

ESPECTROMETRIA ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM SUPERFÍCIES METÁLICAS

Joaquim de Araújo Nóbrega; Márcia Messias Silva e Pedro Vitoriano de Oliveira

Departamento de Química - UFSCar - CP 676 - 13565-905 - São Carlos - SP

Francisco José Krug

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - USP - CP 96 - 13400-970 - Piracicaba - SP

Nivaldo Baccan

Instituto de Química - UNICAMP - CP 6154 - 13081-970 - Campinas - SP

Recebido em 26/12/94; aceito em 10/3/95

The use of metallic atomizers is often recommended for the determination of elements that form stable carbides when atomized from graphite surfaces. In the last 25 years, a number of atomization systems based on platinum, molybdenum, tantalum and tungsten has been suggested mainly for the determination of low concentrations of elements by atomic absorption spectrometry. The use of metallic atomizers has also been recommended for some applications in atomic emission and atomic fluorescence spectrometry. The aim of this paper is to present an overview of the developments made in the 1970-1994 period, including metallic tubes, platforms, microtubes, loops, filaments and coils for atomization in atomic spectrometry.

Keywords: metallic atomizers review; electrothermal atomic spectrometry.

INTRODUÇÃO

"Carbon or not carbon that is the question."

H.M.Ortner; W. Birzer; B. Welz; G. Schlemmer;

J.A. Curtius; W. Wegscheider; V. Sychra;

Fresenius Z. Anal. Chem., (1986). **323**, 681- 688.

L'vov¹, Walsh², Koirtyohann³ e Slavin⁴ apresentaram discussões sobre a evolução histórica da espectrometria de absorção atômica como metodologia analítica. A leitura desses trabalhos oferece um excelente panorama sobre o emprego de chamas e fornos de grafite como sistemas de atomização. Entretanto, um capítulo novo sobre atomização eletrotérmica poderá ser escrito envolvendo o uso de superfícies metálicas como atomizadores.

Suzuki e Ohta⁵, em artigo de revisão enfocando atomizadores metálicos, destacaram as seguintes características favoráveis desses atomizadores:

- não formação de carbetos;
- elevada vida útil;
- rápido aquecimento através de uma fonte elétrica de baixa potência;
- menor emissão de radiação nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético.

Além disso, o gradiente de temperatura que se desenvolve durante o aquecimento de superfícies metálicas é menor do que aquele observado em superfícies gráficas.

Embora L'vov, em seu primeiro trabalho (1959), tenha empregado um tubo de grafite revestido com uma folha de tântalo para evitar a difusão dos átomos na superfície gráfica, os primeiros estudos sobre a viabilidade do uso de superfícies metálicas para atomização eletrotérmica começaram a partir da década de 70.

A tabela 1 apresenta um quadro geral dos artigos envolvendo atomizadores eletrotérmicos metálicos publicados nos principais periódicos de química analítica entre 1970 e 1994. Uma visão geral da distribuição destes trabalhos por países é mostrada na figura 1.

Uma limitação inicial dos trabalhos envolvendo fornos eletrotérmicos era a inexistência de espectrômetros de absorção atômica com eletrônica adequada para a medida de rápidos sinais transientes, fazendo-se necessário o uso de osciloscópio.

Tabela 1. Número de artigos publicados sobre atomizadores metálicos entre os anos de 1970 e 1994.

Atomizador*	Período				
	1970-75	1976-80	1981-85	1986-90	1991-94
molibdênio	6	9	10	8	1
platina	5	2	0	0	2
tântalo	12	1	4	0	0
tungstênio**	9	6	8	13	10
total do período	32	18	22	21	13

* quando um trabalho envolveu mais de um metal, a classificação foi realizada segundo o metal mais extensivamente utilizado pelos autores.

** cinco artigos envolveram o uso de uma liga metálica 97% tungstênio + 3% rênio.

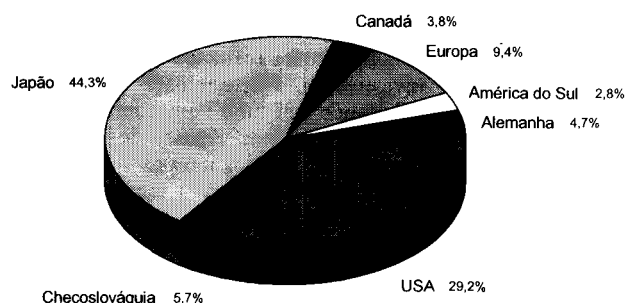


Figura 1. Distribuição percentual de trabalhos publicados com atomizadores metálicos por países.

Este problema se agravava com a utilização de superfícies metálicas com pequena massa. Conforme dados apresentados na tabela 2, os metais se caracterizam por apresentar calores específicos cerca de 5 vezes menores que o grafite. Em atomização eletrotérmica, a eficiência de formação da nuvem atômica está associada à taxa de aquecimento do atomizador, sendo esta diretamente proporcional à potência da fonte de aquecimento

Tabela 2. Algumas propriedades físicas do carbono, molibdênio, platina, tântalo, e tungstênio^{6,7}.

Elemento	Ponto de fusão (K)	Calor específico [#] (J/g K)	Densidade (g/cm ³)	Resistividade elétrica [#] (10 ⁻³ Ωm)
carbono	3820	0,711	2,25	13750
molibdênio	2890	0,251	10,2	52
platina	2045	0,133	21,45	106
tântalo	3269	0,140	16,6	124,5
tungstênio	3680	0,133	19,35	174

[#] em uma temperatura de 298 K.

e inversamente proporcional à massa do atomizador e ao calor específico do material. Desse modo, no início da década de 70, Dipierro e Tessari⁸ provavelmente não obtiveram resultados satisfatórios para a atomização eletrotérmica de níquel em filamentos de platina, tungstênio e molibdênio, devido ao tempo de resposta do detector empregado (500ms) não ser compatível com a elevada taxa de aquecimento do filamento. Esses autores argumentaram que o mal desempenho da platina era devido ao seu baixo ponto de fusão, e que a oxidação de tungstênio e molibdênio provocada por traços de oxigênio presentes no gás de purga também afetava o desempenho desses metais como atomizadores. Cabe aqui lembrar que a medida de sinais transientes de curta duração passou a ser menos crítica nos equipamentos produzidos a partir da década de 80, com constantes de tempo inferiores a 50ms.

Apresenta-se a seguir uma revisão crítica da literatura, envolvendo atomizadores metálicos. Quando um trabalho empregou mais de um metal, o artigo foi citado segundo o metal mais extensivamente utilizado pelos autores. Quando conveniente, mencionou-se a utilização de superfícies metálicas para atomização em espectrometria de fluorescência atômica e em espectrometria de emissão atômica.

ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM SUPERFÍCIES METÁLICAS

Molibdênio

O molibdênio apresenta elevados ponto de fusão e condutividade elétrica (Tabela 2). Este metal não é atacado por soluções diluídas de ácidos clorídrico ou sulfúrico, sendo somente dissolvido em ácido sulfúrico concentrado à quente ou por mistura dos ácidos fluorídrico e nítrico⁹.

A maioria dos trabalhos enfocando o emprego de molibdênio como atomizador eletrotérmico foi realizada no Japão.

Ohta e Suzuki¹⁰ investigaram a determinação de cobalto e cobre em rochas, empregando um tubo com comprimento de 17mm e diâmetro interno de 0,5mm. Apesar de usarem um sistema fechado de atomização, que segundo os autores fornecia resultados mais precisos e apresentava efeitos matriciais menos severos que sistemas de atomização abertos, era necessária uma separação com extração por solvente previamente à determinação dos elementos de interesse.

Posteriormente, Ohta e Suzuki apresentaram uma série de trabalhos enfocando a determinação de selênio¹¹⁻¹², gálio¹³, chumbo¹⁴, magnésio¹⁵, arsênio¹⁶, bismuto¹⁷, telúrio¹⁸, antimônio¹⁹ e estanho²⁰ por atomização eletrotérmica em tubo de molibdênio.

No trabalho sobre a determinação de selênio em amostras metalúrgicas¹¹ e em amostras de águas¹², Ohta e Suzuki demonstraram que a sensibilidade obtida para a atomização em tubos de molibdênio foi maior do que a obtida em tubo de tântalo. Para o gálio¹³, esses autores também demonstraram que a massa característica para a atomização eletrotérmica em tubo de molibdênio (comprimento: 25mm e diâmetro 15mm) foi de 15pg (picograma), enquanto que em um atomizador de tira de

molibdênio foi de 240pg. Esse resultado foi justificado pelo maior tempo de residência da nuvem atômica no atomizador tubular. No estudo relacionado com a determinação de bismuto¹⁷, tubos construídos com tântalo ou tungstênio foram empregados para comparação de desempenho com o tubo de molibdênio. Para o tubo de tântalo, a repetibilidade dos sinais de absorvância foi inadequada, provavelmente devido a alterações na superfície metálica. Após dez ciclos de aquecimento, o tubo de tântalo perdeu o brilho metálico característico e a condutividade elétrica diminuiu. Para o tubo de tungstênio, os autores ressaltaram que a precisão foi similar àquela obtida com o molibdênio, mas a sensibilidade foi inferior, porém não apresentaram dados quantitativos.

McIntyre et al.²¹ também realizaram estudo comparativo entre tântalo e molibdênio como superfícies para atomização eletrotérmica de cobalto, níquel e cobre. Em concordância com os resultados apresentados por Ohta e Suzuki¹⁷, esses autores também observaram uma pior reprodutibilidade para filamentos de tântalo.

No início da década de 80, Suzuki et al.²² e Suzuki e Ohta^{23,24} apresentaram estudos relacionados com a determinação de metais alcalino-terrosos por emissão atômica em tubo de molibdênio. Suzuki et al. também propuseram o uso de um microcomputador para aperfeiçoar o sistema de aquisição de dados²⁵ e apresentaram abrangente estudo sobre os mecanismos de atomização em tubo de molibdênio, usando como gás de purga argônio ou uma mistura composta por 96% v/v argônio e 4% v/v hidrogênio para a determinação de alumínio, cobalto, cobre, manganês, chumbo, antimônio, selênio, estanho e telúrio²⁶. Experimentalmente demonstrou-se que o mecanismo de atomização pode diferir conforme a composição do gás de purga e que a formação de átomos ocorreu através de dois processos: (I) redução do óxido metálico seguida pela atomização do metal; (II) dissociação térmica do óxido metálico. Além disso, os autores ressaltaram que a redução de óxidos de cobre, selênio, telúrio, estanho e antimônio pelo molibdênio também era termodinamicamente possível. O efeito redutor do molibdênio foi anteriormente proposto por Hasegawa et al.²⁷, durante investigação dos processos de atomização dos óxidos de cálcio, alumínio e manganês em filamento de molibdênio.

O uso de tiouréia como modificador químico para a atomização eletrotérmica em tubo de molibdênio também foi investigado²⁸⁻³³. Utilizando esse modificador, cádmio foi determinado em materiais biológicos³⁰, cobre e chumbo foram determinados em alimentos³¹. Em meio de tiouréia, sulfeto de hidrogênio era gerado como um dos produtos de decomposição térmica, formando-se sulfeto de cádmio. Esse sal sublimava e o vapor gerado dissociava-se originando átomos de cádmio³². A atomização eletrotérmica de tálio também foi investigada utilizando-se tiouréia como modificador químico³³. Observou-se que, sob elevadas taxas de aquecimento e em presença do modificador, ocorria uma redução de interferências. Posteriormente, Ohta et al.³⁴ demonstraram que o uso de enxofre como modificador químico levou a resultados mais satisfatórios para a determinação de cádmio em materiais biológicos.

Ohta e Mizuno³⁵ mostraram que o emprego de misturas gasosas contendo argônio e de 4 a 80% v/v de hidrogênio como gás de purga aumentou a vida útil do tubo de molibdênio, gerando maiores sinais de absorvância e picos mais estreitos para ferro, níquel e cobalto. Em trabalho anterior³⁶, esses mesmos autores mostraram que a presença de hidrogênio no gás de purga causava um decréscimo do sinal de absorvância para chumbo. A influência desse gás sobre os sinais de emissão atômica de sódio também foi estudada³⁷. Nesse caso, quanto maior a concentração de hidrogênio na mistura gasosa argônio/hidrogênio, tanto menor o sinal de emissão.

Em estudos mais recentes, Ohta et al. empregaram o tubo de molibdênio para a determinação de fósforo³⁸, cádmio³⁹ e prata⁴⁰ em materiais biológicos. Ressalte-se que a determinação

de cádmio era conduzida após dispersão da amostra em água e introdução desta suspensão no tubo. Os resultados obtidos apresentaram boa exatidão e demonstraram a aplicabilidade do atomizador metálico para a determinação de cádmio em suspensões. Na determinação de prata, os autores utilizaram tiocianato de amônio como modificador químico para eliminação de interferências. As quantidades de prata determinadas nas amostras estavam de acordo com os valores certificados. Esse mesmo grupo de pesquisa também investigou o mecanismo de atomização eletrotérmica de cádmio em um tubo de molibdênio na presença de enxofre⁴¹. Segundo esses autores, a nuvem atômica metálica foi gerada por decomposição térmica do sulfeto de cádmio sublimado, conforme dados experimentais obtidos em meio de tiouréia³².

Kitagawa et al.⁴² utilizaram uma tira de molibdênio fixada a eletrodos de aço inoxidável como atomizador eletrotérmico para ferro, cobalto e níquel. A mistura gasosa contendo 60% v/v de argônio e 40% v/v de hidrogênio proporcionou uma atmosfera redutora, aumentando a eficiência de atomização.

Platina

Entre os atomizadores metálicos revisados, os construídos com platina têm sido os menos utilizados. Isto se deve ao ponto de fusão comparativamente baixo desse metal, que restringe sua aplicabilidade para a atomização de elementos mais voláteis, apesar de apresentar excelentes características quanto à sua resistência química ao ataque ácido e à oxidação pelo oxigênio em temperaturas elevadas.

Winefordner et al.⁴³ foram pioneiros no uso de filamento de platina para a atomização de cádmio, gálio e mercúrio, mas já ressaltavam que em estudos subsequentes seria empregado um filamento de tungstênio para a atomização em temperaturas mais elevadas. Em seguida, Winefordner et al.⁴⁴ utilizaram um forno tubular de platina para a atomização eletrotérmica de cádmio, zinco, cobre, mercúrio e ferro. Nesses trabalhos as medidas foram feitas por espectrometria de fluorescência atômica.

Crouch et al.⁴⁵ também pesquisaram o emprego de atomizadores metálicos em espectrometria de fluorescência atômica. Utilizou-se como filamento uma liga contendo 90% m/m platina e 10% m/m ródio, que tolerava maiores temperaturas de trabalho do que um filamento de platina pura. Em estudo posterior, Crouch e Montaser⁴⁶ investigaram diferentes formas para programação do ciclo de aquecimento de um filamento metálico de platina ou de grafite.

Lund et al.⁴⁷ empregaram um filamento de platina como eletrodo para eletrodeposição de cádmio sob potencial constante e, posteriormente, o metal depositado era atomizado eletrotérmicamente. Empregou-se esse procedimento para determinação de cádmio em urina.

Um atomizador eletrotérmico de dois estágios foi proposto por Robinson et al.⁴⁸ e Robinson e Weiss⁴⁹. No primeiro estágio executado em um filamento de platina, ocorria a secagem da solução e a vaporização eletrotérmica. No segundo estágio, em um leito de carbono mantido sob elevadas temperaturas, ocorria a atomização dos compostos metálicos anteriormente volatilizados. Amostras gasosas eram introduzidas diretamente no leito de carbono enquanto que amostras líquidas eram introduzidas sobre o filamento de platina.

Ohta et al.⁵⁰ empregaram um tubo de platina para determinação de cádmio em amostras biológicas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Apesar dos resultados obtidos serem exatos e reprodutíveis, o atomizador tinha que ser imerso em uma solução ácida para a remoção do resíduo da amostra após cada medida. Esta limitação operacional é causada pelo baixo ponto de fusão da platina.

Recentemente, Özdemir et al.⁵¹ propuseram um método para a determinação de lítio por espectrometria de emissão atômica com chama. O método desenvolvido por esses autores consistia

em introduzir a amostra sobre um filamento de platina (20µl), o qual era aquecido eletricamente para promover a secagem do solvente. Em seguida esse filamento era introduzido na chama onde ocorria a atomização. Durante a secagem, formavam-se compostos refratários (principalmente CaOH e SrO), os quais permaneciam como resíduos sólidos na superfície do filamento durante a atomização do lítio, eliminando assim a presença de bandas de emissão destes elementos que usualmente ocorrem nas determinações por emissão atômica com chama.

Tântalo

Tântalo apresenta elevado ponto de fusão e resistência química, sendo atacado apenas pela mistura dos ácidos fluorídrico e nítrico e por fusão alcalina⁹.

Hwang et al.⁵² desenvolveram um atomizador eletrotérmico construído com uma tira de tântalo com uma depressão em forma de V, fixada em dois eletrodos acondicionados dentro de um tubo com janelas de quartzo e entrada assimétrica do gás de purga. Utilizaram-no para determinação de chumbo em sangue, após separação por extração com solvente. Posteriormente, desenvolveram um sistema de correção de fundo para determinação direta de chumbo em sangue⁵³. Um forno modificado, acondicionado dentro de uma cúpula de vidro com janelas de quartzo, foi empregado por Roques e Mathieu⁵⁴ para determinação de chumbo em aerossóis atmosféricos.

Takeuchi et al.⁵⁵ empregaram tiras de tântalo para atomização eletrotérmica de alumínio, cromo, cobre, ferro, magnésio e manganês. A massa característica obtida foi de 3,0pg para o magnésio e da ordem de 10pg para os demais elementos.

Em estudo mais abrangente Hwang et al.⁵⁶ investigaram os efeitos da temperatura, altura de observação, vazão e composição do gás de purga na atomização eletrotérmica de 37 elementos. Demonstrou-se que a sensibilidade para alumínio, bário, cobalto, európio, selênio, silício, telúrio, titânio e vanádio foi melhorada empregando-se hidrogênio como gás de purga.

Maruta e Takeuchi estudaram a interferência de ácidos clorídrico, perclórico, nítrico e fosfórico sobre a determinação de cobre, cromo e ferro por atomização eletrotérmica em tiras de tântalo⁵⁷ e a determinação de cromo em aços⁵⁸. Para aços contendo de 0,36 a 1,10% de cromo, os resultados foram concordantes com os teores certificados quando uma elevada temperatura de atomização foi programada para minimizar interferências.

Rattonetti⁵⁹ determinou cádmio, chumbo, prata e índio em amostras de águas de chuvas e rios utilizando uma tira de tântalo como atomizador eletrotérmico. Um procedimento envolvendo extração por solvente fez-se necessário para eliminar interferências.

Schrenk e Everson⁶⁰ mostraram que cálcio, sulfato e fosfato causaram uma depressão no sinal de absorção atômica de zinco, cobre e manganês em tira de tântalo. Goleb e Midkiff⁶¹ empregaram esse atomizador para determinação de antimônio e bário em resíduos de armas de fogo.

Sensmeier et al.⁶² determinaram prata, cádmio, chumbo e zinco em águas por atomização eletrotérmica em tira de tântalo. A ocorrência de interferências foi reduzida tangenciando-se o feixe de radiação incidente sobre a superfície atomizadora.

Em um esforço inicial de investigação dos mecanismos de atomização Aggett e Sprott⁶³ apresentaram trabalho utilizando superfícies gráficas e de tântalo. Segundo esses autores, em tiras de tântalo a nuvem atômica gasosa é formada por dissociação térmica dos óxidos metálicos gerados durante aquecimento. Posteriormente, Aggett⁶⁴ apresentou uma discussão sobre o desempenho de um atomizador eletrotérmico construído com uma tira de tântalo, moldada quase na forma de um cilindro, para a determinação de arsênio, bário, cádmio, cálcio, cromo, cobalto, cobre, chumbo, magnésio, manganês, estrôncio, tálio e ouro. Mostrou as principais vantagens do atomizador, mas destacou que suas principais limitações seriam a impossibilidade de se

analisar diretamente amostras orgânicas não decompostas, e a provável baixa eficiência de atomização para elementos menos voláteis que os estudados.

Alguns estudos realizados na década de 80 forneceram subsídios para uma melhor compreensão dos processos de atomização envolvidos em superfícies de tântalo. Sturgeon et al.⁶⁵ determinaram a concentração de elétrons em tubos de tântalo, e Styris e Kaye acoplaram um atomizador eletrotérmico com tubo de tântalo ou de carbono a um espectrômetro de massa e investigaram o mecanismo de atomização de rubídio⁶⁶ e vanádio⁶⁷. Posteriormente, Styris⁶⁸ empregou este mesmo arranjo experimental para a investigação do mecanismo de atomização de bário.

Tungstênio

Tungstênio apresenta o maior ponto de fusão (3680 K) e a menor pressão de vapor entre todos os metais^{6,7}. Além disso, esse metal se caracteriza por elevada resistência química, sendo atacado significativamente apenas pela mistura de ácidos fluorídrico e nítrico ou através de fusão alcalina oxidante⁹.

Donega e Burgess⁶⁹ foram precursores no emprego de superfícies de tungstênio como atomizadores eletrotérmicos. O forno construído possibilitava o controle da pressão e da composição do gás de purga, e se baseava no emprego de uma tira de 6mm de largura e 50mm de comprimento, com uma pequena depressão no centro, fixada por eletrodos de cobre. Esses autores ressaltaram que o controle da pressão dos gases no atomizador fechado permitia uma redução na velocidade de difusão das espécies absorventes, causando um aumento do sinal de absorvância.

Winefordner et al.⁷⁰ utilizaram um filamento de tungstênio para a atomização eletrotérmica de prata, berílio, bismuto, cádmio, cobre, gálio, mercúrio, magnésio, chumbo, tálio e zinco. A nuvem atômica gerada foi medida por espectrometria de fluorescência atômica.

Piepmeyer e Williams⁷¹ empregaram filamentos de tungstênio de lâmpadas de 24W (General Electric) como atomizadores. Um volume de 3µl da amostra era depositado sobre o filamento e executavam-se as etapas de secagem e atomização a 0,45V e 4,0V, respectivamente. A irregularidade de alguns sinais analíticos obtidos (formação de picos duplos) foi justificada pelo aquecimento não-uniforme do filamento. Posteriormente, Piepmeyer e Reid⁷² aperfeiçoaram o sistema de detecção, e a integração do sinal transiente de absorvância resultou em melhores limites de detecção e maior região de linearidade para as curvas analíticas de calibração.

Lund e Larsen⁷³ empregaram filamentos de tungstênio de lâmpadas de 30W para a determinação de cádmio. O filamento era fixado em dois eletrodos acondicionados dentro de um tubo de vidro com entrada simétrica do gás de purga e com janelas laterais de quartzo. A aplicação de 5V era suficiente para gerar uma temperatura de 1940°C no filamento. Desenvolveram método para determinação de cádmio em água de mar⁷⁴ após eletrodeposição do metal durante 5min sobre o mesmo filamento, com o qual era possível realizar cerca de 200 medidas.

Newton et al.⁷⁵, Newton e Davis^{76,78}, Chauvin et al.⁷⁷ e West et al.⁷⁹ utilizaram filamentos, contendo 97% m/m de tungstênio e 3% m/m de rênio, de 0,25mm de diâmetro. Esses autores argumentaram que esta liga (ponto de fusão: 3300°C) era mais dúctil e mais resistente à oxidação que os filamentos de tungstênio puro. No primeiro trabalho⁷⁵, os autores destacaram a deposição espontânea de cádmio e chumbo na superfície do filamento, através de um mecanismo de troca iônica entre a superfície metálica e os íons presentes em solução, que ocorria após imersão do metal em solução contendo as espécies de interesse. Wolff et al.⁸⁰ também investigaram a pré-concentração de cádmio, cobre, chumbo e zinco em um filamento de tungstênio e propuseram um mecanismo de troca iônica para

explicar a adsorção desses íons na superfície metálica. Com base em processos similares de adsorção, Newton e Davis⁷⁶ estudaram a determinação indireta de cianeto, lantânio e zircônio. No artigo seguinte⁷⁷, investigou-se a determinação de chumbo e níquel empregando o forno de filamento desenvolvido. Dados sobre interferências foram apresentados e comparou-se o desempenho dos sistemas de atomização fechado e aberto. O sistema fechado foi construído inserindo-se o filamento em tubo de vidro borossilicato de 30mm de comprimento e 4mm de diâmetro interno. Um orifício de 6mm de diâmetro no centro do tubo possibilitava a introdução de amostras. A sensibilidade obtida, empregando-se o sistema fechado, foi superior àquela obtida para o sistema aberto. Na sequência desses estudos, Newton e Davis⁷⁸ mostraram que a adição de 20% v/v de hidrogênio ao gás de purga (nitrogênio ou argônio) aumentava a vida útil do filamento, reduzia a absorção não atômica e diminuía interferências químicas. Observaram que estas últimas também dependiam do programa de aquecimento. Neste mesmo artigo, avaliou-se a ocorrência de interferências de 27 cátions e ânions sobre o sinal analítico de chumbo. Os dados foram obtidos para distintos programas de aquecimento e a interferência observada para a maioria dos concomitantes foi significativa. Segundo Van Loon⁸¹, os atomizadores eletrotérmicos metálicos seriam mais sujeitos à interferências que fornos de grafite. Concluindo essa série de trabalhos, West et al.⁷⁹ determinaram ferro, zinco, crômio, manganês, prata, cádmio, cobre e chumbo em amostras de água potável. Para amostras contendo um teor elevado de matéria orgânica, a pequena área de contato entre a amostra e o filamento não possibilitava uma completa destruição da matriz orgânica, recomendando-se uma digestão prévia.

Em discordância com o nível de interferências observado por Newton e Davis⁷⁸ para a determinação de chumbo e com o comentário de Van Loon⁸¹, Cantle e West⁸² investigaram a determinação de zinco, chumbo, cobre e prata por atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio e concluíram que esse atomizador era mais sensível e menos suscetível a interferências que atomizadores de grafite. Provavelmente, este conflito de resultados esteja relacionado com diferentes condições experimentais, tais como altura de observação, vazão e composição do gás de purga, velocidade de leitura do sinal transiente e taxa de aquecimento do filamento.

Mais recentemente Chauvin et al.⁸³ utilizaram filamentos 97% m/m tungstênio + 3% m/m rênio para o estudo de interferências causadas por 26 compostos na determinação de cobre, cádmio, magnésio e berílio. Os autores propuseram que a maior causa de supressão de sinal foi a formação de óxidos e cloretos na fase vapor. A adição de sulfato reduzia e, em alguns casos, eliminava o efeito causado por sais de sódio e potássio.

Cedergren et al.⁸⁴ propuseram um atomizador eletrotérmico de dois estágios. Esses autores empregaram como primeiro estágio um filamento de tungstênio aquecido para promover as etapas de secagem e vaporização eletrotérmica. No segundo estágio, atomizavam-se as espécies previamente vaporizadas através do controle da temperatura e da atmosfera gasosa no interior de um tubo de quartzo. Para evitar a cristalização desse tubo, a máxima temperatura de aquecimento empregada foi de 1500 K.

As características analíticas de um atomizador eletrotérmico de tungstênio foram avaliadas por Gregoire e Hall⁸⁵, empregando um espectrômetro de absorção atômica com corretor Zeeman. Demonstrou-se que aumentando a taxa de aquecimento do filamento, ocorria uma redução do tempo de atomização e do tempo de residência da nuvem atômica no volume de observação. Lam e Zinger⁸⁶ empregaram este equipamento para determinação de níquel em águas, fazendo 2400 ciclos de aquecimento com um único filamento. Uma mistura gasosa 92% v/v argônio + 8% v/v hidrogênio foi utilizada como gás de purga.

Berndt e Schaldach⁸⁷ projetaram um sistema aberto para operar com filamentos de tungstênio de 150 ou 250W. Resultados

preliminares obtidos a partir de soluções contendo apenas o analito mostraram a potencialidade desse atomizador. Previamente Berndt et al.⁸⁸ empregaram filamentos de tungstênio como vaporizadores para a geração de um aerossol que era introduzido em um tubo de quartzo eletricamente aquecido onde os elementos cádmio, bismuto, chumbo, tálio e zinco eram atomizados.

O sistema aberto com filamento de tungstênio também foi utilizado por Ivanova et al. para a determinação de traços de arsênio, antimônio e estanho em ouro⁸⁹ e para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos⁹⁰. Bruhn et al.⁹¹ estão investigando algumas características desse atomizador metálico e apresentaram resultados preliminares enfocando a influência da altura de observação sobre a sensibilidade.

Giné et al.⁹² utilizaram um sistema fechado com filamento de tungstênio de 150W para a determinação de cádmio em materiais biológicos, empregando como gás de purga uma mistura 90% v/v argônio + 10% v/v hidrogênio. A massa característica obtida foi de 0,5pg. O mesmo atomizador foi empregado por Silva et al.⁹³ para determinação de bário em águas. O limite de detecção foi de 2pg e a massa característica de 3,6pg. Os autores sugeriram como principais vias de atomização a redução em fase gasosa, do óxido ou do monohidróxido de bário pelo hidrogênio presente no gás de purga.

Sychra et al.⁹⁴⁻⁹⁶ utilizaram um tubo de tungstênio como atomizador eletrotérmico, apresentando o primeiro estudo sistemático sobre mecanismos de atomização em superfície de tungstênio. Concluíram que os átomos gasosos são formados por dissociação térmica de óxidos metálicos (ou hidróxidos) e/ou pela redução dos óxidos seguida pela atomização do metal. Os mecanismos de atomização foram influenciados pela composição do gás de purga (argônio ou a mistura argônio-hidrogênio).

Suzuki e Ohta⁹⁷⁻¹⁰⁰, Ohta et al.¹⁰¹⁻¹⁰³, Ohta e Mizuno¹⁰⁴ e Ohta e Yang Su¹⁰⁵ apresentaram uma série de trabalhos avaliando o desempenho de microtubos de tungstênio com 2mm de diâmetro interno para a determinação de vanádio⁹⁷ e germânio⁹⁸ em rochas e o comportamento eletrotérmico de platina, paládio, ródio e rutênio⁹⁹. Suzuki e Ohta¹⁰⁰ e Ohta et al.¹⁰¹ foram precursores na avaliação da espectrometria de emissão atômica para a determinação de cério, potássio, lítio, rubídio, cromo, cobre, gálio, índio, manganês e itérbio neste atomizador. O emprego de tiocianato de amônio como modificador químico também foi investigado^{102,104,105}. Segundo Ohta e Mizuno¹⁰⁴, a volatilização de alumínio, bismuto, cádmio, cromo, ferro, níquel e telúrio como sulfetos aumentou a sensibilidade devido à maior volatilidade e facilidade de dissociação dos sulfetos comparativamente aos respectivos óxidos metálicos. Ohta et al.¹⁰³ também investigaram o uso de uma mistura contendo 96% v/v de criptônio e 4% v/v de hidrogênio como gás de purga. Essa mistura gasosa levou a um aumento de sensibilidade em comparação com resultados obtidos em meio contendo argônio e hidrogênio. Ohta e Yang Su¹⁰⁵ demonstraram que a sensibilidade obtida com o atomizador tubular de tungstênio foi superior àquela estabelecida para atomizadores de grafite ou molibdênio.

Recentemente, Ohta et al.¹⁰⁶ investigaram a aplicação de um tubo de tungstênio como atomizador eletrotérmico de alumínio. A melhor composição de gás de purga encontrada foi 80% de argônio e 20% de hidrogênio. Segundo os autores, o efeito do hidrogênio sobre a absorção do alumínio foi devido ao alto calor específico do hidrogênio. A massa característica encontrada foi de 0,98pg.

Komárek e Gánóczy¹⁰⁷ utilizaram um atomizador eletrotérmico de tungstênio para a determinação de európio. A massa característica obtida para a atomização desse elemento foi de 1,9pg em presença de lantânio.

Chakrabarti et al.¹⁰⁸ realizaram estudo experimental e teórico sobre a distribuição de temperatura na superfície de um atomizador tubular de tungstênio, denominado WETA-82 (do inglês "tungsten electrothermal atomizer"). Os resultados obtidos mostraram que a geometria do atomizador deveria ser modificada

para possibilitar uma distribuição de temperatura mais uniforme na superfície do atomizador. Medidas da temperatura da superfície de atomizadores eletrotérmicos de tungstênio foram realizadas por Nakamura et al.¹⁰⁹. Os resultados obtidos com um pirômetro ótico se adaptaram bem ao modelo matemático proposto. Os autores recomendaram a realização de estudos relacionados com a temperatura e a taxa de aquecimento do forno para uma melhor compreensão dos efeitos matriciais em atomizadores eletrotérmicos metálicos. Posteriormente Chakrabarti et al.¹¹⁰ apresentaram estudo sobre a temperatura da fase gasosa em atomizador tubular de tungstênio e concluíram que a diferença de temperatura entre a superfície do atomizador e o gás de purga era menor do que no tubo de grafite. Para o atomizador utilizado (WETA-82), a diferença de temperatura foi inversamente proporcional à taxa de aquecimento empregada. Esse resultado favoreceu a obtenção de um ambiente isotérmico durante a etapa de atomização e pode ser interpretado como um indício de que interferências na fase gasosa serão menos severas para o atomizador tubular de tungstênio. Krakovská¹¹¹ empregou um atomizador tubular de tungstênio (WETA-82) para determinação de lantanídeos. Os efeitos da taxa de aquecimento do atomizador metálico e da composição do gás de purga sobre o sinal de absorbância foram avaliados. Para lantânio, praseodímio, ítrio, neodímio, itérbio e térbio, taxas de aquecimento inferiores a 3 K/ms levaram a deformações nos sinais de absorbância. Estes efeitos foram eliminados com taxas entre 7 e 10 K/ms.

Docekal e Krivan¹¹² utilizaram o atomizador WETA-82 para determinação de lítio em trióxido de molibdênio de alta pureza usando amostragem direta do material em suspensão. O limite de detecção obtido foi de 2ng/g, o que equivale a uma ordem de magnitude maior do que a obtida com atomizadores convencionais.

Sychra et al.¹¹³ aperfeiçoaram o tubo de tungstênio WETA-82, incorporando o conceito de aquecimento eletrotérmico transversal denominando-o WETA-90. O novo desenho desse atomizador apresentou uma distribuição homogênea de temperatura ao longo da superfície do tubo (isotermicidade espacial e temporal), efeito de memória para elementos formadores de carbeto praticamente ausente, alta sensibilidade e reduzido efeito de matriz. Segundo os autores, o valor desse atomizador provavelmente será reconhecido quando estiverem comercialmente disponíveis equipamentos que possibilitem uma simples substituição de tubos de grafite por tubos de tungstênio. Posteriormente, Xiao-quan et al.¹¹⁴ estudaram o uso de paládio como modificador químico nesse atomizador eletrotérmico. Segundo esses autores o uso do modificador aumentou a sensibilidade para os elementos arsênio, bismuto, gálio, índio, chumbo, antimônio e selênio. A utilização do paládio reduziu significativamente as interferências devidas a cloreto de sódio, cloreto de cálcio, ácido clorídrico e ácido perclórico. Em seguida, Xiao-quan et al.¹¹⁵ estudaram a determinação direta de manganês em amostras de água do mar e rio com o WETA-90. As interferências causadas pelos componentes da matriz puderam ser eliminadas com o uso de ácido ascórbico como modificador químico.

CONCLUSÃO

Confirmando a tendência em melhorar o desempenho de atomizadores metálicos com ambiente isotérmico, Sychra et al.¹¹³ propuseram um forno tubular de tungstênio com aquecimento transversal. A utilização de microtubos de tungstênio pelo grupo liderado por Ohta et al.⁹⁷⁻¹⁰⁵, em substituição aos microtubos de molibdênio, confirmam a tendência em direção aos atomizadores de tungstênio. Na tabela 3 encontram-se agrupadas as referências de acordo com os elementos estudados e atomizador utilizado, mostrando maior incidência de trabalhos a partir de superfícies de tungstênio.

Estudos envolvendo sistemas não isotérmicos, como os

Tabela 3. Referências agrupadas por elemento/atomizador.

Analito	Atomizador			
	Molibdênio	Platina	Tântalo	Tungstênio
Al	26, 27		55, 56, 63	69, 87, 94, 95, 96, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106
Ag	40		56, 59, 62, 63	70, 72, 79, 82, 85, 94, 103, 102, 105, 114
As	16		56, 64	89, 96, 102, 105, 114
Au			56, 63, 64	85, 89
Ba			56, 61, 64, 68	87, 90, 93, 94, 95, 96
Be			56	70, 83, 96
Bi	17		56, 63	70, 84, 88, 102, 103, 104, 105, 114
Ca	23, 27		56, 63, 64	71, 72, 90, 101
Cd	30, 32, 34, 39, 41	43, 44, 45, 47, 48, 50	56, 59, 62, 63, 64	70, 73, 74, 75, 79, 80, 83, 84, 85, 87, 88, 92, 94, 96, 102, 104, 105
Co	10, 21, 26, 35, 42		21, 56, 63, 64	85, 87, 94, 95
Cr			55, 56, 57, 63, 64	69, 71, 79, 87, 96, 100, 102, 104, 105
Cs			56	100
Cu	10, 21, 22, 26, 31	44	21, 55, 56, 57, 60, 63, 64	69, 70, 71, 72, 79, 80, 82, 83, 85, 94, 100, 101, 103, 105
Er				96
Eu			56	87, 107
Fe	35, 42	44	55, 56, 57, 63	71, 79, 85, 101, 102, 103, 104, 105
Ga	13	43	56	70, 100, 114
Ge				96, 98
Hg		43, 44	56	70
In			56, 59	100, 114
K			56	100, 101
La				76, 111
Li		51	56	96, 100, 112
Mg	15		55, 56, 63, 64	70, 71, 72, 83, 90, 94, 101, 105
Mn	22, 26, 27		55, 56, 60, 63, 64	69, 71, 79, 85, 87, 94, 100, 102, 105, 114, 115
Mo	23			69
Na	37		56	69, 101
Nd				111
Ni	8, 21, 35, 42	8	21, 56, 63	8, 69, 77, 85, 86, 87, 94, 95, 96, 102, 103, 104, 105
P	38			96
Pb	14, 26, 31, 36		52-54, 56, 59, 62, 63, 64	70, 75, 77, 78, 79, 80, 82, 84, 85, 87, 88, 94, 95, 101, 102, 105, 110, 114
Pd			56	99
Pr				111
Pt				69, 99
Rb			56, 66	100
Rh				99
Ru				99
Sb	19, 26		56, 61	89, 102, 105, 114
Se	11, 12, 26		56	102, 105, 114
Si			56	69, 87
Sn	20, 26		56, 63	71, 87, 89, 102, 105, 110
Sr	23, 24		56, 64	102, 103, 105
Tb				111
Te	18, 26,		56	102, 104, 105
Ti			56	87, 96
Tl	33		56, 64	70, 85, 88
V			56, 67	69, 87, 94, 95, 96, 97
Y				111
Yb				100, 111
Zn		44	56, 60, 63	70, 79, 80, 82, 84, 85, 88
Zr				76

atomizadores metálicos de filamentos⁸⁷⁻⁹³, têm apresentado resultados promissores, estimulando pesquisas e aplicações, visando a implantação em laboratórios de rotina. Outro incentivo ao uso de alguns destes atomizadores, principalmente os de menor massa, é a possibilidade de se trabalhar com fontes de baixa potência, as quais podem ser construídas no próprio laboratório, e ao baixo custo operacional quando comparados aos atomizadores comercialmente disponíveis.

Finalmente, deve ser entendido que o uso de atomizadores metálicos não deve ser encarado simplesmente como uma alternativa aos atomizadores de grafite, mas como um complemento. Assim, parodiando a citação de abertura desta revisão, pode-se concluir que "Carbon and not carbon - that's the way!"

AGRADECIMENTOS

À FINEP pelo suporte financeiro através do PADCT (Processo n 65.91.0324.00), ao CNPq pelas bolsa de pesquisa de F. J. K. e de doutorado de P. V. O., à CAPES pela bolsa de doutorado de M. M. S., e à FAPESP pela bolsa de doutorado de J. A. N. (Processo n° 89/2937-9), quando parte desta revisão foi executada.

REFERÊNCIAS

1. L'vov, B.; *Anal. Chem.* (1991), **63**, 924A.
2. Walsh, A.; *Anal. Chem.* (1991), **63**, 933A.
3. Koirtjohann, S. R.; *Anal. Chem.* (1991), **63**, 1025A.
4. Slavin, W.; *Anal. Chem.* (1991), **63**, 1033A.
5. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.* (1983), **6**, 49.
6. Emsley, J.; 1st ed. Oxford, Clarendon Press (1989).
7. Weast, R. C. ed. 64th ed., Boca Raton, CRC Press (1989).
8. Dipierro, S.; Tessari, G.; *Talanta* (1971), **18**, 707.
9. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Livros Técnicos e Científicos; Rio de Janeiro (1982).
10. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Talanta* (1975), **22**, 465.
11. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Anal. Chim. Acta* (1975), **77**, 288.
12. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1980), **302**, 177.
13. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Anal. Chim. Acta* (1976), **85**, 83.
14. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Anal. Chim. Acta* (1976), **83**, 381.
15. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Talanta* (1976), **23**, 560.
16. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Talanta* (1975), **25**, 160.
17. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Anal. Chim. Acta* (1975), **77**, 288.
18. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Anal. Chim. Acta* (1979), **110**, 49.
19. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Talanta* (1979), **26**, 207.
20. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Anal. Chim. Acta* (1979), **107**, 245.
21. McIntyre, N. S.; Cook, M. G.; Boase, D. G.; *Anal. Chem.* (1974), **46**, 1983.
22. Suzuki, M.; Ohta, K.; Yamakita, T.; *Anal. Chem.* (1981), **53**, 1796.
23. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Talanta* (1981), **28**, 177.
24. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1982), **313**, 34.
25. Suzuki, M.; Ohta, K.; Yamakita, T.; *Anal. Chim. Acta* (1981), **133**, 209.
26. Suzuki, M.; Ohta, K.; Yamakita, T.; Katsumo, T.; *Spectrochim. Acta* (1981), **36B**, 679.
27. Hasegawa, T.; Yanagisawa, M.; Takeuchi, T.; *Anal. Chim. Acta* (1977), **89**, 217.
28. Ohta, K.; Suzuki, M.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1979), **298**, 140.
29. Suzuki, M.; Ohta, K.; Yamakita, T.; *Anal. Chem.* (1981), **53**, 9.
30. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Anal. Chem.* (1982), **54**, 1686.
31. Suzuki, M.; Ohta, K.; Katsumo, T.; *Mikrochim. Acta* (1982), **II**, 225.
32. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Anal. Chim. Acta* (1983), **151**, 401.
33. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1985), **322**, 480.
34. Ohta, K.; Aoki, W.; Mizuno, T.; *Talanta* (1988), **35**, 831.
35. Ohta, K.; Mizuno, T.; *Anal. Chim. Acta* (1989), **217**, 377.
36. Ohta, K.; Mizuno, T.; *Microchem. J.* (1988), **37**, 203.
37. Ohta, K.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1987), **326**, 132.
38. Ohta, K.; Sugiyama, T.; Mizuno, T.; *Analyst* (1990), **115**, 279.
39. Ohta, K.; Aoki, W.; Mizuno, T.; *Mikrochim. Acta* (1990), **I**, 81.
40. Ohta, K.; Kaneco, S.; Itoh, S.; Mizuno, T.; *Anal. Chim. Acta* (1992), **267**, 131.
41. Ohta, K.; Sugiyama, T.; Mizuno, T.; *Anal. Chim. Acta* (1990), **236**, 479.
42. Kitagawa, K.; Tanahashi, H.; Yanagisawa, M.; *Anal. Sciences* (1990), **6**, 87.
43. Winefordner, J. D.; Bratzel, M. P.; Dagnall, R. M.; *Anal. Chim. Acta* (1969), **48**, 197.
44. Winefordner, J. D.; Black, M. S.; Glenn, T. H.; Bratzel, M. P.; *Anal. Chem.* (1971), **43**, 1769.
45. Crouch, S. R.; Goode, S. R.; Montaser, A.; *Appl. Spectrosc.* (1973), **27**, 355.
46. Crouch, S. R.; Montaser, A.; *Anal. Chem.* (1975), **47**, 38.
47. Lund, W.; Larsen, B. V.; Gundersen, N.; *Anal. Chim. Acta* (1976), **81**, 319.
48. Robinson, J. W.; Wolcott, D. K.; Slevin, P. J.; Hindman, G. D.; *Anal. Chim. Acta* (1973), **66**, 13.
49. Robinson, J. W.; Weiss, S.; *Spec. Lett.* (1980), **13**, 685.
50. Ohta, K.; Itoh, S. I.; Mizuno, T.; *Talanta* (1991), **38**, 871.
51. Özdemir, Y.; Karagozler, A. E.; Güçer, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1994), **9**, 797.
52. Hwang, J. Y.; Ullucci, P. A.; Smith Jr., S. B.; Malefant, A. L.; *Anal. Chem.* (1971), **43**, 1319.
53. Hwang, J. Y.; Ullucci, P. A.; Mokeler, C. J.; *Anal. Chem.* (1973), **45**, 795.
54. Roques, Y.; Mathieu, J.; *Analisis* (1973), **2**, 481.
55. Takeuchi, T.; Yanagisawa, W.; Suzuki, M.; *Talanta* (1972), **19**, 465.
56. Hwang, J. Y.; Mokeler, C. J.; Ullucci, P. A.; *Anal. Chem.* (1972), **44**, 2018.
57. Maruta, T.; Takeuchi, T.; *Anal. Chim. Acta* (1972), **62**, 253.
58. Maruta, T.; Takeuchi, T.; *Anal. Chim. Acta* (1973), **66**, 5.
59. Rattionetti, A.; *Anal. Chem.* (1974), **46**, 739.
60. Schrenk, W. G.; Everson, R. T.; *Appl. Spectrosc.* (1975), **29**, 41.
61. Goleb, J. A.; Midkiff Jr., C. R.; *Appl. Spectrosc.* (1975), **29**, 44.
62. Sensmeier, M. R.; Wagner, W. F.; Christian, G. D.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1975), **277**, 19.
63. Aggett, J.; Sprott, A. J.; *Anal. Chim. Acta* (1974), **72**, 49.
64. Aggett, J.; *Analyst* (1983), **108**, 808.
65. Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Kashyap, S.; *Anal. Chem.* (1980), **52**, 1049.
66. Styris, D. L.; Kaye, J. H.; *Spectrochim. Acta* (1981), **36B**, 41.
67. Styris, D. L.; Kaye, J. H.; *Anal. Chem.* (1982), **54**, 864.
68. Styris, D. L.; *Anal. Chem.* (1984), **56**, 1070.
69. Donega, M.; Burgess, T. E.; *Anal. Chem.* (1970), **42**, 1521.
70. Winefordner, J. D.; Bratzel, M. P.; Dagnall, R. M.; *Appl. Spectrosc.* (1970), **24**, 518.
71. Piepmeier, E. H.; Williams, M.; *Anal. Chem.* (1972), **44**, 1342.
72. Piepmeier, E. H.; Reid, R. D.; *Anal. Chem.* (1976), **48**, 338.
73. Lund, W.; Larsen, B. V.; *Anal. Chim. Acta* (1974), **70**, 311.
74. Lund, W.; Larsen, B. V.; *Anal. Chim. Acta* (1974), **72**, 57.

75. Newton, M. P.; Chauvin, J. V.; Davis, D. G.; *Anal. Letters* (1973), **6**, 89.
76. Newton, M. P.; Davis, D. G.; *Anal. Letters* (1973), **6**, 923.
77. Chauvin, J. V.; Newton, M. P.; Davis, D. G.; *Anal. Chim. Acta* (1973), **65**, 291.
78. Newton, M. P.; Davis, D. G.; *Anal. Chem.* (1975), **47**, 2003.
79. West, M. H.; Molina, J. F.; Yuan, C. L.; Davis, D. G.; Chauvin, J. V.; *Anal. Chem.* (1979), **51**, 2370.
80. Wolff, E. W.; Landy, M. P.; Peel, D. A.; *Anal. Chem.* (1981), **53**, 1566.
81. Van Loon, J. C.; Boca Raton, CRC Press, (1982).
82. Cantle, J. E.; West, T. S.; *Talanta* (1973), **20**, 459.
83. Chauvin, J. V.; Davies, D. G.; Hargis, L. C.; *Anal. Letters* (1992), **25**, 137.
84. Cedergren, A.; Frech, W.; Lundberg, E.; Persson, J.; *Anal. Chim. Acta* (1981), **128**, 1.
85. Gregoire, D. C.; Hall, G. E. M.; *Anal. Chim. Acta* (1984), **158**, 257.
86. Lam, B.; Zinger, M.; *Research and Development* (1985), 150.
87. Berndt, H.; Schaldach, G.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1988), **3**, 709.
88. Berndt, H.; Bruhn, C.; Tristao, M. L.; *Anal. Chim. Acta* (1987), **193**, 361.
89. Ivanova, E.; Hasevov, I.; Berndt, H.; Schaldach, G.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1990), **336**, 320.
90. Hasevov, I.; Ivanova, E.; Berndt, H.; Schaldach, G.; *Fresenius Z. Anal. Chem.* (1990), **336**, 484.
91. Bruhn, C.; Ambiado, V. F.; Woerner, V.R.; *First Buenos Aires Workshop on Analytical Chemistry* (1990), 53.
92. Giné, M. F.; Krug, F. J.; Sass, V. A.; Reis, B. F.; Nóbrega, J. A.; Berndt, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1993), **8**, 243.
93. Silva, M. M.; Silva, R. B.; Krug, F. J.; Nóbrega, J. A.; Berndt, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1994), **9**, 861.
94. Sychra, V.; Koliňova, D.; Vysckocilová, O.; Hlavac, R.; Puschel, P.; *Anal. Chim. Acta* (1979), **105**, 263.
95. Sychra, V.; Vysckocilová, O.; Koliňova, D.; Puschel, P.; *Anal. Chim. Acta* (1979), **105**, 271.
96. Sychra, V.; Puschel, P.; Formanek, Z.; Hlavac, R.; Koliňova, D.; *Anal. Chim. Acta* (1981), **127**, 109.
97. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Anal. Chim. Acta* (1979), **108**, 69.
98. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Anal. Chim. Acta* (1979), **104**, 293.
99. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Spectrochim. Acta* (1984), **39B**, 473.
100. Suzuki, M.; Ohta, K.; *Anal. Chem.* (1985), **57**, 26.
101. Ohta, K.; Itoh, S. I.; Mizuno, T.; *Talanta* (1991), **38**, 325.
102. Ohta, K.; Yang Su, S.; Mizuno, T.; *Anal. Letters* (1987), **20**, 1399.
103. Ohta, K.; Aoki, W.; Mizuno, T.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1988), **3**, 1027.
104. Ohta, K.; Mizuno, T.; *Spectrochim. Acta* (1989), **44B**, 95.
105. Ohta, K.; Yang Su, S.; *Anal. Chem.* (1987), **59**, 539.
106. Ohta, K.; Yokoyama, M.; Itoh, S.; Kaneco, S.; Mizuno, T.; *Anal. Chim. Acta* (1994), **291**, 115.
107. Komarek, J.; Ganoczy, M.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* (1991), **56**, 764.
108. Chakrabarti, C. L.; Delgado, A. H.; Chang, S. B.; Falk, H.; Huton, T. J.; Runde, G.; Sychra, V.; Dolezal, J.; *Spectrochim. Acta* (1986), **41B**, 1075.
109. Nakamura, S.; Kobayashi, Y.; Kubota, M.; *Spectrochim. Acta* (1986), **41B**, 817.
110. Chakrabarti, C. L.; Delgado, A. H.; Chang, S. B.; Falk, H.; Sychra, V.; Dolezal, J.; *Spectrochim. Acta* (1989), **44B**, 209.
111. Krakovska, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1990), **5**, 205.
112. Docekal, B.; Krivan, V.; *Spectrochim. Acta* (1993), **48B**, 1645.
113. Sychra, V.; Dolezal, J.; Hlavac, R.; Petros, L.; Vysckocilová, O.; Koliňova, D.; Puschel, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1991), **6**, 521.
114. Xiao-Quan, S.; Radziuk, B.; Welz, B.; Sychra, V.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1992), **7**, 389.
115. Xiao-Quan, S.; Radziuk, B.; Welz, B.; Vysckocilová, O.; *J. Anal. At. Spectrom.* (1993), **8**, 409.

Publicação financiada pela FAPESP