

UTILIZAÇÃO DA 8-HIDROXIQUINOLINA EM TÉCNICAS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM COLUNAS

Laerte da Cunha Azeredo e Maria Aparecida Alves Azeredo

Departamento de Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - 23851-970 - Itaguaí - RJ

Adilson José Curtius

Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Catarina - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 10/8/95; aceito em 11/1/96

USE OF 8-HYDROXYQUINOLINE IN PRECONCENTRATION TECHNIQUES OF METAL IONS IN COLUMNS. This review deals with investigations on the preparation and metal sorption properties of 8-hydroxyquinoline immobilized on solid supports. Silica is one of the most extensively used supports due to its favorable characteristics, but controlled porosity glass (CPG) and others have also been used. The immobilized 8-hydroxyquinoline can be applied for the separation and / or preconcentration of metal ions of natural samples, such as sea and lake waters, using off-line as well as on-line procedures.

Keywords: immobilized 8-hydroxyquinoline; preconcentration; silica.

1. SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM COLUNAS

Na última década, as técnicas de separação e pré-concentração em colunas sofreram os mais rápidos desenvolvimentos, comparadas aos processos por precipitação ou por extração líquido-líquido, provavelmente devido à existência de abundantes conhecimentos dos processos descontínuos associados à simplicidade das operações envolvidas.

O procedimento envolvido nesta separação é muito simples: a amostra e uma solução-tampão passam através da coluna onde as espécies a serem estudadas serão retidas para posterior eluição com um pequeno volume de solvente apropriado¹⁻⁵. Com isto, o elemento a ser determinado pode ser separado da espécie interferente e além disso, a concentração pode ser aumentada cerca de 100 vezes. Esta forma de pré-concentração tem sido largamente aplicada em métodos com chama¹⁻³⁴ e também em espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP)^{13,30,35-49}.

Os tipos de colunas mais frequentemente usados são as de troca iônica e as que utilizam agentes complexantes fixos por ligações covalentes a um suporte sólido. As colunas de troca iônica podem ser usadas para uma variedade de elementos, porém têm a desvantagem de reter muitos íons presentes na amostra ocasionando, com isso, problemas de interferência e esgotamento da capacidade da coluna. A seletividade introduzida pelo uso de agentes complexantes reduziu sensivelmente estes problemas, mas a determinação prévia do agente complexante adequado para um certo elemento pode vir a se tornar uma tarefa relativamente difícil.

O quelante imobilizado (ou a resina de troca iônica) permite a reutilização da mesma coluna com o mesmo material de enchimento, o que, além de econômico, é especialmente prático em colunas em linha. Em princípio, também resultam melhores precisões e exatidões, já que tanto as soluções de referência quanto as amostras percorrem a mesma coluna carregada com o mesmo material. Estas vantagens justificam, em parte, o grande interesse dos pesquisadores nos últimos anos na imobilização de agentes quelantes em suportes sólidos.

A introdução da amostra é usualmente feita por injeção de um volume usando uma alça ("loop") adequada ou por aspiração contínua¹⁷. Esta última forma necessita do conhecimento

exato da vazão de introdução da amostra para evitar problemas de reprodutibilidade durante o tempo de carregamento⁴².

Os esquemas usados dependem do procedimento de introdução da amostra. A maior parte deles usa somente uma coluna, mas se for desejada a especificação de diferentes substâncias² ou um aumento da eficiência^{20,21,36-42} podem ser necessárias duas ou mais colunas instaladas em série ou em paralelo.

Os procedimentos em coluna em linha por injeção em fluxo são semelhantes à cromatografia líquida, já que ambas as técnicas fazem uso de colunas empacotadas, algumas vezes com materiais sorventes semelhantes que são usados para fins de separação, sob a ação de uma vazão do eluente apropriado. Entretanto, diferenças básicas tanto no aspecto fundamental quanto no prático, permitem identificar as diferentes técnicas. Recentemente, este tópico foi tratado em detalhes por Ruzicka e Christian⁵⁰. Segundo eles, nos procedimentos por cromatografia líquida, as separações são sempre realizadas durante a eluição da coluna empacotada, formando uma série de bandas cromatográficas que são normalmente detectadas sequencialmente num detector de fluxo. Em contraste, procedimentos em colunas em linha com injeção em fluxo têm separações efetuadas num modo semelhante à coleção e dissolução dos precipitados sobre papéis de filtro. Esta diferença fundamental entre a cromatografia líquida e técnicas de separação em coluna com injeção em fluxo, traz variações básicas nos requisitos do hardware associado. Enquanto os diâmetros das colunas podem ser semelhantes para as duas técnicas, o comprimento da coluna é geralmente muito menor nas técnicas de injeção em fluxo; colunas de 20-30 mm são comuns e algumas com 8 mm têm sido usadas com sucesso na pré-concentração de metais pesados para a determinação por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS)⁵¹. Isto permite o uso de bombas peristálticas para impulsionar as soluções, o que constitui uma grande vantagem sobre as determinações por cromatografia líquida que requerem, às vezes, um sistema multicanal de bombas com custos elevados. As pequenas dimensões das colunas de injeção em fluxo também aumentam significativamente sua versatilidade, de modo que elas podem ser localizadas próximas ao detector do espectrômetro ou colocadas num injetor de amostra com uma forma especial de alça ou configurada em série ou em paralelo num sistema de multicolumnas.

2. A 8-HIDROXIQUINOLINA

Resinas de troca iônica incorporando 8-hidroxiquinolina (oxina) são conhecidas por mais de 25 anos, mas suas propriedades nunca foram completamente satisfatórias e somente em 1982 uma resina deste tipo se tornou comercialmente disponível ("Spheron Oxine 1000", Koch-Light). Muitos dos métodos de síntese descritos na literatura, são modificações de dois métodos originais: condensação de oxina, resorcinol e formaldeído^{52,53} e acoplamento de uma resina polidiazotizada (aminoestireno) com oxina⁵⁴. Ambos os métodos fornecem resinas com baixa capacidade e lenta velocidade de troca devida à insuficiente dilatação. Resinas de condensação que têm alta capacidade e dilatação foram relatadas por Pennington e Williams⁵⁵ que usaram uma alta proporção de água na mistura reacional, mas Vernon e Eccles⁵⁶ foram incapazes de reproduzir estes resultados. Parrish e Stevenson⁵⁷ mostraram que alta dilatação e capacidade podiam ser obtidas, evitando-se a perda de água durante o tratamento e a incorporação de grupos ácido sulfônico resultou numa rápida velocidade de troca. Entretanto as resinas tinham de ser mantidas úmidas para evitar mudanças irreversíveis no ganho de água. Resinas baseadas em ligações cruzadas de poliestireno são, em geral, mais estáveis que resinas de condensação, mas resinas de poliestireno, contendo grupos oxina ligados, tinham velocidades de troca mais lentas, mesmo quando a ligação cruzada foi reduzida para 1% e foi introduzida uma quantidade de grupos ionizados⁵⁷.

"Chelex-100", um trocador líquido de íons contendo o grupo oxina, deu bons resultados quando usado revestindo resinas macroporosas⁵⁸. A partir desta constatação, resinas de condensação foram preparadas sobre os mesmos suportes macroporosos.

Gregor e colaboradores⁵⁹ especificaram quatro propriedades necessárias para a molécula do agente quelante:

- (1) ela deve ser capaz de formação ou substituição de resina na resina matriz.
- (2) ela deve ser suficientemente estável para suportar o procedimento de polimerização.
- (3) ela deve ser compacta a fim de não ser estericamente impedida pela densa matriz da resina.
- (4) ambos os lados da estrutura do quelato devem ser do mesmo monômero em configuração espacial própria.

Os quatro critérios são encontrados na molécula de 8-hidroxiquinolina (8-HOQ) e as propriedades de muitos polímeros contendo esta unidade foram subsequentemente descritas. A 8-hidroxiquinolina é um reagente bem caracterizado que reage com mais de 60 íons metálicos para formar complexos cuja constante de formação se situa na faixa de 10^4 (Ba^{++}) a 10^{38} (Fe^{3+}). Vantagens têm sido tomadas nas diferenças das constantes de formação⁶⁰, entre os metais de transição e os elementos alcalinos-terrosos, para efetuar separações de metais-traço de águas de alta pureza e água de lagos⁶¹, amostras com alta força iônica^{62,63} e água do mar⁶⁴ usando 8-hidroxiquinolina imobilizada sobre vidro.

3. A 8-HIDROXIQUINOLINA IMOBILIZADA SOBRE SÍLICA

A 8-hidroxiquinolina tem sido imobilizada sobre vários substratos. Sílicas ligadas, amplamente usadas em separações por cromatografia líquida, têm mostrado potencial reconhecido para a pré-concentração de elementos ou isolamento de matriz. A imobilização dos reagentes sobre suportes de sílica oferecem algumas vantagens em relação à imobilização sobre suportes de polímeros orgânicos. Primeiro, a sílica é prontamente modificada por uma variedade de agentes siliciosos, permitindo uma grande quantidade de grupos funcionais imobilizados. Segundo, visto que o grupo ligado está na superfície do suporte, são geralmente observadas altas velocidades de troca^{65,66}, enquanto que, algumas matrizes poliméricas orgânicas com ligações altamente

cruzadas, requerem horas para atingirem o equilíbrio⁶⁶. Terceiro, sílica oferece excelente resistência à dilatação, sendo que mudanças na composição do solvente têm pequeno efeito sobre este suporte em $pH < 9,0$ ⁶⁷. Assim, superfícies de sílica são excelentes para a imobilização de reagentes analíticos.

A 8-hidroxiquinolina imobilizada sobre sílica tem provado ser um material particularmente útil para a preparação de amostra, isolamento de matriz e pré-concentração de íons traço-metálicos^{62,66,68,69}. Sua seletividade para íons de metais de transição em relação a íons de metais alcalinos e alcalinos terrosos, torna-a útil para a análise de amostras tais como água do mar, águas naturais, etc. I-8-HOQ é estável numa faixa de pH de 0 a 9⁶³, é inerte a clorofórmio, benzeno, ácido acético e acetona⁶³ e funciona bem em meio salino^{62,64,66}. As características de quelação da I-8-HOQ são semelhantes àsquelas obtidas pelo uso de 8-HOQ em extrações líquido-líquido⁶⁶. Assim, a seletividade é estabelecida pelas constantes de estabilidade e pelo pH da solução, sendo que a faixa ótima de pH , com relação à extração máxima é diferente para diferentes elementos ou grupo de elementos. Entretanto, a capacidade de troca relativamente baixa exibida por este material^{66,70,71} limita seu uso à separações envolvendo concentrações-traço ou nível baixo de concentração.

A aplicação da 8-hidroxiquinolina imobilizada sobre sílica (I-8-HOQ) para a pré-concentração e determinação de Cd, Pb, Zn, Cu, Fe, Mn, Ni e Co em água do mar foi relatada por Sturgeon e colaboradores⁶⁹. Os metais sequestrados foram então eluídos da coluna, usando 10 ml da solução HCl 2 M/ HNO_3 0,1 M.

A capacidade de troca da I-8-HOQ sintetizada por Sturgeon e colaboradores⁶⁹ foi determinada tanto por equilíbrio em batelada quanto por técnicas de coluna^{66,71} usando cobre como substância indicadora. O material preparado exibiu uma capacidade de troca de $0,061 \text{ mmol.g}^{-1}$, semelhante ao relatado em trabalhos anteriores para o mesmo material^{66,70,71}. Após três meses de operação contínua, durante o tempo de processamento de aproximadamente 80-100 amostras, o que representou 60-70 litros de água do mar, a capacidade de troca deste material foi reduzida para $0,040 \text{ mmol.g}^{-1}$.

Operações realizadas na coluna em pH elevado, resultam na hidrólise da sílica-substrato e ruptura da fase ligada, reduzindo desta forma a capacidade de troca. Como resultado da hidrólise acima de pH 9,0, a fase antes ligada sai da coluna formando um efluente róseo.

Com relação às quantidades extremamente diminutas dos elementos-traço na água do mar, a capacidade de troca relativamente pequena da coluna de I-8-HOQ não apresenta problema, mesmo para processamento de alguns litros de amostra. Fatores de pré-concentração substanciais podem assim ser obtidos, particularmente se o concentrado ácido é ainda mais concentrado por evaporação simples. Níveis médios de Na, Ca e Mg no concentrado foram determinados⁶⁹ encontrando-se os valores 17 ± 2 , 13 ± 2 e $65 \pm 1 \mu\text{g.ml}^{-1}$ respectivamente. Estes níveis podem ser substancialmente reduzidos por lavagem da coluna com água destilada/desionizada em pH 6,0 tornando assim os concentrados essencialmente livres de matriz e adequados para análises.

Estudos realizados por Sturgeon e colaboradores⁶⁹ sobre a eficiência da recuperação, mostrou que a eluição dos metais sequestrados da coluna foi efetuada pelo uso de solução HCl 1 M e HNO_3 0,1 M. Apenas HNO_3 0,1 M, não foi efetivo para eluir Cu e Fe da coluna. Semelhantemente, HCl sozinho (1 M) não permitiu a recuperação quantitativa de Cu. A eluição quantitativa de Fe, Co e Pb necessitou, no mínimo, HCl 1 M na presença de HNO_3 0,1 M. Todos os metais-traço de interesse podem ser quantitativamente recuperados da coluna usando 10 ml da mistura acima.

O comportamento de diferentes trocadores quelantes com relação às suas características de pré-concentração, com ênfase especial sobre as interferências encontradas na análise de água

do mar, foi estudado por Fang e colaboradores²⁰. Três tipos de trocadores, Chelex-100, 8-hidroxiquinolina e Resina 122 foram comparados com relação à eficiência de suas pré-concentrações, reprodutibilidade da separação e ausência de interferências. Nenhuma tentativa foi feita para otimizar as condições individualmente para cada trocador; o sistema foi operado em todos os experimentos na mesma vazão, dimensões da coluna e pH do tampão e concentração do eluente. Ignorando efeitos de matriz, a 8-hidroxiquinolina quase sempre tem o mais alto fator de pré-concentração. Isto é, provavelmente, devido à velocidade de troca mais rápida dos grupos funcionais quelantes ligados à superfície.

Portanto, 8-HOQ imobilizada fornece uma técnica simples, rápida, exata, precisa e digna de confiança para a separação e concentração de metais-traço da água do mar. Os valores de branco podem ser diminuídos com o uso de uma sílica mais limpa.

Encorajados pelo sucesso inicial do uso de I-8-HOQ, Sturgeon e colaboradores⁷² descreveram um método para a determinação de Cd, Pb, Cu, Mn, Fe, Ni, Cr e Co em amostras de água do mar costeira. O método descrito para a pré-concentração de metais-traço da água do mar é essencialmente a cromatografia de adsorção em coluna com fase líquida reversa (RPLC). A aplicação desta técnica para a separação e concentração de quantidades-traço de metais pesados de uma variedade de matrizes foi revista por Schwedt⁷³. Na RPLC, a fase estacionária (neste caso a sílica gel ligada ao C₁₈) é, por definição, menos polar que a fase móvel (aquí, água do mar). Sua eficiência como um método de enriquecimento de traços no caso, encontra-se no fato de que a manipulação do equilíbrio químico secundário na fase móvel aquosa (formação de quelatos metálicos), permite a concentração destes complexos hidrofóbicos, menos polares, na cabeça da coluna. Além disso, a fraca energia de atração superficial da fase estacionária não polar, promove rápido equilíbrio da fase móvel sobre a coluna durante o enriquecimento da amostra e eluição, como também regeneração do gradiente⁷⁴. Dos elementos selecionados para estudo, manganês forma o complexo mais fraco com 8-hidroxiquinolina ($\log \beta_2 = 17,5$)⁷⁵. Estudos iniciais⁷⁶, no entanto, mostraram que Mn pode ser quantitativamente recuperado da água do mar em pH 8,9 com recuperação desprezível de cálcio e magnésio.

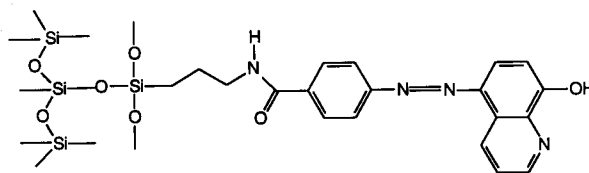
Mais recentemente, Azeredo e colaboradores⁷⁷ estudaram um sistema descontínuo de pré-concentração em micro escala baseado na quelação de metais-traço numa coluna contendo 20 µl de 8-hidroxiquinolina imobilizada sobre sílica interfacado com um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite. Volumes das alças de amostras variando de 835 a 5000 µl foram passados através da coluna e posteriormente, os elementos sequestrados foram eluídos diretamente no forno com 48 µl de mistura ácida contendo HCl 2 M e HNO₃ 0,8 M, fornecendo recuperação quantitativa para Fe, Cd, Zn, Cu, Ni, Mn e Pb em água do mar com uma frequência de 10 a 20 amostras por hora. Os limites de detecção absolutos foram 0,3; 6,9; 4,2; 1,8; 10,2; 5,7 e 1,8 pg para Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn respectivamente. A sensibilidade da técnica em forno de grafite foi melhorada em até 250 vezes quando comparada à técnica sem separação com um volume de injeção convencional de 20 µl. Os resultados apresentados se referem às determinações destes elementos em materiais de referência certificados (água do mar NASS-3 e CASS-2) do National Research Council Canada (NRCC) usando curvas analíticas simples para a quantificação. Os brancos obtidos quando uma coluna de limpeza contendo 8-hidroxiquinolina foi colocada na linha de água destilada/desionizada tamponada, foram consideravelmente mais baixos que aqueles relatados em experiências anteriores usando procedimento fora de linha ou com o uso de técnicas com colunas em linha carregadas com outras substâncias quelantes.

4. A 8-HIDROXIQUINOLINA IMOBILIZADA SOBRE OUTROS SUPORTES

A 8-hidroxiquinolina também mostrou ser efetiva sobre outros diferentes tipos de suporte. A Corning Glass produziu 8-hidroxiquinolina sobre vidro de porosidade controlada (CPG) para a pré-concentração de íons metálicos em níveis-traço de amostras aquosas diluídas ou para separações relativamente simples de pares de íons metálicos, com constantes de formação bastante diferentes por técnicas de gradiente^{68,78}.

Jazorek e Freiser⁷¹ efetuaram um empacotamento cromatograficamente vantajoso preparado por imobilização de 8-HOQ sobre Porasil. Este material, cuja capacidade é cerca de 50 µeq/g comporta-se extraordinariamente bem na separação de íons metálicos semelhantes como Ni-Co, Cd-Pb-Zn e La-Gd-Yb em níveis-traço, empregando tanto gradiente de eluição isocrático quanto contínuo.

As principais diferenças nas áreas superficiais e nas quantidades de oxina ligadas às superfícies na CPG-8-HOQ e na Porasil 8-HOQ são harmonizadas para terem essencialmente a mesma densidade superficial de grupos oxina ($\approx 18/104 \text{ \AA}^2$). O ligante imobilizado em ambos os materiais é o fenilazo-8-hidroxiquinolina mostrado a seguir:



A eficiência da coluna da Corning mostrou ser extremamente baixa. A única separação que pode ser efetuada foi entre metais tendo constantes de estabilidade de quelatos-oxina muito diferentes, de modo que num pH particular do eluente, um metal poderia ser removido da coluna, enquanto o outro permanecia retido. Separações na coluna Porasil 8-HOQ foram facilmente realizadas tais como Cd de Zn ou Cd de Pb.

Provavelmente o grande tamanho e distribuição das partículas do CPG (300-600 µm) contribuíram para a fraca interação íon metálico-fase estacionária. Além disso, a maior área de superfície de Porasil 8-HOQ (140-230 m²/g) resultou em cerca de três vezes o volume equivalente da fase estacionária, apesar do fato de que a cobertura por unidade de área é aproximadamente a mesma para os dois materiais. A capacidade das colunas de Porasil 8-HOQ foi checada após aproximadamente 3 meses. Durante este tempo, a coluna esteve em uso num total de 300 horas. O resto do tempo foi estocada com água sobre a coluna em pH 3-5. Quando foi lavada com HClO₄ 1 M para remover todos os íons metálicos adsorvidos, resultou no aparecimento de um efluente ligeiramente laranja, indicando alguma degradação do material; a capacidade da coluna caiu para 49 µeq/g comparada aos 54 µeq/g quando nova, o que corresponde a um decréscimo de aproximadamente 9%⁷¹. Verificou-se, então, que uma limpeza da coluna com HNO₃ 0,1 M foi suficientemente boa, produzindo pouca ou nenhuma degradação.

A 8-hidroxiquinolina imobilizada sobre uma resina macro reticular de estireno-divinilbenzeno (XE 305) foi usada por Willie e colaboradores⁷⁹ para a pré-concentração de íons Cd, Zn, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni, Co e Cr de água do mar antes de suas medidas por espectrometria de absorção atômica eletrotérmica, obtendo-se ótimos resultados. Exceto para Cr, as recuperações dos elementos acima, atingiram a média de 100% (faixa de 88 a 109%) com brancos absolutos na faixa entre 0,1 ng (Cd) e 7 ng (Zn). O uso da resina XE 305 fornece uma técnica simples, rápida, precisa e exata para a separação e concentração de metais-traço da água do mar e pode ser recomendada como

uma alternativa ao uso de sílica imobilizada com 8-hidroxi-quinolina, que é mais difícil de se preparar.

Abollino e colaboradores⁸⁰ usaram a sorção de 8-hidroxi-quinolina-5-ácido sulfônico sobre uma resina de poliestireno divinilbenzeno (Amberlite XAD-2) e sobre uma resina trocadora de anion (Bio-Rad AG MP-1) para a extração e enriquecimento de íons-traço metálicos. Os íons investigados foram Ca(II), Cd(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II).

5. CONCLUSÕES

A necessidade de se determinar concentrações de metais em níveis cada vez mais baixos e os problemas de interferência nas técnicas analíticas instrumentais, provocados por elementos concomitantes, têm estimulado o estudo de métodos de separação e pré-concentração. Nos últimos anos, estes métodos têm sido realizados em linha, em geral usando-se injeção em fluxo (FIA), tendo em vista a economia de reagentes e a diminuição da contaminação. Os métodos em linha, que utilizam uma mini-coluna contendo um material sólido capaz de sequestrar metais, são especialmente fáceis de serem colocados em prática. Esta revisão mostra que a 8-hidroxi-quinolina imobilizada sobre sílica cumpre bem o papel de sequestrador de metais, permitindo uma eficiente e rápida separação destes de uma variedade de amostras, incluindo a água do mar.

REFERÊNCIAS

- Liu, Y.; Ingle, J. D. Jr.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 520.
- Liu, Y.; Ingle, J. D. Jr.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 525.
- Zhang, Y.; Riby, P.; Cox, A. G.; McLeod, C. W.; Date, A. R.; Yuk, Y. C.; *Analyst* **1988**, *113*, 125.
- Beinrohr, E.; Cakrt, M.; Garaj, J.; Rapta, M. N.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *230*, 163.
- Ruzicka, J.; Arndal, A.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *216*, 243.
- Olsen, S.; Pessenda, L. C. R.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Analyst* **1983**, *108*, 905.
- Kansom O. F.; Towshend, A.; *Anal. Chim. Acta* **1983**, *155*, 253.
- Fang, Z.; Xu, S.; Wang, X.; Zhang, S.; *Fenxi Huaxue* **1984**, *121*, 997.
- Fang, Z.; Xu, S.; Wang, X.; Zhang, S.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *179*, 325.
- Hirata, S.; Honda, K.; Kumamaru, T.; *Bunzeki Kagaku* **1987**, *36*, 678.
- Schulze, G.; Eelsholz, O.; *Fortschr Atomspektrom Spurenanal* **1986**, *2*, 261.
- Bysouth, S. R.; Tyson, J. F.; Stockwell P. B.; *Analyst* **1990**, *115*, 571.
- Pereiro Garcia, M. R.; Lopez Garcia, A.; Dias Garcia, M. E.; Sanz-Medel, A. J.; *Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 15.
- Hernandez, P.; Rodriguez, J.; Sevilla M. T.; Hernandez, L.; *An. Quim.* **1987**, *83*, 95.
- Patel, B.; Haswell, S. J.; Grzeskowiak, K. R. L.; *Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 195.
- Shah, A.; Surekha, D.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *236*, 469.
- Bysouth, S. R.; Tyson, J. F.; Stockwell, P. B.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *214*, 329.
- Hernandez, P.; Hernandez, L.; Losada, J.; Fresenius Z.; *Anal. Chem.* **1986**, *325*, 300.
- Marshall, M. A.; Motolla, H. A.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 729.
- Fang, Z.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *164*, 23.
- Fang, Z.; Xu, S.; Zhang, S.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *164*, 41.
- Malamas, F.; Bengtsson, M.; Johanson, G.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *160*, 1.
- Hirata, S.; Honda, K.; Kumamaru, T.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *221*, 65.
- Spy, A.; Christensen, R. G.; Roins, T. C.; *At. Spectrosc.* **1986**, *7*, 89.
- Bengtsson, M.; Malamas, F.; Tortensson, A.; Regnell, O.; Johansson, G.; *Mikrochim. Acta* **1985**, *3*, 209.
- Hirata, S.; Umezaki, Y.; Ikeda, M.; *Bunzeki Kagaku* **1986**, *35*, 106.
- Malamas, F.; Bengtsson, M.; Johansson, G.; *Heavy Met. Environ. Int. Conf. 5th* **1985**, *2*, 525.
- Milosavljevic, E. B.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, *169*, 231.
- Milosavljevic, E. B.; Solujic, L.; Nelson, J. H.; Hendrix, J. L.; *Mikrochim. Acta* **1985**, *3*, 353.
- Pereiro Garcia, M. R.; Diaz Garcia, M. E.; Sanz-Medel, A. J.; *Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 699.
- Fang, Z.; Welz, B. J.; *Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 543.
- Portala, F.; Guo, T.; *Perkin Elmer Internal Report Nr 4.8 E*.
- Xu, S.; Zhang, S.; Fang, Z.; *Kexue Tongbao* **1990**, *35*, 526.
- Coetzee, P. P.; Talkijaardi, I.; de Beer, H. F.; *J. Anal. Chem.* **1990**, *336*, 201.
- McLeod, C. W.; Cook, I. G.; Worsfold, P. J.; Davies, J. E.; Queay, J.; *Spectrochim. Acta* **1985**, *40B*, 57.
- Harteinstein, S. D.; Ruzicka, J.; Christian, G. D.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 21.
- Kummamaru, T.; Matsuo, H.; Okamoto, Y.; Ikeda, M.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *181*, 271.
- Hirata, S.; Umezaki, Y.; Ikeda, M.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2602.
- Cox, A. G.; McLeod, C. W.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *179*, 487.
- Knapp, G.; Müller, K.; Strunz, M.; Wegscheider, W. J.; *Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 611.
- Cox, A. G.; McLeod, C. W.; Miles, D. L.; Cook, J. M. J.; *Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 553.
- Fang, Z.; Xu, S.; Zhang, S.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *200*, 35.
- Fukuta, N.; Brushwyler, K. R.; Hieftje, G. M.; *Spectrochim. Acta* **1989**, *44B*, 349.
- Narayanan, P.; Csandy, G.; Wegscheider, W.; Knapp, G. J.; *Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 347.
- Greenfield, S.; Duwani, T. M.; Kaya, S.; Tyson, J. F.; *Analyst* **1990**, *115*, 531.
- Drews, W.; Weber, G.; Tölg, G.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *231*, 265.
- Cook, I. G.; McLeod, C. W.; Worsfold, P. J.; *Anal. Proc.* **1986**, *23*, 5.
- Cox, A. G.; Cook, I. G.; McLeod, C. W.; *Analyst* **1985**, *119*, 33.
- Anderson, D. R.; McLeod, C. W.; *Anal. Proc.* **1988**, *25*, 67.
- Ruzicka, J.; Christian, G. D.; *Analyst* **1990**, *115*, 475.
- Fang, Z. L.; Sperling, M.; e Welz, B. J.; *Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 639.
- Von Lillin, H.; *Angew. Chem.* **1954**, *66*, 649.
- Parrish, J. R.; *Chem. Ind. (London)*, **1955**, 386.
- Parrish, J. R.; *Chem. Ind. (London)*, **1956**, 137.
- Pennington, L. D.; Williams, M. B.; *Ind. Eng. Chem.* **1959**, *51*, 759.
- Vernon, F.; Eccles, H.; *Anal. Chim. Acta* **1973**, *63*, 403.
- Parrish, J. R.; Stevenson, R.; *Anal. Chim. Acta* **1970**, *70*, 189.
- Parrish, J. R.; *Anal. Chem.* **1977**, *49*, 1189.
- Gregor, H. P.; Taifer, M.; Citarel, L.; Becker, E. I.; *Ind. Eng. Chem.* **1952**, *44*, 2834.
- Burguer, K.; *Organic Reagents in Metal Analysis*; Pergamon Press: New York, 1973.

61. Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1612.
62. Moorhead, E. D.; Davis, P. H.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 1879.
63. Hill, J. M. J.; *Chromatogr.* **1973**, *76*, 455.
64. Buono, J. A.; Karin, R. W.; Fasching, J. L.; *Anal. Chim. Acta* **1975**, *80*, 327.
65. Leyden, D. E.; Luttrell, G. H.; *Anal. Chem.* **1975**, *47*, 1612.
66. Sugawara, K. F.; Weetall, H. H.; Shucker, G. D.; *Anal. Chem.* **1974**, *46*, 489.
67. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*; Wiley: New York, 1979, p.47
68. Guedes da Mota, M. M.; Romer, F. G.; Griepink, B. *Fresenius Z.; Anal. Chem.* **1977**, *287*, 19.
69. Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Willie, S. N.; Desauniers, J. A. H.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 2337.
70. Vernon, F.; Eccles, H.; *Anal. Chim. Acta* **1975**, *77*, 145.
71. Jezorek, J. R.; Freizer, H.; *Anal. Chem.* **1979**, *51*, 366.
72. Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; Willie, S. N.; *Talanta* **1982**, *29*, 167.
73. Shwedt, G.; In *Topics in Current Chemistry, Instrumental Inorganic Chemistry*; Springer-Verlag: New York, 1979, Vol. 85, p. 159.
74. Cooke, N. H. C.; Olsen, K. J.; *Chromatog. Sci.* **1980**, *18*, 1.
75. Johnston, W. D.; Freiser H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5239.
76. Watanabe, H.; Goto, K.; Taguchi, S.; McLarem, J. W.; Berman, S. S.; Russel, D. S.; *Anal. Chem.* **1981**, *53*, 738.
77. Azeredo, L. C.; Sturgeon, R. E.; Curtius, A. J.; *Spectrochim. Acta* **1993**, *48B*, 91.
78. Parrish, J. R.; *Lab. Pract.* **1975**, *24*, 399.
79. Willie, S. N.; Sturgeon, R. E.; Berman, S. S.; *Anal. Chim. Acta* **1983**, *149*, 59.
80. Abollino, O.; Mentasti, E.; Porta, V.; Sarzanini, C.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 21.