dos principais contaminantes do ar. Observar a indicação para filtros HEPA (eficiência de 99,97% para partículas  $\geq 0,3 \mu\text{m}$ ). Adaptada da referência 13.

**Tabela 3.2.** Número máximo de partículas por pé cúbico de ar, segundo a antiga norma americana FS-209E “*Airborne Particulate Cleanliness Classes in Cleanrooms and Clean Zones*”.

Classe	Tamanho da partícula				
	0,1 $\mu\text{m}$	0,2 $\mu\text{m}$	0,3 $\mu\text{m}$	0,5 $\mu\text{m}$	5,0 $\mu\text{m}$
1	35	7.5	3	1	
10	350	75	30	10	
100		750	300	100	
1000				1000	7
10000				10000	70
100000				100000	700

substituída pela FS-209E, a qual incorpora o sistema métrico, onde a Classe 100 corresponde a, no máximo, 3520 partículas de  $0,5 \mu\text{m m}^{-3}$ .

Atualmente, os padrões de limpeza das salas limpas baseiam-se na ISO 14644-1 “*Classification of Air Cleanliness*” (Tabela 3.3), que utiliza o sistema métrico, e as classes se baseiam no resultado da equação 1:

$$C_n = 10^N (0,1 / D)^{2,08} \quad (1)$$

onde:

$C_n$  = número máximo permitido de partículas por metro cúbico igual ou maior que o tamanho especificado da partícula, arredondado para um número inteiro;

$N$  = é número da Classe ISO, que deve ser um múltiplo de 0,1 e ser  $\leq 9$ ;

$D$  = é o diâmetro da partícula em  $\mu\text{m}$ .

**Tabela 3.3.** Classes ISO de limpeza de acordo com a ISO 14644-1 “*Classification of Air Cleanliness*”.

Classe ISO	Número máximo de partículas no ar (partículas por metro cúbico iguais ou maiores que o tamanho especificado)					
	Tamanho das partículas					
	> 0,1 $\mu\text{m}$	> 0,2 $\mu\text{m}$	> 0,3 $\mu\text{m}$	> 0,5 $\mu\text{m}$	> 1 $\mu\text{m}$	> 5 $\mu\text{m}$
ISO Classe 1	10	2				
ISO Classe 2	100	24	10	4		
ISO Classe 3	1000	237	102	35	8	
ISO Classe 4 <sup>a</sup>	10000	2370	1020	352	83	
ISO Classe 5 <sup>b</sup>	100000	23700	10200	3520	832	29
ISO Classe 6 <sup>c</sup>	1000000	237000	102000	35200	8320	293
ISO Classe 7 <sup>d</sup>				352000	83200	2930
ISO Classe 8				3520000	832000	29300
ISO Classe 9				35200000	8320000	293000

<sup>a</sup> Classe 10 (USFS 209); <sup>b</sup> Classe 100 (USFS 209); <sup>c</sup> Classe 1000 (USFS 209); <sup>d</sup> Classe 10000 (USFS 209)

Apesar da ISO 14644-1, ainda é bastante comum ouvir as expressões Classe 10, Classe 100, Classe 1000 e Classe 10000. Sobre esse assunto, sugere-se a leitura do trabalho de Benett,<sup>18</sup> que versa justamente sobre o impacto dessa norma ISO e a classificação antiga. É oportuno mencionar que o *U.S. General Services Administration* cancelou a norma FS-209E em 29 de novembro de 2001 com o

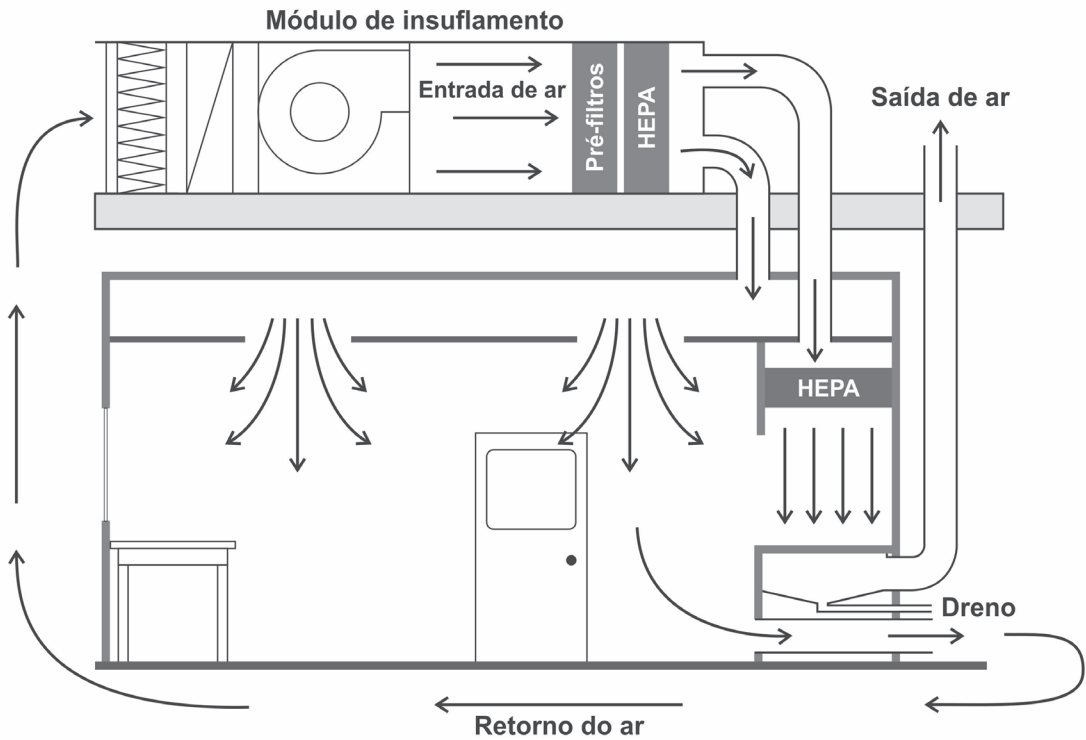
título “*Notice of Cancellation for FED-STD-209E, Airborne Particulate Cleanliness Classes in Cleanrooms and Clean Zones*”.

Como já foi afirmado, a maneira mais eficiente e conveniente de controlar as contaminações pelo ar é realizar o preparo da amostra e das soluções em uma sala limpa. Por definição, uma sala limpa é uma área hermeticamente isolada da atmosfera externa, onde ar previamente filtrado por um filtro ou conjunto de filtros primários, refrigerado e convenientemente desumidificado, é introduzido por um sistema de insuflamento. O insuflamento é feito de tal forma que a pressão no interior da sala seja positiva com referência à pressão externa, e que o ar pré-tratado seja introduzido na sala limpa através de filtros especiais, denominados filtros HEPA (acrônimo do inglês *High Efficiency Particulate Air filters*). A Figura 3.3 mostra um esquema de sala limpa desenvolvida para o Laboratório de Análise de Materiais de Alta Pureza do *Max-Planck-Institut für Metallforschung*, em Dortmund, Alemanha. Apesar desse laboratório ter sido desativado há alguns anos, ele foi uma referência para muitos laboratórios de vários centros de pesquisa. Deve-se notar, nesse esquema, que é possível trabalhar com capela de exaustão, através da qual também flui ar de alta pureza com insuflamento através de filtro HEPA. O ar que flui através dessa capela não pode ser recirculado por causa dos gases tóxicos e corrosivos provenientes das decomposições e/ou dissoluções das amostras com ácidos concentrados.

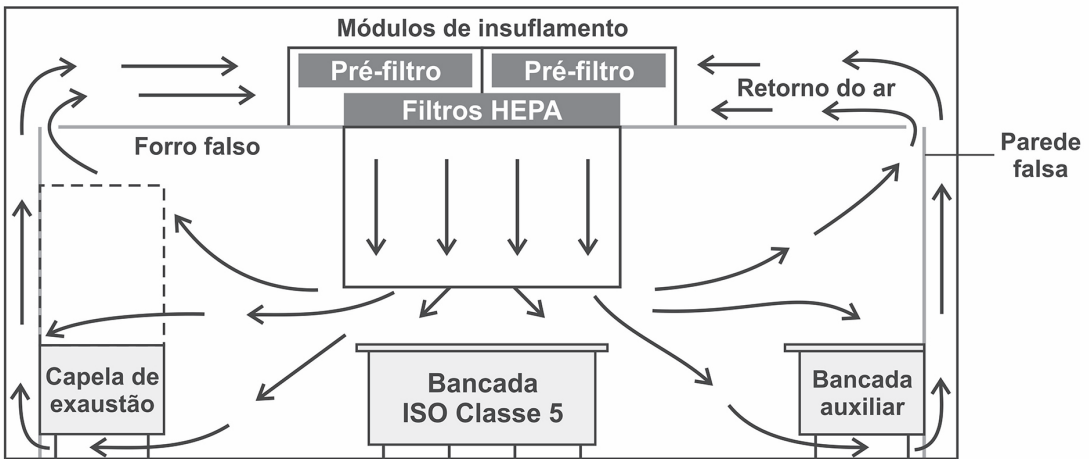
Na sala limpa proposta por Tölg e Tschöpel<sup>1</sup> é possível obter um ambiente Classe 10000 (ISO Classe 7) na área de circulação interna e Classe 100 (ISO Classe 5) no interior da capela de exaustão. Para se ter uma ideia do significado desses valores, em um laboratório normal, o número de partículas maiores que 0,5  $\mu\text{m}$  pode chegar a  $2 \times 10^7 \text{ m}^{-3}$ .<sup>19</sup>

Os filtros HEPA apresentam uma eficiência de 99,97% para retenção de partículas  $\geq 0,3 \mu\text{m}$ . Assim, esses filtros impedem a entrada de partículas de poeira geológica, pólen, bactéria, pó de carvão, mas não filtram, eficientemente, partículas menores presentes na fumaça de cigarro e em poeiras de origem metalúrgica (Figura 3.2). Filtros HEPA especiais, HEPA Tipo D, denominados filtros ULPA (*Ultra Low Penetration Air*) deverão reter, por definição, 99,9995% de partículas  $\geq 0,12 \mu\text{m}$ , e são recomendados em ambientes projetados para atender ISO Classe 3 e ISO Classe 4.

O esquema da Figura 3.4 mostra uma sala limpa com bancadas central e laterais, onde podem ser instaladas capelas de exaustão, desde que o ar não retorne para o sistema de tratamento, e capelas de fluxo laminar.



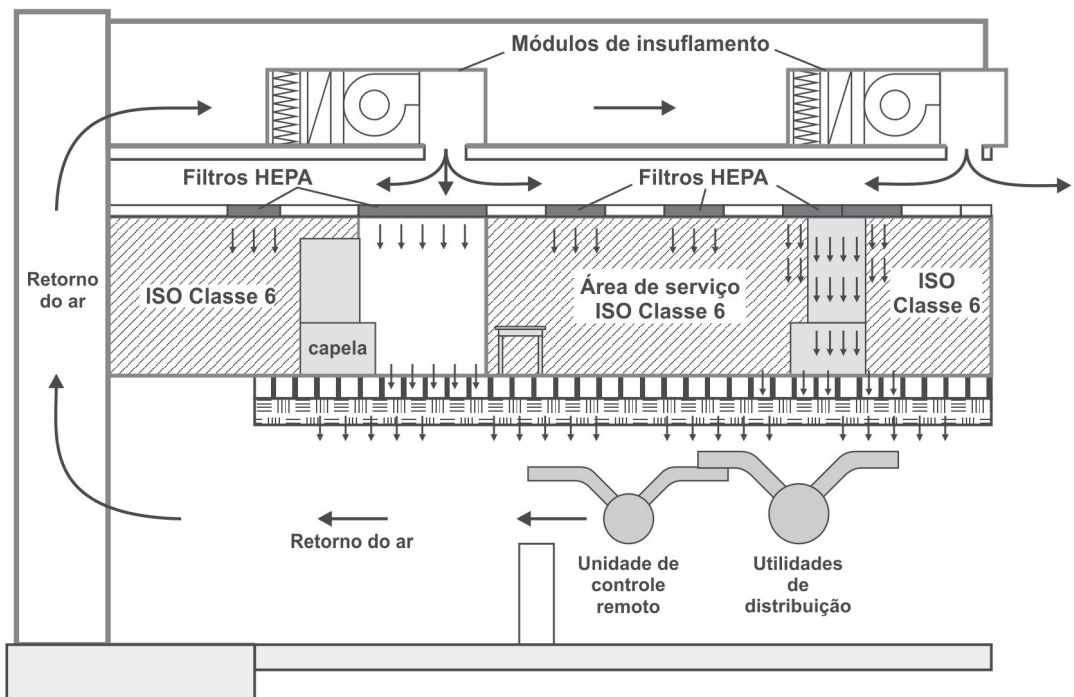
**Figura 3.3.** Corte esquemático de uma sala limpa com capela de exaustão. Adaptada da referência 1. Figura reproduzida com permissão da John Wiley and Sons.



**Figura 3.4.** Corte de uma sala limpa com bancadas central e auxiliar e capela com exaustão. Adaptada da referência 20.

Apesar de aparentemente simples, a construção de salas limpas é complexa pois, em alguns casos, é permitido que o fluxo na área de circulação seja turbulento, sendo laminar apenas no interior das capelas ou sobre as bancadas. Em outros

casos, a admissão do ar na sala limpa é através de fluxo laminar. A Figura 3.5 mostra um exemplo de projeto especial de sala limpa, com indicação do retorno do ar através do piso inferior, em direção ao piso técnico superior, onde ocorre filtração, desumidificação e/ou refrigeração através de um sistema conhecido como módulo de insuflamento, e posterior passagem através de filtros HEPA.<sup>21</sup> No Brasil existem várias empresas especializadas em projetos de salas limpas, inclusive na manutenção e contagem de partículas. Há, também, a Sociedade Brasileira de Controle de Contaminação (SBCC; [www.sbcc.com.br](http://www.sbcc.com.br)), que edita a Revista da SBCC. Nessa revista é possível identificar as empresas nacionais, e consultar artigos bastante esclarecedores sobre salas limpas como, por exemplo, o trabalho de Fei Peng e Guangbei Tu.<sup>22</sup>



**Figura 3.5.** Corte de uma instalação para salas limpas com sistemas de insuflamento centrífugo no piso superior, piso com salas limpas Classe 1000 com filtros HEPA no teto (a separação física entre pisos facilita a manutenção) e piso inferior onde é feita a tomada de ar das salas limpas. Adaptada da referência 21.

Para a manutenção dos ambientes nas classes de limpeza desejadas, existe uma série de requisitos mínimos, além do treinamento de todos os profissionais com acesso às salas limpas. A lista apresentada a seguir ilustra a disciplina mínima exigida nesses ambientes:

1. Todos os itens pessoais, como celulares, chaves, relógios, anéis, brincos, cigarros e isqueiros, devem ser guardados fora da sala limpa;
2. Não se deve fumar próximo ao local onde é feita a tomada de ar para o tratamento primário;
3. A entrada de qualquer pessoa no interior de salas limpas só deve ser permitida com uso de roupas especiais, que incluem, no mínimo, capas para calçados, calças, jalecos e gorros. Os projetos de salas limpas sempre incluem antessalas e, em alguns casos, antecâmaras para a remoção de partículas previamente à entrada dos usuários;
4. O uso de cosméticos é vedado às pessoas que ingressarem nas salas limpas, incluindo *rouge*, baton, sombra para olhos, lápis para olhos, máscaras, delineadores, cílios postiços, esmalte de unhas, fixadores de cabelos, mousse, shampoo anticaspa à base de sulfeto de selênio, tintas de cabelo (algumas são feitas com acetato de chumbo), assim como o uso em quantidade excessiva de loções e perfumes. A Tabela 3.4 mostra os principais contaminantes presentes em cosméticos. A composição varia muito e raramente é informada pelos fabricantes. Vide também a composição média de alguns contaminantes em cosméticos na Tabela 3.5;
5. Usar somente papéis aprovados para uso em salas limpas. O uso de papel toalha é proibido. Deve-se usar, se possível, secador de mãos equipado com filtro HEPA;
6. Usar somente canetas aprovadas para salas limpas;
7. Não se deve tocar na superfície de qualquer material sem luvas apropriadas, principalmente quando não houver certeza absoluta de que a superfície está bem limpa;
8. Usar somente luvas sem talco ou outro tipo de pó. Em alguns casos, usam-se pinças para manipular as amostras. As impressões digitais são fontes severas de contaminação, particularmente para determinação de baixas concentrações de Na e Cl;
9. Deve-se evitar o contato de solventes com a pele, pois pode haver remoção de gorduras e tecido morto na forma de escamas. A Tabela 3.5 também mostra alguns contaminantes presentes na pele;
10. O uso de loções ou sabonetes à base de lanolina pode, às vezes, ser tolerado por diminuir a emissão de flocos de pele;



11. Todas as ferramentas de trabalho, os reservatórios de água e outros materiais devem ser limpos com o mesmo critério usado para limpar as superfícies das bancadas das salas limpas;
12. Nenhum utensílio pode ser colocado diretamente sobre a bancada. Normalmente, usa-se uma bandeja apropriadamente forrada com papel especial para esta finalidade;
13. Somente panos de limpeza apropriados para a classe de uso da sala limpa poderão ser usados;
14. Todos os equipamentos e materiais introduzidos em ambiente estéril deverão ser passíveis de esterilização;
15. Não é permitida a entrada de qualquer pessoa fisicamente doente em ambientes estéreis, especialmente aquelas com desordens estomacais ou respiratórias. Essa é uma boa prática em qualquer sala limpa.

**Tabela 3.4.** Contaminantes comumente encontrados em alguns cosméticos. Adaptada da referência 23.

<b>Cosmético</b>	<b>Elementos presentes na composição</b>
Baton	Bi, Fe, Mg, Mn, Ti e Zn
Sombra para olhos	Al, Bi, Cr, Fe, Mg, Mn, Si e Ti
Rouge ("Blush")	Ca, Fe, Mg, Si e Ti
Máscara	Al, Cr, Fe, Mg, Na e Ti
Pós faciais	Bi, Ca, Fe, Mg, Si, Ti e Zn
Base	Al, Fe, Mg, Na, Si, Ti e Zn

**Tabela 3.5.** Potenciais contaminantes em ambientes de trabalho. Adaptada das referências 24-26. Dados reproduzidos com permissão da IAEA-International Atomic Energy Agency.

<b>Contaminante</b>	<b>Al</b>	<b>Ca</b>	<b>Fe</b>	<b>K</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Poeira geológica ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	3000	2700	3200	8000	2150	1600
Fumaça de cigarro ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )			7			10
Cosméticos ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		60000	1100	250		35000
Suor ( $\mu\text{g mL}^{-1}$ )		4 - 10	1	350	0,1 - 3	1
Pele ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	1 - 2	250	10	3000		6 - 20
Cabelo ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	4 - 30	3200	5 - 70	900	3 - 70	450

Além dessas precauções, deve-se ter um controle rígido de parâmetros operacionais, tais como a direção e o fluxo de ar, a pressão interna, a umidade relativa

e temperatura e, além disso, avaliar periodicamente o número de partículas por metro cúbico de ar.

A Tabela 3.6 mostra como a qualidade do ar do laboratório melhora em salas limpas e em capelas de fluxo laminar, com considerável diminuição das contaminações por Fe, Cu, Pb e Cd.

**Tabela 3.6.** Teores ( $\mu\text{g m}^{-3}$ ) de alguns elementos no ar de laboratórios. Adaptada da referência 27.

Condição	Fe	Cu	Pb	Cd
Laboratório comum	0,2	0,02	0,4	0,002
Sala limpa	0,001	0,002	0,0002	nd
Capela de fluxo laminar	0,0009	0,007	0,0003	0,0002

### 3.3.2. Contaminação por reagentes e soluções

Os brancos analíticos podem ser diminuídos consideravelmente utilizando-se quantidades mínimas de reagentes de alta pureza, os quais podem ser adquiridos nesta forma ou purificados no próprio laboratório. A água é, reconhecidamente, o solvente que mais pode contribuir para a ocorrência de altos valores de brancos. Idealmente, o branco do solvente não deve prejudicar o limite de detecção instrumental.

#### a) Água

Água ultrapura é indispensável para a diminuição dos brancos analíticos, podendo ser obtida em volumes razoáveis com a combinação de sistemas de purificação para o tratamento primário da água bruta (destilação, osmose reversa ou troca iônica) e para o tratamento subsequente (sistema fechado com recirculação através de colunas de troca iônica ou destilação abaixo do ponto de ebulição em destiladores de quartzo). A Tabela 3.7 mostra a variação da composição de uma amostra de água não tratada e após diferentes tratamentos.

Uma das combinações mais utilizadas é a osmose reversa com resinas de troca iônica em sistema fechado. A unidade de tratamento primário pode ser combinada com o emprego de processo de eletrodesionização, conforme descrito por Darbouret e Kano.<sup>28,29</sup> A unidade de produção de água ultrapura geralmente emprega uma mistura de resinas de alta qualidade empacotada em polipropileno

de alta pureza. Alguns fabricantes incorporam a foto-oxidação com radiação UV (185 e 254 nm) na entrada do sistema para a decomposição de compostos orgânicos e organometálicos (fundamentos descritos no Capítulo 12). Os íons são, então, retidos nas resinas de troca iônica e a qualidade da água pode ser, em princípio, pré-avaliada com a medição da resistividade ou da condutividade.

A produção da água deverá ser conduzida em ambiente com Classe de limpeza apropriada (ISO Classe 5 é recomendável) e o armazenamento em recipientes isentos de contaminantes. A qualidade da água, como reagente, é definida pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*), NCCLS (*National Committee for Clinical Laboratory Standards*), CAP (*College of American Pathologists*) e ISO<sup>®</sup> 3696/BS 3997 como Tipo I, Tipo II, Tipo III ou Tipo IV, em função da condutância específica ( $\mu\text{mhos cm}^{-1}$ ), da resistividade ( $\text{M}\Omega \text{ cm}$ ), do teor de silicato ( $\text{mg L}^{-1}$ ), contagem de bactérias e pH (Tipos III e IV). Para fins de tratamento, um sistema que produz água de altíssima pureza deverá atender aos critérios para o Tipo I, com resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ . Água Tipo II deverá apresentar resistividade  $\geq 1\text{-}2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ .

A resistividade maior que  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  é uma indicação da qualidade, mas não necessariamente um atestado de água de altíssima pureza. Para tanto é recomendável determinar os elementos de interesse, utilizando métodos com limites de detecção da ordem de  $\text{ng L}^{-1}$  ou  $\mu\text{g L}^{-1}$ , como ICP-MS e GFAAS. A Tabela 3.8 mostra um exemplo da qualidade de água tratada em sistemas comerciais.<sup>28</sup>

### Ácidos

Os ácidos inorgânicos podem ser fontes de contaminação severas, dependendo do elemento a ser determinado e da qualidade e do volume do ácido utilizado. Mesmo ácidos de alta pureza disponíveis comercialmente podem apresentar concentrações relativamente elevadas de alguns contaminantes (Tabelas 3.9 e 3.10), inviabilizando a determinação de elementos-traço face aos elevados valores dos brancos analíticos. Naturalmente, os valores dos brancos dependem do volume do ácido utilizado, que pode ser significativamente diminuído utilizando-se sistemas fechados ou estratégias que possibilitem a diminuição do consumo, particularmente na decomposição de amostras. Mesmo assim, o consumo de ácidos de alta pureza pode ser relativamente alto. A melhor alternativa para a utilização de ácidos de altíssima pureza, a um custo relativamente baixo, é a purificação por

**Tabela 3.7.** Concentrações de impurezas ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em água sob diferentes tratamentos. Dados compilados por Iyengar e Sansoni,<sup>30</sup> reproduzidos com permissão da IAEA-International Atomic Energy Agency.

	Torneira	Desionizada	Destilação térmica em quartzo seguida de desionização em colunas
Al	57	0,10	<0,002
Br	95	0,10	-
Ca	55 000	1	<0,0003
Cd	0,70	<0,10	<0,007
Cl	14 100	1	<0,0004
Co	-	<0,10	0,02
Cr	-	<0,10	0,0002
Cs	0,02	-	<0,00001
Cu	-	0,20	<0,002
F	1,40	-	<0,0002
Fe	-	0,20	<0,0005
I	9,40	-	<0,001
K	28 000	0,04	<0,0001
Mg	10 400	0,30	<0,0002
Mn	2,20	0,05	<0,0005
Na	8100	0,03	<0,0002
Ni	30	<0,1	<0,0002
P	43	0,004	<0,0003
Pb	8,50	0,10	<0,003
Rb	10	-	<0,001
S	14100	4	<0,0003
Sb	0,60	<0,50	<0,002
Si	4900	0,50	-
Sn	0,60	0,10	<0,004
Sr	11000	0,06	<0,007
V	18,50	<0,1	0,40
Zn	5,60	<0,1	<0,002

destilação abaixo do ponto de ebulição do ácido. Esse método, denominado em inglês “*sub-boiling distillation*”, baseia-se no aquecimento de um líquido com radiação no infravermelho, utilizando-se uma resistência elétrica aquecida por efeito Joule, devidamente protegida por um invólucro de vidro ou de quartzo. O líquido

**Tabela 3.8.** Teores de elementos ( $\text{ng L}^{-1}$ ) determinados por ICP-MS em águas tratadas com sistemas comerciais. Adaptada da referência 28.

Analito	Millipore Elix® (Tipo II)	Milli-Q®
$^7\text{Li}$	0,34	0,034
$^{23}\text{Na}$	545,5	0,32
$^{24}\text{Mg}$	0,99	< 0,34
$^{27}\text{Al}$	9,9	< 0,18
$^{39}\text{K}$	36,2	5,2
$^{40}\text{Ca}$	12,14	6,8
$^{52}\text{Cr}$	0,29	< 0,082
$^{55}\text{Mn}$	0,51	< 0,4
$^{56}\text{Fe}$	1,10	0,46
$^{63}\text{Cu}$	1,38	0,067
$^{64}\text{Zn}$	34,6	4,4
$^{208}\text{Pb}$	1,15	0,94

Millipore Elix® e Milli-Q® são marcas registradas da Millipore

é vaporizado sem entrar em ebulição promovendo, assim, a purificação. Quando a destilação é feita abaixo do ponto de ebulição, não há formação de aerossol devido à dispersão de gotículas do líquido na fase gasosa. O líquido vaporizado é condensado em um dedo frio, em geral feito de quartzo de alta pureza, obtendo-se um produto final de pureza equivalente ou maior que o produto comercial, desde que devidamente coletado e armazenado em frascos apropriados (Figura 3.6). Ácidos nítrico e clorídrico concentrados são facilmente purificados, coletando-se os destilados em frascos de quartzo de alta pureza. Água de altíssima pureza também pode ser obtida dessa forma. Ácido fluorídrico pode ser destilado utilizando-se equipamentos feitos com polímeros de alta pureza.<sup>31,32</sup> Para mais informações sobre a purificação por destilação abaixo do ponto de ebulição recomendam-se os artigos de Kuehner *et al.*<sup>31</sup> e de Moody *et al.*<sup>33</sup> A Tabela 3.11 mostra a composição de água purificada por destilação abaixo do ponto de ebulição e permite a comparação de ácidos purificados nesse sistema com ácidos comerciais.

Soluções de ácido clorídrico 2 - 4 mol  $\text{L}^{-1}$  de alta pureza podem ser obtidas por destilação isotérmica a partir de solução 12 mol  $\text{L}^{-1}$  HCl. Coloca-se um volume do ácido concentrado diretamente na base inferior de um dessecador de vidro, e um béquer com 200 mL de água de alta pureza sobre uma placa de porcelana perfura-

**Tabela 3.9.** Impurezas em ácidos clorídrico, fluorídrico e nítrico. Dados em  $\mu\text{g L}^{-1}$  compilados por Iyengar e Sansoni,<sup>30</sup> reproduzidos com permissão da IAEA-International Atomic Energy Agency.

Elemento	HCl		HF		HNO <sub>3</sub>	
	pró-análise	ultrapuro	pró-análise	ultrapuro	pró-análise	ultrapuro
Al	8	0,80	4	0,5	7	1
As	-	-	-	-	-	0,005
Br	-	2,60	-	-	-	7
Ca	72	0,30	0,4	52	0,2	0,4
Cd	0,03	0,003	8	0,005	0,1	0,03
Cl	-	-	-	-	-	-
Co	0,09	0,001	<1	1	0,018	0,01
Cr	1,10	0,008	5	0,6	72	0,10
Cs	0,002	<0,002	-	-	<0,01	<0,1
Cu	0,20	0,03	0,50	0,30	1,30	0,2
Fe	1	-	60	0,60	1 300	0,80
Hg	-	-	<10	<10	-	-
K	200	0,10	0,40	1	<10	9
Mg	7	0,30	2	0,1	3	0,40
Mn	<2	0,001	0,60	0,03	9	2
Na	500	0,20	100	0,60	80	0,01
Ni	0,20	0,005	0,50	0,05	0,70	0,03
P	-	0,20	-	7	0,80	0,50
Pb	0,20	0,0015	2,20	0,002	0,20	0,01
Rb	-	-	-	-	-	-
S	-	3	-	-	0,60	15
Sb	0,20	0,38	-	3,0	0,03	0,04
Se	-	-	-	-	0,20	0,09
Si	20	1	-	4	30	8
Sn	0,07	0,002	11	0,05	0,10	0,002
Sr	2	0,06	0,50	0,10	0,20	0,01
Ti	-	0,006	-	0,50	0,50	0,80
Tl	0,10	0,10	0,20	0,10	0,20	-
V	-	0,08	-	-	0,05	-
Zn	1	0,03	6	0,10	4	0,08

**Tabela 3.10.** Impurezas em ácidos sulfúrico e perclórico. Dados em  $\mu\text{g L}^{-1}$  compilados por Iyengar e Sansoni,<sup>30</sup> reproduzidos com permissão da IAEA-International Atomic Energy Agency.

Elemento	$\text{H}_2\text{SO}_4$		$\text{HClO}_4$	
	pró-análise	ultrapuro	pró-análise	ultrapuro
Al	8	-	-	-
As	-	-	-	-
Br	-	-	-	-
Ca	10	2	760	0,2
Cd	<1	<1	0,1	0,05
Cl	-	-	-	-
Co	<1	<1	-	-
Cr	25	2	10	9
Cs	-	-	-	-
Cu	3	3	11	0,10
F	-	-	-	-
Fe	8	-	330	2
Hg	<10	-	-	-
I	-	-	-	-
K	<10	4	200	0,6
Mg	3.30	2	500	0,2
Mn	8	0,8	-	-
Na	20	9	20	9
Ni	<1	0,20	<1	0,20
Pb	1,2	1	1,2	1
Rb	-	-	-	-
Sb	-	-	-	-
Se	-	200	-	200
Si	18	-	18	-
Sn	0,60	0,20	0,60	0,20
Sr	0,40	0,30	0,40	0,30
Th	-	-	-	-
Ti	-	-	-	-
Tl	0,10	0,10	0,10	0,10
U	-	-	-	-
V	<2,40	-	<2,40	-
Zn	<1	<1	<1	<1

da, que possa ser apoiada no interior do dessecador. O conjunto fica fechado por cerca de 10-15 dias sob temperatura ambiente. A concentração do ácido no bquer é determinada por volumetria de neutralização.

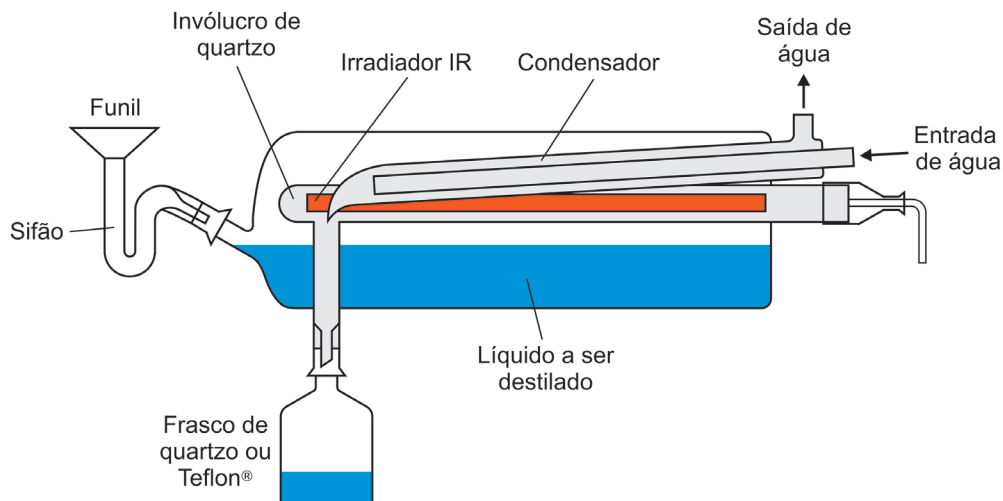


Figura 3.6. Corte esquemático de um destilador “sub-boiling”. Adaptada das referências 16 e 31.

Tabela 3.11. Impurezas residuais em água purificada por destilação abaixo do ponto de ebulição e em diferentes ácidos com diferentes graus de pureza. Dados em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Adaptada das referências 16,19 e 31.

	Cd	Cu	Fe	Al	Pb	Mg	Zn
$\text{H}_2\text{O sub-boiling}$	0,01	0,04	0,32	<0,05	0,02	<0,02	<0,04
10 mol $\text{L}^{-1}$ HCl sub-boiling	0,01	0,07	0,6	0,07	0,05	0,20	0,2
10 mol $\text{L}^{-1}$ HCl ultrapuro <sup>a</sup>	0,03	0,2	11	0,8	0,13	0,5	0,3
12 mol $\text{L}^{-1}$ HCl pró-análise	0,1	1,0	100	10	0,5	14	8,0
15 mol $\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ sub-boiling	0,001	0,25	0,2	<0,005	<0,02	0,15	0,04
15 mol $\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ ultrapuro <sup>a</sup>	0,06	3,0	14	18	0,7	1,5	5,0
15 mol $\text{L}^{-1}$ $\text{HNO}_3$ pró-análise	0,1	2,0	25	10	0,5	22	3,0
54% HF sub-boiling	0,01	0,5	1,2	2,0	0,5	1,5	1,0
40% HF ultrapuro <sup>a</sup>	0,01	0,1	3,0	1,0	3,0	2,0	1,3
54% HF pró-análise	0,06	2,0	100	5,0	4,0	3,0	5,0

<sup>a</sup> Produto comercial

### 3.3.3. Contaminações por impurezas em frascos de reação e recipientes

Em princípio, nenhum material é absolutamente resistente a uma solução, mesmo que somente água entre em contato com o mesmo. Consequente-



mente, elementos presentes no material poderão ser encontrados na solução em maior ou menor quantidade. Essa quantidade dependerá do material, da composição da solução, do tempo de contato e da temperatura. Por exemplo, o vidro borossilicato, que contém vários elementos em diferentes concentrações (Tabela 3.12), é um material impuro quando comparado ao quartzo, polietileno, polipropileno e polímeros fluorados, *e.g.* politetrafluoretileno (PTFE), perfluoroalcoxi (PFA) e fluoroetilenopropileno (FEP). Além disso, as perdas por adsorção em vidros podem ser elevadas (item 3.5). Assim, como regra geral, soluções de amostras e soluções-padrão não devem ser armazenadas em vidro para determinação de elementos-traço.

### **Quartzo**

Embora seja disponível em diferentes graus de pureza, o quartzo pode ser considerado um dos materiais mais puros encontrados no mercado. O quartzo é composto quase que exclusivamente de  $\text{SiO}_2$  e a concentração de elementos-traço dependerá do tipo de quartzo e do método de produção.<sup>23</sup> O quartzo encontrado nos laboratórios pode ser do Tipo I (fusão eletrotérmica) ou do Tipo II (fusão com chama  $\text{H}_2 - \text{O}_2$ ). O quartzo Tipo II apresenta maior pureza porque os elementos contaminantes são volatilizados na chama. Quartzo sintético é obtido por hidrólise de  $\text{SiCl}_4$  na fase vapor (Tipo III) ou por oxidação e fusão elétrica de  $\text{SiCl}_4$  (Tipo IV). Heralux® e Suprasil®, marcas registradas da Heraeus, correspondem aos quartzos Tipo II e Tipo III, respectivamente. A Tabela 3.13 mostra as principais impurezas que podem ser encontradas nos vários tipos de quartzo. Vide também a Tabela 3.12 que permite a comparação com outros materiais.

### **Polímeros sintéticos**

Como o custo relativamente elevado do quartzo restringe seu uso, alternativamente, materiais poliméricos sintéticos de alta pureza (*e.g.* PTFE, PFA e FEP) podem ser usados em muitas aplicações. O custo depende do tipo de polímero, das propriedades físicas e do grau de pureza de cada material.

### **Polietileno, polipropileno e polímeros fluorados**

Tanto frascos de LDPE (polietileno de baixa densidade), como de HDPE (polietileno de alta densidade), podem ser usados para o armazenamento de solu-

**Tabela 3.12.** Impurezas em diferentes materiais (ng g<sup>-1</sup>). Adaptada das referências 16 e 19.

Elemento	Carbono Vítreo	PTFE Teflon®	Quartzo Heralux®	Quartzo Suprasil®	Vidro Borossilicato
B	100	-	100	10	principal
Na	350	25000	1000	10	principal
Mg	100	-	100	100	6x10 <sup>5</sup>
Al	6000	-	30000	100	principal
Si	85000	-	principal	principal	principal
K	80000	-	800-3000	100	10 <sup>6</sup>
Ti	12000	-	800	100	3000
Cr	80	30	5	3	3000
Mn	100	-	10	10	6000
Fe	2000	10	800	200	2x10 <sup>5</sup>
Co	2	2	1	1	100
Ni	500	-	-	-	2000
Cu	200	20	70	10	1000
Zn	300	10	50	100	3000
As	50	-	80	0,1	500-22000
Cd	10	-	10	-	1000
Sb	10	0,4	2	1	8000
Hg	1	10	1	1	-

Teflon® é marca registrada da DuPont; Heralux® e Suprasil® são marcas registradas da Heraeus.

**Tabela 3.13.** Impurezas de alguns elementos em vidro borossilicato e diferentes tipos de quartzo. Dados em µg g<sup>-1</sup>. LOD = limite de detecção. Adaptada da referência 23.

Elemento	Vidro borossilicato	Quartzo (Tipo I)	Quartzo (Tipo II)	Quartzo (Tipo III)
Al	Principal	74	68	< 0,25
B	Principal	4	0,3	0,1
Ca	1000	16	0,4	< 0,1
Cr		0,1	< LOD	0,03
Cu		1	1	< 1
Fe	3000	7	1,5	< 0,2
K	3000	6	< 1	0,1
Li		7	1	< LOD
Mg	600	4	< LOD	< LOD
Mn	1000	1	0,2	< 0,02
Na	Principal	9	5	< 0,1
Sb	2,9	0,3	0,1	0,1

ções visando à determinação de elementos-traço. O LDPE é produzido por polimerização do etileno sob alta pressão. O HDPE é produzido sob baixa pressão, e a polimerização é catalisada por metais de transição (Al, Ti, Zr, V e Cr). A temperatura máxima de uso do LDPE é de 80 °C, ao passo que o HDPE pode ser usado até 110 °C. Não obstante, considerando-se os potenciais contaminantes, o polietileno de baixa densidade é preferível ao de alta densidade.

O polipropileno (PP) é produzido cataliticamente com Al e Ti a partir do propileno e também pode conter teores elevados de alguns contaminantes. Esse polímero é estável até 135 °C e pode ser usado para armazenar soluções, mas é recomendável avaliar sua qualidade *a priori* visando à determinação de analitos com teores menores que 10 µg L<sup>-1</sup>, particularmente Al e Ti.

Polímeros fluorados são mais caros que HDPE, LDPE e PP, mas podem ser obtidos com elevado grau de pureza (Tabela 3.14). Apresentam como vantagens adicionais a maior resistência aos ácidos e possibilidade de uso em maiores temperaturas. O PTFE convencional torna-se poroso quando submetido a temperaturas maiores que 150 °C. Atualmente os fluoropolímeros mais utilizados são o PFA, FEP TFM® (PTFE modificado pela Hoescht) com temperatura operacionais máximas de 260, 200 e 300 °C, respectivamente. Esses polímeros são mais puros que o PTFE convencional e, assim, mais recomendados nos procedimentos para a determinação de elementos-traço. Desses, o TFM® é preferido para a decomposição de materiais sob altas temperaturas por sua maior resistência física e química e por proporcionar menores brancos analíticos quando comparado ao PFA. As conta-

**Tabela 3.14.** Contaminantes presentes em alguns polímeros. Valores em µg g<sup>-1</sup>. Adaptada da referência 34.

Elemento	LDPE	HDPE	PP	PFA	FEP	PTFE
Al	0,5	30	55		0,2	0,23
Ca		800				
K	> 5	> 0,6			90	
Na	1,3	15	4,8	0,1	0,4	0,16
Sb	0,005	0,2	0,6			
Ti		5	60			
Mn		0,01	0,02	0,02	0,06	
Zn		520				

minações devidas às impurezas presentes em materiais também ocorrem nos frascos, tubos e mini-frascos de amostradores, ponteiras de micropipetas, entre outros materiais. A Tabela 3.15. mostra os principais contaminantes presentes em frascos de polietileno usados em análise por ativação neutrônica instrumental.

**Tabela 3.15.** Elementos presentes em frascos plásticos para irradiação de amostras. Adaptada da referência 35.

Elementos	Massa total ( $\mu\text{g}$ ) em frascos de 1,1 g
Fe	1 – 10
Cl, Na, K, Al, Zn	0,1 - 1,0
Cu, Cd, Cr, Br, Mn	0,01 - 0,1
Sb, W, Co, As, Au	0,001 - 0,01
Se, V, La, Ag, Sc	< 0,001

### Outros materiais

Especialmente, durante a amostragem, deve-se evitar que a amostra entre em contato com outros materiais que causem contaminação. A borracha, muitas vezes usada como tampa em alguns frascos, pode contaminar as amostras por causa dos elevados teores de As, Sb, Cr, Co, Zn e Sc. O Nylon® também pode causar contaminação, pois contém altos teores de Co, assim como o cloreto de polivinila (PVC), que contém Zn, Fe, Sb e Cu em quantidades relativamente altas.

Ferramentas usadas para moer, peneirar, cortar, furar e macerar oferecem altíssimo risco de contaminação para muitos analitos. A moagem, por exemplo, deveria ser evitada sempre que possível, devido aos altos riscos de contaminação. Por outro lado, a homogeneização da amostra poderá ficar comprometida sem a moagem. Tradicionalmente, os materiais que oferecem menor risco de contaminação durante a moagem são aqueles feitos de ágata, óxido de alumínio, carbetto de tungstênio ou óxido de zircônio.<sup>36</sup> Os principais contaminantes presentes em materiais usados para moagem são apresentados na Tabela 3.16.

Em geral, para evitar ou minimizar a contaminação por componentes do sistema de moagem, estes devem ser mais duros (mais resistentes) que a amostra. Por exemplo, se carbetto de tungstênio for moído em um moinho com componentes de aço, a contaminação por Fe deverá ser alta, pois o carbetto de tungstênio é mais duro que o aço. Nesse ponto, cabe a observação<sup>37</sup> de que ao invés de moermos

a amostra, estaremos moendo componentes do moinho. Por outro lado, se um moinho de carbeto de tungstênio for utilizado para moer materiais relativamente frágeis, como  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ou dureza similar, partículas de carbeto de tungstênio poderão ser incorporadas à amostra moída.

Durante a moagem criogênica, por exemplo, quando feita em tubo de polí-carbonato por impacto de uma barra de aço contra extremidades fixas de aço, pode-se constatar dois tipos de contaminação. A primeira é causada pela fricção e atrito da amostra com as peças do conjunto de moagem (*e.g.* contaminação por Fe e Cr), ao passo que a segunda se caracteriza por contaminação cruzada, que pode ser provocada pela moagem de amostras anteriores.<sup>38</sup> A contaminação cruzada pode ser minimizada pela descontaminação dos tubos de policarbonato em banhos com ácidos,

**Tabela 3.16.** Composição aproximada de alguns materiais usados em equipamentos de moagem (dados em %). Dados compilados na referência 41.

	Ágata	Óxido de alumínio sinterizado	Zircônia	Carbeto de tungstênio	Aço cromo	Aço endurecido
$\text{SiO}_2$	99,910	0,075	0,170	-	-	-
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,020	99,70	-	-	-	-
$\text{Na}_2\text{O}$	0,020	0,010	-	-	-	-
$\text{K}_2\text{O}$	0,010	-	-	-	-	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,010	0,010	0,030	-	-	-
MnO	0,010	-	-	-	-	-
CaO	0,010	0,070	1,400	-	-	-
MgO	0,010	0,075	1,400	-	-	-
$\text{ZrO}_2$	-	-	97,000	-	-	-
WC	-	-	-	94,000	-	-
Fe	-	-	-	-	84,890	96,845
Cr	-	-	-	-	12,000	1,850
C	-	-	-	-	2,200	1,050
Si	-	-	-	-	0,400	0,350
P	-	-	-	-	0,030	0,030
S	-	-	-	-	0,030	0,025
Mn	-	-	-	-	0,450	0,450
Ni	-	-	-	-	-	0,300
Co	-	-	-	6,000	-	-
Cu	-	-	-	-	-	0,300

*e.g.* 2% HNO<sub>3</sub> (v/v) e, também, é altamente recomendado que se dediquem determinados conjuntos de moagem para alguns tipos de amostras que são mais propensas a provocar contaminação cruzada, como é o caso de fertilizantes e solos, por exemplo.

Cabe mencionar que a contaminação por Fe foi evitada na moagem criogênica de farinha de trigo empregando-se conjuntos de moagem contendo as peças de aço inoxidável revestidas por policarbonato.<sup>39</sup> No entanto, em muitos casos, a contaminação pode ser imperceptível e até mesmo negligenciada, uma vez que contribui de maneira insignificante à incerteza da medição frente ao alto teor do analito (*e.g.* Fe e Cr) na amostra.

O nível de contaminação poderá variar com as condições de moagem e é dependente do tipo de moinho e materiais de moagem, da intensidade e duração da moagem, do desgaste das peças, da natureza da amostra e da atmosfera ambiente, entre outros fatores. Segundo Suryanarayana,<sup>40</sup> apesar de muitos fabricantes preconizarem a qualidade de seus moinhos com relação a outros, não existe ainda um trabalho sistemático sobre contaminação, comparando-se moagens sob condições idênticas.

A contaminação por Cr, Fe, Ni, Co, Mn, Cu e outros elementos também poderá ser constatada durante o corte de tecidos biológicos com escalpelos e durante a amostragem de sangue por agulhas hipodérmicas. Nesse aspecto, o uso de espátulas, facas, pinças e agulhas de plástico, titânio de alta pureza ou quartzo é recomendado.

Além disso, devem-se mencionar as perdas por volatilização que podem ocorrer durante a moagem. Nesse particular, a moagem criogênica é a melhor estratégia. Detalhes sobre esse tipo de moagem são apresentados no Capítulo 4.

Cuidados adicionais também devem ser tomados para evitar mudanças nas amostras causadas por microrganismos e/ou reações fotoquímicas, que podem alterar as formas químicas dos analitos. Nesses casos, embalagens que impedem a entrada de radiação UV-visível e a refrigeração são recomendáveis.

Além disso, precauções também devem ser tomadas com respeito aos equipamentos e acessórios usados no preparo das sub-amostras nos laboratórios. Suportes metálicos dos mais variados, como aqueles para buretas, placas aquecedoras (frequentemente com sinais de oxidação), estufas e fornos tipo mufla são potenciais fontes de contaminação.

### 3.4. PERDAS POR VOLATILIZAÇÃO

As perdas de elementos por volatilização ocorrem, principalmente, em altas temperaturas ( $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Contudo, observam-se também perdas significativas de alguns elementos sob temperatura ambiente. Os analitos podem ser perdidos na forma elementar, raramente como óxidos, e predominantemente como haletos. A Tabela 3.17 mostra exemplos de diferentes formas como os elementos podem ser perdidos por volatilização. A extensão das perdas depende do tipo de amostra e de variáveis como temperatura e tempo. No Capítulo 11, especialmente dedicado aos métodos de decomposição por combustão, são comentados os riscos de perdas por volatilização de vários analitos em diferentes amostras. De um modo geral, o mercúrio é volátil na maior parte de suas formas químicas, o mesmo ocorrendo com As, Sb, Sn, Ge e Se, porém, em menor extensão. Além disso, cloretos ou brometos de Cd, Pb, Zn são voláteis sob temperaturas elevadas (*i.e.*  $> 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Nesse sentido, o conhecimento prévio da composição química das amostras permite prever os riscos de perdas por volatilização. Em alguns casos, por exemplo, espécies presentes nas amostras impedem perdas de analitos em temperaturas relativamente elevadas.

O Hg pode ser perdido durante a amostragem, armazenamento e preparo da amostra, ou mesmo quando soluções aquosas são armazenadas em frascos abertos ou feitos de polímeros orgânicos. As perdas de Hg podem ocorrer em poucas horas e, além disso, o Hg atravessa rapidamente paredes de frascos plásticos de polietileno ou de polipropileno. Assim, amostras para determinação de Hg não devem ser armazenadas em frascos plásticos, para evitar as perdas por volatilização e/ou evitar contaminação por Hg presente na atmosfera ambiente.

Durante a dissolução de metais e ligas metálicas com ácidos não oxidantes, os elementos S, P, As, Sb, Bi, Se ou Te podem ser separados e/ou perdidos na forma de hidretos voláteis. Além disso, hidretos também podem ser perdidos durante a amostragem. O odor característico de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{PH}_3$  é uma indicação da perda de P e S por volatilização, quando se utilizam ferramentas de corte ou furadeiras, por exemplo.

Haletos voláteis de As(III), Sb(III), Sn(IV), Ge(IV), Se(IV), Pb(IV) também podem ser perdidos durante a evaporação de soluções ácidas ou durante a combustão de materiais orgânicos. Durante a calcinação de sedimentos para eliminar a matéria orgânica, que normalmente é feita em temperaturas acima de  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,

**Tabela 3.17.** Elementos e compostos que podem ser perdidos por volatilização. Dados reproduzidos com permissão da John Wiley and Sons.

Forma	Elementos
Elementar	As, Te, Sb, Se, Sn, Cd, Pb, Tl, Zn, Hg, S, P, Br, I
Óxidos	As, S, Se, Te, Re, Ru, Os, Cd, Hg, Zn
Fluoretos	B, Si, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W, Re, Ru, Os, Ir, Hg
Cloretos	Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Ti, Zr, Hf, Ce, V, Nb, Ta, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Os, Au, Zn, Cd, Pb, Hg
Hidretos	Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te

a perda desses elementos pode ser significativa. A Tabela 3.18 mostra as temperaturas de ebulição de alguns haletos.

A determinação de elementos-traço requer, muitas vezes, uma etapa de pré-tratamento da amostra para concentrar o analito. Um dos métodos mais simples baseia-se na evaporação do solvente, que pode ser feita em frascos abertos com aquecimento por convecção (placas aquecedoras, blocos de aquecimento ou mantas), assistida por radiação micro-ondas ou em sistemas rotoevaporadores. A eficiência de evaporação do solvente depende do sistema escolhido e do meio reacional, que pode originar misturas azeotrópicas, com temperaturas de ebulição de até 150 °C.

**Tabela 3.18.** Sais voláteis de alguns elementos. Adaptada da referência 42.

Elemento	Sais voláteis	Temperatura de ebulição (°C)
Chumbo	PbCl <sub>4</sub>	50
Arsênio	AsCl <sub>3</sub>	130
	AsF <sub>3</sub>	58
Antimônio	SbF <sub>5</sub>	150
	SbCl <sub>5</sub>	79
Germânio	GeBr <sub>4</sub>	26
	GeCl <sub>4</sub>	87
Selênio	SeCl <sub>4</sub>	191 (sublima)
	SeF <sub>4</sub>	106
Estanho	SnCl <sub>4</sub>	115
Vanádio	VCl <sub>4</sub>	152



As separações por volatilização de elementos e compostos indesejáveis que possam interferir na determinação dos analitos, também são usuais em muitos procedimentos. É comum evaporar um ácido até quase a secura, ou eliminá-lo, para evitar a formação de precipitados ou complexos. Nesse caso, a temperatura poderá atingir 220 °C. Alternativamente, o analito pode ser separado da matriz por destilação e coletado em uma solução absorvedora ou em uma superfície sólida quimicamente modificada. Neste caso, além da separação do analito, promove-se a concentração do mesmo. Idealmente, esses procedimentos devem ser feitos sem que ocorram perdas dos analitos.

Certamente, os erros sistemáticos causados pela volatilização durante a decomposição das amostras podem ser evitados com a utilização de sistemas fechados e uso de materiais apropriados. Decomposições com ácidos em sistemas abertos requerem várias precauções como, por exemplo, o rigoroso controle da temperatura. Decomposições por fusão podem implicar em perdas de inúmeros elementos por volatilização (Tabela 3.19).

**Tabela 3.19.** Perdas por volatilização durante a fusão de alguns materiais. Adaptada das referências 43 e 44. Dados reproduzidos com permissão da CEM Corporation.

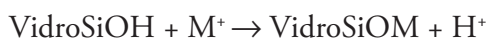
Fundente	Temperatura de fusão (°C)	Cadinho	Amostras	Elementos voláteis
LiBO <sub>2</sub> ou Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	900 - 950	Pt Pt-Au Grafite	silicatos, solos, óxidos, carbonatos, sulfatos, fosfatos, fluoretos	Ag, As, Bi, Br, Cd, Cl, F, Ga, Hg, In, I, Os, Pb, Re, Ru, S, Sb, Se, Te, Tl, Zn
KHSO <sub>4</sub> ou K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	420 - 700	Pt	sulfetos, óxidos de Be, Cr, Fe, Nb, Ta, Ti, Zr, óxidos de lantanídeos	Bi, Cd, Hg, Pb, S, Sb, Se, Tl, Zn
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	450 - 1000 máximo 450°C	Ni, Fe, Ag, Zr, Pt Carbono vítreo	Concentrados de metais preciosos, refratários, solos, silicatos, óxidos de Al, Ti, Fe, Mn, Cr, Sn, Zn, Nb, Ta, ligas metálicas a base de zinco, minérios	Cd, Hg

### 3.5. ERROS DEVIDOS À ADSORÇÃO E DESSORÇÃO

Os teores de elementos-traço em soluções podem ser afetados por efeitos de adsorção ou dessorção. Por meio desses processos, espécies podem ser adsorvidas à superfície interna dos frascos de reação ou de armazenamento e, posteriormente, serem lixiviadas com a mudança da composição da solução. Segundo Massee *et al.*,<sup>45</sup> as perdas de elementos por adsorção tornam-se apreciáveis em concentrações menores que  $10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup> e são da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-12}$  mol cm<sup>-2</sup>. Segundo esses autores, os vários fatores envolvidos nas perdas por adsorção podem ser classificados em quatro categorias. A primeira delas refere-se ao analito propriamente dito, especialmente a sua forma química e concentração. A segunda categoria refere-se às características da solução, como a presença de ácidos (pH), materiais dissolvidos (*e.g.* salinidade e dureza), agentes complexantes, gases dissolvidos (especialmente O<sub>2</sub>), espécies que podem influir no estado de oxidação, materiais em suspensão e micro-organismos. A terceira categoria refere-se às propriedades dos frascos de armazenamento das soluções, como a composição química, a rugosidade e porosidade, a limpeza, e a superfície específica dos mesmos. A quarta categoria é constituída por fatores externos, como a temperatura, o tempo de contato, exposição à luz e agitação. Assim, deve-se ter em mente que a quantidade de elementos adsorvidos depende de um grande número de fatores, que dificilmente podem ser especificados conjuntamente.

Perdas significativas de elementos por adsorção poderão ocorrer especialmente quando a solução da amostra entrar em contato com uma grande área superficial. Esse é o caso durante filtrações, emprego de colunas de troca iônica e mudanças de recipientes. De acordo com Tölg e Tchöpel,<sup>1</sup> as seguintes precauções devem ser tomadas para minimizar as perdas de elementos por adsorção:

- a) Usar frascos de quartzo, PTFE ou carbono vítreo. O vidro não é um material adequado na determinação de elementos-traço porque pode ocorrer adsorção pelos grupos silanóis, processo fortemente influenciado pelo pH da solução:



- b) A superfície e o volume do frasco, assim como o volume da solução da amostra devem ser os menores possíveis;

- c) O contato entre a solução da amostra e a superfície do frasco deve ser o menor possível;
- d) As soluções das amostras devem ser acidificadas, se possível, porque as perdas são menores quando comparadas com soluções neutras ou alcalinas;
- e) A limpeza e pré-condicionamento dos frascos utilizados devem ser feitas, idealmente, com vapores ácidos. Esse procedimento reduz consideravelmente os brancos, assim como as perdas por adsorção.

Elementos-traço também podem ser perdidos por deposição eletroquímica, durante a amostragem e preparo da amostra.<sup>1</sup> Esse processo ocorre quando os elementos dissolvidos em um eletrólito entram em contato com a superfície de um metal mais eletronegativo. Nesse caso, o elemento-traço (*e.g.* Pt, Pd, Au, Hg e Cu) deposita sobre a superfície metálica, sendo removido da solução. Perdas de elementos por eletrodeposição podem ocorrer durante a amostragem, moagem, corte e homogeneização, particularmente quando amostras aquosas e tecidos ou fluidos biológicos, como peixes, carnes, sangue, frutas, entram em contato com ferramentas metálicas. Esse processo pode ser evitado ou minimizado congelando-se a amostra em nitrogênio líquido e manipulando-a enquanto estiver congelada.

### 3.5.1. Limpeza e descontaminação de materiais

A descontaminação de materiais é um pré-requisito indispensável para evitar erros devidos à dessorção de contaminantes e/ou adsorção dos analitos na superfície de frascos de reação e armazenagem. Aqui serão apresentados somente os métodos de descontaminação mais clássicos:

**Método 1.** Descontaminação de frascos de LDPE, PP, PTFE, FEP ou PFA recomendado por Moody e Lindstron.<sup>34</sup>

Este procedimento é um dos mais clássicos da literatura. Segundo os autores o HCl é o melhor ácido para a descontaminação mas, como a eficiência da limpeza varia com o elemento e com o material, recomenda-se a descontaminação adicional com HNO<sub>3</sub>. Geralmente não é necessário o uso de ácidos de alta pureza, mas o tempo requerido para a descontaminação pode ser um aspecto crítico. As etapas desse procedimento são:

- a) Encher o recipiente com solução aquosa 1 + 1 (v/v) HCl pró-análise;
- b) Deixar em repouso por uma semana em temperatura ambiente. Para PTFE a solução ácida deverá ser aquecida a 80 °C;
- c) Esvaziar o recipiente e lavar com água desionizada ou destilada;
- d) Encher o recipiente com solução aquosa 1 + 1 (v/v) HNO<sub>3</sub> pró-análise;
- e) Deixar em repouso por uma semana em temperatura ambiente. Para PTFE a solução ácida deverá ser aquecida a 80 °C;
- f) Esvaziar o recipiente e lavar com água desionizada ou destilada;
- g) Encher com água da mais alta pureza (água Tipo I);
- h) Deixar em repouso por várias semanas e trocar a água periodicamente para garantir a limpeza;
- i) Lavar com água Tipo I e secar em capela de fluxo laminar em ambiente ISO Classe 5.

**Método 2.** Procedimento para limpeza de frascos de polietileno (LDPE) para coleta e armazenamento de águas de alta pureza. Adaptado de Barbante *et al.*<sup>46</sup>

- a) Lavar com água de torneira para remover material particulado;
- b) Remover gordura com clorofórmio e lavar com água de alta pureza (Tipo I);
- c) Deixar em imersão no primeiro banho ácido contendo 1 + 3 (v/v) HNO<sub>3</sub>/água ultrapura a 50 °C durante 2 semanas;
- d) Lavar com água Tipo I e transferir para segundo banho ácido contendo 1:1000 (v/v) HNO<sub>3</sub>/água ultrapura a 50 °C durante 2 semanas;
- e) Finalmente, lavar várias vezes com água Tipo I, encher os frascos com HNO<sub>3</sub> de alta pureza e guardá-los em bolsas de polietileno de duas camadas, previamente descontaminadas em banho ácido.

Observa-se também o inconveniente do longo tempo requerido para a descontaminação.

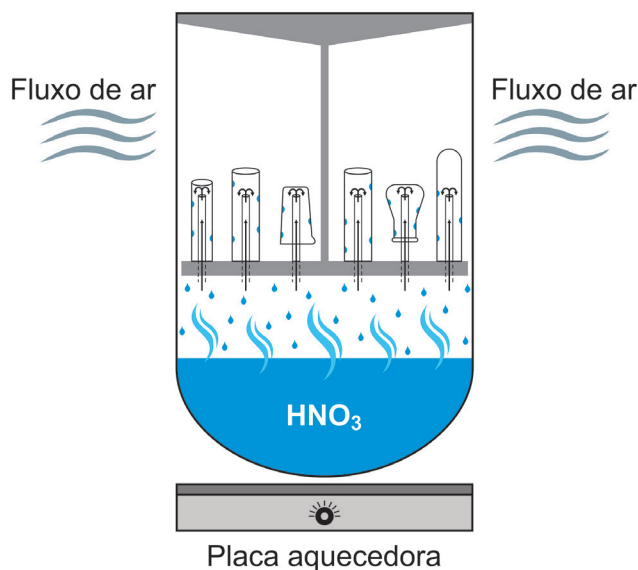
**Método 3.** Descontaminação com vapores ácidos

Considerado o método mais rápido e mais efetivo na descontaminação de recipientes plásticos ou de quartzo, baseia-se na limpeza com vapores de ácidos nítrico ou clorídrico. O método pode ser implementado nos laboratórios, utilizando-se um sistema fechado, de tal forma que os vapores do ácido se condensem,

principalmente, nas paredes internas dos recipientes, lavando-os continuamente.

A Figura 3.7 mostra o corte de um aparelho desenvolvido para limpeza/descontaminação de materiais (quartzo, PTFE, FEP e TFM<sup>®</sup>) como balões volumétricos, frascos para armazenamento de soluções, tubos de digestão, copos, entre outros. Em geral, os materiais são limpos com vapor de HNO<sub>3</sub> durante a noite, sendo posteriormente lavados com água de alta pureza (Tipo I), secos e armazenados em ambiente Classe 100.

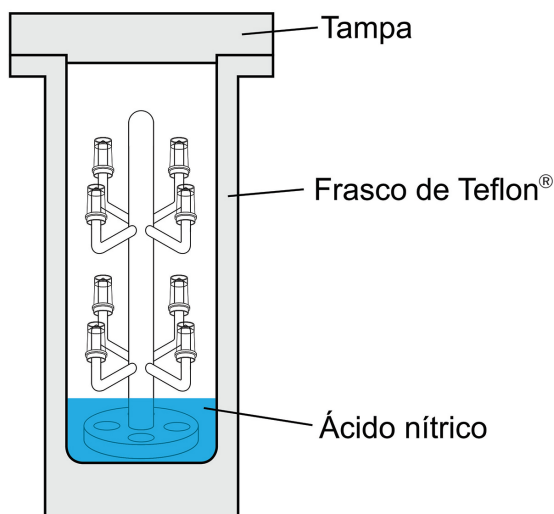
Segundo Tölg e Tschöpel,<sup>1</sup> a lavagem contínua durante 4-6 h com vapor de HNO<sub>3</sub> e subsequente lavagem com vapor de água durante 1-2 h são suficientes para efetiva descontaminação de vários elementos presentes em diferentes materiais, com exceção do Fe em PTFE.



**Figura 3.7.** Aparelho para limpeza e purificação de frascos com vapor ácido. Adaptada da referência 14. Reproduzida com permissão da Milestone Srl.

A limpeza com vapor de HNO<sub>3</sub> tem sido muito recomendada para a descontaminação de frascos de TFM<sup>®</sup> e outros materiais de alta pureza utilizados na decomposição de amostras em fornos de micro-ondas. Existem sistemas alternativos no mercado<sup>14</sup> em que o volume interno útil permite a limpeza (descontaminação) de um grande número de frascos, que podem ser mantidos no interior do aparelho até sua utilização. Outros argumentos a favor deste método de limpeza, comparativamente aos métodos que se baseiam na lixiviação dos contaminantes

(frascos cheios com ácidos de alta pureza) é que, além de ser mais rápido, utiliza-se vapor de alta pureza a partir de  $\text{HNO}_3$  pró-análise. Segundo Tölg e Tschöpel,<sup>1</sup> após esse procedimento de limpeza, as perdas por adsorção diminuem consideravelmente. Copos de autoamostradores (2-3 mL) podem ser eficientemente descontaminados em frascos de reação utilizados em sistemas de decomposição assistidos por radiação micro-ondas utilizando o mesmo procedimento.<sup>47</sup> A Figura 3.8 mostra um esquema que permite descontaminar até 6 copos em cada frasco, dependendo do volume do frasco de reação e dos copos.



**Figura 3.8.** Descontaminação de copos de autoamostradores com vapor ácido em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas. Adaptada da referência <sup>47</sup> e reproduzida com permissão da Elsevier.

### 3.5.2. Uma recomendação para armazenamento/preservação de soluções para determinação de elementos-traço

Um dos melhores trabalhos descritos na literatura sobre amostragem e preservação de amostras de águas, visando à determinação de elementos-traço, contém uma tabela que reúne os métodos utilizados com sucesso no armazenamento das amostras. Parte dos dados compilados por Ralph Sturgeon, Shier Berman e Klaus Kremling<sup>6</sup> são apresentados na Tabela 3.20.

**Tabela 3.20.** Preservação de amostras de águas naturais para determinação de elementos-traço. Dados selecionados de Sturgeon *et al.*<sup>6</sup>

Elemento	Amostra	Material	Preservação	Período de armazenamento
Zn	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar não filtrada	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 4 anos
Cd	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar não filtrada	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 4 anos
Pb	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar não filtrada	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 4 anos
Cu	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar não filtrada	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 4 anos
Ni	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar não filtrada	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 4 anos
Fe	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar não filtrada	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 4 anos
Mn	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar não filtrada	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 4 anos
Cr	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar não filtrada	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 4 anos
As	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses
	Água de mar	Polietileno	pH 1,6; 23°C	> 3 anos
Se	Água de rio filtrada	Polietileno	pH 1,6; 5°C	> 18 meses

### 3.6. ERROS DEVIDOS À DECOMPOSIÇÃO OU DISSOLUÇÃO INCOMPLETA DAS AMOSTRAS

#### 3.6.1. Erros devidos à decomposição incompleta de materiais orgânicos

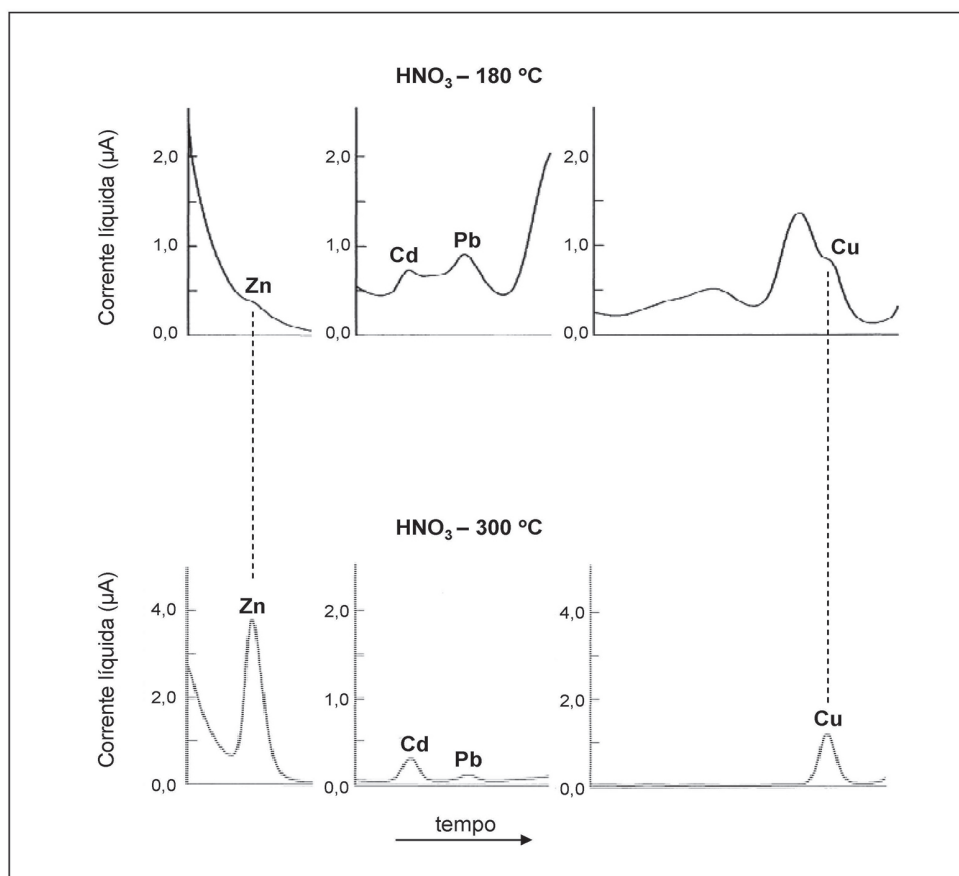
Quando se decompõe uma amostra, é possível a obtenção de soluções verdadeiras (*i.e.* observa-se por inspeção visual somente uma fase), que podem ser ou não compatíveis com os métodos de determinação escolhidos. Em alguns casos, o analito pode estar na forma de um complexo solúvel que não reage com um reagente cromogênico, ou que interfere na sua determinação. Em outros, o alto teor de carbono residual poderá afetar a exatidão dos resultados analíticos. As interferências podem ser previstas, e devidamente evitadas, dependendo da amostra e do método de decomposição escolhido.

Amostras orgânicas são usualmente decompostas completamente quando reagem com ácido nítrico sob alta pressão (> 25 bar). Proteínas e gorduras (*e.g.* carnes, leite), entretanto, produzem resíduos orgânicos,<sup>48,49</sup> os quais não são decompostos pelo ácido nítrico se a temperatura for de apenas 180 °C. Carboidratos puros (*e.g.* açúcar e celulose) são completamente oxidados pelo ácido nítrico a 180 °C e, nesses casos, baixas concentrações de metais, que permanecem nas cinzas, podem ser determinadas por voltametria de redissolução anódica, por exemplo, ou por outras técnicas analíticas. Soluções praticamente isentas de carbono residual também são obtidas quando gorduras que não contêm ácidos graxos insaturados são decompostas. Entretanto, se as gorduras a serem digeridas possuírem ácido linoléico ou ésteres do ácido linolênico, o ácido 1,2-ciclopropanodicarboxílico é formado pela reação com ácido nítrico, sendo estável na solução resultante (digerido) e permanecendo como resíduo ou carbono residual.

A decomposição de substâncias contendo proteínas (e de todas as substâncias contendo aminoácidos) produz ácidos benzóicos nitrificados, formados a partir da fenilalanina pela digestão com ácido nítrico, os quais são eletroativos. Como outros produtos da decomposição de aminoácidos permanecem nos digeridos, além dos ácidos nitrobenzóicos, interferências são igualmente esperadas, à semelhança do que ocorre na decomposição de amostras contendo ácidos linoléico e linolênico.<sup>48,49</sup>

É importante lembrar que, mesmo aumentando-se o tempo de reação e o volume de ácido nítrico, não ocorrerá a mineralização desses resíduos orgânicos se a decomposição for feita entre 180 e 200 °C. Entretanto, Würfels *et al.*<sup>48,49</sup> observaram que, quando as decomposições eram feitas com HNO<sub>3</sub> a 300 °C, os teores de carbono residual diminuam consideravelmente e deixavam de interferir em medições feitas por técnicas eletroanalíticas. Sinais de onda quadrada para Zn, Cd, Pb e Cu obtidos por voltametria de redissolução anódica, empregando-se digeridos de amostras de alga (NIES - Material certificado de referência de *Sargassum fulvellum* Nr. 9) e mexilhão (NIES - Material certificado de referência de *Mytilus edulis* Nr. 6), indicaram que não permaneciam resíduos orgânicos indesejáveis na solução resultante (Figura 3.9). De fato, quando as digestões eram feitas a 180 °C, os teores de carbono residual variavam entre 2 e 4 %; após a digestão a 300 °C, o teor de carbono residual foi menor que 0,2%. Antes das determinações, as soluções foram evaporadas à secura para remover o NO<sub>2</sub> dissolvido, o qual interferiria nas determinações voltamétricas.<sup>48,49</sup>





**Figura 3.9.** Sinais de zinco, cádmio, chumbo e cobre obtidos por voltametria de redissolução anódica em amostras digeridas com HNO<sub>3</sub> em sistema fechado a 180 e 300 °C. Adaptada da referência 48. Dados reproduzidos com permissão da Springer.

Normalmente, os compostos orgânicos não digeridos não afetam as técnicas de espectrometria atômica, mesmo quando os teores de carbono residual são relativamente elevados (*e.g.* 10-30%). Entretanto, o carbono residual elevado pode contribuir para aumentar o sinal de absorção de fundo em espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, nos casos em que a etapa de pirólise não completar a decomposição. No caso da determinação elemental por ICP OES, altos teores de carbono, assim como fósforo e enxofre, podem causar interferências espectrais (aumento na intensidade dos sinais de emissão dos analitos) devido a reações de transferência de carga.<sup>50</sup>

Recentemente, em estudo realizado por Wiltsche *et al.*<sup>51</sup>, interferências positivas causadas pelo excesso de carbono foram observadas na emissão de 157 linhas de 36 elementos em ICP OES. Os teores elevados de carbono foram alta-

mente dependentes da instrumentação utilizada, sendo devidos, basicamente, à combinação de 5 fatores: (i) perturbações na nebulização, dependendo da fonte de carbono presente na amostra; (ii) reações de troca de cargas induzidas pelo carbono residual; (iii) variações na impedância do plasma causadas pelas altas quantidades de carbono; (iv) efeito de pinçamento térmico (do inglês “*thermal pinch effect*”), causando diminuição no volume do ICP e (v) o estado da matéria (gás ou líquido) das fontes de carbono introduzidas no plasma.

Uma outra fonte de erro, que pode afetar todos os métodos espectrométricos que empregam nebulização de amostras, são as mudanças na viscosidade e na tensão superficial da solução a ser analisada. Diferenças apreciáveis na nebulização de soluções de referência e das amostras são fontes de erros sistemáticos substanciais. Mais importante, entretanto, são as interferências isobáricas causadas por íons moleculares contendo carbono em ICP-MS. Essas interferências são facilmente constatadas em espectrômetros de média resolução sem dispositivos ou acessórios para minimizá-las (Tabela 3.21).

**Tabela 3.21.** Interferências espectrais em espectrometria de massas causadas pela presença de carbono residual. Dados compilados da referência 52.

Massa	Íon interferente	Analito (% abundância)
24	$^{12}\text{C}^{12}\text{C}^+$	$^{24}\text{Mg}$ (78,6)
26	$^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$	$^{26}\text{Mg}$ (11,3)
28	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$	$^{28}\text{Si}$ (92,2)
48	$^{12}\text{C}^{36}\text{Ar}^+$	$^{48}\text{Ca}$ (0,18) e $^{48}\text{Ti}$ (73,5)
52	$^{12}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$	$^{52}\text{Cr}$ (83,8)
53	$^{13}\text{C}^{40}\text{Ar}^+$	$^{53}\text{Cr}$ (9,6)

Geralmente, para se oxidar amostras biológicas quase completamente, independentemente de sua composição química, pode-se fazer uma digestão utilizando somente  $\text{HNO}_3$  a 300 °C durante 2 h, conforme sugerido por Würfels *et al.*,<sup>49</sup> ou empregar outras estratégias de preparo que são descritas nos Capítulos 9-12. No método proposto por Würfels *et al.*,<sup>49</sup> acima de 99,9% do conteúdo original em carbono da amostra podem ser oxidados, *i.e.* as soluções resultantes apresentarão baixos teores de carbono residual.

É oportuno observar que também são esperados erros causados pelas variações no teor de ácido residual que podem ser observadas nas soluções obtidas por

métodos de decomposição por via úmida em sistemas abertos. As situações mais críticas são observadas em ICP-MS, dependendo do ácido e sua concentração na solução da amostra. Na Tabela 3.22 observa-se que interferências causadas pelo ácido nítrico não são críticas, formando-se somente o íon  $\text{ArN}^+$ , que irá interferir nas medidas dos isótopos de massa 54 dos íons  $\text{Fe}^+$  e  $\text{Cr}^+$ . Nesse caso, elegem-se outros isótopos do Fe e do Cr, mais abundantes, e que não sofrem interferências. Ademais, teores residuais de ácidos perclórico ou clorídrico podem comprometer totalmente as determinações de vanádio e de arsênio por ICP-MS. Entretanto, cabe observar que interferências isobáricas podem ser superadas por estratégias como câmaras de reação/colisão ou espectrômetros de alta resolução.

**Tabela 3.22.** Interferências isobáricas em diferentes meios ácidos. Dados compilados da referência 52.

Ácido	Íons	m/z	Íon do analito (% de abundância)
$\text{HNO}_3$	$\text{N}^+$	14	
	$\text{ArN}^+$	54	$^{54}\text{Fe}^+$ (5,8) $^{54}\text{Cr}^+$ (2,3)
$\text{HCl}$ , $\text{HClO}_4$	$\text{Cl}^+$	35 e 37	
	$\text{ClO}^+$	51	$^{51}\text{V}^+$ (99,7)
		53	$^{53}\text{Cr}^+$ (9,6)
	$\text{ArCl}^+$	75	$^{75}\text{As}^+$ (100)
		77	$^{77}\text{Se}^+$ (7,6)
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{S}^+$	32, 33 e 34	-----
	$\text{SO}^+$	48	$^{48}\text{Ti}^+$ (74,0)
		49	$^{49}\text{Ti}^+$ (5,5)
		50	$^{50}\text{Ti}^+$ (5,2)
		64	$^{64}\text{Zn}^+$ (48,9)
			$^{64}\text{Ni}^+$ (1,2)
		65	$^{65}\text{Cu}^+$ (30,9)
	66	$^{66}\text{Zn}^+$ (27,8)	

m= massa, z = carga

### 3.6.2. Erros devidos à dissolução/decomposição incompleta das amostras inorgânicas

Um dos erros mais sérios durante a dissolução de algumas amostras é aquele que ocorre com amostras inorgânicas polifásicas, particularmente aquelas com composição química desconhecida, quando uma ou mais fases individuais resiste aos agentes escolhidos para a decomposição. No caso de sólidos inorgânicos, a resis-

tência à dissolução depende do tipo de solvente utilizado, mas algumas substâncias não são dissolvidas mesmo em sistemas fechados com ácidos concentrados sob altas pressões e temperaturas, como nitreto de boro, carbetto de silício e topázio. Um aumento na solubilidade dos materiais está, geralmente, relacionado a mudanças na estrutura cristalina da substância a ser analisada, além de sua área superficial e porosidade.<sup>53</sup> Nesse sentido, é imprescindível que se conheçam previamente os métodos de decomposição a serem empregados e suas limitações. Em alguns casos, a dissolução é completa, mas as perdas por volatilização são consideráveis, como as que ocorrem nas decomposições por fusão.

### **3.6.3. Outros erros**

#### *3.6.3.1. Perdas de analitos por interações com frascos de reação*

Outra fonte de erro resulta da reação de componentes da amostra com os materiais empregados em alguns métodos de decomposição, particularmente quando as decomposições são feitas em cadinhos. A dimensão das perdas depende da temperatura, do material do cadinho e da composição da amostra. Se o cadinho for de porcelana ou sílica, por exemplo, o elemento pode reagir e ficar aderido nas paredes, sendo perdido neste tipo de pré-tratamento. Silicatos, fosfatos e óxidos combinam-se facilmente com o esmalte dos cadinhos de porcelana e, por essa razão, é preferível trabalhar com cadinhos de platina. Por outro lado, cadinhos de platina podem formar ligas com metais nobres.

#### *3.6.3.2. Perdas de analitos e contaminação durante lavagem de amostras*

Aplica-se, particularmente, à lavagem de vegetais, como folhas, raízes e frutos, para remover contaminantes. As lavagens podem ser feitas conforme discutido no Capítulo 4, mas deve-se tomar o cuidado com possíveis perdas por lixiviação e contaminações. Nesse sentido, recomenda-se a leitura do artigo de Markert,<sup>54</sup> que faz uma boa revisão sobre esse tema. Quando a lavagem é imprescindível, as perdas por lixiviação podem ser minimizadas reduzindo o tempo de lavagem. Em geral, a lavagem ultrassônica não é recomendável por potencializar as perdas por lixiviação (vide Capítulo 6). Para evitar a contaminação durante a lavagem, deve-se usar água de alta pureza Tipo I.

---

## REFERÊNCIAS

1. TÖLG, G.; TSCHÖPEL, P. **Systematic Errors in Trace Analysis**. In: Alfassi, Z. E., Eds, **Determination of trace elements**, Weinheim: Verlag, 1994. p. 1-38.
2. ABBEY, S. Reliability in the analysis of rocks and minerals. **Analytical Chemistry**, 53, 528A-534A, 1981.
3. SENISE, P. E. A. A química analítica na formação do químico. **Química Nova**, 5, 137-143, 1982.
4. LAMBERTY, A.; NEVEL, L. V.; MOODY, J. R.; DE BIÈVRE, P. The IRMM - International Measurement Evaluation Programme, IMEP. **Accreditation and Quality Assurance**, 1, 71-82, 1996.
5. VAN NEVEL, L.; TAYLOR, P. D. P.; ORNEMARK, U.; MOODY, J. R.; HEUMANN, K. G.; DE BIEVRE, P. The International Measurement Evaluation Programme (IMEP) IMEP-6: "Trace elements in water". **Accreditation and Quality Assurance**, 3, 56-68, 1998.
6. STURGEON, R.; BERMAN, S. S.; KREMLING, K. Sampling and storage of natural water for trace metals. **CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry**, 18, 209-244, 1987.
7. GY, P. Sampling of discrete materials - a new introduction to the theory of sampling: I. Qualitative approach. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 74, 7-24, 2004.
8. ESBENSEN, K. H.; RAMSEY, C. A. QC of Sampling Processes - A First Overview: From Field to Test Portion. **Journal of AOAC International**, 98, 282-287, 2015.
9. ESBENSEN, K. H.; WAGNER, C. Theory of sampling (TOS) versus measurement uncertainty (MU) – A call for integration. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 57, 93-106, 2014.
10. PETERSEN, L.; DAHL, C. K.; ESBENSEN, K. H. Representative mass reduction in sampling - a critical survey of techniques and hardware. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, 74, 95-114, 2004.
11. RAMSEY, M. H.; THOMPSON, M. Uncertainty from sampling, in the context of fitness for purpose. **Accreditation and Quality Assurance**, 12, 503-513, 2007.
12. BODE, P. Apontamentos de aula da Disciplina Metrologia (CEN5761), PPG em Ciências CENA-USP. Interfaculty Reactor Institute, Delft University of Technology, 2005.
13. MURPHY, T. **The Role of Analytical Blank in Accurate Trace Analysis**. In: LaFleur, P. D., Eds, **National Bureau of Standards Special Publication 422: Accuracy in Trace Analysis: Sampling, Sample Handling, and Analysis**, Gaithersburg, Maryland: National Bureau of Standards, 1976. p. 509-539.
14. RICHTER, R. C.; NÓBREGA, J. A.; PIROLA, C. **Think Blank - Clean Chemistry Tool for Atomic Spectroscopy**. Sorisole: Milestone Press, 2016. 102 p.

15. KINGSTON, H. M.; WALTER, P. J.; CHALK, S.; LORENTZEN, E.; LINK, D. **Environmental Microwave Sample Preparation: Fundamentals, Methods, and Applications**. In: Kingston, H. M.; Haswell, S. J., Eds, **Microwave-Enhanced Chemistry - Fundamentals, Sample preparation, and Applications**, Washington American Chemical Society, 1997. p. 223-349.
16. KNAPP, G. **Systematic errors in sample preparation**. In: Krug, F. J., Eds, **I Workshop sobre Métodos de Decomposição de Amostras**, Piracicaba, Brazil: 1996. p. 12.
17. TSCHÖPEL, P. Comunicação pessoal. 1989.
18. BENETT, E. S. F. E o impacto de uma norma ISO na classificação de salas limpas. **Revista da Sociedade Brasileira de Controle de Contaminação**, 6, 20-23, 1998.
19. TSCHÖPEL, P.; KOTZ, L.; SCHULZ, W.; VEBER, M.; TÖLG, G. Causes and elimination of systematic errors in the determination of elements in aqueous solutions in the ng/mL and pg/mL range. **Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie**, 302(1), 1-14, 1980.
20. MOODY, J. R. NBS Clean laboratories for trace element analysis. **Analytical Chemistry**, 54, 1358A-1376A, 1982.
21. DARLING, R. B. EE-527: MicroFabrication - Clean rooms. Department of Electrical Engineering, University of Washington.
22. PENG, F.; TU, G. Estudo de salas limpas em fluxo unidirecional local. **Revista da Sociedade Brasileira de Controle de Contaminação**, 3, 29-32, 1999.
23. RICHTER, R. **Clean Chemistry. Techniques for Modern Laboratories**. Monroe, Connecticut: Milestone Press, 2003. 96 p.
24. SANSONI, B.; IYENGAR, G. V. **Sampling and Storage of Biological Materials for Trace Element Analysis** In: Eds, **Elemental Analysis of Biological Materials: Current Problems and Techniques With Special Reference to Trace Elements (IAEA Technical Report 197)**, Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 1980. p. 57-71.
25. IYENGAR, G. V.; KOLLMER, W. E.; BOWEN, H. J. M. **The Elemental Composition of Human Tissues and Body Fluids**. Weinheim: Verlag Chemie, 1978. 151 p.
26. HAMILTON, E. I.; MINSKI, M. J.; CLEARY, J. J. Problems concerning multi-element assay in biological materials. **Science of the Total Environment**, 1, 1-14, 1973.
27. MAIENTHAL, E. J. **Technical Note 545**. In: J.K., T., National Bureau of Standards, 1970. p. 53-54.
28. DARBOURET, D.; KANO, I. Ultrapure water for elemental analysis down to ppt levels. Millipore, R&D Notebook RD002. 1998.
29. DARBOURET, D.; KANO, I. Ultrapure water for elemental analysis down to ppt levels. **Acta Physica Polonica A**, 116, S-203-S205, 2009.

30. IYENGAR, G. V.; SANSONI, B. **Sample Preparation of Biological Materials for Trace Element Analysis**. In: Eds, **Elemental Analysis of Biological Materials: Current Problems and Techniques With Special Reference to Trace Elements (IAEA Technical Report 197)**, Vienna, Austria: International Atomic Energy Agency, 1980. p. 73-101.
31. KUEHNER, E. C.; ALVAREZ, R.; PAULSEN, P. J.; MURPHY, T. J. Production and analysis of special high-purity acids purified by subboiling distillation. **Analytical Chemistry**, 44, 2050-2056, 1972.
32. PAULSEN, P. J.; BEARY, E. S.; BUSHEE, D. S.; MOODY, J. R. Analysis of ultrapure reagents from a large sub-boiling still made of teflon PFA. **Analytical Chemistry**, 61, 827-830, 1989.
33. MOODY, J. R.; WISSINK, C. W.; BEARY, E. S. Design principles for a large high-efficiency sub-boiling still. **Analytical Chemistry**, 61, 823-827, 1989.
34. MOODY, J. R.; LINDSTROM, R. M. Selection and cleaning of plastic containers for storage of trace element samples. **Analytical Chemistry**, 49, 2264-2267, 1977.
35. HEYDORN, K.; DAMSGAARD, E. Gains or losses of ultratrace elements in polyethylene containers. **Talanta**, 29, 1019-1024, 1982.
36. RETSCH. **The Art of Milling**. Haan: Retsch GmbH, 2008. 55 p.
37. NÓBREGA, J. A. Técnicas de moagem: aspectos gerais e práticos. São Paulo: Conferência ministrada no V Workshop sobre Preparo de Amostras, 2004.
38. POUZAR, M.; KREJCOVA, A.; CERNOHORSKY, T.; PESKOVA, K. Study of contamination sources in the process of cryogenic grinding. **Talanta**, 76, 254-258, 2008.
39. PERUCHI, L. C.; NUNES, L. C.; CARVALHO, G. G. A. D.; GUERRA, M. B. B.; ALMEIDA, E.; RUFINI, I. O.; JR, D. S.; KRUG, F. J. Determination of inorganic nutrients in wheat flour by laser-induced breakdown spectroscopy and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 100, 129-136, 2014.
40. SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. **Progress in Materials Science**, 46, 1-184, 2001.
41. RETSCH. Materials and Material Analysis. Disponível em: [pdf.directindustry.com/pdf/retsch/material-analyses-equipment-accessories/19308-454347.html](http://pdf.directindustry.com/pdf/retsch/material-analyses-equipment-accessories/19308-454347.html).
42. LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 84 ed. Cleveland, Ohio: CRC Press, 2004.
43. COSTA, A. C. S. **Métodos de decomposição por fusão**. In: Krug, F. J., Eds, **I Workshop sobre Métodos de Decomposição de Amostras**, Piracicaba, Brazil: 1996. p. 20.
44. REITZNEROVA, E. **A Handbook of Microwave Fusion Preparation Methods**. USA: CEM Corporation, 1995. 43 p.
45. MASSEE, R.; MAESSEN, F. J. M. J.; DE GOEIJ, J. J. M. Losses of silver, arsenic, cadmium, selenium and zinc traces from distilled water and artificial sea-water by sorption on various container surfaces. **Analytica Chimica Acta**, 127, 181-193, 1981.

46. BARBANTE, C.; BELLOMI, T.; MEZZADRI, G.; CESCO, P.; SCARPONI, G.; MOREL, C.; JAY, S.; VAN DE VELDE, K.; FERRARI, C.; BOUTRON, C. F. Direct determination of heavy metals at picogram per gram levels in Greenland and Antarctic snow by double focusing inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 12, 925-931, 1997.
47. BARNES, R. M.; QUINÁIA, S. P.; NÓBREGA, J. A.; BLANCO, T. A fast microwave-assisted, acid-vapor, steam-cleaning procedure for autosampler cups. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, 53, 769-771, 1998.
48. WÜRFELS, M.; JACKWERTH, E.; STOEPLER, M. About the problem of disturbances of inverse voltammetric trace analysis after pressure decomposition of biological samples. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, 329, 459-461, 1987.
49. WÜRFELS, M.; JACKWERTH, E.; STOEPLER, M. On the composition of biological materials after pressure digestion with nitric acid. **Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie**, 330, 160-161, 1988.
50. GRINDLAY, G.; GRAS, L.; MORA, J.; LOOS-VOLLEBREGT, M. T. C. D. Carbon-, sulfur-, and phosphorous-based charge transfer reactions in inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, 115, 8-15, 2016.
51. WILTSCHE, H.; WINKLER, M.; TIRK, P. Matrix effects of carbon and bromine in inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, 30, 2223-2234, 2015.
52. TAN, S. H.; HORLICK, G. Background spectral features in inductively coupled plasma mass- spectrometry. **Applied Spectroscopy**, 40, 445-460, 1986.
53. SULCEK, Z.; POVONDRA, P. **Methods of decomposition in Inorganic Analysis**. Boca Raton: CRC Press, 1989. 336 p.
54. MARKERT, B. Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices. **Science of the Total Environment**, 176, 45-61, 1995.