

PRÉ-CONCENTRAÇÃO EMPREGANDO EXTRAÇÃO FASE LÍQUIDA-FASE SÓLIDA EM SISTEMAS DE ANÁLISE EM FLUXO COM DETECÇÃO ESPECTROMÉTRICA**Boaventura Freire dos Reis***

Centro de Energia Nuclear na Agricultura - Av. Centenário, 303 - CP 96 - 13400-970 - Piracicaba - SP

Carlos Eduardo Saraiva Miranda e Nivaldo Baccan

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Campinas - SP

Recebido em 15/8/95; aceito em 27/6/96

PRECONCENTRATION BY LIQUID PHASE-SOLID PHASE EXTRACTION IN FLOW ANALYSIS SYSTEMS WITH SPECTROMETRIC DETECTION. On-line preconcentration methods based on liquid phase to solid phase extraction are reviewed. Types of commonly employed coupling in flow analysis systems with spectrometric methods are discussed. For each coupling, general features of the proposed methods are described with some representative examples. Information about samples, analytes, methods and ion exchangers is presented in tables organized by chronological order, according to the type of ion exchanger.

Keywords: preconcentration; flow analysis; spectrometry.

1. INTRODUÇÃO

A partir da introdução do conceito de Análise por Injeção em Fluxo (FIA)¹, diversas alterações têm sido propostas em sua configuração básica, com a finalidade de melhorar o desempenho dos sistemas e solucionar problemas analíticos. Neste sentido, a inclusão de conceitos como zonas coalescentes², zonas de reamostragem², etc., aumentou, sobremaneira, o número de aplicações desta técnica. Desde o início da década de 80, ocorreu um significativo crescimento do número de publicações envolvendo troca iônica associada à espectrometria de absorção e emissão atômicas e à espectrofotometria de absorção molecular empregando a técnica de injeção em fluxo.

Em análises de rotina, muitas vezes, a concentração da espécie química de interesse está abaixo dos limites de detecção proporcionados pelos métodos analíticos convencionais. Para superar esta dificuldade, recorre-se a técnicas como a pré-concentração em resina de troca iônica que tem sido uma das alternativas mais comumente adotadas. Este processo permite a minimização dos efeitos de interferência de matriz, além de aumentar a sensibilidade dos métodos empregados. Entretanto, a execução manual das etapas do ciclo de pré-concentração mostra-se morosa e sujeita a erros operacionais, não apresentando uma precisão satisfatória. Este fato tem como consequência, a restrição do emprego deste processo em análise de rotina de larga escala. Deste modo, a automatização do processo de pré-concentração tem sido objeto de vários estudos, visando contornar estas limitações. Assim, os sistemas que utilizam a análise por injeção em fluxo acoplados à pré-concentração e separação em linha, têm se tornado uma das opções mais viáveis e promissoras, devido a sua grande versatilidade aliada à facilidade de automatização.

Neste artigo, pretende-se discutir os conceitos básicos que envolvem o processo de pré-concentração, as implicações da associação deste com sistemas de análise química por injeção em fluxo, utilizando detecção espectrofotométrica, além de suas aplicações.

2. HISTÓRICO

Na metade do século passado, foram publicados os primeiros trabalhos sobre troca iônica na área de química agrícola. A partir de observações de Thomson sobre troca de cátions no

solo, Way demonstrou tratar-se de uma reação de silicoaluminatos e formulou o primeiro mecanismo correto que explicava a fixação de amônio no solo³. A partir de então, as investigações estenderam-se sobre outros silicoaluminatos, especialmente, os zeólitos. Em 1905, Gans publicou um artigo onde descrevia a preparação de silicoaluminatos coloidais ativos sintéticos. Estes tornaram-se o primeiro exemplo de géis trocadores de íons, mostrando que, assim como nos géis orgânicos, a estrutura química é a única responsável pelo fenômeno e que não é necessário uma estrutura cristalina determinada³. Entretanto, estes trocadores apresentavam como desvantagem a decomposição em meio ácido. Em 1934, descobriu-se que a sulfonação de lignitos originava compostos insolúveis capazes de trocar íons H⁺. Neste mesmo período, após estudos feitos sobre as propriedades trocadoras de ânions do negro de anilina, foi colocada em funcionamento a primeira instalação experimental de deionização de água³.

Até 1934, os materiais conhecidos que possuíam propriedades trocadoras de íons, eram apenas compostos naturais, como os lignitos, ou os obtidos a partir de condensação não controlada, como o negro de anilina. Em 1935, Adam e Holmes produziram as resinas de condensação, tipo fenol-formol, que caracterizavam-se pela instabilidade química, síntese de difícil controle e granulometria irregular³. Apesar disto, representaram um significativo avanço no conhecimento sobre os trocadores iônicos. Finalmente, em 1945, D'Alelio introduziu as resinas de polimerização à base de estireno, que foram precursoras dos trocadores modernos³.

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM SISTEMAS FIA

3.1. Espectrofotometria de Absorção Molecular

O primeiro sistema FIA com pré-concentração em linha foi proposto por Bergamin et al.⁴ em 1980 para determinação espectrofotométrica de amônio em águas naturais. Embora este tipo de acoplamento apresente amplas possibilidades de exploração, sua utilização ainda encontra-se relativamente restrita. Dois fatores, em particular, explicam este fato. O primeiro deles refere-se ao efeito Schlieren⁵, causado pela diferença de índices de refração de duas soluções distintas. Como os eluentes são, geralmente, soluções concentradas,

quando estas entram em contato com soluções mais diluídas, forma-se uma solução não homogênea que chega à cela de fluxo com diferentes índices de refração, afetando a detecção. O segundo deve-se à dificuldade de realizar a combinação das condições de eluição com as reações químicas necessárias à formação dos compostos adequados à detecção espectrofotométrica. Algumas propostas têm sido feitas visando contornar os problemas causados pelo efeito Schlieren, tais como: emprego de celas de fluxo com configurações especiais, detecção em dois comprimentos de onda empregando espectrofotômetros com arranjo linear de foto-diodos, uso de área de pico em lugar de altura como parâmetro de medida para calcular a concentração do analito⁵.

Um método para determinação de zinco e cádmio por quimioluminescência utilizando sistema de análise por injeção em fluxo foi proposto por Burguera et al.⁶. Empregaram a resina Amberlite IRA-400 (aniônica forte) para reter zinco e cádmio na forma de cloro-complexos. Os analitos foram eluídos sequencialmente e a detecção espectrofotométrica foi baseada na inibição da reação de oxidação do luminol com peróxido de hidrogênio, catalisada por cobalto. Os limites de detecção alcançados foram de 5 e 3 ng/ml para o zinco e cádmio, respectivamente. Quando zinco e cádmio foram adicionados ao sistema, a constante de emissão da reação catalisada por cobalto diminuiu. Assim, a adição sequencial destes metais no sistema originou picos invertidos em relação à linha de base.

Em águas naturais, o nível de concentração de cloreto é, em geral, inferior a 1 mg/l, o que inviabiliza o emprego do método espectrofotométrico, como o baseado na reação de tiocianato de mercúrio e nitrato férrico. Para superar esta dificuldade, Reis et al.⁷ acoplaram ao módulo de análise uma coluna de resina de troca iônica (aniônica forte, AG1-X8) para pré-concentração do analito. O efeito da vazão e concentração do eluente na distribuição do analito na banda eluída foi investigado, empregando uma configuração com zona de reamostragem. Os parâmetros inerentes às reações cromogênicas foram estudados detalhadamente, do mesmo modo que as condições de pré-concentração e eluição. Neste método, alcançou-se uma velocidade analítica de 25 determinações por hora e um desvio-padrão relativo de 0,4%.

Um sistema FIA acoplado a um espectrofotômetro de absorção molecular foi proposto por Gomes Neto et al.⁸ para determinação de cádmio em produtos alimentícios e plantas. Neste sistema, o trocador aniônico AG1-X8 foi incluído não somente para pré-concentrar o analito, mas também para eliminar espécies químicas potencialmente interferentes. O método baseia-se na associação cádmio-iodeto-verde de Malaquita. A sensibilidade e seletividade foram melhoradas a partir da concentração de cádmio como cloro-complexo. O chumbo, cobre e outros possíveis interferentes foram descartados, pois nas condições operacionais estabelecidas os mesmos não eram adsorvidos pela resina. Os parâmetros relacionados com a formação de cloro-complexos foram cuidadosamente estudados, assim como as condições de pré-concentração e eluição. A aplicabilidade do sistema foi ampliada, empregando uma coluna para reter o perclorato antes da formação dos clorocomplexos, os quais eram retidos numa segunda coluna. Foram obtidos uma velocidade analítica de 25 determinações por hora e limite de detecção de 0,11 µg Cd/l.

O emprego de resina em sistemas FIA empregando a espectrofotometria como técnica de detecção, tem tido maiores aplicações quando a pré-concentração do analito é efetuada na forma de ânions^{9,10}, sendo promissora a pré-concentração de cátions na forma de cloro-complexos, como demonstrado por Burguera et al.⁶ e Gomes Neto et al.⁸. A determinação de amônio empregando pré-concentração com uma resina catiônica foi proposta por Bergamin et al.⁴ em 1980, tendo a mesma sido revista em 1992 por Santos Filha¹¹ et al., onde foram estudados além dos parâmetros relacionados com as vazões de

pré-concentração e eluição, a distribuição do gradiente da banda de eluição empregando a técnica de reamostragem. Na etapa de pré-concentração as resinas tendem a adsorver todos os cátions ou ânions da solução, dependendo das condições de condicionamento da resina e da acidez da amostra. Assim, através do controle do pH do eluente, é possível realizar determinações sequenciais de vários analitos em cada ciclo de pré-concentração, mediante eluição sequencial, cujo emprego não tem sido explorado.

3.2. Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

Olsen et al.¹² foram os precursores no desenvolvimento de sistemas FIA-FAAS^a com pré-concentração em linha para determinação de metais pesados em água marinha. Foi empregado a injeção por alça de amostragem e a coluna de resina inserida no percurso analítico. A otimização dos parâmetros deste tipo de sistema não pode ser feita de forma independente, uma vez que a vazão de eluição do sistema FIA corresponde à vazão de introdução da amostra no nebulizador do espectrômetro. Esta última etapa requer uma faixa de vazão situada entre 4 e 10 ml/min para garantir uma resposta ótima do equipamento. Por outro lado, deve-se considerar que as vazões de eluição mais baixas, situadas entre 2 e 4 ml/min, são as que proporcionam melhor tempo de contato entre o eluente e os sítios ativos da resina de forma que seja alcançado um nível de desorção satisfatório³. Deste modo, as vazões devem ser estabelecidas de maneira a atender simultaneamente a estas exigências.

O maior número de publicações envolvendo resinas de troca iônica em sistema FIA, referem-se ao acoplamento a instrumentos absorção atômica (FAAS). Em princípio, deve-se à grande facilidade de acoplamento dos sistemas de fluxo com pré-concentração em linha aos espectrômetros de absorção atômica. Além disso, os problemas com interferentes não são tão críticos, dispensando o emprego de técnicas mais sofisticadas para eliminação de sinais espúrios. Em FAAS, também não há as dificuldades inerentes à exigência de compatibilidade entre as etapas de eluição e reação cromogênica, observadas nos métodos de detecção por absorção molecular. O consumo de amostras depende dos fatores de enriquecimento desejados, sendo que altos fatores de enriquecimento, em geral, necessitam de longos tempos de pré-concentração e isto resulta em baixa velocidade analítica. Propostas de módulo de análise empregando duas ou mais colunas têm sido feitas, visando aumentar a velocidade analítica¹³.

Um método para determinação de metais pesados por FAAS com pré-concentração em linha, utilizando sistema FIA foi proposto por Fang & Welz¹⁴. O sistema caracterizou-se pelo baixo consumo de amostra (1,6 mililitros por determinação) e alta velocidade analítica (120 determinações por hora). Foram utilizadas colunas cônicas, feitas com a ponteira de uma micropipeta, com o objetivo de reduzir o processo de dispersão do analito no interior da coluna durante a etapa de eluição. As colunas foram preenchidas com 8-hidroquinolinol. Esta resina apresentou como desvantagem, susceptibilidade aos interferentes para alguns elementos. As espécies químicas Cu, Cd e Pb foram adicionadas em uma matriz simulada de água do mar e o desvio-padrão relativo obtido para cádmio foi de 1,5% e recuperação em torno de 90%.

Um método espectrométrico, onde os íons Cu²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ e Zn²⁺ foram concentrados e isolados da matriz numa coluna contendo 8-quinolinol imobilizada em vidro poroso, foi desenvolvido por Malamas et al.¹⁵. Para garantir o aumento da sensibilidade, estudaram a influência da acidez sobre a

^a Do Inglês: Flow Injection Analysis-Flame Absorption Atomic Spectrometry.

eficiência de pré-concentração, a partir da qual estabeleceram o pH em 6,5, visto que nesta acidez os metais foram quantitativamente recuperados. Empregaram uma válvula pneumática para permitir a injeção de volumes variados de amostra de acordo com o interesse. A solução eluente foi introduzida no sistema com o auxílio de uma válvula rotatória de seis vias, sendo empregado como eluente uma mistura de 1 M HCl + 0,1 M HNO₃. O sistema de pré-concentração em linha associada à utilização das válvulas para realizar a introdução das amostras e eluente, garantiu um nível satisfatório de automatização, conferindo ao sistema uma grande versatilidade.

Um estudo comparativo entre os trocadores iônicos Chelex-100, 8-quinolinol e 122 (fracamente ácida) para determinação de Cu, Zn, Pb e Cd, à nível de traços, foi realizado por Fang et al.¹⁶. A Chelex-100 tem sido tratada por vários autores como um trocador iônico¹⁶ e, neste artigo, a mesma será considerada como tal. No sistema proposto foram utilizadas duas colunas, o que permitiu o processamento simultâneo de duas amostras durante a etapa de pré-concentração e eluição sequencial do analito através do acionamento intermitente de duas bombas peristálticas. Os experimentos realizados para otimização dos parâmetros não foram feitos de forma individualizada. A resina 122 apresentou desempenho semelhante à Chelex-100, exceto para cádmio, cuja recuperação não foi satisfatória. A resina 122 é uma resina quelante que apresenta o grupo salicílico como grupo funcional e foi sintetizada pelos chineses. Atualmente, esta resina não está mais disponível no mercado, mas foi substituída por uma similar, a resina 501. A 8-hidroxiquinolinol apresentou bom desempenho para matrizes simples, enquanto que para matrizes mais complexas, a Chelex-100 mostrou-se mais eficiente. Os fatores de enriquecimento situaram-se entre 50 e 100 vezes para os diferentes analitos com uma velocidade analítica de 60 determinações por hora. Os limites de detecção para Cu, Zn, Pb e Cd foram 0,07; 0,03; 0,50 e 0,05 ng/l, respectivamente.

A resina Chelex-100 foi empregada por Liu & Ingle¹⁷ para efetuar a pré-concentração de metais pesados, à nível de traços, em um sistema FIA acoplado a um espectrômetro de absorção atômica com chama. Realizaram um estudo detalhado dos parâmetros envolvidos na associação. O uso de colunas curtas foi recomendado, uma vez que estas impediam que se estabelecesse níveis elevados de pressão no sistema. Com relação à granulometria, as resinas de 200-400 mesh mostraram-se mais eficientes devido a sua maior superfície de contato. As vazões mais baixas foram mais indicadas, pois, garantiam um tempo de contato maior entre os íons envolvidos na troca e os sítios ativos da resina, resultando em melhor eficiência de troca. A cisteína e o ácido etilenodiaminotetracético foram utilizados como eluentes, permitindo a eluição quantitativa de Cu, Cd, Mn, Zn e Pb. O limite de detecção foi melhorado, utilizando uma configuração com múltiplas injeções de uma mesma amostra. A técnica do "stop-flow" foi empregada para assegurar a eluição dos íons fortemente adsorvidos. Um método rápido para especiação de metais, baseado em um sistema FIA com duas colunas de troca iônica foi descrito por Liu & Ingle¹⁸. Duas frações de espécies metálicas, à nível traços, dissolvidas em meio aquoso, foram pré-concentradas em linha em duas colunas sequenciais de Chelex-100 e AG MP-1 e determinadas diretamente empregando um espectrômetro de absorção atômica com chama. A resina quelante Chelex-100 é capaz de reter íons metálicos hidratados e íons liberados pelas espécies metálicas que se dissociam ao passarem pela coluna. Entretanto, a mesma não é capaz de reter complexos metálicos carregados negativamente ou íons metálicos associados à matéria orgânica carregada negativamente, como material húmico. Este material é, então, retido pela resina AGMP-1 que é um trocador aniônico macroporoso. Uma terceira fração, que não pôde ser adsorvida por nenhuma das duas resinas, foi determinada por adição-padrão. Os autores destacaram como vantagens deste sistema:

a possibilidade de pré-concentrar duas frações de espécies metálicas dissolvidas; a especiação simples e rápida dos metais; análise direta das duas frações de espécies metálicas com uma alíquota de amostra em uma única determinação e versatilidade para o estudo das constantes de estabilidade dos complexos metálicos.

Karakaya & Taylor¹⁹ propuseram um método, onde a sensibilidade foi aumentada cerca de trinta vezes na determinação de cádmio em urina por espectrometria de absorção atômica, empregando pré-concentração em linha utilizando alumina. De acordo com os autores, o pH foi ajustado para uma faixa situada entre 5,8 e 7. Recomendou-se ainda, o emprego de colunas curtas a fim de garantir uma maior estabilidade ao sistema. O método em questão foi comparado à absorção atômica com atomização eletrotérmica, obtendo resultados satisfatórios com limite de detecção de 0,43 ng/ml para o cádmio.

3.3. Espectrometria de emissão com fonte de plasma

Para a espectrometria de emissão com fonte de plasma, a vazão de eluição dos analitos é mais crítica que em absorção atômica. As limitações são impostas pela condições operacionais do equipamento, uma vez que vazões muito elevadas podem extinguir o plasma. Deste modo, é necessário conciliar uma vazão de eluição adequada para liberar os analitos retidos na coluna e garantir a manutenção do plasma. Entretanto, isto não tem sido obstáculo à utilização desta técnica, conforme mostra a literatura, pois, após a espectrometria de absorção atômica com chama, a espectrometria de emissão com fonte de plasma, associada à pré-concentração em linha, tem o maior número de publicações. A grande utilização desta técnica deve-se a sua capacidade de detecção multielementar aliada a um baixo limite de detecção, vantagens que têm sido muito exploradas por diversos pesquisadores²⁰.

Um sistema utilizando duas colunas em paralelo para pré-concentração em linha para determinações multielementares por espectrometria de emissão atômica foi proposto por Hartenstein et al.¹³. O processo de pré-concentração em linha proporcionou uma melhoria no limites de detecção vinte vezes, em comparação com o sistema convencional, para determinação de bário, berílio, cádmio, cobalto, cobre, manganês, níquel e chumbo. O emprego de duas colunas aumentou a velocidade analítica do sistema, permitindo a análise de 30 amostras por hora. Segundo os autores, este acoplamento garantiu benefícios como: controle contínuo do desempenho da coluna pelo sinal da linha de base; injeções controladas do eluente; controle em linha do tratamento da amostra; eliminação dos componentes da matriz que podem entupir ou danificar o nebulizador; eliminação das interferências químicas e espectrais da matriz; possibilidade de especiação dos elementos-traço pela alteração das condições de pré-concentração e eluição.

Um sistema de injeção em fluxo para determinação de cádmio por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado por indução foi proposto por Kumamaru et al.²¹. Utilizou-se uma coluna com o trocador iônico Muromac A-1 que apresenta como grupo funcional, o grupo iminodiacetato, o qual forma quelatos facilmente com os metais de transição. Foi realizado um estudo detalhado da influência do comprimento e do diâmetro das colunas sobre a magnitude do sinal analítico, sendo possível garantir um processo de pré-concentração eficiente, associado à uma desorção quantitativa do analito. O volume de ácido necessário para promover a eluição foi considerado fator relevante, sendo estabelecido ácido clorídrico 1 M como eluente. Um volume de 0,25 ml desta solução permitiu uma eluição eficiente. Foram obtidos bons resultados analíticos com limite de detecção de 0,05 ng/ml, velocidade analítica de 25 amostras por hora e desvio-padrão relativo de 2,2% para uma amostra com 0,1 µg Cd/ml.

Um trocador iônico quelante foi preparado, caracterizado e utilizado para pré-concentração de metais pesados por Horváth & Barnes²². A resina quelante foi preparada pela reação do polímero poliamina-poliuréia com ácido cloroacético. Os analitos Cu, Cd, Zn e Pb foram acrescentados às amostras sintéticas de água marinha. Os efluentes foram analisados por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado por indução. Como eluente utilizou-se ácido nítrico 2 M. A faixa de pH ótima foi estabelecida entre 5 e 8, sendo que fatores de enriquecimento de 20-40 vezes foram alcançados.

Um sistema com pré-concentração, utilizando a resina quelante Hyphan para determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni e Ti em ligas de alumínio foi proposto por Dumont et al.²³. Os autores verificaram que em pH fortemente básico, a seletividade da resina aumentou de 100 a 1000 vezes. O emprego do sistema FIA com uma coluna de Tygon de 35x15 mm exigiu vazões mais baixas, situadas entre 1 e 6 ml/min. Os resultados obtidos com pré-concentração em linha foram comparados àqueles obtidos empregando o método em batelada. A recuperação durante a eluição foi de 100% para todos os metais estudados.

Heithmar et al.²⁴ propuseram um sistema semi-automático de pré-concentração para determinar Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd e Pb. A pré-concentração foi feita em linha, seguida da eluição dos analitos até um espectrômetro de massa com fonte de plasma induzido. Amostras simuladas de água marinha foram as matrizes empregadas. Um total de treze isótopos dos analitos estudados foram determinados. A investigação da natureza do sinal do branco sugeriu que o limite de detecção de muitos dos isótopos determinados poderia beneficiar-se com maiores fatores de pré-concentração. Por outro lado, os limites de detecção de V, Cu, Cd e Pb foram restritos, devido à dependência observada em relação à pureza dos reagentes, além da susceptibilidade à contaminação do laboratório.

Um estudo sobre a possibilidade do ácido iminodiacético/etilcelulose (IDAEC) servir como resina quelante para pré-concentração de elementos à nível de traços foi realizado por Caroli et al.²⁵. Foi projetado um sistema controlado por microcomputador com pré-concentração em linha, sendo a unidade de detecção um espectrômetro de massa com plasma acoplado por indução. Foram estudadas espécies químicas de relevância clínica e ambiental (Cd, Co, Cu e Pb) em matrizes de água, água marinha e urina. O desempenho da IDAEC foi comparado ao da carboximetil polietilenoimino-polimetileno-polifilileno isocianato (CPPI) e ao da Chelex-100. Os resultados indicaram que a resina IDAEC superou as outras duas com respeito à eficiência de troca iônica. Com relação ao limite de detecção, as resinas IDAEC e Chelex-100 apresentaram resultados semelhantes.

3.4. Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

O uso de sistemas de pré-concentração em GF-AAS^b é relativamente complexo, especialmente, em linha. Em GF-AAS, geralmente, a pré-concentração é feita em batelada, pois, em linha, seria necessário haver uma sincronização com o processo de atomização, que é descontínuo. Além disso, a própria configuração do espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite dificulta o acoplamento das colunas para pré-concentração em linha. Com respeito ao consumo de amostras, este método é bastante vantajoso, já que o volume utilizado⁵ é, no máximo, da ordem de 100 µl. Um tipo especial de reamostragem² tem sido utilizado, tendo como intuito introduzir no forno de grafite somente a fração do eluato que apresenta a fração mais concentrada, visando minimizar a dispersão e

aumentar a sensibilidade^{26,27}. Por outro lado, as interferências matriciais em GF-AAS são mais severas que FAAS. Deste modo, mesmo pequenas quantidades de certos interferentes podem causar sérios problemas na determinação das espécies químicas de interesse, sendo necessário recorrer a dispositivos sofisticados como corretores de fundo. Neste tipo de acoplamento também, é necessário incluir uma etapa de lavagem da coluna para eliminar material residual proveniente da amostra, antes de executar a etapa de eluição⁵.

Um estudo comparativo entre a pré-concentração com resina a Chelex-100 e técnicas de extração por solvente foi proposto por Rasmussen²⁸ para determinação de cádmio, chumbo, níquel, cobre e zinco em água marinha. Os quatro primeiros analitos foram determinados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, enquanto o último foi determinado por espectrometria de absorção atômica com chama. Somente para cádmio os dois métodos de pré-concentração apresentaram resultados consistentes e confiáveis. O método de extração por solvente, mostrou-se mais confiável e robusto que o método de pré-concentração que utilizou a resina Chelex-100.

O pré-tratamento de amostras de águas estuarinas e de regiões costeiras e o processo de pré-concentração com a resina Chelex-100, garantiram melhores resultados no sistema proposto por Paulson²⁹ para determinação de Cu, Ni, Cd, Zn, Pb, Fe e Mn. As investigações revelaram que a oxidação com radiação ultravioleta (UV), ou aquecimento das amostras reduziu a capacidade da matéria orgânica inibir a adsorção de metais traços pela Chelex-100. O estudo demonstrou, ainda, que baixas vazões como 0,2 ml/min garantiram um aumento da retenção dos metais-traço. Este efeito é explicado pela diminuição da vazão da amostra através da coluna, o que aumenta o tempo de contato entre os íons de interesse e os sítios ativos de resina, resultando no aumento da eficiência de troca.

O desempenho da resina da Chelex-100, na pré-concentração de metais pesados em água marinha, foi avaliado mediante um estudo detalhado das características desta resina por Pai et al.³⁰. Experimentos em batelada foram efetuados para comparar a eficiência da resina quelante em água salgada e em água doce. Uma maior eficiência foi verificada nos testes com água doce considerando-se que, em água marinha, as concentrações de Ca e Mg são muito superiores às dos metais pesados. Embora estes cátions apresentem baixa seletividade para esta resina, ocorre uma competição pelos sítios ativos da resina devido ao efeito de massa, o que desfavorece a adsorção dos metais em questão. As condições experimentais foram cuidadosamente avaliadas a fim de evitar perdas de Cd e Mn, especialmente, com relação ao pH das amostras. Para melhorar o desempenho da resina, o pH das amostras foi mantido entre 6 e 7. Os efluentes foram analisados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, para verificar a eficiência de adsorção dos mesmos pela resina.

4. CONFIGURAÇÕES BÁSICAS

Os sistemas que utilizam troca iônica em injeção em fluxo podem ser classificados da seguinte forma: sistemas utilizados estritamente para separação de interferentes a fim de garantir aumento da seletividade⁵; sistemas utilizados para efetuar separação e pré-concentração, onde os interferentes são eliminados e os analitos pré-concentrados, resultando em aumento da sensibilidade⁹; e sistemas onde é realizada a pré-concentração e a detecção é feita *in situ*, na coluna (sensor ótico em fase sólida)⁵.

Os métodos do primeiro grupo são menos utilizados, sendo suas respectivas configurações bastante simples. Isto porque o único objetivo destes métodos é a separação dos interferentes. Para implementar este procedimento, é necessário somente a inclusão da coluna no percurso analítico, conforme mostra a figura 1a, onde a solução carregadora é o eluente. A maioria

^b Do Inglês: Graphite Furnace-Atomic Absorption Spectrometry.

das publicações abrange o segundo grupo, onde o interesse abrange a separação dos interferentes e a pré-concentração dos analitos. Os sistemas empregados nestes métodos são mais complexos, exigindo configurações mais sofisticadas. Na figura 1b é mostrado o diagrama de fluxos que satisfaz esta condição. Nesta configuração os componentes da matriz da amostra não adsorvidos pela resina, são bombeados para o descarte, a eluição é efetuada em sentido reverso, evitando que o eluato atravesse toda extensão da coluna e sofra uma acentuada dispersão, tendo como consequência diminuição de sinal. Também possibilita que a vazão de pré-concentração seja diferente da vazão de eluição. Estas características somam como vantagens em relação ao diagrama da figura 1a.

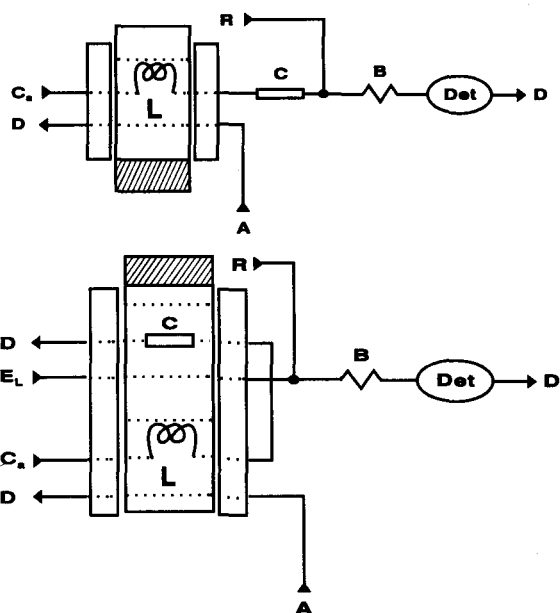


Figura 1. Diagrama de fluxos empregando coluna de resina de troca iônica. As três barras retangulares representam o injetor visto de cima e as linhas pontilhadas indicam furos internos para passagem de fluidos. A = amostra, D = descarte de solução, Ca = carregador da amostra, L = alça de amostragem, C = coluna de resina, R = reagente cromogênico, B = bobina de reação, El = eluente, Det = detector.

Na figura 2 é mostrado um diagrama de fluxos com a coluna de resina acoplada à parte móvel do injetor. Nos dois diagramas da figura 1, o fator de enriquecimento depende das dimensões da alça de amostragem, sendo que neste diagrama, depende da vazão de bombeamento da amostra e do tempo de permanência do injetor na posição de amostragem, conferindo maior facilidade para alcançar o fator de enriquecimento desejado. A precisão das medidas depende da estabilidade da vazão de bombeamento da amostra e de um rígido controle do tempo de permanência do injetor na posição de pré-concentração. Então, é necessário empregar bomba peristáltica de boa qualidade e injetor automático¹¹.

Os métodos do terceiro grupo são mais recentes e são baseados, principalmente, na absorciometria³¹. Recentemente, foram publicados trabalhos envolvendo fluorimetria³². Esta técnica diferencia-se das outras técnicas espectrométricas, visto que a resina é colocada na cela de fluxo, onde ocorre a adsorção e a detecção simultaneamente.

Ao trabalhar-se com sistema FIA com pré-concentração em linha, deve-se realizar um rigoroso estudo dos parâmetros inerentes a este tipo de configuração. As dimensões da coluna devem ser definidas de modo que seja possível introduzir uma massa de resina suficiente para promover a troca iônica de

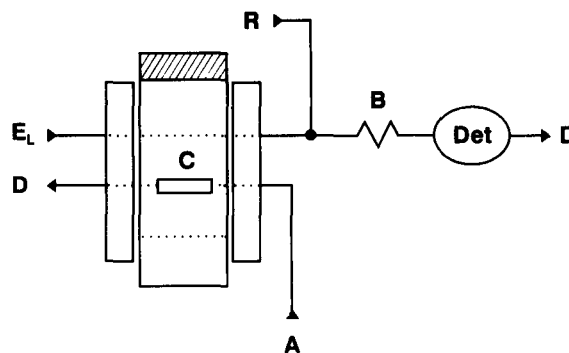


Figura 2. Diagrama de fluxos empregando coluna de resina de troca iônica acoplada a um injetor automático. O deslocamento do injetor da posição de pré-concentração para a posição de eluição, e vice-versa, é feita por um par de solenóides¹¹ e foram omitidos para simplificar o desenho. Os símbolos têm os mesmos significados da Fig.1.

forma eficiente. A geometria da coluna deve ser estabelecida observando-se também, que a mesma é influenciada pelos seguintes fatores: vazão da amostra, capacidade de "breakthrough" do trocador com relação ao analito, granulometria da resina e seletividade quanto aos íons interferentes. As vazões de pré-concentração devem ser estabelecidas de modo a não comprometer a cinética de troca, nem elevar, de forma drástica, a pressão do sistema, garantindo uma adsorção quantitativa do analito. As vazões de eluição devem ser fixadas, considerando o grau de afinidade do analito com o trocador e a capacidade de dessorção do eluente. Vazões mais baixas são, geralmente, mais indicadas, pois proporcionam um maior tempo de contato entre o eluente e os sítios ativos da resina³³.

5. TEORIA

Todos os trocadores de íons, sejam de natureza orgânica ou inorgânica, possuem um esqueleto e grupos de íons trocadores (grupos funcionais), distribuídos através do esqueleto. Estes grupos são apresentados na tabela 1. Os trocadores modernos são, em geral, compostos orgânicos sintéticos, predominantemente formados de um copolímero de estireno com divinilbenzeno (DVB). Esta cadeia de hidrocarbonetos elástica e tridimensional é preparada de modo a garantir à mesma, estabilidade física e química sob várias condições³⁴.

Tabela 1. Classificação dos trocadores iônicos

Ion Trocador	Tipo	Grupos Funcionais
Trocador catiônico	ácido forte	-SO ₃ H; sulfônico
	ácido médio	-PO(OH) ₂ ; fosfônico
	ácido fraco	-COOH; carboxílico
Trocador aniônico	base forte	-N ⁺ (CH ₃) ₃ OH ⁻
	base média	⁺ (CH ₃) ₂ C ₂ H ₅ OH OH ⁻
	base fraca	Mistura de aminas terciárias e quaternárias Grupos amônio Poliaminas

Basicamente, as propriedades do esqueleto são determinadas pela quantidade de monômeros utilizada durante sua síntese. Os íons trocadores que apresentam um baixo número de ligações cruzadas sofrem uma forte expansão em meio aquoso. Ions grandes podem mover-se, facilmente, nestes trocadores e a cinética de troca é rápida. A resistência mecânica do esqueleto diminui com o decréscimo da proporção de divinilbenzeno

(DVB). Os esqueletos dos fons trocadores, que contém alta porcentagem de DVB, apresentam um nível de expansão desprezível quando em contato com soluções aquosas. Estes trocadores possuem uma alta resistência mecânica e um baixo número de grupos funcionais, devido a alta porcentagem de DVB. Como consequência, a velocidade de difusão torna-se lenta, devido à estrutura tri-dimensional do esqueleto³⁴.

Os fons trocadores podem ser mono ou polifuncionais, de acordo com o número de grupos que é acoplado ao esqueleto da resina. Em Química Analítica, os trocadores monofuncionais são mais utilizados, especialmente, em processos de separação. O grupo funcional é dividido em duas partes. A primeira parte é firmemente fixada ao esqueleto da resina através de uma ligação covalente formando um macro-íon e é chamada de íon fixo. Os

fons de carga oposta são ligados ao macro-íon através de forças eletrostáticas e são denominados fons móveis ou contra-fons³⁴.

Foram relatados em quatro tabelas os trabalhos que envolvem pré-concentração em linha e detecção espectrométrica publicados a partir do início da década de 80, quando Bergamin et al.⁴ publicaram o primeiro trabalho envolvendo injeção em fluxo e troca iônica. Como pode ser observado, houve um aumento contínuo no número de publicações, o que confirma as amplas potencialidades deste tipo de acoplamento. As publicações foram ordenadas em ordem cronológica, tendo o tipo de trocador como referencial. Deste modo, na tabela 2, foram relacionadas as resinas quelantes; na tabela 3, as resinas catiônicas; na tabela 4, as resinas aniônicas e na tabela 5, outros tipos de resina.

Tabela 2. Métodos de pré-concentração com resinas quelantes

Analito	Matriz	Métodos	Resina	Ref.
Metais de Transição	Água Marinha	GFAAS/ICP	Chelex-100	35
Cd, Pb, Ni, Cu, Zn	Água Marinha	GFAAS FAAS	Chelex-100	28
Cd, Cu, Pb, Zn	-	FAAS	Chelex-100	36
Cu, Zn, Pb, Cd	Amostras aquosas	FAAS	Chelex-100	16
Ba, Be, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb	Amostras aquosas	ICP-AES	Chelex-100	14
Cd	Amostras aquosas, Pimenta	FAAS	Chelex-100	37
Metais de Transição	Água marinha	GFAAS	Chelex-100	29
Co, Cd	Águas naturais	AAS	Chelex-100	38
Pb	Amostras aquosas	ETAAS	Chelex-100	39
EDTA	Amostras aquosas	FAAS	Chelex-100	40
Cu, Cd, Mn, Zn, Pb	Água fluvial	FAAS	Chelex-100	17
Cu, Cd, Zn	Águas naturais	FAAS	Chelex-100	18
Metais de Transição	Água marinha	GFAAS	Chelex-100	30
Co	Vidros	FAAS	Chelex-100	41
Pb	Águas naturais	ICP-AES	Chelex-100	42
Pb	Águas naturais	ICP-MS	Chelex-100	43
Cu, Cd, Ni, Mo, Pb	Água marinha	ICP-MS	8-quinolinol	44
Cu, Co, Cd, Ni, Pb, Zn	Água de torneira	FAAS	8-hidroxi-quinolina	15

Continuação da Tabela 2

Analito	Matriz	Métodos	Resina	Ref.
Cu, Zn, Pb, Cd	Amostras aquosas	FAAS	8-hidroxi-quinolina	26
Cu	Amostras de água EPA	FAAS	8-hidroxi-quinolina	45
Al	-	FAAS	8-quinolinol	46
Pb	Amostras aquosas	FAAS	8-quinolinol	47
Cr	Água marinha	Comple-xação seguida de adsorção	8-quinolinol	48
Cu, Cd, Pb	Água marinha	FAAS	CPG/8-quinolinol	14
Mn, Co, Ni, Cu, Pb, V	Água fluvial	ICP-MS	8-hidroxi-quinolina	49
Bi, Se	Águas de torneira, esgoto e neve	AAS	CPG/-8-hidroxi-quinolina	50
Cu, Cd, Mg, Hg, Zn	Amostras aquosas	FAAS	8-quinolinol	51
Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Água fluvial e do Mar Antártico	ICP-OES	8-hidroxi-quinolina	52
Cu	Amostras aquosas	FAAS	8-quinolinol	53
Pb	Água de torneira	FAAS	8-hidroxi-quinolina	54
Cd, Fe, Cu, Mn, Ni, Zn	Água do Mar Antártico	ICP-AES	8-quinolinol	55
Zn, Cu, Ni, Cd, Cr, Fe, Mn, Co, Pb, Al, V	Material biológico	ICP-AES	8-quinolinol/celulose	56
Fe, Cd, Zn, Cu, Ni, Mn, Pb	Água marinha	GFAAS	8-hidroxi-quinolina	57
Cd	Material biológico	ICP-AES	Muromac A-1	21
Al, Cr(III), Ti, V, Fe(III)	-	ICP-AES	Muromac A-1	58
Cd, Zn, Cu, Mn, Pb, Fe, Cr	Pimenta, mexilhão, folhas de tomate, sed. lacustre	AAS	Muromac A-1	59
Fe, Zn, Cu, Ni, Cr	Águas naturais	ICP-AES & ICP-MS	Muromac A-1	60
Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb	Água marinha sintética, Água de esgoto	ICP-MS	Iminodiacetato porosa	24

Continuação da Tabela 2

Analito	Matriz	Métodos	Resina	Ref.
Cu, Zn, Pb, Cd	Amostras aquosas	FAAS	Resina 122	16
Ni, Cu, Pb, Cd	Águas naturais	FAAS	Resina 122	61
Cr (VI), Cr (III)	Amostras aquosas	AAS	Resina 122	62
Cu, Cd, Pb, Zn	Água marinha, Água do Mar Morto	ICP-AES	CPPI, IDAEC	22
Cd, Co, Cu, Pb	Águas naturais, marinhas, urina	ICP-AES	IDAEC	25
Cu, Zn	Águas naturais	ICP-OES	CPPI	63
Mn, Pb, Cu	Fumos	AAS	Dowex A-1	64
Al	Soro	FAAS	Dowex A-1	65
Ca, Mg	Salmoura	Detecção Espectrométrica	Dowex A-1	66
Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Fe	Água do Mar Antártico	ETAAS	XAD-2	67
Cd, Fe, Cu, Mn, Ni, Zn	Água do Mar Antártico	ICP-AES	XAD-2	55
Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn,	Água do Mar Antártico e fluvial	ICP-AES	XAD-2	68
Vários	Água marinha	GFAAS FAAS	XAD-4	69
Cu, Cd, Co, Ni, Pb	Águas naturais	ICP-MS	XAD-4	70
Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Fe	Água do Mar Antártico	ETAAS	XAD-7	67
Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Ti	Ligas de Alumínio	ICP-AES	Hyphan	23
Mn, Zn, Co, Pb, Ni, Cu, Al, Fe	Substâncias Húmicas	FAAS & GFAAS	Hyphan	71
Cu, Fe, Zn, Cr, Ni, Mn, V	Materiais ambientais e biológicos	ICP-AES	EDTA/ Celulose	72
Vários	Águas naturais	ICP-AES	Celulose/ Zn(OH)	73
Metais pesados	Águas naturais	ICP	CM-celulose	74
Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn, V	Sais de metais alcalinos	ICP-AES	EDTA-celulose	75

Tabela 3. Métodos de pré-concentração com resinas catiônicas

Analito	Matriz	Métodos, Comentários	Resina	Ref.
Terras raras	Material geológico	ICP-AES	AG50W-X8	76
Ru, Pd, Ir, Pt	Rochas de silicatos, Minérios de Te	Co-precipitação com metais nobres	AG50W-X8	77
Li, Na, K, Ti, Be, Mg, Ni, Ca, Al	Manganês	AAS	AG50W-X8	78
Terras raras	Material geológico	ICP-AES	AG50W-X8	79
Mo	Plantas	Detecção Espectrométrica	AG50W-X8	80
Terras raras	Material geológico	ICP	AG50W-X8/ AG50W-X12	81
Te	-	FAAS	AG50W-X8	82
Pt	Material particulado aéreo	ICP-MS	Dowex 50W-X8	83
Cd	Alimentos	FAAS	AG50W-X8	84
Mn, Ti, Si	HF, HCl, HNO ₃	Detecção espectrométrica	Amberlite CG 120	85
Terras raras	Tb	ICP	Amberlite XAD-7	86
Au	Efluentes	ICP-AES	Amberlyst A-26	87
Eu, Th, U, Pu	-	Extração de metais de sol. aquosas	Amberlyst A-15	88
Cu	Ligas metálicas	AAS	Amberlite IRC-50	89

Tabela 4. Métodos de pré-concentração com resinas aniônicas

Analitos	Matriz	Métodos, Comentários	Resina	Ref.
NH ₄ ⁺	Águas naturais	Detecção Espectrométrica	Amberlite IRA - 120	04
Cu, Cd, Zn	Águas naturais	FAAS	AGMP-1	18
Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Águas fluviais e do Mar Antártico	ICP-OES	AGMP-1	52
Zn, Cd	-	Reação de quimioluminescência	IRA-400	06
Ca	-	FAAS	IRA-400	90
Al	Amostras biológicas	ICP ou AAS	IRA-400	91

Continuação da Tabela 4

Analitos	Matriz	Métodos, Comentários	Resina	Ref.
Pt, Pd	Amostras geológicas	GFAAS	Dowex 1-X8	92
Zn	Plantas	Detecção espectrométrica	Dowex 1-X8	93
Rh	Águas naturais	ICP-MS	Dowex 1-X8	94
Mo, Ta, Fe	Nióbio	IC-ICP	AG 1-X8	95
Cl ⁻	Águas Naturais	Detecção espectrométrica	AG 1-X8	07
Cd	Alimentos, Plantas	Detecção espectrométrica	AG1-X8	08
Pt, Ir	Águas marinhas, Sedimentos	GFAAS IC-ICP	AG 1-X2	96
Au	Águas termais	ICP-MS	AG 1-X2	97

Tabela 5. Métodos de pré-concentração com outras resinas

Analitos	Matriz	Métodos	Resina	Ref.
Arsenato, borato, cromato, fosfato, selenato, vanadato, molibdato	Amostras aquosas	ICP-OES	Alumina	98
Cr	Urina	ICP	Alumina	99
S	Águas naturais	ICP	Alumina	100
Pb	Águas naturais	AAS	Alumina	101
Mo	Água marinha	ICP-OES	Alumina	102
Cd	Urina	FAAS	Alumina	19
Ag	Água de poço	FAAS	Alumina	103
Cr	Água lacustre	FAAS	C-18	104
Cu, Pb	-	FAAS	C-18	105
Pb	Águas naturais	ETAAS	C-18	106
Cu, Pb	Amostras aquosas	FAAS	C-18	107
Cu, Pb	Sol. aquosas	GFAAS	C-18	108
Cd, Cu, Pb, Ni	Águas naturais	ETAAS	C-18	109

Continuação da Tabela 5

Analitos	Matriz	Métodos	Resina	Ref.
Co	Água marinha	ETAAS	C-18	110
As(III)	Água marinha	GFAAS	C-18	111
Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Fe	Água do Mar Antártico	ETAAS	C-18	112
Terras raras	Águas naturais	ICP-MS	C-18	113
Cd, Cu, Pb, Ni	Água marinha	GFAAS	C-18	114
Cd, Cu	Água marinha	GFAAS	C-18	115
Cd, Pb	Reagentes de alta pureza	ETAAS	C-18	116
Cr	Águas naturais	ETAAS	Dietil-ditio carbamato de sódio	117

6. CONCLUSÕES

O número de trabalhos com métodos espectrométricos associados à pré-concentração em linha, tende a continuar aumentando devido, principalmente, à relativa facilidade de acoplamento e de automatização dos sistemas. Atualmente, entre as resinas quelantes as mais empregadas são as resinas Chelex-100 e 8-hidroxiquinolina que estão presentes em 60% dos trabalhos, conforme pode ser observado através da figura 3. Entre as resinas catiônicas, a resina AG50W-X8 é a mais empregada, tanto nos processos de pré-concentração como nos processos de separação. A resina AG1-X8 destaca-se entre as resinas aniônicas, pois, é capaz de adsorver complexos metálicos em função do pH das soluções. No entanto, este

comportamento é pouco explorado em sistemas de fluxo. Provavelmente, novos tipos de resina estarão sendo lançados no mercado, visando solucionar problemas analíticos relacionados à sensibilidade e às interferências de matriz. Há uma tendência de direcionar novos estudos às resinas naturais, uma vez que as mesmas não necessitam ser sintetizadas através de processos industriais e, portanto, apresentam um menor custo. As técnicas espectrométricas de absorção atômica e emissão atômica com fonte de plasma devem permanecer como meio de detecção mais utilizado. A primeira sendo favorecida por apresentar ótimo desempenho frente aos interferentes, e a segunda devido a sua capacidade de determinação multielementar.

REFERÊNCIAS

- Ruzicka, J.; Hansen, E. H., *Anal. Chim. Acta* **1975**, *78*, 145.
- Reis, B. F.; Giné, M. F.; Kronka, E. A.; *Quím. Nova* **1989**, *12*, 82.
- Savidan, L.; *Resinas Cambiadoras de Iones*, Ed. Alhambra, Madrid, 1a. ed., 1967.
- Bergamin F^o, H.; Reis, B. F.; Jacintho, A. O.; Zagatto, E. A. G., *Anal. Chim. Acta* **1980**, *117*, 81.
- Fang, Z.; *Flow Injection Separation and Preconcentration*, VCH, Weinheim, 1a. ed., 1993.
- Burguera, J. L. & Burguera, M.; Townshend, A.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *127*, 199.
- Reis, B. F.; Giné, M. F.; Santos F^a, M. M.; Baccan, N.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 80.
- Gomes Neto, J. A.; Bergamin F^o, H.; Sartini, R. P.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, *306*, 343.
- Santos F^a, M. M.; Reis B. F.; Krug, F. J.; Collins, C. H.; Baccan, N.; *Talanta* **1993**, *40*, 1529.
- Reis B. F.; Martelli, P. B.; Krug, F. J.; Tumang, C. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1992**, *3*, 38.
- Santos F^a, M. M.; Reis B. F.; Bergamin F^o, H.; Baccan, N.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *261*, 339.
- Olsen, S.; Pessenda, L. C. R.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Analyst* **1981**, *108*, 905.
- Hartenstein, S. D.; Christian, G. D.; Ruzicka, J.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 21.

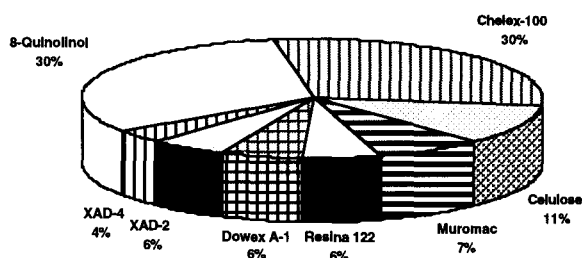


Figura 3. Frequência da utilização de resinas quelantes em publicações que tratam de pré-concentração em linha.

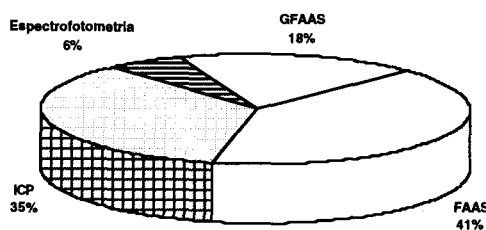


Figura 4. Percentuais de publicações envolvendo pré-concentração em linha com diferentes métodos espectrométricos.

14. Fang, Z.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 543.
15. Malamas, F.; Bengtsson, M.; Hohansson, G.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *160*, 1.
16. Fang, Z.; Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Anal. Chim. Acta*, **1984**, *164*, 23.
17. Liu, Y.; Ingle Jr, J. D.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 520.
18. Liu, Y.; Ingle Jr, J. D.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 525.
19. Karakaya, A.; Taylor A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 261.
20. Tyler, Geoffrey; *Spectroscopy Europe* **1995**, *7*, 14.
21. Kumamaru, T.; Matsuo, H.; Okamoto, Y.; Ikeda, M.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *181*, 271.
22. Horváth, Zs.; Barnes, R. M.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 1352.
23. Dumont, J.; Côté, M.; Hubert, J.; *Appl. Spectrosc.* **1986**, *43*, 1132.
24. Heithmar, E. M.; Hinnens, T. A.; Rowan, J. T.; Riviello, J. M.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 857.
25. Caroli, S.; Alimonti, A.; Petrucci, F.; Horvath, Z.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *248*, 241.
26. Fang, Z. L.; Sperling, M.; Welz, B.; *J. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 639.
27. Sperling, M.; Yin, X. F.; Welz, B.; *J. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 295.
28. Rasmussen, L.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, *125*, 117.
29. Paulson, A. J.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 183.
30. Pai, S.-C.; Fang, T.-H.; Chen, C.-T. A.; Jeng, K. L.; *Marine Chem.* **1990**, *29*, 295.
31. Lazaro, F.; Luque de Castro, M. D.; Valcarcel, M.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *214*, 217.
32. Pereiro Garcia, M. R.; Diaz Garcia, M. E.; Medel, A. S.; *Analyst* **1990**, *115*, 575.
33. Samuelson, O.; *Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1963.
34. Marhol, M.; *Ion exchangers in Analytical Chemistry. Their properties and use in Inorganic Chemistry*, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, 1982.
35. Sturgeon, R. E.; Berman S. S.; Desaulniers, J. A. H.; Myrtyiuk, MaClaren, J. W.; Russel, D. S.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 1585.
36. Olsen, S.; *Dansk Kemi* **1983**, *3*, 68.
37. Hirata, S.; Umezaki, Y.; Ikeda, M.; *J. Flow Injection Analysis* **1986**, *3*, 8.
38. Fang, Z.; Xu, S.; Zhang, S.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *200*, 35.
39. Beinrohr, E.; Cakrt, M.; Rapta, M.; Tarapci, P.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1989**, *335*, 1005.
40. Milosavljevic, E. B.; Solujic, L.; Hendrix, J. L.; Nelson J. H.; *Analyst* **1989**, *114*, 805.
41. Valdés-Hevia y Temprano, M. C.; Parajón, J. P.; García, M. E. D.; Sanz- Mendel, A.; *Analyst* **1991**, *116*, 1141.
42. Reimer, R. A.; Miyzaki, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 1239.
43. Miyzaki, A.; Reimer, R. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 449.
44. Howard, A. G.; Arbab-Zavar, M. H.; *Analyst* **1981**, *106*, 213.
45. Marshall, M. A.; Mottola, H. A.; *Anal. Chem.* **1985**, *57*, 729.
46. Allen, E. A.; Boardman, M. C.; Plunkett, B. A.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, *196*, 323.
47. Bysouth, S. R.; Tyson, J. F.; Stockwell, P. B.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *214*, 329.
48. Isshiki K.; Sohrin, Y.; Karatani, H.; Nakayama, E.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *224*, 55.
49. Beauchemin, D.; Berman, S. S.; *Anal. Chem.* **1989**, *61*, 1857.
50. Zhang, S.; Xu, S.; Fang, Z.; *Quim. Anal.* **1989**, *8*, 191.
51. Devi, S.; Khalil, A. J.; Habib, A. J.; Towshend, A.; *Quim. Anal.* **1989**, *8*, 159.
52. Porta, V.; Sarzanini, C.; Mentasti, E.; *Mikrochim. Acta* **1989**, *III*, 247.
53. Beinrohr, E.; Cakrt M.; Garaj, J.; Rapta, M.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *230*, 163.
54. Bysouth, S. R.; Tyson, J. F.; Stockwell, P. B.; *Analyst* **1990**, *115*, 571.
55. Porta, V.; Sarzanini, C.; Mentasti, E.; Abollino, O.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *258*, 237.
56. Schramel, P.; Xu, L.; Knapp, G.; Michaelis, M.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1993**, *345*, 600.
57. Azeredo, C. L.; Sturgeon, R. E.; Curtius, A. J.; *Spectrochim. Acta* **1993**, *48B*, 91.
58. Hirata, S.; Umezaki, Y.; Ikeda, M.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 2602.
59. Hirata, S.; Honda, K.; Kumamaru, T.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *221*, 65.
60. Ida, I.; Yoshikawa, H.; Ishibashi, Y., Gunji, N.; *ICP Inf. Newsl.* **1990**, *16*, 388.
61. Fang, Z.; Xu, S.; Zhang, S.; *Anal. Chim. Acta* **1984**, *164*, 41.
62. Cox, A. G.; Cook, I. G.; McLeod C. W.; *Analyst* **1985**, *110*, 331.
63. Wang, X.; Barnes R. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1989**, *4*, 509.
64. Hernandez, P.; Hernandez, L.; Vicente, J.; Sevilla, M. T.; *An. Quím. Ser. B.* **1985**, *81*, 117.
65. Hernandez, P.; Rodriguez J.; Sevilla, M. T.; Hernandez, L.; *An. Quím. Ser. B.* **1987**, *83*, 95.
66. Wada, H.; Asakura, K.; Rattaiiah, G. V.; Nakagawa, G.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *214*, 439.
67. Porta, V.; Sarzanini, C.; Mentasti, E.; Abollino, O.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *258*, 237.
68. Porta, V.; Sarzanini, C.; Abollino, O.; Mentasti, E.; Carlini, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 19.
69. Isshiki K.; Tsuji, F.; Kuwamoto, T.; Nakayama, E.; *Anal. Chem.* **1987**, *59*, 2491.
70. Yang, H. J.; Huang, K. S.; Jiang, S.; Wu, C. C.; Chou, C. H.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *282*, 437.
71. Achuthan, P. V.; Jangida, B. L.; Sundaresan, M. J.; *Rad. Nucl. Chem.* **1990**, *141*, 171.
72. Schramel, P.; Xu, L.; Knapp, G.; Michaelis, M.; *Microchim. Acta* **1992**, *106*, 191.
73. Kenawy, L. M. M.; *Anal. Sci.* **1992**, *8*, 45.
74. Huang, K. S.; Jiang, S. J.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1993**, *347*, 238.
75. Israel, Y.; Krushevska, A. P.; Foner, H.; Martines, L. J.; Barnes, K. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 467.
76. Crock, J. G.; Lichte, F. E.; Riddle, G. O.; Beech, C. L.; *Talanta* **1986**, *33*, 601.
77. Sen Gupta, J. G. & Grégoire, D. C., Conference Paper # 99. 35th Canadian Spectroscopy Conference, 8-10 August, 1988, Ottawa, Ontario; *ICP Inf. Newsl.* **1988**, *14*, 375.
78. Faisca, A. M. M. M.; Victor, A. H.; Bohmer, R. G.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *215*, 111.
79. Iwasaki, K. & Haragushi, H.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *208*, 163.
80. Pessenda, L. C. R.; Jacintho, A. O.; Zagatto, E. A.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *214*, 239.
81. Zachmann, D. W.; *Anal. Chem.* **1988**, *60*, 420.
82. Strelow, F. W. E.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, *212*, 191.
83. Mukai, H.; Ambe, Y.; Morita, M.; *J. of Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 75.
84. Miranda, C. E. S.; Reis, B. F.; Krug, F. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1995**, *6*, 387.
85. Zhang, C., Kawacubo, S.; Fukasawa, T.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *217*, 23.
86. Kobayashi, S. & Suzuki, T. M.; *ICP Inf. Newsl.* **1990**, *16*, 388.
87. Gomez, M. M.; McLeod, C. W.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 461.
88. Burba, P.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 281.

89. Konar, B. & Basu, S.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1994**, *348*, 301.
90. Kamson, O. F. & Townshend, A.; *Anal. Chim. Acta* **1983**, *155*, 253.
91. Pereiro Garcia, M. R.; Diaz Garcia, M. E.; Sanz Medel, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 699.
92. Branch, C. H. & Hutchison, D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1986**, *1*, 433.
93. Ferreira, J. R.; Zagatto, E. A. G.; Arruda, M. A. Z.; Brienza, S. M. B.; *Analyst* **1990**, *115*, 779.
94. Shabani, M. B.; Masuda, A.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *261*, 315.
95. Imakita, T.; Fudagawa, N.; Kubota, M.; *Analyst* **1990**, *115*, 1185.
96. Hodge, V.; Stallard, M.; Koide, M.; Goldberg, E. D.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 616.
97. Bakowska, E.; Falkner, K. K.; Barnes, R. M.; Edmond, J. M.; *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 1283.
98. Cook, I. G.; McLeod, C. W.; Worsfold, P. J.; *Anal. Proc.* **1986**, *23*, 5.
99. Cox, A. G. & McLeod, C. W.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *179*, 487.
100. Cox, A. G.; McLeod, C. W.; Miles, D.; Cook, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, *2*, 553.
101. Zhang, Y.; Riby, D.; Cox, A. G.; McLeod, C. W.; Davie, A. R.; Cheung, Y. Y.; *Analyst* **1988**, *113*, 125.
102. Furuta, N.; Brushwyler, K. R.; Hieftje, G. M.; *Spectrochim. Acta* **1989**, *44B*, 349.
103. Coetzee, P. P.; Taljaard, I.; Beer, H. de; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1990**, *336*, 201.
104. Syty, A.; Christensen, R. G.; Rains, T. C.; *At. Spectrosc.* **1986**, *7*, 89.
105. Ruzicka, J. & Arndal, A.; *Anal. Chim. Acta* **1989**, *216*, 243.
106. Fang, Z.; Sperling, M.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1990**, *5*, 639.
107. Ruzicka, J. & Christian G.; *Analyst* **1990**, *115*, 475.
108. Atallah, R. H.; Christian, G. D.; Nevissi, A. E.; *Anal. Lett.* **1991**, *24*, 1483.
109. Sperling, M.; Yin, X.; Welz, B. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 295.
110. Sperling, M.; Yin, X.; Welz, B. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 615.
111. Sperling, M.; Yin, X.; Welz, B. J.; *Spectrochim. Acta* **1991**, *46B*, 1789.
112. Porta, V.; Abollino, O.; Mentasti, E.; Sarsazini, C. J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, *6*, 119.
113. Shabani, M. B.; Akagi, T.; Masuda, A.; *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 737.
114. Welz, B.; Yin, X.; Sperling, M.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *261*, 447.
115. Welz, B.; Sperling, M.; Sun, X.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1993**, *346*, 550.
116. Liu, Z. & Huang, S.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 185.
117. Sperling, M.; Yin, X.; Welz, B.; *Analyst* **1992**, *117*, 629.