

Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães e Marco Aurélio Zezzi Arruda*

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13.083-970 - Campinas - SP

Recebido em 22/7/97; aceito em 23/1/98

SLURRY SAMPLING: THE TECHNIQUE EMPLOYMENT IN THE DIRECT SAMPLE ANALYSIS. This review presents some characteristics related to slurry sampling in trace analysis in terms of its advantages, limitations and applications, as well as the latest advance in this area, such as mechanization, chemical modifiers, stabilization agents and others. The reviewed applications include foods, biological and geological materials.

Keywords: slurry sampling; direct analysis; sample introduction.

1. INTRODUÇÃO

Um dos principais objetivos da Química Analítica atual é o aperfeiçoamento e a simplificação das operações preliminares no sentido de minimizar a participação humana em todas as etapas do processo analítico.

Nos métodos convencionais de análise, as amostras são analisadas na forma de solução^{1,2}. Tradicionalmente, a amostra é preparada por meio de técnicas de digestão, tais como, fusão ou dissolução ácida, sendo que as mesmas levam à uma diluição da concentração do analito na amostra (em sua forma final), ocasionando perda em sensibilidade no procedimento analítico, e, às vezes, requerem uma massa de amostra maior do que aquela necessária, caso pudesse vir a ser analisada diretamente. Muitas vezes o pré-tratamento da amostra demanda o uso de reagentes de alto grau de pureza, de alto custo, é tedioso e exige do analista prática e experiência.

Uma maneira viável de se minimizar e/ou eliminar esses problemas é através da técnica de amostragem sólida³⁻⁷, na qual a determinação do analito é realizada diretamente, no sentido de se evitar contaminações e/ou perdas do analito durante o preparo da amostra, minimizando o uso de reagentes e tornando a análise mais rápida.

No que se refere à etapa de preparo das amostras, a análise direta de suspensões, originalmente empregada por Brady e colaboradores^{8,9} na determinação de zinco e chumbo em folhas e sedimentos marinhos, oferece algumas vantagens quando comparada às técnicas convencionais de solubilização de amostras^{10,11}. Dentre elas, pode-se citar as mesmas vantagens da técnica de amostragem sólida e ainda, que a curva analítica pode ser obtida, em muitos casos, com o emprego de soluções padrão aquosas do analito¹². Por isso, a técnica das suspensões tem sido usada com sucesso para a análise de vários materiais, tais como, pigmentos^{13,14}, materiais geológicos¹⁵⁻²⁰ e gêneros alimentícios²¹⁻⁴⁰, entre outros⁴¹⁻⁵¹.

Este trabalho compreende uma revisão do uso das suspensões como forma de introduzir a amostra para a análise de traços em termos de suas vantagens, aplicações, características e limitações.

2. PREPARO DA SUSPENSÃO / INTRODUÇÃO DA AMOSTRA

Ao se introduzir a amostra na forma de suspensão, evita-se muitos dos problemas associados à amostragem direta de sólidos, tais como, geração de absorção de fundo devido à absorção molecular e espalhamento de radiação por partículas da matriz⁵⁰,

o estabelecimento de uma calibração^{52,53} com padrões sólidos, a disponibilidade destes padrões⁵² e a dificuldade de se obter uma porção representativa da amostra^{11,50}, implicando em repetidas microespagens para uma única análise.

A distribuição não-homogênea do analito no material sólido e os erros associados à pesagem e operação de transferência na amostragem direta de sólidos são minimizados na amostragem de suspensões⁵⁴. Isso mostra que, embora a mesma exatidão seja obtida, a técnica de amostragem de suspensões é mais precisa do que a amostragem direta de sólidos⁵².

Ainda é válido ressaltar que existe a possibilidade de se mecanizar etapas como o pré-tratamento, com o intuito de se facilitar a introdução da amostra, bem como a adição de reagentes e/ou modificadores químicos por meio de um sistema em fluxo^{10,11,13,27,39}.

Uma maneira conveniente de se contornar o problema da homogeneidade é preparar uma suspensão da amostra sólida finamente dividida em meio líquido. É interessante frisar, entretanto, que para o preparo da suspensão, todo cuidado deve ser tomado na moagem e peneiramento do material, devido a que nessas etapas podem ocorrer problemas de contaminação das amostras. Igual problema pode ser encontrado ao se adicionar agentes estabilizantes¹⁰ nas suspensões.

A quantidade de material sólido que é pesado depende da concentração do analito e do volume final da diluição da suspensão. Para amostras difíceis de se homogeneizar, consegue-se melhorar a precisão quando se aumenta a massa da amostra⁵². Logo após o preparo da suspensão, a amostra sólida deve estar distribuída igualmente no volume do líquido. Dessa forma combinam-se as vantagens das amostragens sólida e líquida visto que apenas uma pesagem é requerida por amostra e, assim, é possível empregar procedimentos convencionais de introdução de amostras (sistemas de fluxo, micropipetas e auto-amostradores), com um mínimo de tratamento^{10,52}. Além disso, as suspensões podem ser introduzidas em equipamentos das mais diversas técnicas: ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)^{42,55}, ICP-AES (inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)^{18,43,56,57}, FAES (flame atomic emission spectrometry)⁶⁰, FAAS (flame atomic absorption spectrometry)^{13,26,37,41,61}, ETA-LE-AFS (electrothermal atomizer-laser excited-atomic fluorescence spectrometry)⁶², ETV-ICP-AES (electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry)^{58,59,63-70}, ETV-ICP-MS (electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry)⁷¹⁻⁷⁴ e mais facilmente ainda em ETAAS (electrothermal atomic absorption spectrometry)^{11,15-17,19-22,25-36,38-40,45-50,54,75} onde tamanhos maiores de partículas podem ser empregados e o transporte do analito para o atomizador é realizado por meio de uma micropipeta ou de um auto-amostrador^{11,52,54}.

e-mail: zezzi@iqm.unicamp.br

3. ESTABILIZAÇÃO/HOMOGENEIZAÇÃO DA SUSPENSÃO

A suspensão deve ser estabilizada e/ou homogeneizada imediatamente antes do início da análise para garantir a representatividade da amostra^{52,75}, sendo esse, provavelmente, o fator mais crítico na técnica das suspensões^{10,76}. A homogeneização da suspensão pode ser obtida por agitação mecânica da amostra ou pela estabilização das partículas mediante o uso de agentes tixotrópicos espessantes ou outro reagente que aumente a viscosidade da suspensão⁵⁴.

No caso de um sistema mecanizado de análise, Stephen *et al.*²² sugerem a estabilização das partículas da suspensão, uma vez que a agitação da amostra é desnecessária, e a introdução de uma alíquota da suspensão no atomizador é realizada usando-se um amostrador convencional. Por outro lado, independentemente da mecanização da análise, Miller-Ihli⁵⁴ faz um alerta sobre o uso de agentes tixotrópicos muito viscosos, pois podem comprometer a etapa de pirólise, mesmo quando se usa outra etapa adicional para minimizar este problema. Como agravante, também há o risco de aderência de material nas paredes do tubo capilar do auto-amostrador. Por estas razões, a homogeneização da suspensão por agitação ultra-sônica é recomendada por Miller-Ihli⁵⁴. As suspensões são preparadas em um bequer e agitadas por um período de 3 a 5 min. com a finalidade de se obter uma distribuição homogênea do material sólido⁵². A seguir, a agitação é interrompida e uma alíquota da amostra é transportada e introduzida no atomizador⁷⁷. A alíquota da amostra também pode ser transportada sob condições de agitação contínua⁷⁸.

3.1. Homogeneização

Diversos dispositivos homogeneizadores tais como agitadores magnéticos⁷⁹, misturadores por efeito vortex^{80,81}, aqueles baseados no borbulhamento de gás⁸² ou agitadores ultra-sônicos⁸³⁻⁸⁶ demonstraram ser bastante eficientes. Destes, apenas o agitador ultra-sônico tem sido usado para compor um sistema completamente mecanizado⁸⁷. A eficiência destes dispositivos depende, essencialmente, da taxa de sedimentação do material suspenso⁷⁶.

Hinds *et al.*⁸⁸ relataram que a sedimentação diferencial das partículas de amostras de solos, contribuíram para uma recuperação incompleta de chumbo. Por conta disso, pode-se esperar grandes erros quando o analito estiver distribuído predominantemente em partículas de alta densidade, as quais sofrem uma sedimentação mais rápida.

Lynch e Littlejohn⁸⁹ desenvolveram um método para a determinação de chumbo em alimentos no qual empregaram um mini-bastão de agitação revestido com politetrafluoretileno (PTFE), e que era usado em combinação com o auto-amostrador para facilitar a homogeneização da suspensão no próprio recipiente do auto-amostrador antes da análise.

Hinds e Jackson⁸¹ observaram que o bastão magnético era inadequado para algumas aplicações como solos, porque, frequentemente, algumas partículas da amostra ficavam aderidas ao bastão devido às suas propriedades magnéticas.

Um dispositivo semelhante foi desenvolvido por Haraldsen e Pougnet⁹⁰ para a determinação de berílio em suspensão de carvão. O auto-amostrador foi modificado, de modo a permitir a agitação magnética contínua da suspensão de carvão. Padrões aquosos foram utilizados na calibração e nitrato de magnésio como modificador químico.

Bendicho e Loos-Vollebregt⁹¹ descreveram um procedimento no qual se obtinha uma homogeneização eficiente da suspensão ao fluir argônio através de um tubo capilar introduzido na suspensão. Este sistema era de fácil manipulação, permitia que a amostra fosse preparada diretamente no recipiente do auto-amostrador, e não foi necessário o uso de agentes estabilizantes

ou dispositivos especiais para agitação. O desvio das medidas obtido na determinação de Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni, em diversas amostras de vidro, permaneceu em torno de 6%. Entretanto, a eficiência de homogeneização dependeu substancialmente do tamanho de partícula e da característica da amostra sólida.

Dentre as técnicas de homogeneização de suspensões, a agitação ultra-sônica parece ser a mais eficiente porque proporciona uma extração parcial da espécie de interesse para a fase líquida da suspensão, devido à ação do ultra-som quando as suspensões são preparadas em meio ácido^{10,54,86}.

Miller-Ihli^{87,92,93} mecanizou o sistema, combinando a agitação ultra-sônica e a introdução da amostra com o auto-amostrador. Este dispositivo de agitação é comercializado pela firma Perkin-Elmer com o nome de USS-100.

3.2. Agentes estabilizantes

Uma outra maneira de se obter a homogeneidade da suspensão é através do uso de agentes estabilizantes. A necessidade de empregá-los decorre da taxa de sedimentação do material suspenso. Em soluções aquosas, o material sólido sofre uma rápida sedimentação, provavelmente devido a sua natureza hidrofóbica⁷⁶. A taxa de sedimentação depende da viscosidade do meio diluente, do raio das partículas da amostra e das densidades do meio diluente e do material sólido⁷⁶.

Existem vários compostos (ou mistura deles) descritos na literatura que atuam como agentes estabilizantes. Dentre estes pode-se citar o Triton X-100^{11,13,16,18,24,25,36,39,40,45,48,49,55,84,92-94}, Viscalex^{16,21,22,95-97}, glicerol^{11,16,20,49,98}, glicerol-água e glicerol-metanol⁹⁹, etanol²⁷⁻³², isopropanol⁹⁹, HMP-hexametafosfato^{13,100}, emulsão Antifoam B^{86,101}, trietanolamina¹⁰², nonilfenilpolioxieter¹⁰³, pirofosfato de sódio^{18,103} e aerosol OT¹⁰³. Sendo que os dois últimos agentes ainda impedem a formação de espuma, minimizam a agregação indesejável das partículas e melhoram a eficiência de transporte da suspensão no sistema de nebulização¹⁰. A capacidade de estabilização desses agentes é extremamente dependente das características da amostra, concentração do agente estabilizante e tamanho de partícula^{76,97}. Todo o cuidado deve ser tomado na adição do mesmo à suspensão, quer pela possibilidade de contaminação ou pelo aumento da dificuldade de atomização (em alguns casos é necessário na atomização eletrotérmica, a adição de uma etapa na programação de temperatura, somente para eliminar o agente estabilizante)⁷⁶.

Majidi e Holcombe¹⁰⁴ apontaram que o intervalo de tempo entre a mistura completa da suspensão e a retirada de uma alíquota para a análise pode ser aumentado no caso de se empregar um meio altamente viscoso, com uma densidade similar àquela das partículas.

Littlejohn *et al.*⁹⁷ evitaram a sedimentação da amostra empregando Viscalex em uma concentração acima de 2% (v/v). Entretanto, alguns inconvenientes foram observados, tais como, o aumento do valor do branco para altas concentrações de Viscalex, a necessidade de etapa adicional de pirólise e a perda de precisão decorrente da dificuldade em se pipetar a suspensão diluída nesse estabilizante viscoso²¹.

Por outro lado, a concentração máxima da suspensão a ser utilizada depende da concentração do agente estabilizante⁶². Stephen *et al.*²¹ empregaram um agente estabilizante com concentração da ordem de 3% (m/v) para preparar suspensões de amostras de espinafre (partículas de 50 µm) e encontraram que a concentração máxima da suspensão era de 10% (m/v).

Miller-Ihli¹¹ observou que não houve uma diferença real entre os padrões preparados com ou sem Triton X-100, tomando-se as medidas em área de pico para a determinação simultânea de oito elementos em amostras vegetais por ETAAS. Entretanto, ocorreram diferenças dramáticas entre os padrões preparados com e sem Triton X-100 quando as medidas foram tomadas em altura de pico.

Amostras viscosas contendo partículas sólidas (*e.g.*, derivados de petróleo) podem ser amostradas como suspensões. Em

alguns casos, faz-se necessária a diluição com um solvente orgânico no intuito de se facilitar a introdução da amostra¹⁰⁵.

4. PRÉ-TRATAMENTO DA SUSPENSÃO

O pré-tratamento pode ser útil na extração do analito de interesse para a fase líquida porque, dependendo da técnica empregada, faz-se necessário apenas a decomposição parcial da suspensão, no sentido de melhorar a repetibilidade e diminuir o tempo de análise^{31,93,106,107} se comparado aos procedimentos de ataque ácido e fusão convencionalmente usados^{1,2}.

Fagioli *et al.*^{108,109} foram os precursores do uso da oxidação parcial por via úmida em vários materiais biológicos mediante o emprego de ácido sulfúrico concentrado e subsequente determinação da suspensão carbonácea formada.

Hoenig *et al.*⁹⁸ relataram as dificuldades em estabilizar suspensões de sedimentos e material particulado devido ao grande tamanho de partículas. A alternativa encontrada para resolver o problema foi realizar o pré-tratamento da suspensão ao se adicionar uma pequena quantidade de ácido nítrico diretamente no recipiente do auto-amostrador. Também foi destacado que o pré-tratamento ácido melhorou significativamente a precisão e exatidão do método proposto.

Cada vez mais tem aumentado o número de publicações destacando a solubilização de suspensões com o emprego de forno de microondas¹¹⁰⁻¹²⁰. Esse procedimento torna mais fácil a decomposição de matrizes problemáticas e obtem-se um tempo de digestão extremamente curto quando comparado aos métodos convencionais de digestão^{121,122}.

5. TAMANHO DE PARTÍCULA

A objeção mais comumente encontrada nas potencialidades da técnica de análise direta de suspensões é a necessidade de se trabalhar com um tamanho de partículas diminuto. O tamanho de partícula do material sólido usado para preparar a suspensão influencia a estabilização, deposição e eficiência de atomização. Como consequência, a precisão e a exatidão podem ser afetadas^{10,76}.

A temática do melhor tamanho de partícula é um ponto bastante discutido e depende da composição da amostra. Em todo caso, este efeito é mais acentuado nos sistemas de atomização com chama e com plasma em comparação aos sistemas eletrotérmicos³, e, provavelmente por essa razão, tem-se dado maior preferência aos sistemas eletrotérmicos na análise direta de suspensões^{11,15-17,19-22,25-36,38-40,45-50,54,75,76}.

De acordo com alguns autores¹²³ é necessário proceder a moagem da amostra sólida até atingir o tamanho de partícula de 1 µm no sentido de se obter uma melhor exatidão. Entretanto, essa operação tediosa pode ser parcialmente contornada usando-se a atomização eletrotérmica em vez da chama por causa de sua maior tolerância ao tamanho de partícula.

Outros autores^{54,124} destacaram ser possível obter recuperações completas se o tamanho de partícula for inferior a 25 µm usando atomização eletrotérmica.

Normalmente, o melhor tamanho de partícula para se trabalhar em ICP-AES está ao redor de 10 µm, entretanto, Yongchao *et al.*⁵⁸ obtiveram 100% de recuperação para B, Cr, Ti e Mo em material vegetal ao empregarem um tamanho de partícula 17 vezes maior. Isso só foi possível através de um acoplamento de um sistema de vaporização eletrotérmica à técnica de espectrometria de emissão com plasma.

Vien e Fry¹²⁵ discutiram o efeito do tamanho de partícula na recuperação de cobre para amostras de tecido de planta usando espectrometria de emissão DCP (do inglês "direct current plasma"). Eles apresentaram que, para o transporte do aerosol através da câmara de nebulização de um DCP modificado, partículas maiores que 23 µm não eram conduzidas ao plasma. Em vez disso, elas se arranjavam no aerosol e saíam da câmara via dreno.

Ebdon e Collier¹²⁶ usaram uma variedade de nebulizadores e tochas com injetores de diferentes diâmetros para estudar os efeitos do tamanho de partícula na nebulização de suspensões de caolin. O uso de um tubo injetor de 3 mm de diâmetro interno permitiu a análise da suspensão de caolin com partículas de até 8 µm. As recuperações foram comparáveis àquelas feitas com a solução equivalente. Eles ainda sugerem que, mesmo quando partículas maiores que 8 µm alcançam o plasma, elas são atomizadas apenas parcialmente ou passam pelo plasma sem sofrer atomização. Em um outro artigo⁴³, os mesmos autores mostraram os efeitos da geometria do nebulizador, tamanho de partícula, agentes dispersantes e viscosidade na nebulização da suspensão de caolin.

Os parâmetros fundamentais da nebulização de suspensões no ICP-AES foram estudadas por Goodall¹⁰³. Ele introduziu o modelo do tamanho de diâmetro de ocupação (SOD, do inglês "size occupancy diameter"), o qual assume que o diâmetro máximo aceitável é aquele que permite a ocupação de cada gota do aerosol por uma partícula sólida. Para suspensões que apresentam recuperações comparáveis às das soluções, estabeleceu-se que a distribuição do tamanho de partícula não deveria exceder a 2,9 µm para um material de densidade 1 g.ml⁻¹ ou 1,5 µm para um material de densidade 7 g.ml⁻¹.

Em um estudo elaborado do preparo de suspensões com detecção por ETAAS, Miller-Ihli¹¹ sugere que tamanhos muito pequenos de partículas (30 µm) não são críticos para a precisão das análises de suspensões de materiais biológicos ou botânicos, os quais pode-se extrapolar para alimentos. Nesse trabalho, Miller-Ihli obteve a melhor precisão com partículas na faixa de 250-600 µm.

Os erros associados com o tamanho de partícula podem ser minimizados através da moagem da amostra original. O tempo de moagem depende do tamanho de partícula desejado, bem como da composição e quantidade de amostra^{10,127}.

6. CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO

A concentração é um fator importante a ser considerado durante o preparo da suspensão. As suspensões podem ser diluídas, mas somente dentro de uma faixa limitada, pois podem ocorrer perdas em precisão quando se empregam suspensões muito diluídas. Isso deve-se a um número menor de partículas que permanecem distribuídas no volume total após a diluição^{16,127,128}.

Outro fator que deve ser levado em consideração é o risco de haver maior efeito de matriz quando se trabalha com altas concentrações da suspensão⁷⁶.

Williams *et al.*¹²⁹ preparou suspensões de compostos refratários para a nebulização em um instrumento de ICP-MS. A princípio, eles prepararam suspensões de 1 g por 100 mL, mas após 30 minutos de nebulização, eles verificaram que ocorreu um bloqueio parcial do cone de amostragem devido à deposição das partículas. Assim, a suspensão foi diluída no mínimo 20 vezes para que não ocorresse tal problema.

Lynch e Littlejohn⁸⁹ estabeleceram a melhor faixa de concentração da suspensão para a análise de alimentos por ETAAS. Concentrações acima de 5 % (m/v) resultaram em uma deposição ineficiente da alíquota da suspensão; todavia, estes autores¹⁰¹ obtiveram recuperações quantitativas para algumas suspensões em concentrações de até 10% (m/v).

7. CURVA ANALÍTICA

Com o emprego da técnica de amostragem de suspensão, a concentração do analito pode ser checada da mesma forma que na análise direta de sólidos, ou seja, com o emprego de material de referência certificado ou pela técnica da adição de padrão^{52,53}. Entretanto, ao contrário da amostragem direta

de sólidos, na análise de suspensão é possível, na maioria dos casos, o uso de padrões aquosos para a obtenção de curva analítica e posterior obtenção da concentração do analito na suspensão. Algumas vezes, faz-se necessário o uso de modificadores químicos no sentido de ajustar os sinais de absorção produzidos pelo analito, seja no padrão aquoso ou na suspensão¹³⁰. Recomenda-se que se utilize um material de referência certificado que tenha a mesma natureza da amostra e o teor certificado do analito desejado, desde que exista ou se disponha de tal material. Mas, infelizmente, a seleção e a disponibilidade desses materiais são limitadas⁵². Quando isso ocorre, ainda há outra alternativa que consiste em se produzir um padrão sintético a partir dos constituintes puros pesados cuidadosamente e, em seguida, combinados na forma desejada³.

Para sistemas baseados em nebulizadores, a variação da resposta do sinal com a matriz e o tamanho da partícula, deve-se empregar padrões com características mais semelhantes possíveis^{52,127}. Contudo, é viável o uso de padrões aquosos na atomização eletrotérmica, onde já foi provado que podem-se obter resultados aceitáveis¹⁰⁶, principalmente, depois da implementação de corretores de absorção de fundo do tipo Zeeman⁸⁴ e Smith-Hieftje¹³¹ ou moduladores de comprimento de onda¹¹, porque os mesmos permitem uma correção eficiente para altas absorbâncias de fundo decorrentes da atomização da matriz. Também, recomenda-se o uso das condições STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace)¹³², com o objetivo de eliminar interferências espectrais e químicas¹⁰⁶.

8. MODIFICADORES QUÍMICOS

O uso de modificadores químicos foi proposto originalmente por Ediger¹³³ em 1975. Estes possuem a finalidade de diminuir a produção de compostos térmicos dos íons interferentes e/ou dificultar a volatilização do analito. A interação do modificador químico com a suspensão assemelha-se com a do padrão aquoso e é muito maior do que na amostragem direta de sólidos¹⁶.

Um problema associado com a atomização de suspensões de material biológico é a formação de resíduo carbonáceo no interior do tubo, podendo, em alguns casos, bloquear o feixe de luz. Isso pode ser evitado ao se usar uma etapa de pirólise assistida com ar/O₂^{21,131}. Outra forma de amenizar este inconveniente foi proposta por um grupo de pesquisadores espanhóis²⁸⁻³¹ e baseia-se no uso de um modificador químico oxidante que tem um efeito similar àquele exercido pelo O₂ na etapa de pirólise assistida.

Dentre os modificadores testados para chumbo, Hinds e colaboradores¹⁹ propuseram o uso de paládio ou sua mescla com nitrato de magnésio.

Hinds e Jackson¹³⁰ usaram uma mistura de montmorilonita e ácido húmico para simular o comportamento de uma matriz de solo. A seguir, eles realizaram uma série de estudos com modificadores químicos. O melhor desempenho foi verificado com a mistura Pd(NO₃)₂ + Mg(NO₃)₂. Essa mistura foi responsável por um perfil de pico bem semelhante entre padrão aquoso e amostra.

Em outro trabalho, Hinds *et al.*¹⁵ propuseram um programa rápido de temperatura, mas sem o uso de modificador.

Lynch e Littlejohn⁸⁹ empregaram paládio como modificador na determinação de chumbo em alimentos com a etapa de pirólise sendo realizada a 900°C. Também foi testado como modificador o NH₄H₂PO₄, mas este só conseguia estabilizar o chumbo até 750°C.

Hoenig e Hoeyweghen⁹⁸ testaram uma mistura de (NH₄)₂HPO₄, Mg(NO₃)₂ e HNO₃ como modificador químico para a determinação de Pd e Cd em tecido de plantas, sedimentos e material animal liofilizado.

Xiao-quan *et al.*⁵⁰ observaram algumas vantagens em se usar dicromato de potássio em vez do nitrato de magnésio como modificador de matriz na determinação de alumínio em soro sanguíneo em termos de precisão e exatidão. A sensibilidade foi aumentada em duas vezes comparada com a ausência de modificador. Esse mesmo modificador também já foi empregado na determinação de mercúrio¹³⁴, selênio¹³⁴ e estanho¹³⁵.

Wagley *et al.*¹³⁶ usaram nitrato de magnésio como modificador químico na determinação de cromo em leite. As temperaturas de pirólise e atomização foram de 1600°C e 2400°C, respectivamente.

Bendicho e de Loos-Vollebregt⁸² estudaram a influência de modificadores químicos como nitrato de magnésio, nitrato de paládio e a mistura de ambos na atomização de Co, Cu, Cr, Mn, Ni e Fe em vários materiais vítreos e concluíram que os modificadores não interferiam na recuperação desses elementos.

As aplicações dos modificadores químicos na análise direta de suspensões foram revisadas e discutidas em um trabalho clássico de Tsalev¹³⁷.

9. PRECISÃO E EXATIDÃO

Apesar de aceitáveis, os desvios padrão relativos obtidos quando se emprega as suspensões, são maiores do que aqueles quando soluções líquidas são empregadas^{10,76}.

Vários fatores podem afetar a precisão das medidas, como por exemplo, pequena quantidade de amostra sólida usada para preparar uma suspensão ou a solubilidade do analito no solvente¹⁰. De fato, a quantidade de amostra deve ser homogênea e representativa de todo o material. A distribuição dos tamanhos de partículas também afeta a precisão de forma que esta deva ser mínima ao longo da suspensão. Este fator depende de vários parâmetros, tais como, o tamanho de partícula e o intervalo de tempo entre o preparo da suspensão e sua análise⁵².

Holcombe e Majidi¹²⁸ concluíram que os erros podem ser minimizados quando se trabalha com um pequeno tamanho de partícula, uma estreita distribuição do mesmo e grande massa de material. Essa última é primordial quando se dispõe de amostras não homogêneas.

A exatidão da técnica de amostragem de suspensões foi investigada de diferentes maneiras, tais como, o uso de materiais de referência padrão ou certificado, testes de recuperação e o método da adição de padrão¹⁰.

10. APLICAÇÕES

A tabela 1 resume as aplicações da técnica de amostragem de suspensão na espectrometria de emissão e de absorção atômica. As referências bibliográficas são tabuladas em ordem ascendente. Esta tabela exhibe o tipo de amostra analisada, os elementos determinados, a técnica empregada e alguns comentários relevantes sobre o artigo relacionado.

Percebe-se, com uma certa facilidade, a grande faixa de aplicações na qual a amostragem de suspensão é utilizada, mostrando que diversos tipos de amostras podem ser analisadas, como, por exemplo, ambientais, geológicas, biológicas, industriais e gêneros alimentícios. Comparada com outras técnicas para a análise de suspensões, a ETAAS oferece ao químico analítico uma combinação ímpar de excelente sensibilidade e simplicidade a um custo moderado.

A popularidade da técnica de amostragem de suspensões, como uma alternativa vantajosa na determinação de elementos nos mais diversos tipos de amostras, é refletida no número anual de publicações desde 1974 até 1991⁷⁶. Essa revisão atualizou os dados até o ano de 1997, conforme pode ser observado na figura 1.

Tabela 1. Aplicações da técnica de amostragem de suspensões em química analítica.

Amostra	Elemento	Técnica	Estabilizante	Comentário	Ref.
Sedimento marinho	Zn	ETAAS	-	-	9
Material vegetal e fígado bovino	Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Zn	ETAAS	Triton X-100/ glicerol	homogeneização vortex e ultra-som	11
Carvão	Cu, Fe, Mn, Ni, V	ICP-AES	Triton X-100	tam. partícula >10 µm	12
Pigmentos a base de óxido de ferro	Cu, Mn, Cr, Zn	FI-FAAS	Triton X-100/ HMP	Uso de peneira de 325 mesh	13
Solos	Pb	ETAAS	-	Estudo de modificadores	15
Sedimento marinho	Pb	ETAAS	Triton X-100	tam. partícula >250 µm	16
Sedimentos, solos	As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb	ETAAS	-	tam. partícula <63 µm	17
Solos	Pb	ETAAS	-	tam. partícula <55 µm	19
Sedimentos	Pb, Cd, Cr, Cu, Co, Ni	ETAAS	Glicerol	Pd como modificador	20
Espinafre	Pb	ETAAS	Viscalex HV30	Estudos sobre interferência de matriz	21
Alimentos	Cd, Cu, Pb	ETAAS	Viscalex HV30	Estudo do tam. partícula	22
Alimentos	Pb	AAS	Triton X-100	Uso de geração de hidreto	24
Mamão	Pb	ETAAS	Triton X-100	Pré-calcinação da amostra	25
Farinha	Ca, Mg, Fe, Zn	FI-FAAS	Triton X-100/ HMP	tam. partícula <100 µm	26
Biscoito e pão	Cu	ETAAS	Etanol	Estudo do tamanho de partícula	27
Doces e goma de mascar	Cu, Pb, Zn, Fe, Cr	ETAAS	Etanol	H ₂ O ₂ para auxiliar a decomposição	28
Cereais	Cd, Pb	ETAAS	Etanol	Fosfato como modificador	29
Feijão	Cd, Pb	ETAAS	Etanol	Fosfato como modificador	30
	Al, Cr	ETAAS	-	H ₂ O ₂ como modificador	31
Goma de mascar	Al	ETAAS	Etanol	H ₂ O ₂ para auxiliar a decomposição	32
Suco de fruta	Al	ETAAS	-	Acoplamento de sistema FI	33
Suco de fruta	Se	ETAAS	-	Acoplamento de sistema FI	34
Leite	Al	ETAAS	-	Estudo da influência do material da embalagem	35
Peixes	Se	ETAAS	Triton X-100	Comparação dos resultados com a digestão ácida em forno de microondas	36
Alimentos	Zn, Fe	FI-FAAS	Triton X-100	Uso de nebulizador do tipo Babington	37
Cerveja	As	ETAAS	-	Ni(NO ₃) ₂ + Ac. Ascórbico como modificador	38
Frutas em geral	Cd, Cu, Fe, Pb, Se	ETAAS	Triton X-100	Comparação dos resultados com a digestão ácida em forno de microondas	39
Derivados de leite	Cd, Pb	ETAAS	Triton X-100	tam. partícula <25 µm	40
Carnes	Cu, Mn, Zn	FAAS	-	Uso de nebulizador do tipo Babington	41
Carvão	68 elementos	ICP-MS	Aerosol OT	Análise quantitativa e semi-quantitativa	42
Caolin	Al, Fe, Mg, Si, Ti	ICP-AES	Calgon, Dispex, NH ₃	Uso da otimização Simplex	43
Minérios refratários	Cu, Zn, Pb, Sn, Mo, As, Fe, Ag	ICP-AES	HMP	tam. partícula <5 µm	44
Frutos do mar	As	ETAAS	Triton X-100	Paládio como modificador	45
Nitreto de silício	Fe, J, Mg, Na, Zn	ETAAS	-	agitação ultra-sônica	47
Cabelo humano	Cd, Mn, Pb	ETAAS	Glicerol	Rápido programa de atomização	49
Soro sanguíneo humano	Al	ETAAS	Triton X-100	K ₂ Cr ₂ O ₇ como modificador	50
Folhas de tabaco	Pb, Cd, Ni, Co	ETAAS	-	Agitação ultra-sônica	51
Material biológico	24 elementos	ICP-MS	Triton X-100	Uso de nebulizador do tipo Babington	55
Alimentos	B, Cr, Ti, Mo	ICP-AES	PTFE	Uso de fluorinação	56
Chá e café	Al, Ba, Mg, Mn	ICP-AES	Triton X-100	Tam. partícula <44 µm	57
Material botânico	B, Cr, Ti, Mo	ICP-AES	PTFE	Uso de fluorinação	58

Cont. Tabela 1

Amostra	Elemento	Técnica	Estabilizante	Comentário	Ref.
Carbeto de silício	Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti	ICP-AES	-	Agitação ultra-sônica	59
Leite	Na, Ca, Mg, K	FAAS	Triton X-100	det. de K por AES	61
Leite e fígado bovino	Th, Mn, Pb	ETAAS/ ETALEAFS	Triton X-100	-	62
Farinha, fígado bovino	Mo	ETV-ICP-AES	PTFE	Uso de fluorinação	63
Material biológico	Al	ETV-ICP-AES	PTFE	Uso de fluorinação; material suspenso em 6 %	67
Carvão, material de referência certificado de dieta e lagosta	Co, Cu, Cr, b Mn, Ni, P	ETV-ICP-MS	Triton X-100	-	73
Sedimento	Cu, Cd, Pb	ETV-ICP-MS	Triton X-100	Uso de sonicação por 30 min. e efeito vortex para melhorar a estabilização da suspensão	74
Óxidos de alumínio Solos	Ca, Cr, Cu, Fe, Pb Pb, Cd	ETAAS ETAAS	- -	tam. partícula < 20 µm Agitação magnética	77 78
Sedimento de rio Solos	As, Fe, Mn, Pb Pb	ETAAS ETAAS	Triton X-100 -	Agitação por efeito vortex Agitação por efeito vortex	80 81
Carvão Solos	As, Pb, Tl Cd, Pb	ETAAS ETAAS	Triton X-100 -	Agitação ultra-sônica tam. partícula < 11 µm	84 88
Alimentos Carvão	Pb Be	ETAAS ETAAS	Antifoam B -	Paládio como modificador Mg(NO ₃) ₂ como modificador	89 90
Material vítreo Espinafre	Cu, Co, Cr, Fe, Mn, Ni Al, Cu, Cr, Fe, Mn	ETAAS ETAAS	Glicerol Triton X-100	Extração dos metais com HF Estudo do tamanho de partícula	91 93
Sedimentos, tedidos vegetal e animal	Cd, Pb	ETAAS	Glicerol	Relata problemas devido à viscosidade do glicerol	94
Carvão	As	ETAAS	Viscalex HV30	Corretor Smith-Hieftje de absorção de fundo	96 96
Solos Espinafre	Pb Pb	ETAAS ETAAS	- -	Agitação magnética 15-300 µg de sólido em 5 µL de suspensão	97 98
Material vegetal Alimentos	Ti Cd	ETAAS ETAAS	HMP Antifoam B	Pré-calcinação da amostra Paládio como modificador	100 101
Material vegetal	Al, Ca, Cd, Fe, Mg, Ti, Mn, P	ICP-AES	Aerosol OT	tam. partícula < 2 µm	103
Óleo lubrificante	Ag, Cr, Mg, Ni, Pb, Si, Sn, Fe, Al, Cu	ETAAS	-	Estudo do tamanho de partícula	105
Alimentos Farinhas	16 elementos Zn, Mn, Mg, Cu, Ca, Fe, K	ETAAS FAAS	Triton X-100 -	determ. multi-elementar amostragem da suspensão carbonácea	106 108
Peixes	Al	ETAAS	-	Solubilização da suspensão em forno de microondas	118
Peixes	Se	ETAAS	-	Solubilização da suspensão em forno de microondas	119
Peixes	Pb	ETAAS	Triton X-100	Solubilização da suspensão em forno de microondas	120
Minérios e rochas	Co, Cr, Cu, V	FAAS/ ETAAS/ ICP-AES	Vários	Comparação entre FAAS, ETAAS e ICP-AES	124
Vegetais	Cu	ICP-AES	Triton X-100	Estudo do tamanho de partícula	125
Solos Carvão	Pb Se	ETAAS ETAAS	- Etanol	tam. partícula < 20 µm Corretor Smith-Hieftje de absorção de fundo	130 131

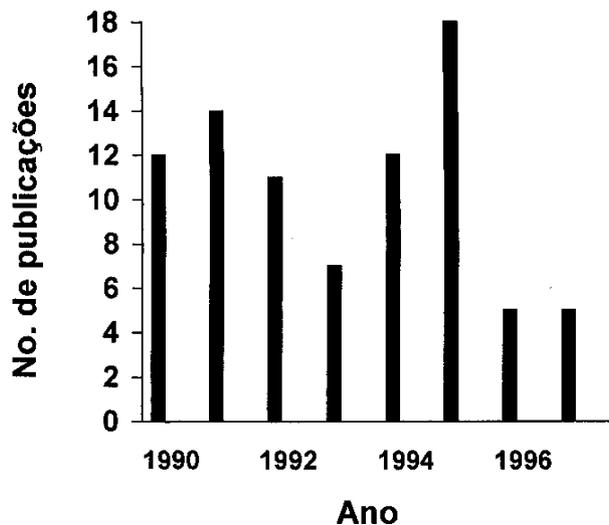


Figura 1. Número de trabalhos publicados por ano no período de 1990 a 1997.

REFERÊNCIAS

- Sulcek, Z.; Povondra, P.; *Methods of Decomposition in Inorganic Analysis*, CRC Press, Boca Raton - Florida, **1989**, 325 p.
- Bock, R.; *A Handbook of Decomposition Methods in Analytical Chemistry*, International Texbook, Glasgow, **1979**, 444p.
- Van Loon, J. C.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 955A.
- Berndt, H.; *Spectrochim. Acta* **1984**, *39B*, 1121.
- Stupar, J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1986**, *1*, 373.
- Campos, R. C.; Curtius, A.; Berndt, H.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **1990**, *5*, 669.
- Magalhães, C. E. C.; Krug, F. J.; Fostier, A. H.; Berndt, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *in press*.
- Brady, D. V.; Montalvo, J. G.; Jung, J.; Curran, R. A.; *At. Absorpt. Newsl.* **1974**, *13*, 118.
- Brady, D. V.; Montalvo, J. G.; *Anal. Chim. Acta* **1974**, *70*, 448.
- Arruda, M. A. Z.; Gallego, M.; Valcárcel, M.; *Quím. Anal.* **1995**, *14*, 17.
- Miller-Ihli, N. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 73.
- Ebdon, L.; Wilkinson, J. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1986**, *2*, 235.
- García, I. L.; Sobejano, F. O.; Córdoba, M. F.; *Analyst* **1991**, *116*, 517.
- Fuller, C. W.; *Analyst* **1976**, *101*, 961.
- Hinds, M. W.; Latimer, K. E.; Jackson, K. W.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 473.
- Barrera, P. B.; Alonso, C. B.; Somoza, M. A.; Barrera, A. B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 469.
- Klemm, W.; Bombach, G.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1995**, *353*, 12.
- Ebdon, L.; Foulkes, M.; O'Hanlon, K.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *311*, 123.
- Hinds, M. W.; Katyal, M.; Jackson, K. W.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 83.
- Hoening, M.; Regnier, P.; Wollast; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 631.
- Stephen, S. C.; LittleJohn, D.; Ottaway, J. M.; *Analyst* **1985**, *110*, 1147.
- Stephen, S. C.; Ottaway, J. M.; LittleJohn, D.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1987**, *328*, 346.
- Brown, A. A.; Halls, D. J.; Taylor, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 45R.
- Madrid, Y.; Bonilla, M.; Cámara, C.; *Analyst* **1990**, *115*, 563.
- Córdoba, M. H.; García, I. L.; *Talanta* **1991**, *38*, 1247.
- Viñas, P.; Campillo, N.; García, I. L.; Córdoba, M. H.; *Food Chem.* **1993**, *46*, 307.
- Viñas, P.; Campillo, N.; García, I. L.; Córdoba, M. H.; *J. Agric. Food. Chem.* **1993**, *41*, 2024.
- Viñas, P.; Campillo, N.; García, I. L.; Córdoba, M. H.; *Analyst* **1994**, *119*, 1119.
- Viñas, P.; Campillo, N.; García, I. L.; Córdoba, M. H.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1994**, *349*, 306.
- Viñas, P.; Campillo, N.; García, I. L.; Córdoba, M. H.; *Food Chem.* **1994**, *50*, 317.
- Viñas, P.; Campillo, N.; García, I. L.; Córdoba, M. H.; *Talanta* **1995**, *42*, 527.
- Viñas, P.; Campillo, N.; García, I. L.; Córdoba, M. H.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1995**, *351*, 695.
- Arruda, M. A. Z.; Gallego, M.; Valcárcel, M.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 3331.
- Arruda, M. A. Z.; Gallego, M.; Valcárcel, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 657.
- Arruda, M. A. Z.; Quintela, M. J.; Gallego, M.; *Analyst* **1994**, *119*, 1695.
- Januzzi, G.; Krug, F. J.; Arruda, M. A. Z.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 375.
- Andrade, J. C.; Strong III, F. C.; Martin, N. J.; *Talanta* **1990**, *37*, 711.
- Cervera, M. L.; Navarro, A.; Montoro, R.; de la Guardia, M.; Salvador, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 477.
- Cabrera, C.; Lorenzo, M. L.; Lopez, M. C.; *J. A. O. A. C. int.* **1995**, *78*, 1061.
- Cabrera, C.; Lorenzo, M. L.; Lopez, M. C.; *J. Agric. Food Chem.* **1995**, *43*, 1605.
- Mohamed, N.; Fry, R. C.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 450.
- Ebdon, L.; Foulkes, M. E.; Parry H. G. M.; Tye, C. T.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 753.
- Ebdon, L.; Collier, A. R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 557.
- Ebdon, L.; Foulkes, M. E.; Hill, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 67.
- Barrera, P. B.; alonso, M. J. L.; Somoza, M. A.; Barrera, A.; *Mikrochim. Acta* **1994**, *117*, 49.
- Robles, L. C.; Aller, A. J.; *Talanta* **1995**, *42*, 1731.
- Friese, K. C.; Krivan, V.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 354.
- Miller-Ihli, N. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 205.
- Barrera, P. B.; Piñeiro, A. M.; Piñeiro, J. M.; Barrera, A. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 301.
- Xiao-quan, S.; Shen, L.; Zhe-ming, N.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 99.
- Dobrowolski, R.; Mierzwa, J.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1992**, *344*, 340.
- de Benzo, Z. A.; Velosa, M.; Ceccarelli, C.; de la Guardia, M.; Salvador, A.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1991**, *339*, 235.
- Hill, S. J.; Dawson, J. B.; Price, W. J.; Riby, P.; Shuttler, I. L.; Tyson, J. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 213R.
- Miller-Ihli, N. J.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 964A.
- Mochizuki, T.; Sakashita, A.; Iwata, H.; Ishibashi Y.; Gunji, N.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1991**, *339*, 889.
- Bin, H.; Zucheng, J.; Yun'e, Z.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1991**, *340*, 435.
- Manickum, C. K.; Verbeek, A. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 227.
- Yongchao, Q.; Zucheng, J.; Yun'e, Z.; Bin, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 455.
- Barth, P.; Krivan, V.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 773.
- de la Guardia, M.; Salvador, A.; Bayarri, P.; Farre, R.; *Analyst* **1986**, *111*, 1375.
- Salvador, A.; de la Guardia, M.; *At. Spectrosc.* **1988**, *9*, 195.
- Butcher, D. J.; Irwin, R. L.; Takahashi, J.; Su, G.; Wei, G.; Michel, R. G.; *Appl. Spectrosc.* **1990**, *44*, 1521.

63. Bin, H.; Zucheng, J.; Yun'e, Z.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**; *6*, 623.
64. Huang, M.; Jiang, Z. C.; Zeng, Y. E.; *Anal. Sci.* **1991**; *7*, 773.
65. Hu, B.; Jiang, Z. C.; Zeng, Y. E.; *Fresenius'J. Anal.Chem.* **1991**; *340*, 435.
66. Huang, M.; Jiang, Z. C.; Zeng, Y. E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**; *6*, 221.
67. Hu, B.; Jiang, Z. C.; Zeng, Y. E.; *Anal. Chim. Acta* **1994**; *296*, 213.
68. Qin, Y. C.; Jiang, Z. C.; Zeng, Y. E.; Hu, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 455.
69. Jiang, Z. C.; Hu, B.; Qin, Y. C.; Zeng, Y. E.; *Microchem. J.* **1996**; *53*, 326.
70. Hu, B.; Jiang, Z. C.; Qin, Y. C.; Zeng, Y. E.; *Anal. Chim. Acta* **1996**; *319*, 255.
71. Darke, S. A.; Pickford, C. J.; Tyson, J. F.; *Anal. Proc.* **1989**, *26*, 379.
72. Voellkopf, U.; Paul, M.; Denoyer, E. R.; *Fresenius'J. Anal.Chem.* **1992**; *342*, 917.
73. Gregoire, D. C.; Miller-Ihli, N. J.; Sturgeon, R. E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 605.
74. Liaw, M. J.; Jiang, S. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 555.
75. Miller-Ihli, N. J.; *Spectrochim. Acta*, **1995**, *50B*, 477.
76. Bendicho, D.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 353.
77. Slovak, Z.; Docekal, B.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *129*, 263.
78. Jackson, K. W.; Newman, A. P.; *Analyst* **1983**, *108*, 261.
79. Docekal, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 763.
80. Epstein, M. S.; Carnick, G. R.; Slavin, W.; Miller-Ihli, N. J.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1414.
81. Hinds, M. W.; Jackson, K. W.; *At. Spectrosc.* **1991**, *12*, 109.
82. Bendicho, D.; de Loos-Vollebregt, M. T. C.; *Spectrochim. Acta* **1990**, *45B*, 679.
83. Miller-Ihli, N. J.; *At. Spectrosc.* **1992**, *13*, 1.
84. Bradshaw, D.; Slavin, W.; *Spectrochim. Acta* **1989**, *44B*, 1245.
85. Miller-Ihli, N. J.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1993**, *345*, 482.
86. Hoenig, M.; Cilissen, A.; *Spectrochim. Acta* **1993**, *48B*, 1303.
87. Miller-Ihli, N. J.; *US patent* **1990**, 4,930,898.
88. Hinds, M. W.; Jackson, K. W.; Newman, A. P.; *Analyst* **1985**, *110*, 947.
89. Lynch, S.; Littlejohn, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *4*, 157.
90. Haraldsen, L.; Pougnet, M. A. B.; *Analyst* **1989**, *114*, 1331.
91. D. Bendicho and M. T. C. de Loos-Vollebregt, *Spectrochim. Acta* **1990**, *45B*, 695.
92. Miller-Ihli, N. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 295.
93. Miller-Ihli, N. J.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1990**, *337*, 271.
94. Dobrowolski, R.; Mierzwa, J.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1993**, *346*, 1058.
95. Fuller, C. W.; Thompson, I.; *Analyst* **1977**, *102*, 141.
96. Ebdon, L.; Parry, H. G. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 131.
97. LittleJohn, D.; Stephen, S. C.; Ottaway, J. M.; *Anal. Proc.* **1985**, *22*, 376.
98. Hoenig, M.; Van Hoeyweghen, P.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2614.
99. Albers, D.; Sacks, R.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 593.
100. Garcia, I. L.; Viñas, P.; Campillo, N.; Córdoba, M. H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 529.
101. Lynch, S.; Littlejohn, D.; *Talanta* **1990**, *37*, 825.
102. Hill, S. J.; Dawson, J. B.; Price, W. J.; Shuttler, I. L.; Tyson, J. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 187R.
103. Goodall, P.; Foulkes, M. E.; Ebdon, L.; *Spectrochim. Acta* **1993**, *48B*, 1563.
104. Majidi, V.; Holcombe, J. A.; *Spectrochim. Acta* **1990**, *45B*, 753.
105. Saba, C. S.; Rhine, W. E.; Eisentraut, K. J.; *Appl. Spectrosc.* **1985**, *39*, 689.
106. Miller-Ihli, N. J.; *Spectrochim. Acta*, **1989**, *44B*, 1221.
107. Viñas, P.; Campillo, N.; García, I. L.; Córdoba, M. H.; *At. Spectrosc.* **1995**, *16*, 86.
108. Fagioli, F.; Landi, S.; *Anal. Lett.* **1983**, *16*, 1435.
109. Fagioli, F.; Landi, S.; Locatelli, C.; Bighi, C.; *At. Spectrosc.* **1986**, *7*, 49.
110. Avila, R. M.; Carbonell, V.; de la Guardia, M.; Salvador, A.; *J. A. O. A. C. int.* **1990**, *73*, 389.
111. Rubio, A. M.; Salvador, A.; de la Guardia, M.; *Fresenius'J. Anal. Chem.* **1992**, *342*, 452.
112. Carbonell, V.; Rubio, A. M.; Salvador, A.; de la Guardia, M.; Burguera, J. L.; Burguera, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 1085.
113. Haswell, S. J.; Barclay, D.; *Analyst* **1992**, *117*, 117.
114. Gluodenis Jr., T. J.; Tyson, J. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 301.
115. Gluodenis Jr., T. J.; Tyson, J. F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 697.
116. Cabrera, C.; Madrid, Y.; Camara, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, *9*, 1423.
117. Rubio, A. M.; Mena, M. L.; McLeod, C. W.; *Anal. Chim. Acta*, **1995**, *308*, 364.
118. Arruda, M. A. Z.; Gallego, M.; Valcárcel, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 501.
119. Arruda, M. A. Z.; Gallego, M.; Valcárcel, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 169.
120. Arruda, M. A. Z.; Fostier, A. H.; Krug, F. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1997**, *8*, 39.
121. Kingston, H. M.; Jassie, L. B.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2534.
122. Karanassios, V.; Li, F. H.; Liu, B.; Salin, E. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 457.
123. Bastiaans, G. J.; Hieftje, G. M.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 901.
124. Fuller, C. W.; Hutton, R. C.; Preston, B.; *Analyst* **1981**, *106*, 913.
125. Vien, S. H.; Fry, R. C.; *Appl. Spectrosc.*; **1988**, *42*, 381
126. Ebdon, L.; Collier, A. R.; *Spectrochim. Acta* **1988**, *43B*, 355.
127. Ebdon, L.; Foulkes, M.; Sutton, K.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 213.
128. Holcombe, J. A.; Majidi, V.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 423.
129. Williams, J. G.; Gray, A. L.; Norman, P.; Ebdon, L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 469.
130. Hinds, M. W.; Jackson, K. W.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 997.
131. Ebdon, L.; Parry H. G. M; *J. Anal. At. Spectrom.* **1988**, *3*, 131.
132. Slavin, W.; Carnick, G. R.; Manning, D. C.; Pruszkowska, E.; *At. Spectrosc.* **1983**, *4*, 69.
133. Ediger, R. D.; *At. Absorption Newslett.* **1975**, *14*, 127.
134. Kirkbright, G. F.; Shan, H. -C.; Snook, R. D.; *At. Spectrosc.* **1986**, *1*, 85.
135. Pinel, R.; Benabdallah, M. Z.; Astruc, A.; Astruc, M.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *181*, 187.
136. Wagley, D.; Schmiedel, D.; Mainka, E.; Ache, H. J.; *At. Spectrosc.* **1989**, *10*, 106.
137. Tsalev, D. L.; *At. Spectrosc.* **1991**, *12*, 169.