

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DETERMINAÇÃO DE CHUMBO EM AMOSTRAS AMBIENTAIS
CERTIFICADAS POR LS-GF AAS E POR HR-CS GF AAS

Dissertação de Mestrado

Jessee Severo Azevedo Silva

Orientadora: Profa. Dra. Vera Lucia A. Frescura Bascuñan

Co-Orientador: Adilson José Curtius

Mai de 2006

Jessee Severo Azevedo Silva

**DETERMINAÇÃO DE Pb EM AMOSTRAS AMBIENTAIS CERTIFICADAS
POR LS-GF AAS E POR HR-CS GF AAS**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de **Mestre em Química no Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 18 de agosto de 2005

Prof. Dr. Faruk José Nome Aguilera
Coordenador

Banca Examinadora

Prof. Dr. Eduardo Carasek da Rocha

Profa. Dra. Vera Lúcia A. F. Bascuñan
Madureira
Orientadora

Prof. Dr. Luiz Augusto S.

Prof. Dr. Adilson José Curtius
Co-orientador

Prof. Dr. Ivan Gonçalves de
Souza

Dedicatória

Este trabalho é dedicado a Reinaldo Carvalho Silva

Agradecimentos

À profa. Vera Lucia A. Frescura Bascuñan pela orientação, pela doçura e pela confiança.

Ao prof. Adilson José Curtius pela orientação, compreensão e paciência.

Aos prof. Eduardo Carasek da Rocha e Prof. Luiz Augusto S. Madureira pela gentileza e atenção com que sempre acolhem nossas solicitações.

Ao prof. Ivan Gonçalves de Souza pela prontidão e disposição que sempre demonstra ter.

Ao prof. Bernhardt Welz pelo gentil atendimento.

A Daniel Gallindo por uma série de coisas, mas principalmente pela grande generosidade e constante disposição de ajudar a todos.

Mariana, Anderson, Jairo, Tatiana, Tatiane, Alessandra, Fábio, Charles, Daiane, Ingrid, colegas do laboratório, pela prestimosa cooperação.

Colegas do laboratório 209 pela colaboração.

Sandro e Ana pela amizade e apoio.

Reinaldo Calixto de Campos e Teresa Taquechel pelo incondicional apoio e carinho nos momentos mais difíceis.

À minha mãe por tudo que fez por mim ao longo da vida e por sempre se dispor a nos ajudar.

Aos meus irmãos e à minha sobrinha.

Ao Bie, à Vivinha, Rafael e Bruno, meus queridos irmãos e sobrinhos, por todo amor, carinho, apoio e por todos os momentos que temos vivido juntos.

Aos meus filhos, Teresa e João, e à minha enteada Ursula pelo apoio e compreensão que permitiram que este trabalho fosse concluído e por sempre me lembrarem que há coisas mais importantes na vida.

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
Abstract	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Amostras Ambientais.....	1
1.2. Relevância e Toxicidade de Chumbo.....	2
1.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ET AAS).....	3
1.3.1. Instrumentação.....	4
1.3.1.1. Correção de Fundo.....	6
1.4. O Uso de Modificadores Químicos Permanentes.....	7
1.5. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS).....	8
1.5.1. Instrumentação.....	10
1.5.2. Correção de Fundo em HR-CS AAS.....	13
1.6. Amostragem Direta de Sólidos e Amostragem por Suspensão.....	15
1.6.1. Amostragem Direta de Sólidos (SS).....	15
1.6.2. Amostragem por Suspensão.....	18
2. Proposta de Trabalho	21
3. Materiais e Métodos	22
3.1. Instrumentação.....	22
3.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (ET AAS).....	22
3.1.2. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte contínua (HR-CS AAS).....	24
3.2. Materiais e Soluções.....	26
3.3. Procedimento Experimental.....	27
3.3.1. Amostragem Direta de Sólidos.....	27
3.3.2. Amostragem por Suspensão.....	27
3.3.3. Recobrimento do Tubo com Modificador.....	28

4. Resultados e Discussões	29
4.1. Determinação de Pb por LS-GF AAS com Amostragem por Suspensão.....	29
4.1.1. Efeito do Modificador no Sinal do Analito.....	29
4.1.2. Influência do Tempo na Extração do Analito para a Fase Aquosa.....	34
4.1.3. Resultados e Parâmetros de Mérito	35
4.2. Investigação de Interferências Espectrais por HR-CS GF AAS.....	38
4.3. Determinação de Pb em Amostras de Sedimento e Lodo de Esgoto Urbano: Comparação de Duas Linhas Analíticas.....	47
4.3.1 Efeito do Modificador no Sinal do Analito.....	47
4.3.2. Ambiente nas Vizinhanças da Linha Analítica.....	49
4.3.3. Resultados e Parâmetros de Mérito.....	52
4.4. Determinação de Pb em Amostra de Sedimentos, Rocha e Carvão por LS-GF AAS Convencional com Amostragem Direta de Sólido.....	55
4.4.1. Efeito do Modificador no Sinal do Analito.....	55
4.4.2 Resultados e Parâmetros de Mérito.....	59
5. Considerações Finais	61
6. Conclusões	63
7. Referências Bibliográficas	65

- Figura 1.** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite e correção de fundo com lâmpada de arco de deutério..... 5
- Figura 2.** Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.....11
- Figura 3.** Acessório SSA 5 para introdução de amostra sólida no forno de grafite fabricado pela Analytik Jena.....17
- Figura 4.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Pb em suspensão de material certificado BCR 142, em meio de HNO₃ 5,0% v/v e HF 1,0% v/v, com 400 µg de Pd ou 400 µg de Ru termicamente depositados..... 29
- Figura 5.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Pb em suspensões de amostras certificadas, em meio de HNO₃ 5,0 % v/v e HF 1,0 % v/v, sem modificador químico, por LS-GF AAS..... 31
- Figura 6.** Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Pb em suspensões de amostras certificadas em meio de HNO₃ 5,0% v/v e HF 1,0% v/v, com 400 µg Ru como modificador permanente, por LS-GF AAS..... 31
- Figura 7.** Curvas de pirólise e atomização para Pb em solução aquosa em meio de HNO₃ 5% v/v e HF 1% v/v com e sem modificador químico permanente..... 33
- Figura 8.** Influência do tempo de repouso da suspensão sobre a recuperação de Pb em suspensão de material certificado BCR-142, por LS-GF AAS..... 34
- Figura 9.** Espectro gerado pela introdução de SiO₂ e MgSO₄ no atomizador em forno de grafite por HR-CS AAS, com atomização em 2200 °C. A linha vermelha pontilhada corresponde ao pixel central..... 38

Figura 10. Espectro tridimensional obtido por HR-CS GF AAS para suspensão de PACS-2 em suspensão ($1,3 \text{ mg mL}^{-1}$) + MgSO_4 introduzidos no forno de grafite, com atomização em $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ 40

Figura 11. Espectro para suspensão de sedimento marinho PACS-2 com atomização em $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ 41

Figura 12. Espectro obtido para suspensão da amostra de sedimento marinho PACS-2 com MgSO_4 adicionado em solução e atomização em $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ 42

Figura 13. Sinal transiente para Pb em suspensão de sedimento PACS-2 adicionada de MgSO_4 , no pixel central, correspondente à linha analítica $283,306 \text{ nm}$ (pixel 250) e nos dois pixels adjacentes em cada lado..... 43

Figura 14. Correção por algoritmo de mínimos quadrados na região da linha analítica de $283,306 \text{ nm}$ (Pb): (a) suspensão da amostra PACS-2; (b) espectro de $\text{SiO}_2 + \text{MgSO}_4$ e (c) espectro obtido pela subtração dos dois anteriores..... 45

Figura 15. Sinais transientes para Pb antes e depois da correção molecular por mínimos quadrados em suspensão de sedimento PACS-2 no pixel 250 (linha analítica em $283,306 \text{ nm}$)..... 46

Figura 16. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Pb em suspensão de sedimento RS-3 em meio de HNO_3 5% e HF 1% com e sem Ru como modificador químico permanente para efeitos de comparação das linhas analíticas do chumbo em GF AAS e HR-CS GF AAS..... 48

Figura 17. Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb em suspensão de lodo de esgoto doméstico BCR-142 em meio de HNO_3 5% e HF 1% com e sem (-■-) Ru como modificador químico permanente para efeito de comparação das linhas analíticas do chumbo em GF AAS e HR-CS AAS 48

- Figura 18.** Ambiente livre de interferências nas vizinhanças da linha analítica 217,000 nm do Pb em suspensão da amostra BCR 142..... 50
- Figura 19.** O ambiente livre de interferências nas vizinhanças da linha analítica 283,306 nm do Pb em suspensão da amostra BCR 142..... 51
- Figura 20.** Curvas de calibração para Pb a 217.0 nm e a 283.3 nm usando fonte de linha (LS) e fonte contínua (CS)..... 52
- Figura 21.** Curva de pirólise e atomização para Pb em amostra de sedimento HISS-1 com 400 µg (-●-) e sem (-■-) Ru como modificador permanente com amostragem direta de sólido por SS-GF AAS..... 55
- Figura 22.** Curvas de pirólise e atomização para Pb em amostra de Carvão SARM-18 com 400 µg (-●-) e sem (-■-) Ru como modificador permanente com amostragem direta do sólido por SS-GF AAS..... 56
- Figura 23.** Perfis dos sinais de Pb em diferentes temperaturas de pirólise (A: 500 °C, B: 600 ° C e C: 700 ° C) em amostra certificada de carvão SARM 18 com 400 µg de Ru termicamente depositado, por SS-GF AAS..... 57
- Figura 24.** Perfis dos sinais de Pb em diferentes temperaturas de atomização (A: 1500 °C, B: 1600 ° C e C; 1700 ° C) em amostra certificada de carvão SARM 18 com 400 µg de Ru termicamente depositado, por SS-GF AAS..... 58

- Tabela 1.** Programa de temperatura para recobrimento das plataformas SS e de L'vov com Ru e Pd como modificadores químicos permanentes por GF AAS..... 23
- Tabela 2.** Programa de temperatura otimizado e aplicado às amostras sólidas e em forma de suspensão para determinação de Pb, usando Ru como modificador químico permanente, por GF AAS..... 23
- Tabela 3.** Programa de temperatura do forno de grafite para a investigação de interferentes espectrais por HR-CS GF AAS na determinação de Pb de sedimentos na forma de suspensões..... 25
- Tabela 4.** Programa de temperatura para a deposição de Ru na plataforma de grafite como modificador químico permanente por HR-CS GF AAS..... 26
- Tabela 5.** Resultados analíticos obtidos para determinação de Pb em suspensões de amostras certificadas de sedimento e lodo de esgoto doméstico por GF AAS com modificador permanente Ru e calibração com padrões aquosos..... 36
- Tabela 6.** Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Pb em suspensões de amostras certificadas de sedimentos e lodo de esgoto doméstico por GF AAS com calibração com soluções padrão aquosas..... 36
- Tabela 7.** Resultados analíticos obtidos para a determinação de Pb em amostras certificadas como suspensões por LS GF AAS e HR-CS GF AAS com uso de Ru (400 µg) como modificador permanente e calibração contra padrões aquosos em dois comprimentos de onda..... 53
- Tabela 8.** Parâmetros de mérito para determinação de Pb em amostras certificadas como suspensões por LS GF AAS e HR-CS GF AAS com uso de Ru (400 µg) como modificador permanente em dois comprimentos de onda..... 53

Tabela 9. Resultados analíticos (em $\mu\text{g g}^{-1}$ n = 5) obtidos na determinação de Pb em amostras certificadas com amostragem direta do sólido por GF AAS com 400 μg de Ru como modificador químico e calibração com padrões aquosos..... 59

Tabela 10. Parâmetros de mérito obtidos na determinação de Pb em de amostras certificadas com amostragem direta do sólido por GF AAS com 400 μg de Ru como modificador químico e calibração com padrões aquosos..... 60

Tabela 11. Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Pb em suspensões de amostras ambientais por LS-GF AAS, HR-CS GF AAS 217,0 nm, HR-CS GF AAS 283,3, nm SS-GF AAS..... 61

- AAS:** Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)
- CCD:** Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)
- DEMON:** Monocromador duplo echelle (double-echelle monochromator)
- GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry)
- HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)
- HR-CS GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)
- ISAS:** Institute for Analytical sciences
- LOD:** Limite de detecção (limit of detection)
- LS:** Fonte de linha (line source)
- LS AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)
- LS-GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e atomização em forno de grafite (line source graphite furnace atomic absorption spectrometry)
- M₀:** Massa característica
- RSD:** Desvio padrão relativo (relative standard deviation)
- R:** coeficiente de correlação linear
- S/N:** Razão sinal/ruído (signal-to-noise ratio)
- SS:** Amostragem direta de sólidos (solid sampling)
- SS-GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com amostragem direta de sólidos (solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry)
- STPF:** Stabilized Temperature Platform Furnace

Resumo

Neste trabalho são apresentadas metodologias para determinação de Pb em amostras ambientais por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (GF AAS) e por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). Análise direta de sólidos e análise de sólidos em suspensão foram utilizadas como forma de amostragem. As amostras foram previamente moídas em gral de ágata e em seguida passadas por peneira com malha de poliéster de diâmetros $\leq 77 \mu\text{m}$.

Para desenvolvimento das metodologias para determinação de Pb por GF AAS, com análise direta do sólido, massas das amostras certificadas de sedimento (HISS-1) e de carvão (SARM 18) variando de 0,1 a 0,6 mg foram pesadas diretamente sobre a plataforma de amostragem sólida (SS). Estas amostras foram introduzidas no tubo de grafite com auxílio do acessório para amostragem sólida para otimização das temperaturas de pirólise e atomização, sendo selecionadas as temperaturas de 700 °C e 1700 °C respectivamente. Foram utilizados 400 μg Ru como modificador permanente. Para verificar a exatidão e precisão das metodologias foram realizadas determinações, através de calibração com soluções aquosas em 5% de HNO_3 v/v, em amostras certificadas de sedimento (NIST 1616a), de carvão (NIST 1635) e de rocha (WGB 1), além das amostras utilizadas no estabelecimento do método. A metodologia desenvolvida apresentou boa exatidão e precisão com resultados concordantes com os valores certificados, com desvios padrão de 5% a 16%, adequados à amostragem sólida. O limite de detecção de detecção obtido foi de $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$.

As suspensões com concentrações de cerca de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ de sólidos foram preparadas em meio de HNO_3 5,0% v/v e HF 1,0% v/v. Foram construídas curvas de pirólise e atomização com amostras de sedimentos (NIST 1646a, HISS 1, MESS 2, MESS 3 e RS 3) e de lodo de esgoto doméstico (BCR 142). Temperaturas de compromisso, de 700 °C para pirólise e de 1700 °C para atomização, foram adotadas nas determinações. Ru depositado sobre a plataforma de grafite foi usado como modificador permanente. Para as análises foi usada calibração com soluções aquosas preparadas nas mesmas condições ácidas das suspensões. As análises apresentaram resultados

concordantes com os valores certificados com desvios padrão entre 1,0% a 3,1% e limite de detecção de $1,5 \mu\text{g g}^{-1}$. Em um estudo paralelo, realizado através da técnica de HR-CS AAS, para verificar interferências espectrais em análises de Pb nas suspensões, confirmou que nas condições otimizadas de trabalho as análises foram isentas de interferências, confirmando a confiabilidade do método.

Tanto para análise direta do sólido quanto para análise de sólidos em suspensão, utilizou-se a linha analítica do chumbo, 283,3 nm. Porém a técnica HR-CS AAS possibilita uma poderosa correção de fundo, uma visualização de todo o ambiente nas vizinhanças da linha analítica e, portanto, o uso de linhas analíticas secundárias, sem que haja comprometimento na razão S/N. Assim, um estudo foi realizado para estabelecimento de uma metodologia para análise de Pb utilizando a linha analítica 217,0 nm, e observando-se um aumento na sensibilidade e na precisão, quando comparado com as determinações efetuadas em 283,3 nm. As otimizações das temperaturas de pirólise e atomização foram realizadas em suspensões com concentrações de cerca de $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$ do sólido, nas amostras certificadas BCR 142 e RS-3, em meio de HNO_3 5,0% v/v e HF 1,0% v/v. Para as determinações nas MESS-3, BCR 142 e RS-3, com calibração com soluções aquosas e uso de modificador químico permanente, foram usadas temperaturas de 700 °C e 1700 °C, para pirólise e atomização, respectivamente. Os resultados obtidos nas duas técnicas e nas duas linhas analíticas foram concordantes com os valores certificados sendo que o melhor limite de detecção obtido foi para HR-CS GF AAS a 217,0 nm, cerca de $1,0 \mu\text{g g}^{-1}$.

Abstract

This work presents methods for Pb determination in environmental samples by line source graphite furnace atomic absorption spectrometry (LS-GF AAS) and by high resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS). Solid sampling and slurry sampling are proposed as treatment for the samples. Before the determination, the material was ground in a mortar and passed through a $\leq 77 \mu\text{m}$ polyester sieve.

For the method development for Pb determination by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GF AAS), around 0,1 to 0,6 mg of sediment (HISS 1) and coal (SARM 18) certified samples were weighed direct on the solid sampling (SS) platform. The samples were introduced in the graphite tube by a solid sampling accessory and the pyrolysis and atomization temperatures optimized were 700 °C and 1700 °C, respectively. A 400 μg layer of the Ru deposited on the platform was used as permanent modifier. To evaluate the precision and accuracy of the methods determinations were performed using aqueous solutions in 5% HNO_3 v/v, in sediment (NIST 1616a), coal (NIST 1635) and rock (WGB 1) certified samples. The developed method presented good accuracy and the results were in agreement with the certified values, with standard deviations between 5% and 16%. These values were adequate to the solid sampling. The limit of detection was 0,2 $\mu\text{g g}^{-1}$.

The slurries with concentrations also about 1,0 mg mL^{-1} of solids were prepared in a medium containing HNO_3 5.0% v/v and HF 1.0% v/v. Pyrolysis and atomization curves were obtained with samples of sediments (NIST 1646a, HISS 1, MESS 2, MESS 3 and RS 3) and Sewage Sludge (BCR 142). Compromise temperatures of 700 °C for pyrolysis and 1700 °C for atomization, were used in the determinations. Ru deposited on the graphite platform was used as permanent modifier. The determination was performed with aqueous calibration solutions containing the same concentration of nitric and hydrofluoric acids as in the slurries. The results were in concordance with the certified values, with standard deviations between 1,0% and 3.1%, and limit of detention of 1,5 $\mu\text{g g}^{-1}$. A parallel study, carried out through the technique of HR-CS AAS, to verify spectral interferences in Pb determination in slurry sampling, confirmed

that in the optimized conditions of work the analyses were under taken free of interferences, confirming the precision and the accuracy of the method.

The direct solid sampling and slurry sampling were performed in the analytical line of the lead 283,3 nm. However the HR-CS GF AAS technique makes a powerful background correction possible, with visualization of all the environment in the vicinity of the analytical line and the use of secondary analytical lines with the same ratio S/N in all analytical lines. Thus, a study for method development for Pb determination was done using the analytical line 217,0 nm to compare the sensitivity and the precision with Pb determination in 283,3 nm. The optimization of the pyrolysis and the atomization temperatures was carried out in slurries with concentrations of about 1,0 mg mL⁻¹ of the solid, in certified samples BCR 142 and RS-3, in a medium containing HNO₃ 5.0% v/v and HF 1.0% v/v. The Pb determination was performed with aqueous calibration solutions containing the same concentration of nitric and hydrofluoric acids as in the slurries. Permanent modifier was used and the pyrolysis and atomization temperatures were 700°C 1700 °C, respectively. In the both techniques, HR-CS GF AAS and LS-GF AAS, and in the two analytical lines, 217,0 nm and 283,0 nm, the results were concordant with the certified values. However, the values obtained with HR-CS GF AA in analytical line 217,0 nm presented a best limit of detection of around 1,0 µg g⁻¹.

1. Introdução

1.1. Amostras Ambientais

Estudos sobre os níveis de metais pesados em amostras ambientais vêm tendo um crescente interesse em anos recentes, devido ao fato de que informações deste tipo podem revelar muito sobre o grau de contaminação de solos, sedimentos, rios, lagos e outros ambientes aquáticos. Além disto, através destas informações pode-se determinar qual o grau de acumulação e de risco para plantas, animais e para o próprio ser humano [1 -3].

A contaminação de sedimentos, solos e outras matrizes por metais pesados constitui-se em um sério problema de poluição ambiental, porque as espécies ali presentes podem ser liberadas atingindo corpos aquáticos e, conseqüentemente, outros sistemas ambientais. Esta contaminação pode ocorrer por um período bastante longo de tempo, com conseqüências, que podem perdurar mesmo quando as fontes ativas de poluição já tiverem sido eliminadas [4]. Os sedimentos, por exemplo, constituem um reservatório de metais em níveis de traço, porém com concentrações com algumas ordens de grandeza maiores que as encontradas em águas intersticiais, de modo que a migração destes metais para ambientes aquáticos é inevitável. Isto ocorre porque os sedimentos não podem fixar permanentemente os metais pesados nem estes podem ser degradados. Uma vez introduzidos nestes ambientes aquáticos, os metais podem sofrer uma variedade de processos, entre estes a interação com material particulado, a associação com ligantes orgânicos e inorgânicos e a ingestão por organismos planctônicos [4-6].

O aumento da contaminação de ambientes aquáticos, que pode ser detectado pela determinação de quantidades traço de metais em amostras ambientais, é de grande interesse porque, através destes recursos, medidas complementares poderão ser adotadas objetivando a prevenção, o monitoramento adequado e os conseqüentes processos de gestão ambiental e de melhoria na qualidade do meio ambiente [7].

Devido a alta sensibilidade, a seletividade e a simplicidade, a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (GF AAS) constitui-se, dentre outras, uma técnica de grande interesse na determinação de elementos traço em amostras ambientais [8,9].

1.2. Toxicidade de Chumbo

O chumbo é o mais antigo dos venenos ambientais conhecidos, havendo na literatura relatos de uma ampla variedade de seus efeitos tóxicos. Este metal e seus compostos possuem conhecida ação nociva a organismos vivos [10,11], cujas principais fontes de exposição incluem a ocupação de áreas urbanas, particularmente próximas a fontes de emissão, consumo de produtos de cultivo caseiro, utilização de tintas contendo chumbo e contato com superfícies recobertas com estas tintas, fumo de tabaco e consumo de vinho. Embora a combustão de gasolina tenha sido no passado a principal fonte antropogênica de liberação de chumbo no meio ambiente, as emissões industriais ao solo e efluentes de fundições, fábricas de baterias, indústrias químicas e o dano a estruturas antigas contendo tintas com base em chumbo, são hoje os maiores responsáveis pela sua liberação no meio ambiente [12,13]. Atuando como um veneno metabólico cumulativo, os efeitos adversos mais comuns decorrentes da presença de chumbo em órgãos humanos incluem mutagenicidade e teratogenicidade. Quando absorvido em quantidades excessivas, pode atuar com suas propriedades carcinogênicas e interferir no sistema imunológico frente a doenças infecciosas [14].

O elemento chumbo interage e compete fisiologicamente com vários elementos essenciais, principalmente cálcio, ferro e zinco. Devido à possibilidade de substituir o cálcio, o chumbo pode acumular-se nos ossos e no cérebro, sendo a contínua exposição a este metal considerada um dos grandes problemas de saúde pública [15]. A excessiva exposição ao chumbo está associada a danos ao rim e sistemas orgânicos múltiplos. Há, recentemente, um crescente interesse nos possíveis efeitos da exposição ao chumbo ambiental sobre o sistema cardiovascular e nos efeitos da exposição crônica a

baixos níveis de chumbo, como causa de hipertensão e conseqüente risco de doenças cardiovasculares mórbidas [16]. Entre os problemas associados à exposição de chumbo há relatos de prejuízos causados ao sistema reprodutivo masculino, abortos espontâneos e osteoporose, entre outros [17,18].

Chumbo é um dos metais pesados que tem sido detectado em praticamente todas as fases do meio ambiente (ar, solo, sedimentos, águas de superfície e de subsolo) e em sistemas biológicos, podendo sua ocorrência ser tanto natural como conseqüência de atividade humana. Chumbo proveniente de fontes de contaminação, quando em contato com solos e sedimentos, pode formar complexos com outros compostos, e embora neste caso haja redução de sua biodisponibilidade, há o perigo de absorção para as plantas através de suas raízes [15,16].

1.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização em Forno de Grafite (GF AAS)

Embora a espectrometria de absorção atômica (AAS) como uma técnica analítica tem tido grande impulso a partir da década de 1950, com os primeiros estudos de viabilidade realizados por Alan Walsh, os princípios da absorção atômica foram estabelecidos por volta da segunda metade do século XIX por Kirchhoff e Bunsen como conseqüência de seus sistemáticos estudos da reversão das linhas no espectro do sódio [19].

A técnica consiste basicamente na medida da radiação absorvida por átomos de um determinado elemento no estado fundamental gasoso, num certo comprimento de onda específico. Sendo que a quantidade de radiação absorvida tem relação direta com a quantidade de átomos presentes na amostra [20]. De acordo com o princípio estabelecido por Kirchhoff, há uma estreita relação entre absorção e emissão pois, um átomo absorve radiação no mesmo comprimento de onda específico em que emite radiação. Como as linhas de emissão dos átomos são muito estreitas, os primeiros instrumentos comercializados e ainda amplamente usados até os dias de hoje usam fontes de emissão de linhas (LS), principalmente lâmpadas de cátodo oco, cujas

linhas de emissão são tão estreitas quanto possível, bem como, monocromadores de baixa resolução (0,2 – 2,0 nm) disponíveis na época, suficientes para separar a linha analítica das outras linhas emitidas pela própria fonte de radiação [21] .

A espectrometria de absorção atômica com fonte de linha apresenta algumas limitações. Entre as mais citadas está o fato de esta técnica só permitir a determinação de um elemento por vez, demandando considerável tempo se um grande número de elementos será determinado em uma amostra ou num conjunto de amostras. Outra limitação importante é o fato da medida da absorção na linha analítica corresponder tanto à absorção atômica quanto à absorção ou espalhamento por outros componentes presentes na matriz da amostra, chamado de fundo [19].

A despeito das desvantagens, a espectrometria de absorção atômica com fonte de linha apresenta vantagens que a tornam um técnica bastante robusta. Apresenta um desenho relativamente simples, utilizando monocromadores de baixa resolução; reduzidas interferências espectrais geradas por sobreposição de linhas, visto haver um menor número de linhas de absorção; seletividade e especificidade em função do uso de fontes de linha; possibilidade de uso de diferentes corretores de fundo, etc.

1.3.1. Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica consiste basicamente de uma fonte de radiação, um corretor de fundo, um colimador, um atomizador, um monocromador e um sistema de detecção. A Figura 1 mostra uma representação esquemática dos componentes básicos de um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica.

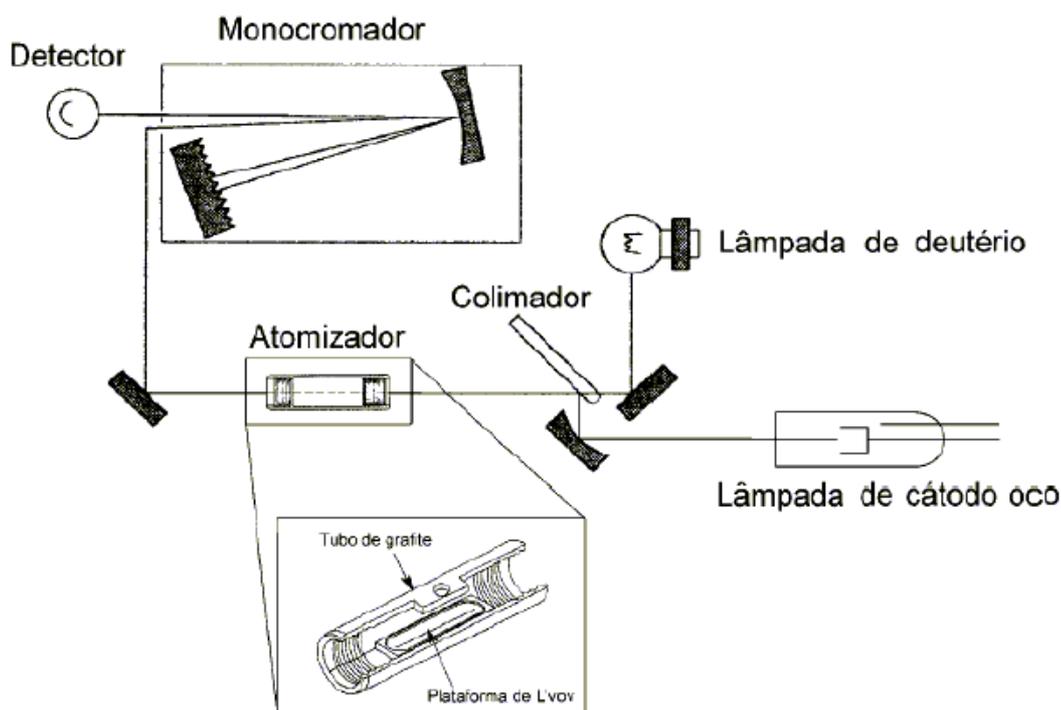


Figura 1. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite e correção de fundo com lâmpada de arco de deutério.

Os primeiros equipamentos em espectrometria de absorção atômica usaram como atomizador uma chama. No entanto, já no final da década de 1950 foram realizados os primeiros estudos de atomização utilizando um forno como atomizador para determinações por espectrometria de absorção atômica [21]. Inicialmente L'vov utilizou o mesmo modelo de um tubo de grafite anteriormente usado por King para fazer medidas de emissão atômica já no início de século XX, e a partir de então desenvolveu e passou a usar atomizadores com aquecimento eletrotérmico e também estabeleceu princípios teóricos para a utilização deste. Além dos tubos de grafite, tubos de metal também foram utilizados como atomizadores eletrotérmicos, porém o tubo de grafite é o mais amplamente usado [19].

Neste tipo de atomizador uma quantidade da amostra, na forma líquida ou sólida, é introduzida dentro do tubo de grafite. O aquecimento se dá pela

resistência do tubo de grafite à passagem de uma corrente elétrica através deste. Como a totalidade da amostra introduzida no tubo é atomizada, a técnica é significativamente mais sensível e com menor consumo de amostra, se comparada aos primeiros atomizadores por chama. A possibilidade de um programa de temperatura com várias etapas, possibilita a remoção do solvente sem que haja espalhamento da amostra e conseqüente imprecisão, bem como a eliminação da matriz ou de concomitantes presentes na matriz da amostra, diminuindo assim problemas de interferência. Há ainda a possibilidade de uma limpeza do forno, para eliminar resíduos da amostra analisada, usando temperaturas mais elevadas, antes de uma nova injeção de amostra [6,19, 22].

Uma vantagem adicional introduzida por L'vov foi o uso de uma plataforma inserida no tubo de grafite. Como o contato entre o tubo de grafite e a plataforma é mínimo, e devido ao fato de a plataforma ser toda de grafite pirolítico, o aquecimento desta se dá apenas por radiação das paredes do tubo e não por contato. Sendo assim a amostra depositada na plataforma está sob condições isotérmicas de aquecimento, permitindo que o analito somente seja atomizado quando, tanto o tubo quanto a fase gasosa, tenham atingido uma temperatura final estável. O desenvolvimento desta técnica levou à introdução do conceito STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace), que além do uso da plataforma de L'vov recomenda medida de absorbância integrada, uso de tubos de grafite piroliticamente recobertos e com aquecimento transversal, dispositivo de aquecimento rápido, correção de fundo eficiente e uso de modificador químico [19, 23, 24].

1.3.1.1. Correção de Fundo

Quando a radiação passa através do atomizador, no momento em que o analito é atomizado, poderá haver atenuação não apenas por parte de átomos do analito no estado gasoso, mas também por moléculas gasosas ou por espalhamento da radiação por partículas. Este tipo de atenuação é denominado de fundo. Não há como medir separadamente estes dois tipos de atenuação da radiação (referentes aos átomos do analito e às outras espécies absorventes de radiação). Faz-se necessário determinar a absorção devida ao

fundo e subtraí-la da absorção total para se saber a absorção atômica relacionada com a concentração do analito [19, 25, 26].

Algumas técnicas são utilizadas para se fazer a correção de fundo. Neste trabalho no instrumento de AAS convencional, será utilizado o corretor contínuo. A fonte contínua mais comumente usada para correção de fundo constitui-se de uma lâmpada de arco de deutério. A correção é feita com base no fato de que a absorção de fundo é um fenômeno de banda larga, ou seja, a absorção ocorre ao longo de toda a banda espectral, enquanto que o analito só absorve numa estreita faixa da banda espectral. Assim o sistema de correção com lâmpada de deutério realiza duas medidas de absorção, uma da absorção total na linha analítica, e outra da absorção de fundo na inteira faixa espectral da radiação contínua. A diferença entre as duas medidas corresponde à absorção atômica do analito [19].

1.4. O Uso de Modificadores Químicos Permanentes

O comportamento de um elemento durante a etapa de pirólise do programa de temperatura do atomizador eletrotérmico é essencialmente dependente do composto químico que ele forma, de suas propriedades físicas e também de outros compostos presentes na amostra. Sendo assim, quando se usa soluções aquosas para fazer a calibração, pode-se supor que o comportamento do analito na amostra diferirá significativamente do comportamento do analito nas soluções de calibração. Uma forma de compensar esta diferença é através do uso de compostos químicos que aproximam tanto quanto possível as propriedades químicas e físicas do analito em ambos os meios. Estes compostos usados com este objetivo são denominados modificadores químicos [19].

Modificadores químicos têm sido rotineiramente usados em espectrometria de absorção atômica. Sua função é promover uma melhor separação entre o analito e componentes da matriz antes da etapa de atomização. A ação dos modificadores consiste em reduzir a volatilidade do

analito, formando compostos mais estáveis com estes, ou em aumentar a volatilidade dos concomitantes, diminuindo sua estabilidade térmica [27 - 29] .

Os primeiros usos de compostos com a função de agir como modificadores foram realizados com a adição de uma solução contendo o agente modificante à alíquota da amostra, diretamente no atomizador. O primeiro composto usado como modificador foi uma solução de paládio como nitrato em determinações de As e Se [9, 30, 31]. Os modificadores em solução adicionados à alíquota da amostra cada vez que se faz uma leitura, apresentam uma desvantagem. A cada etapa de limpeza do forno de grafite, antes da leitura seguinte, são eliminados juntamente com qualquer material restante nas paredes do tubo ou na superfície da plataforma de atomização. Atualmente, tem sido freqüente o uso de elementos em forma de um revestimento permanente sobre a superfície das paredes do tubo de grafite ou da plataforma de L'vov. Este tipo de revestimento, geralmente, é obtido pela introdução de uma solução do modificador dentro do tubo, ou sobre a plataforma ali inserida, e subsequente submissão a um programa de temperatura, que promove um tratamento térmico, a fim de eliminar o solvente e outros compostos voláteis, e promover a aderência de um camada do elemento modificador. Como modificadores químicos permanentes, normalmente são usados compostos de elementos do grupo da platina (Ir, Ru, Pt, Rh e Pd), elementos formadores de carbetos (Zr, W, Nb, Mo e V), ou de misturas destes elementos (W-Rh, W-Ru) [9, 30-34]. Entre as vantagens dos modificadores químicos permanentes em comparação com os modificadores químicos em solução pede-se citar o aumento da vida útil do tubo, melhor estabilidade operacional, melhores sensibilidade e precisão nas determinações de vários elementos e simplicidade.

1.5. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)

Os primeiros espectrômetros de absorção atômica desenvolvidos e comercializados desde os anos 1960, e ainda hoje amplamente usados,

utilizam fontes de linha para emissão de radiação. Como nesta técnica a absorção é medida em intervalos espectrais muito estreitos, apenas alguns picômetros correspondentes à largura da linha analítica do elemento de interesse, não é possível obter informações adicionais sobre todo o ambiente espectral, que auxiliariam na determinação do fundo provocado por outros constituintes da matriz [19].

O uso de fontes contínuas, inicialmente experimentado, logo foi abandonado em espectrometria de absorção atômica, devido a limitações instrumentais, e este tipo de fonte de radiação só teve utilidade em AAS como fonte secundária para a correção do fundo, como se dá, por exemplo, com a lâmpada de arco de deutério. Lâmpadas com alta intensidade, como a lâmpada de arco curto de xenônio, apresentam muito ruído e altos limites de detecção. Os monocromadores disponíveis, que atendiam muito bem aos equipamentos com fonte de linha, não apresentavam uma resolução suficientemente boa para uma fonte contínua, resultando em sensibilidade e especificidade pobres, curvas de calibração não lineares e maior suscetibilidade a interferências espectrais. Apesar de todos os problemas associados, as pesquisas com fonte contínua para uso em AAS nunca foram abandonadas e a partir da década de 1990 a técnica provou ser mesmo viável, conforme atestam os resultados promissores obtidos pelo grupo de Harnly [35 – 39] e pelo trabalho pioneiro de Becker-Ross e seu grupo [40 - 42]. Diversas vantagens podem ser associadas à espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), dentre as quais [34]:

- melhora na razão sinal/ruído, devido à alta intensidade de emissão da fonte de radiação, resultando em melhor precisão e baixos limites de detecção;
- ausência de linhas fracas, uma vez que o espectro contínuo é emitido, permitindo o uso de linhas secundárias sem comprometimento da razão sinal/ruído;
- novos elementos, para os quais fontes de radiação de linha não são disponíveis, podem ser determinados;

- devido ao monocromador de alta resolução e ao detector com arranjo CCD (Dispositivo de carga acoplada), todo o ambiente espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível em alta resolução, proporcionando muito mais informação. Espectros tridimensionais podem ser obtidos, relacionando a absorbância em função não somente do tempo, mas também do comprimento de onda na faixa na qual encontra-se a linha analítica;
- a correção de fundo é realizada de maneira simultânea nas adjacências da linha analítica;
- é possível armazenar espectros de referência e subtraí-los do espectro original da amostra pelo algoritmo de mínimos quadrados, permitindo corrigir, por exemplo, bandas provenientes do espectro de absorção molecular com estruturas rotacionais finas.

1.5.1. Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, a exemplo de um espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha, é composto basicamente de uma fonte de radiação, um atomizador, um monocromador e um sistema de detecção. A diferença significativa consiste no fato de que em HR-CS AAS utiliza-se uma fonte contínua de alta intensidade, um monocromador de alta resolução (monocromador *Double-Echelle*) e um detector CCD. Uma representação da configuração básica de um equipamento de HR-CS AAS é mostrada na Figura 2.

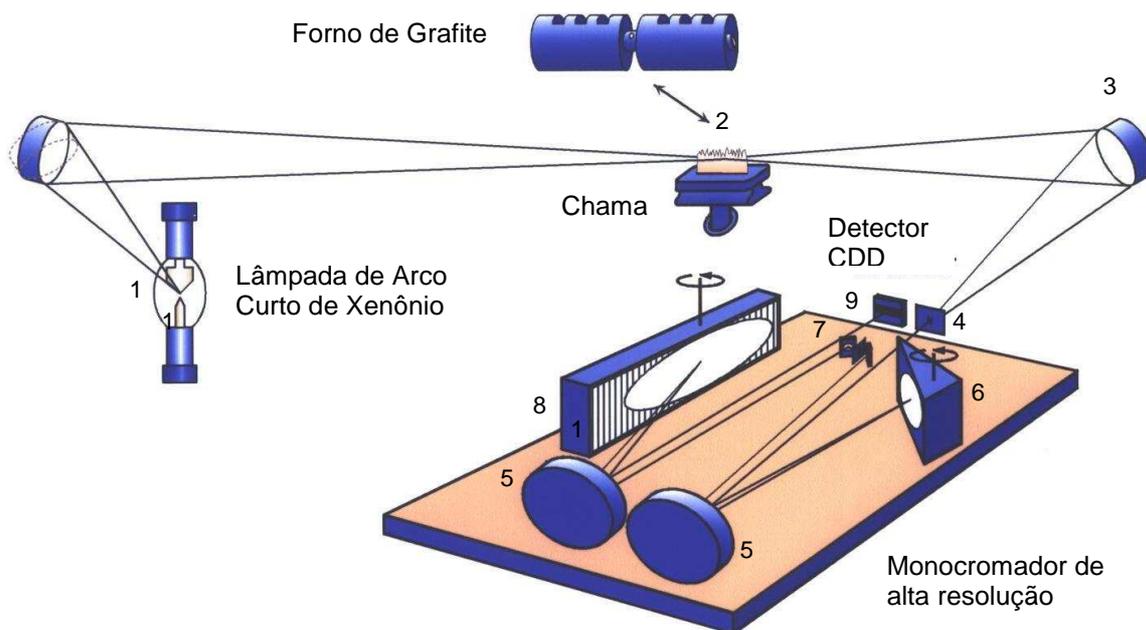


Figura 2. Representação esquemática de um espectrômetro de alta resolução com fonte contínua desenvolvido por Becker-Ross *et al* [42]. Tem-se: 1 - lâmpada de arco curto de xenônio; 2 - atomizador (chama ou forno de grafite); 3 - Espelhos elipsoidais focalizadores; 4 - Fenda de entrada; 5 - espelhos parabolóides; 6 - Prisma; 7 - Fenda intermediária ajustável; 8 - rede *echelle* e 9 - detector CCD.

A fonte de radiação usada em HR-CS AAS é uma lâmpada de arco curto de xenônio operada com uma potência de 300 W e constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância ≤ 1 mm entre si. A lâmpada de alta intensidade de emissão, cerca de 1 a 3 ordens de grandeza maior que uma lâmpada de catodo oco, é operada em modo de *hot spot* sob alta pressão (cerca de 15 bar quando fria), sendo que sua faixa de emissão contínua se estende de 190 a 850 nm. O problema de instabilidade do feixe gerado em um dos eletrodos é solucionado por um sistema piezelétrico, controlado por computador, que ajusta constantemente o feixe de radiação, fazendo com que sua incidência seja sempre no centro do atomizador e conseqüentemente na fenda de entrada do monocromador [35, 41].

Conforme mencionado anteriormente monocromadores de baixa resolução não são suficientemente capazes de separar a radiação de uma fonte contínua para uso em HR-CS AAS. Assim, um monocromador compacto de alta resolução denominado DEMON (Monocromador *Double-Echelle*) com uma resolução espectral de $\lambda/\Delta\lambda \approx 110.000$ é um requisito fundamental para utilização de uma fonte contínua em AAS. A radiação provinda da fonte, tendo atravessado o atomizador, atingirá o monocromador incidindo primeiramente sobre um prisma, onde ocorrerá uma pré dispersão e seleção do espectro de interesse. Em seguida, incidirá sobre uma rede de difração echelle, cuja estrutura áspera possui ranhuras numa faixa de 30 a 300 sulcos por mm e ângulos de difração maiores que 45° . O formato da rede echelle e a propagação dos raios principais possibilitará uma solução no intervalo do espectro com uma resolução melhor que 2 pm por pixel. O prisma e a rede de difração são rotacionados por motores de passos para posições pré-ajustadas de modo a permitir a seleção do comprimento de onda de interesse. Ainda para contornar problemas de flutuação do monocromador de alta resolução, uma lâmpada de neônio emitindo linhas relativamente estreitas na faixa de 580 a 720 nm, é posicionada internamente na frente da fenda intermediária. Estas linhas estreitas são separadas apenas pela rede e de tal modo que para cada posição da rede, uma linha de Ne atingirá o detector, sendo atribuída a um pixel correspondente no mesmo detector e assegurando a estabilidade do monocromador. Deste modo, a precisão é limitada apenas ao ajuste da posição da rede de difração pelo motor de passos [34, 41, 43, 44].

Após a absorção no atomizador e conseqüente separação no monocromador de alta resolução, a radiação atinge o sistema de detecção. Este consiste de um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) sensível na região do ultra violeta com 512 x 58 pixels e dimensões individuais de 24 x 24 μm . O instrumento opera na realidade com 512 detectores completamente independentes porque cada pixel é equipado com um amplificador individual. Este arranjo permite que se tenha informações adicionais sobre o ambiente espectral nas vizinhanças da linha analítica, ± 200 pm na região ultra-violeta e ± 100 pm na região visível. Como os dados obtidos podem ser visualizados de três maneira distintas, sinal transiente (absorbância

versus tempo), absorvância integrada *versus* comprimento de onda (visualização de absorção em qualquer intervalo espectral da análise), e da combinações destas duas maneiras, ou seja, absorvância como função do tempo e do comprimento de onda, que gera uma imagem tridimensional, a HR-CS AAS abre novas fronteiras para a espectrometria de absorção atômica, que pode agora ser usada de vários modos [35, 43].

Com base no exposto acima, a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua permite a obtenção de uma grande quantidade de informações. Sendo assim, é extremamente útil e de grande interesse que o instrumento seja controlado por um software que permita o processamento e re-processamento dos dados obtidos após a leitura. Uma das mais importantes características do software é que ele permite a correção de todos os eventos contínuos, ou seja, eventos que são observados ao longo de toda a faixa espectral e que influenciam de modo semelhante todos os pixels do arranjo CCD. Este tipo de correção parte do pressuposto que tanto as variações na intensidade da fonte contínua quanto os sinais de fundo contínuo, têm perfeita correlação no tempo com a pequena faixa espectral gravada, que é de aproximadamente 0,3 nm. O arranjo linear CCD com os 512 pixels fotossensíveis convertem simultaneamente todos os fótons incidentes em fotoelétrons e estes são então convertidos em impulsos de voltagem proporcional à carga, amplificados e digitalizados. O mesmo acontece com a radiação subsequente dos pixels fotossensíveis garantindo, assim, que variações proporcionais na intensidade sejam precisamente convertidas em mudanças proporcionais nos sinais digitalizados para cada pixel individual [35].

1.5.2. Correção de Fundo em HR-CS AAS

A possibilidade de informações adicionais sobre o ambiente espectral nas vizinhanças da linha analítica cria outras oportunidades, principalmente com relação ao campo da correção de fundo. Qualquer pixel do arranjo CCD, ou uma combinação deles, pode ser usado para correções simultâneas de fundo a qualquer comprimento de onda ao longo da linha analítica. O arranjo CCD permite ainda correções para o caso em que linhas analíticas de dois

elementos sejam tão próximas que não há possibilidade de uma resolução completa, no caso de interferência espectral em chama, por exemplo, mesmo quando se usa correção de fundo por efeito Zeeman. Em HR-CS AAS, pode-se fazer uso de uma segunda linha analítica do elemento interferente com o propósito de correção, pois como a razão da absorbância permanece constante para as duas linhas analíticas, pode-se calcular a absorbância correspondente numa linha analítica e subtraí-la na linha que corresponde ao analito [35].

Além das opções de correção de absorções de fundo anteriormente mencionadas, o software usado em HR-CS AAS oferece outra possibilidade que é principalmente útil para absorções moleculares com estrutura rotacional fina, típicas de espectro de excitação eletrônica com a sobreposição de linhas com as linhas atômicas. Para corrigir este tipo de interferência, o software do equipamento permite a possibilidade de medir e armazenar espectros de referência e subtrai um ou mais destes espectros do espectro medido para a amostra real, usando o algoritmo dos mínimos quadrados. Neste tipo de correção, um ajuste linear do espectro de referência para cada espectro individual da amostra é o procedimento matemático usado e o espectro de referência tem, então, sua intensidade aumentada ou diminuída por multiplicação com um fator. As diferenças entre o espectro de referência e o espectro da amostra, bem como os seus quadrados, são calculados pixel a pixel e a soma dos valores quadrados adicionada sobre todos os pixels. Em seguida varia-se o fator de modo a minimizar a soma de todos os quadrados, ou seja, encontrar os mínimos quadrados. Deste modo, a parte do fundo estruturado que corresponde à estrutura fina do espectro de referência é eliminado. Este tipo de correção de fundo corrige qualquer fundo estruturado sob a linha, embora seja executado fora de linha [35].

Apesar da escolha do espectro de referência ser aparentemente um problema, na realidade não é bem assim. Em primeiro lugar, existe uma ampla variedade de espectros de moléculas publicados na literatura. Em segundo lugar, o software simplesmente descartará um espectro molecular de referência, caso este não seja o espectro adequado à correção deste tipo de interferência, e continuará selecionando outros até que o espectro adequado seja encontrado. Além do mais, o número de moléculas diatômicas que causam interferências espectrais e que podem existir nas temperaturas

utilizadas para atomização em AAS, por chama ou por atomização eletrotérmica, é bastante reduzido.

1.6. Amostragem Direta de Sólidos e Amostragem em Suspensão

Uma das grandes facilidades oferecidas pela técnica de AAS é o sistema de introdução de amostra. Este sistema permite que alíquotas da solução da amostra sejam automaticamente introduzidas no atomizador. Sendo assim, para amostras sólidas como, sedimentos e solos, técnicas de abertura são comumente usadas. Estas técnicas podem envolver etapas como digestão ácida ou fusão alcalina, assistência por microondas, uso de reagentes corrosivos, grande demanda de tempo, além de serem tediosas, podem provocar perdas de analito, especialmente para elementos voláteis e semi-voláteis. Há ainda o risco de contaminação, pois estes processos envolvem o uso de reagentes, aquecimento e transferências de frascos, bem como riscos que envolvem a própria segurança do analista devido ao manuseio de misturas corrosivas e explosivas. Em anos recentes, métodos para determinações em amostras sólidas sem nenhum procedimento de dissolução, usando a amostra no estado sólido ou o sólido em forma de suspensão, vêm sendo desenvolvidos. Estes procedimentos já são considerados bastante eficientes e confiáveis sendo a amostragem do sólido em forma de suspensão rotineiramente usada [45, 46].

1.6.1. Amostragem Direta de Sólidos (SS)

A técnica de ET AAS é especialmente interessante para determinações diretamente em amostras sólidas, porque permite a quantificação de um grande número de elementos consiste em uma técnica que apresenta boa sensibilidade, com instrumentos a um custo relativamente acessível. Embora seu uso seja quase tão antigo quanto à própria técnica de AAS, só recentemente este método de introdução de amostra tem sido mais amplamente difundido, e apenas alguns grupos de pesquisa têm se dedicado

objetivando ao seu desenvolvimento [46 - 48]. Algumas dificuldades precisam ser vencidas para que esta técnica possa ser considerada bem estabelecida e rotineira dentro da química analítica. Entre as dificuldades relacionados ao uso direto da amostra sólida pode-se citar:

- dificuldade de introdução da amostra no forno de grafite
- dificuldade de pesagem de pequenas alíquotas da amostra
- técnicas de calibração
- homogeneidade da amostra
- baixa precisão
- ação menos efetiva do modificador
- fundo maiores

A despeito destas desvantagens muitas são as vantagens a ela associadas, que podem amenizar ou até mesmo eliminar muitos dos problemas inerentes à técnica de amostragem direta de sólidos. Algumas vantagens que se podem ser citadas são:

- pequena quantidade da amostra é requerida
- rapidez, pois o tratamento requerido é bastante simplificado
- reduzidas possibilidades de perda ou contaminação
- economia, segurança e menores riscos para o ambiente com a eliminação do uso de reagentes corrosivos
- maior sensibilidade, pois não há diluição da amostra

A fim de se obter resultados confiáveis quando se trabalha com amostragem direta de sólidos é necessário que se procure soluções para os problemas associados a esta técnica. Micro balanças sofisticadas, com estabilização num curto período de tempo, menos de 20 segundos, tem sido usadas para pesagem de pequenas alíquotas da amostra, algo em torno de até 10 mg [48]. As dificuldades de introdução de amostras sólidas no tubo de grafite já não são mais consideradas um problema, pois muitos sistemas já estão comercialmente disponíveis, podendo ser manual ou automático. A Figura 3 apresenta um

modelo de acessório para a introdução de amostra sólida disponível no mercado.

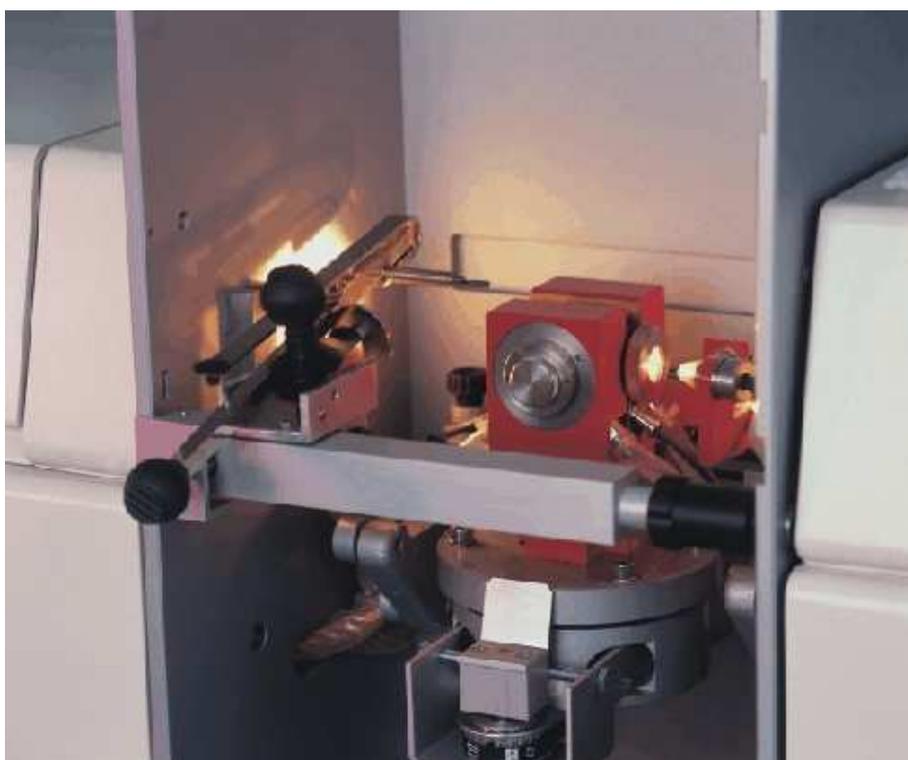


Figura 3. Acessório SSA 5 para introdução de amostra sólida no forno de grafite fabricado pela Analytik Jena.

A forma de calibração para determinações em amostras sólidas tem sido alvo de pesquisas no desenvolvimento desta técnica. A calibração normalmente feita com soluções aquosas parece não se aplicar a este caso, pois o comportamento do analito nas temperaturas de atomização depende significativamente da forma como ele se apresenta na amostra sólida, que difere consideravelmente da sua forma na solução padrão aquosa. Os processos de atomização podem ser afetados por componentes da matriz, de

modo que os sinais gerados pela amostra e soluções aquosas apresentam diferenças que não permitem a comparação para efeitos de calibração. Para ser adequado à calibração, o material deve apresentar composição idêntica à matriz da amostra, além de ter o conteúdo do analito em concentrações similares ao da amostra. Em se tratando de amostras reais, não é possível conhecer precisamente sua composição, o que torna muito difícil encontrar material adequado à calibração. Materiais sólidos certificados de referência podem ser usados para calibração, desde que, tanto o material de calibração como o amostra, sejam afetados do mesmo modo pela matriz [49]. Como isso não é possível para todo tipo de amostra uma solução que já vem sendo apresentada em alguns trabalhos, principalmente quando se trabalha com condições operacionais otimizadas, é o uso de soluções aquosas para calibração. Especialmente no caso de SS-ET AAS, em que se trabalha utilizando sinal integrado e outras condições do conceito STPF, soluções aquosas têm apresentado resultados confiáveis para determinações diretas em amostras sólidas [48, 49].

Embora a ação de modificadores químicos seja considerada como menos efetiva quando se trabalha com amostragem sólida, devido ao fato de a interação entre o analito e o modificador não ser tão efetiva, pois o contato é prejudicado pela própria matriz, não significa que eles não tenham ação sobre os mecanismos de atomização. Artigos publicados relatam sobre o uso e a influência de modificadores químicos no sinal do analito, quando se trabalha com amostragem direta de sólidos [51].

1.6.2. Amostragem em Suspensão

Embora a amostragem direta de sólidos já possa ser considerada uma técnica bastante segura e confiável, uma alternativa bastante atraente que também tem sido alvo de pesquisas, podendo apresentar desempenho analítico até mesmo superior à amostragem direta de sólidos é a técnica de amostragem em suspensão [52]. Algumas vantagens importantes em relação à amostragem sólida (SS), é o fato de se poder variar facilmente a concentração

do analito na suspensão e o uso de um sistema automático de introdução de amostra no atomizador, o mesmo usado para amostras líquidas. Esta técnica, em que a suspensão é preparada com a amostra sólida finamente dividida, na verdade combina as vantagens da amostragem sólida com as da amostragem líquida. Pequenas quantidades da amostra (μg) podem ser inseridas no atomizador, seja manual ou automaticamente, e soluções aquosas, em geral, podem ser usadas para a calibração com maiores vantagens do que a amostragem por análise direta de sólidos [52].

Comparativamente aos procedimentos que envolvem a abertura da amostra, a amostragem por suspensão apresenta grandes vantagens. Os equipamentos requeridos no preparo da suspensão são bem mais simples (banhos ou sondas ultra-sônicos) que os usados em aberturas de amostras. Do mesmo modo, os procedimentos são mais simples, pois não se requer processos de digestão [54]. O uso de reagentes corrosivos também é bem menor, bem como o risco de contaminação ou perda do analito. E, semelhantemente à amostragem direta de sólidos, o tempo de análise é bastante reduzido.

Problemas de erros de pesagem, transferência do material sólido e de homogeneidade da amostra, comuns em amostragem direta de sólidos, são menores quando se usa amostragem de sólidos em forma de suspensão. O uso de uma amostra finamente dividida, obtida por processos de moagem e peneiramento, são bastante eficientes para minimizar problemas associados a homogeneidade da amostra. No entanto, cuidados são necessários para que durante a moagem e o peneiramento não ocorra contaminação da amostra.

Um importante cuidado que se deve tomar ao trabalhar com sólidos em suspensão é assegurar que a alíquota injetada no atomizador seja representativa da suspensão. Isto significa que a homogeneidade da suspensão precisa estar garantida imediatamente antes de ser introduzida no atomizador [54]. Muitos procedimentos foram propostos para assegurar que o sólido suspenso não sofra uma rápida sedimentação, como é comum em meio aquoso. Como a taxa de sedimentação é dependente da viscosidade do meio, algumas soluções propostas envolvem o uso de agentes estabilizantes, tais como surfactantes, antiespumantes e glicerol[55 - 64]. Outras soluções são a

agitação magnética [65, 66], a ultra sônica [65, 67, 71], o borbulhamento de gás [68], a agitação por efeito Vortex [69] e até a agitação manual [70 - 72]. Ainda assim, tem-se relato de alguns problemas de aderência do material particulado ao agitador magnético e no exterior do tubo capilar do amostrador automático, quando se usa agentes estabilizantes. A solução que tem sido apresentada como a mais eficaz é o uso de sondas ultra-sônicas [73 -75] por provocar o deslocamento mecânico e a dispersão de partículas, e ainda apresenta a vantagem de promover melhor extração do analito para a fase aquosa, principalmente se a suspensão é preparada em meio ácido [48, 52, 76].

A moagem e o peneiramento das amostras são etapas importantes quando se pretende trabalhar com a técnica de amostragem por suspensão. Isto se dá porque o tamanho da partícula do material sólido na suspensão tem influência direta na precisão e exatidão das medidas, já que a eficiência da atomização pode ser afetada pelo tamanho da partícula. Partículas maiores ($\geq 100 \mu\text{m}$) comprometem a homogeneização da suspensão e conseqüentemente a sua representatividade no atomizador. O uso de partículas menores facilitam o preparo das suspensões e favorecem a extração do analito para a fase aquosa. No entanto o tamanho ótimo da partícula depende muito da matriz da amostra com que se trabalha [52, 77]

Um fato que torna esta técnica uma alternativa interessante é que o uso de modificadores químicos em amostragem por suspensão tem se mostrado mais eficiente do que do que em amostragem direta de sólidos. Isto acontece porque, neste caso, não há grande interferência provocada pela matriz na interação entre o analito e o modificador.

2. Proposta de Trabalho

Este trabalho apresenta como proposta o desenvolvimento de metodologias para determinação de Pb em amostras ambientais por GF AAS, utilizando a amostragem direta de sólidos e amostragem de sólidos em suspensão. Também é proposto um estudo comparativo para a determinação de Pb por HR-CS GF AAS em suspensões usando duas linha analíticas (a principal a 283,3 nm, comumente usada, e uma secundária a 217,0 nm, mais sensível porém com menor precisão em AAS convencional). O objetivo deste estudo comparativo é investigar se o uso de HR-CS GF AAS possibilita um aumento na precisão, conduzindo a resultados mais acurados e mais livres de interferências do que quando se trabalha em GF AAS com fonte de linha. É proposta ainda, uma investigação de interferências espectrais na determinação de Pb nas suspensões por HR-CS GF AAS.

Pretende-se também avaliar tanto em GF AAS convencional como em HR-CS GF AAS a eficiência do Ru como modificador químico termicamente depositado sobre as plataformas de L'vov e de amostragem sólida. Curvas de pirólise e atomização serão construídas para verificar o comportamento térmico do analito nas amostras sólidas, nas suspensões e nas soluções aquosas usadas para calibração, na presença e na ausência do modificador permanente.

Amostras de referência certificadas serão usadas para determinação do elemento em questão, e servirão para validação da exatidão dos métodos e avaliação das técnicas de amostragem selecionadas.

3. Materiais e Métodos

3.1. Instrumentação

3.1.1. Espectrometria de Absorção atômica com Atomização em Forno de Grafite (GF AAS)

Para desenvolvimento das metodologias e determinações do analito nas amostras foi usado um espectrômetro de absorção atômica ET AAS 5 EA (Analytic Jena, AG, Jena, Alemanha) equipado com um atomizador eletrotérmico com aquecimento transversal e um sistema de correção de fundo com lâmpada de arco de deutério. Ao espectrômetro, interfaciado com um PC compatível, foi acoplado um sistema automático de introdução de amostra MPE 5 (Analytik Jena) para todas as determinações nas amostras em forma de suspensão. Para determinações diretas nas amostras sólidas foi utilizado um acessório para amostragem manual de sólidos SSA 5 (Analytik Jena). Uma lâmpada de catodo oco de chumbo foi usada como fonte de radiação operando com uma corrente de 4,0 mA. Todas as medidas foram realizadas a 283,3 nm com uma fenda espectral de 0,5 nm. Alíquotas adequadas das suspensões foram introduzidas sobre a plataforma de L'vov de grafite pirolítico inserida no tubo de grafite eletroliticamente recoberto, Part No. 407-A85.025 (Analytik Jena AG). Para as amostras sólidas, as alíquotas foram pesadas diretamente sobre a plataforma de amostragem sólida Part. No. 407-152.023e então introduzidas no tubo de grafite piroliticamente recoberto sem orifício de injeção, Part. No. 407-A81.303 (Analytik Jena). Gás argônio de alta pureza (99,996 %, White Martins, São Paulo) foi usado como gás de purga.

Para o preparo das suspensões as amostras foram pesadas em uma balança analítica AG 202 Metler Toledo (Greifensee, Suíça) e submetidas ao banho de ultra-som em um equipamento Model T7 (Thornton, São Paulo). A fim de investigar a influência do tempo de preparo da suspensão sobre a extração do analito para a fase aquosa, uma centrífuga Model 206 (Fanem, São Paulo) foi usada para a separação das fases da suspensão. As massas da amostra para a determinação direta no sólido foram pesadas diretamente sobre a plataforma de amostragem sólida em uma microbalança M2P (Sartorius,

Göttingen, Alemanha). Para cada medida foi calculada a absorvância integrada normalizada (absorvância integrada para 1 mg da amostra) a partir do sinal obtido e da massa de amostra pesada.

As determinações de Pb nas amostras foram realizada com Ru como modificador permanente. A Tabela 1 apresenta o programa de temperatura utilizado para o recobrimento das plataformas SS e de L'vov com uma camada de 400 µg de Ru ou de Pd.

Tabela 1. Programa de temperatura para recobrimento das plataformas SS e de L'vov com Ru e Pd como modificadores químicos permanente por GF AAS

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)
Secagem	130	30	20	2
Pirólise	400	30	20	2
Auto zero	400	0	6	0
Atomização	1000	1000	10	0
Limpeza	2000	100	5	2

Para as determinações do analito nas amostras por análise direta do sólido e em forma de suspensão, foi utilizado o programa otimizado e apresentado na Tabela 2.

Tabela 2. Programa de temperatura otimizado e aplicado às amostras sólidas e em forma de suspensão para determinação de Pb, por GF AAS

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	90	10	5	2
Secagem 2	130	15	10	2
Pirólise	700	100	20	2
Auto zero	700	0	6	0
Atomização*	1700	FP**	5	0
Limpeza	2200	1000	2	2

*Leitura do sinal de absorvância **Potência total

3.1.2. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte contínua (HR-CS AAS)

Um protótipo de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, construído no ISAS - Institute for Analytical sciences - em Berlin (Alemanha), foi utilizado para os estudos comparativos, para o desenvolvimento do método bem como para as determinações realizadas em HR-CS GF AAS. O equipamento foi construído com base no modelo AAS Vario 6 (Analytik Jena AG, Alemanha) em que todo o sistema ótico, inclusive o detector e controles associados foi removido e substituído pelo monocromador DEMON (Monocromador *Double-Echelle*), que consiste de um prisma, cuja função é selecionar por pré dispersão, a parte de interesse do espectro, e de uma rede de difração que fornece alta resolução no intervalo selecionado. As distâncias focais destes elementos dispersantes são de 300 a 400 mm e a resolução espectral total de $\lambda/\Delta\lambda \approx 140.000$. A fonte de radiação consiste de uma lâmpada de arco curto de xenônio XBO 301 (GLE, Berlin, Alemanha) com uma potencia de 300 W e um distancia ≤ 1 mm entre os eletrodos de tungstênio e que opera em modo *hot spot* e emite radiação intensa na região de 190 a 850 nm. Foi utilizado um detector com arranjo CCD modelo S7031-09006 (Hamamatsu Photonics, Herrsching, Alemanha), operado em modo de leitura vertical, sensível à radiação UV, com 512 x 58 pixels e dimensões individuais de 24 μm x 24 μm , proporcionando uma fenda espectral de 1,6 pm em 200 nm. No comprimento de onda selecionado para Pb, 217,0 nm, obteve-se uma resolução de 1,6 pm por pixel com fenda espectral geométrica de 455 μm , possibilitando uma avaliação simultânea de 200 pixels, correspondentes a aproximadamente $\pm 0,2$ nm em torno da linha analítica. Nas medidas de absorção de Pb foram utilizados apenas o pixel central e o pixel central ± 1 , e isto corresponde a um intervalo espectral de 4,8 pm. Os dados apresentados neste trabalho foram obtidos utilizando, exclusivamente, o pixel central ± 1 por apresentarem melhor razão sinal/ruído. Um computador com processador Pentium III de 1000MHz com um programa de aquisição de dados desenvolvido por Heitmann no ISAS [41] foi usado para controlar todo o

sistema, que permite um registro de até 5000 varreduras sucessivas num tempo mínimo de integração de 10 ms por varredura. O software permite que todos os dados adquiridos sejam armazenados no computador e que parâmetros tais como intervalo de integração e os pixels utilizados nas medidas e correções de fundo sejam otimizados após a medida.

Todas as medidas foram realizadas utilizando-se tubos de grafite eletrolítico recobertos com uma camada de grafite pirolítico com plataformas de L'vov de grafite pirolítico, Part No. 407-A85.025 (Analytik Jena), sendo as amostras inseridas por meio de um amostrador automático. O programa de temperatura adotado para investigação de interferências espectrais por HR-CS GF AAS está expresso na Tabela 3.

Tabela 3. Programa de temperatura do forno de grafite eletrolítico recoberto com grafite pirolítico para a investigação de interferências espectrais por HR-CS GF AAS na determinação de Pb de sedimentos na forma de suspensões

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s ⁻¹)	Permanência (s)	Vazão de gás (L min ⁻¹)
Secagem 1	90	10	5	2,0
Secagem 2	130	10	10	2,0
Atomização	2200	3000	5	0
Limpeza	2300	1000	3	2,0

O recobrimento da plataforma de L'vov com Ru como modificador químico seguiu o mesmo procedimento adotado para GF AAS convencional, e o programa de temperatura é apresentado na Tabela 4.

Tabela 4. Programa de temperatura para a deposição de Ru na plataforma de grafite como modificador químico permanente por HR-CS GF AAS

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Permanência (s)	Vazão do gás (mL min ⁻¹)
Secagem 1	90	5	15	250
Secagem 2	120	15	10	250
Pirólise	140	25	15	250
Atomização	1000	10	10	250
Limpeza	2000	0	5	0
Resfriamento	20	1	10	250

3.2. Materiais e Soluções

Todos os reagentes utilizados no trabalho foram de grau analítico de pureza. Um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) foi usado para purificar a água a um resistividade de 18,2 MΩ cm. Ácido nítrico (Carlo Erba, Milan, Itália, nº 4080150) foi bi-destilado abaixo de seu ponto de ebulição em um sistema de destilação de quartzo (Kürner, Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Ácido fluorídrico (Merck, Darmstadt, Alemanha, nº 504039) também foi bi-destilado em um sistema de destilação de PTFE (Kürner, Analysentechnik). A solução estoque de Pb contendo 1000 mg L⁻¹ foi preparada pela dissolução apropriada de Pb(NO₃)₂ de alta pureza (SPEX, Eddison, NJ, EUA). Soluções de Pd e Ru de 500 mg L⁻¹ foram preparadas por diluições apropriadas de soluções 10000 mg L⁻¹ Pd(NO₃)₂ (Merck) e de 1000 mg L⁻¹ de Ru(NO₃)₂ (Fluka, Buchs, Suíça) respectivamente. As soluções de calibração foram preparadas por diluições apropriadas da solução estoque em meio de HNO₃ 5% v/v e HF 1% v/v. Solução aquosa de MgSO₄ 0,4% v/v foi preparada a partir da dissolução do sal sólido (Merck) e suspensão de sílica 4,0 mg mL⁻¹ pela adição de sílica gel (Merck) em tubos de polipropileno.

Os materiais de referencia utilizados foram os seguintes: sedimento de estuário NIST 1646a (National Intitute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, EUA), sedimento de rio RS-3, (proveniente de *Round Robin*

Test), lodo de esgoto doméstico BCR 142 (Community Bureau of Reference, Bruxelas, Bélgica), sedimentos Marinhos HISS-1, MESS-2, MESS-3 e PACS 2 (National Research Council of Canada, Ottawa, Canadá), rocha WGB-1 (National Research Council of Canada, Ottawa, Canadá) amostras de carvão SARM-18 “Coal Witbank” (South África Bureau of Standards, Pretória, África do Sul) e NIST-1635 (National Intitute of Standards & Technology, Gaithersburg, MD, EUA) .

Antes do uso todos os materiais utilizados (frascos de polipropileno, vidraria, ponteiras etc) foram lavados em água corrente e em seguida mantidos em uma solução de detergente Extran 1,0 % por no mínimo 24 horas para remoção de resíduos orgânicos. Após enxágüe com água destilada foram submersos em solução de HNO₃ 10,0% v/v por no mínimo 48 horas e então foram enxaguados cinco vezes com água deionizada. Para secagem foram colocados numa capela de fluxo laminar.

3.3. Procedimento Experimental

3.3.1. Amostragem Direta de Sólidos

Todos os materiais certificados utilizados foram moídos em graal de ágata e em seguida passados por peneiras com malha de poliéster de diâmetros $\leq 77 \mu\text{m}$. Massas variando de 0,1 a 0,6 mg pesadas diretamente sobre a plataforma de amostragem sólida (SS), foram introduzidas no tubo de grafite com auxílio do acessório para amostragem sólida, e em seguida o programa de temperatura otimizado foi executado para as leituras realizadas em ET AAS.

3.3.2. Amostragem por Suspensão

As amostras usadas no preparo das suspensões receberam o mesmo tratamento de moagem e peneiramento descrito para amostragem direta de sólidos. As suspensões foram preparadas misturando-se cerca de 60 mg de

amostra (diâmetros $\leq 77 \mu\text{m}$) com 2,5 mL de HNO_3 500 μL HF, concentrados, em tubos de polipropileno (Sarstedt, Darmstadt, Alemanha). Após a adição de cerca de 15 mL de H_2O , a mistura foi submetida a um banho de ultra-som por 30 minutos e avolumada a 50 mL. A concentração final de sólidos na suspensão, nestas condições, foi de 1,2 mg mL^{-1} e a concentração de ácidos foi 5,0 % v/v HNO_3 e 1,0% v/v HF. As suspensões foram mantidas em repouso por pelo menos 12 horas antes das leituras.

Após agitação manual dos frascos que continham as suspensões estas foram transferidas para os respectivos copinhos do amostrador automático e, para assegurar sua homogeneidade antes de cada leitura, eram agitadas com auxílio de micropipeta por aspiração e liberação da suspensão. Alíquotas de 20 μL foram injetadas no atomizador e submetidas aos programas de temperaturas pré estabelecidos.

A investigação por HR-CS GF AAS seguiu os procedimentos descritos acima, exceto pela alíquota de suspensão introduzida no forno de grafite (10 μL). Para geração das bandas provenientes de absorção molecular, 10 μL de solução 0,4 % (m/v) de MgSO_4 foi introduzida com a suspensão no forno, e o programa da Tabela 3 foi executado. O espectro de referência foi gerado com a substituição da suspensão de sedimento por uma suspensão contendo 4 mg mL^{-1} de SiO_2 em HF 1 %, em alíquotas individuais de 10 μL .

3.3.3. Recobrimento do Tubo com Modificador

O procedimento de recobrimento das plataformas de amostragem sólida e de L'vov se deu através de 20 injeções de 40 μL da solução de 500 mg L^{-1} do modificador $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ou $\text{Ru}(\text{NO}_3)_2$ sobre a plataforma, e subsequente execução dos programas de temperatura apresentados nas Tabelas 1 e 4, respectivamente.

4. Resultados e Discussões

4.1 Determinação de Pb em Amostras de Sedimentos e Lodo de Esgoto Doméstico por LS-GF AAS Convencional com Amostragem por Suspensão

4.1.1 Efeito do Modificador no Sinal do Analito

Para as determinações de Pb nas amostras certificadas de sedimentos e lodo de esgoto doméstico, Ru foi usado como modificador químico permanente, pois este metal do grupo da platina é indicado na literatura como o modificador permanente que promove melhor desempenho em determinações de chumbo [79]. Porém um estudo preliminar foi realizado para dois modificadores, Ru e Pd, com o intuito de avaliar com qual deles se obteria maior sensibilidade e maior estabilidade térmica. A Figura 4 apresenta os resultados obtidos para as temperaturas de pirólise e atomização de material de referência certificado BCR 142, em forma de suspensão.

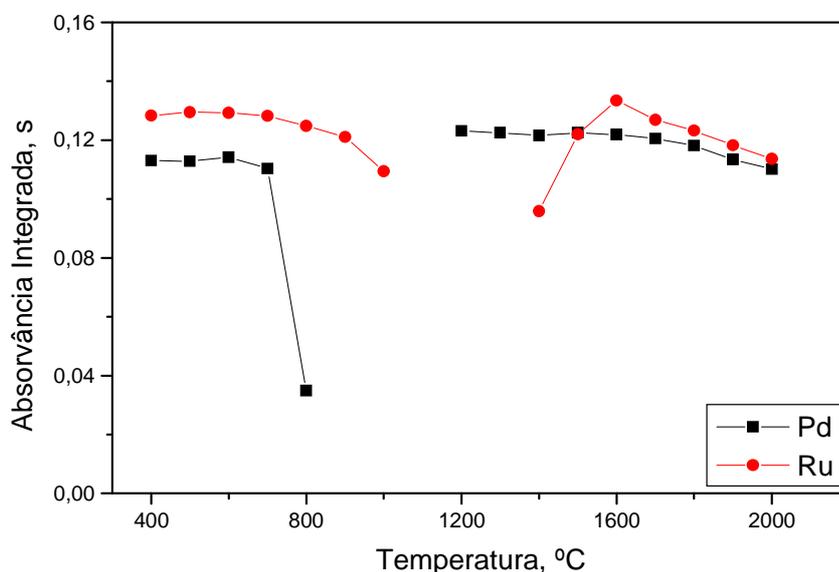


Figura 4. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Pb em suspensão de material certificado BCR 142, em meio de HNO₃ 5,0% v/v e HF 1,0% v/v, com 400 µg de Pd ou 400 µg de Ru termicamente depositados.

Muitos estudos têm sido realizados no intuito de comparar a eficiência de metais do grupo da platina, sob condições semelhantes, como modificadores químicos permanentes. Relatos têm mostrado que o uso de modificadores afeta de modo complexo e multi-variado todos os elementos do sistema de atomização [78]: o analito, a matriz, a superfície de grafite e a fase gasosa. Um estudo comparativo em que Ru, Ir e Rh foram avaliados como modificadores em determinações de Pb, confirmou que Ru é o modificador mais indicado para este analito pois promove maiores sensibilidade e estabilidade térmica em temperaturas mais altas, e resulta em menor massa característica em comparação com os outros modificadores [80].

O estudo realizado neste trabalho, em que Ru e Pd foram comparados, apresenta Ru como promovendo o melhor desempenho. Observando o gráfico da Figura 4, pode-se notar que o efeito do Ru como modificador químico permanente é mais eficiente do que o Pd. O sinal do analito com modificador permanente Ru apresenta maior sensibilidade. Além disso, o uso de Ru permite a utilização de temperaturas de pirólise mais altas, 900°C, do que Pd, cuja temperatura de pirólise máxima é de 700 °C, sem que haja perda do analito. Outra observação é em relação à ação do modificador na volatilidade do analito, em temperaturas de atomização mais baixas, 1300 °C, na qual o sinal para Pb em presença de Ru é bem menor que com Pd, com o sinal se mantendo praticamente constante ao longo de toda a faixa de temperaturas estudada. Isto indica que Ru termicamente depositado diminui a volatilidade do analito, garantindo de maneira mais efetiva a separação do analito dos concomitantes da matriz. Com base neste estudo, tem-se a confirmação de que Ru, pelo menos para este tipo de amostra, é realmente o mais indicado como modificador químico permanente para determinações de Pb, conforme também sugerido na literatura.

Uma vez confirmado que Ru é o modificador mais indicado, uma segunda investigação foi feita para se avaliar o comportamento do analito nas suspensões de diferentes amostras certificadas na presença e na ausência do modificador permanente Ru. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5 e 6.

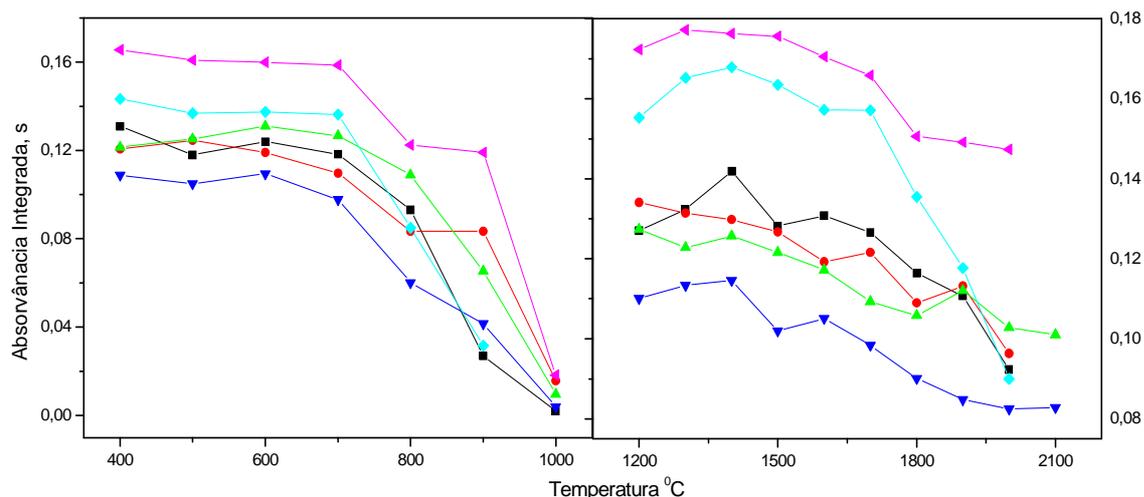


Figura 5. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Pb em suspensões de amostras certificadas MESS-2 (—■—), MESS-3 (—●—), BCR-142 (—▲—), Estuarina (—▼—), HISS-1 (—◆—) e RS-3(—◄—), em meio de HNO₃ 5,0 % v/v e HF 1,0 % v/v, sem modificador químico, por LS-GF AAS.

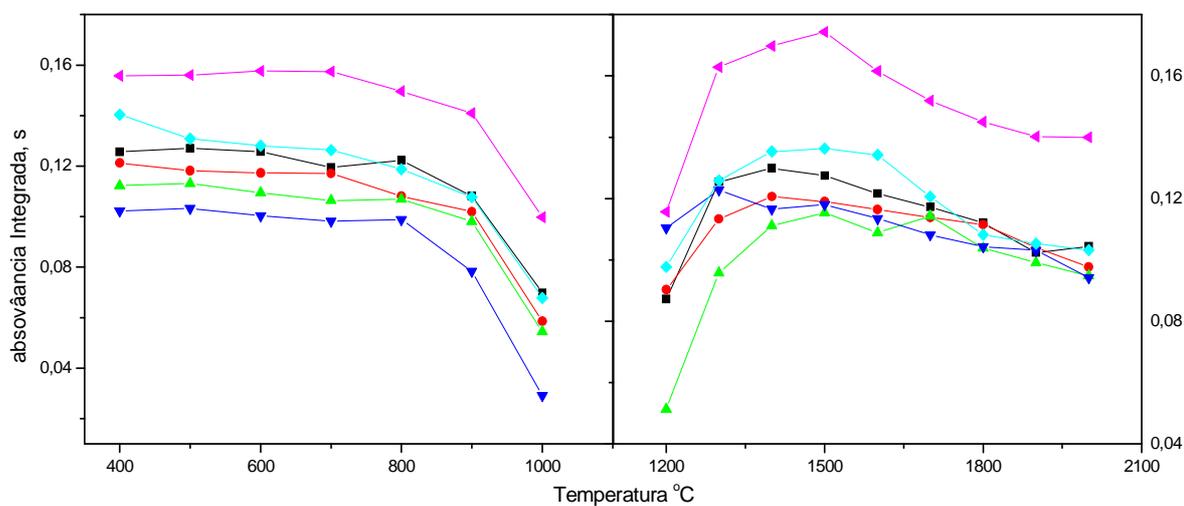


Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Pb em suspensões de amostras certificadas MESS-2 (—■—), MESS-3 (—●—), BCR-142 (—▲—), Estuarina (—▼—), HISS-1 (—◆—) e RS-3(—◄—), em meio de HNO₃ 5,0% v/v e HF 1,0% v/v, com 400 µg Ru como modificador permanente, por LS-GF AAS.

Conforme se pode observar na Figura 5, todas as amostras apresentaram um comportamento muito similar, indicando que a matriz afeta de modo semelhante o sinal do analito. A influência do modificador Ru é também semelhante para as diferentes amostras certificadas, pois conforme pode ser verificado na Figura 6, o perfil de todas as curvas é muito parecido. Numa primeira observação é possível notar que em presença do modificador ocorre uma pequena diminuição no sinal do analito para todas as amostras. Porém, comparando as duas Figuras 5 e 6, pode-se supor que a ação do modificador promove melhor separação entre o analito e a amostra, e maior estabilidade térmica do analito. Em presença do modificador, o sinal do analito é maior em temperaturas de pirólise mais altas, 800 °C, do que quando da ausência do modificador, 700 °C. Outra observação é que em temperaturas de atomização mais baixas o sinal do analito na presença do modificador é bem mais baixo, confirmando dados da literatura que mostram que o modificador diminui a volatilidade de Pb em baixas temperaturas. Ainda é possível notar que na ausência do modificador há uma queda mais acentuada no sinal do analito, em temperatura de atomização de 1700 °C. Esta perda pode ser ocasionada por difusão que é maior em temperaturas mais altas, tornando importante o uso do modificador [19]. O uso de modificador juntamente com as condições otimizadas de temperaturas de pirólise e atomização contribuiu significativamente para a eliminação do fundo, conforme poderá ser visualizado em experimento realizado utilizando HR-CS GF AAS apresentado na Sessão 4.2.

A Figura 7 apresenta as curvas de temperatura de pirólise e atomização para solução aquosa de Pb com e sem modificador. O estudo feito para as soluções aquosas mostra que o efeito do modificador é ainda mais significativo.

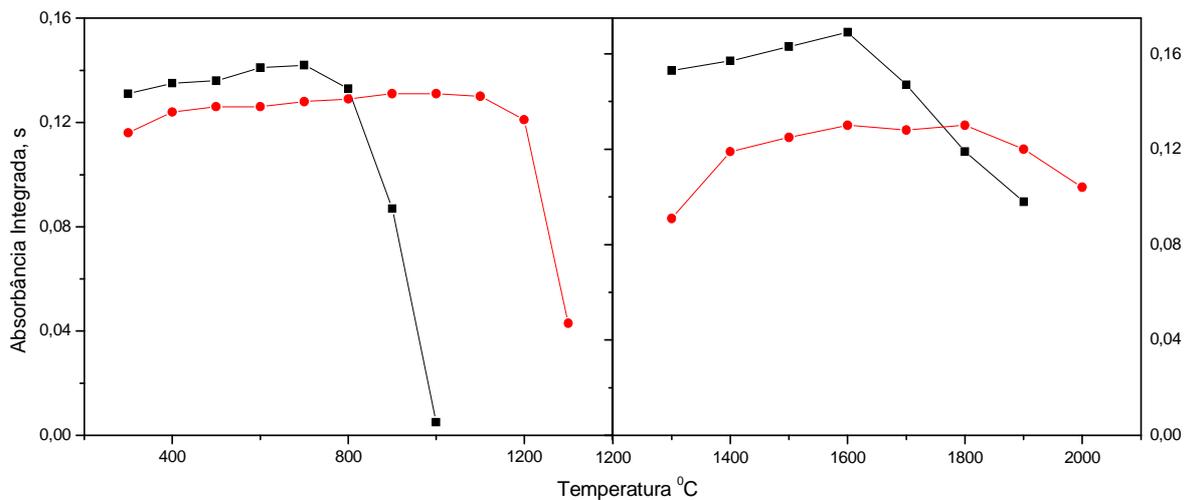


Figura 7. Curvas de pirólise e atomização para Pb em solução aquosa em meio de HNO₃ 5% v/v e HF 1% v/v com (-●-) e sem (-■-) Ru como modificador químico permanente.

Pode-se observar que, também neste caso, ocorre uma diminuição na sensibilidade quando em presença de Ru como modificador permanente, porém o sinal permanece estável em temperaturas de pirólise mais altas, 1100 °C, em comparação com o sinal na ausência do modificador Ru, 700 °C. Do mesmo modo que para as amostras, o sinal do analito nas soluções aquosas nas temperaturas de atomização mais baixas é menor, indicando que também para as soluções aquosas o modificador estabiliza o analito, diminuindo sua volatilidade em temperaturas mais baixas. As temperaturas de pirólise e atomização usadas como compromisso para realização das determinações em todas amostras foram de 700 °C e 1700 °C, respectivamente.

4.1.2 Influência do Tempo na Extração do Analito para a Fase Aquosa

Para verificar a influência do tempo de repouso sobre o processo de extração do analito, um estudo foi realizado com o material certificado BCR 142. As amostras, preparadas e deixadas em repouso por diferentes períodos de tempo foram analisadas primeiramente em forma de suspensão, em seguida as suspensões foram centrifugadas e o sobrenadante analisado. O resultado obtido encontra-se expresso na Figura 8.

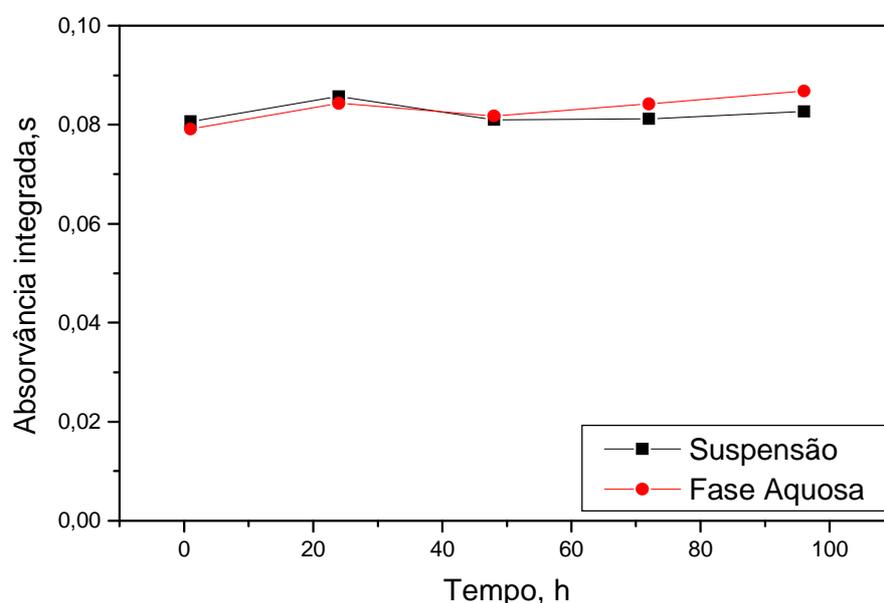


Figura 8. Influência do tempo de repouso da suspensão sobre a recuperação de Pb em suspensão de amostra de lodo de esgoto doméstico BCR 142, em meio de HNO₃ 5% v/v e HF 1% v/v, com 400 µg de Ru como modificador, por LS-GF AAS. O sinal de absorvância foi normalizado para uma concentração de Pb de 25,0 µg L⁻¹.

Estudos prévios [31] mostram que, para sedimentos com alto teor de sílica, o uso de HF é essencial, pois promove a extração de parte do analito que fica retida pela fração de sílica contida na amostra. Embora a adição de HF à suspensão represente uma etapa adicional com consumo de tempo e

possibilidade de contaminação, sua presença foi adotada neste trabalho por propiciar a extração quantitativa do analito para a fase aquosa, e permitir a redução da granulometria do sólido, uma vez que grande parte da sílica presente na amostra pode ser assim solubilizada. A presença de HF propicia também minimização dos efeitos de matriz, uma vez que o silício presente pode ser parcial ou totalmente removido do forno de grafite durante a etapa de pirólise [81] e reduz os danos causados ao grafite pirolítico pela adição de altas quantidades de silício [68].

O perfil das curvas é muito semelhante, indicando que a extração do analito, para a fase aquosa, neste caso, não foi significativamente dependente do tempo. Não se observa uma grande variação na intensidade do sinal ao longo de toda faixa de tempo estudada. Esta observação sugere que não há necessidade de deixar as suspensões em repouso por longos períodos para garantir resultados confiáveis, confirmando que esta técnica de amostragem, com grandes vantagens sobre os procedimentos convencionais de abertura de amostra, constitui-se de fato numa alternativa bastante atraente para análises de rotina.

4.1.3. Resultados e parâmetros de mérito

A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos, em $\mu\text{g g}^{-1}$, para determinação de Pb em amostras certificadas de sedimento e lodo de esgoto doméstico por GF AAS e amostragem por suspensão com uso de Ru como modificador permanente.

Tabela 5. Resultados analíticos obtidos (em $\mu\text{g g}^{-1}$, $n = 3$) para determinação de Pb em suspensões de amostras certificadas de sedimento e lodo de esgoto doméstico por GF AAS com modificador permanente Ru e calibração com padrões aquosos

Amostra	Valor Certificado	Valor Determinado
BCR 142	$37,8 \pm 1,7$	$36,0 \pm 0,5$
MESS-2	$21,9 \pm 1,2$	$21,5 \pm 0,6$
MESS-3	$21,1 \pm 0,7$	$21,6 \pm 0,4$
HISS-1	$3,13 \pm 0,4$	$3,49 \pm 0,2$
RS-3	$129,0 \pm 1,7$	$131,2 \pm 1,6$
Estuarina 1646 ^a	$11,7 \pm 1,2$	$10,0 \pm 0,4$

Os valores de concentração do analito obtidos estão em boa concordância com os valores certificados de acordo com o teste *t-student* para um nível de confiança de 95%, indicando que o método tem boa exatidão. A Tabela 6 apresenta os parâmetros de mérito obtidos para o procedimento proposto.

Tabela 6. Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Pb em suspensões de amostras certificadas de sedimentos e lodo de esgoto doméstico por GF AAS com calibração com soluções padrão aquosas ($n = 3$)

Inclinação (s L μg^{-1})	0,0061
R	0,999
m_0 (pg)	14
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	1,5

A sensibilidade e precisão do método podem ser verificados pelos resultados apresentados na Tabela 6. O limite de detecção (LOD) calculado como três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, indica que o método proposto apresenta boa sensibilidade e que é eficaz para determinações de Pb em níveis de traço e pode ser aplicado a outras amostras ambientais. A massa característica encontrada, massa de analito correspondente a 1% de absorção ou a uma absorbância integrada igual a 0,0044 s [44], muito próxima ao valor informado para este equipamento, atesta a boa sensibilidade do método, e a precisão pode ser confirmada pelo desvio padrão obtido. Os desvios padrão relativos calculados com 3 medidas sucessivas encontram-se na faixa de 1,0% a 3,1% considerados aceitáveis para determinações em análises de sólidos como suspensões, indicam uma boa precisão nas medidas.

4.2. Investigação de Interferências Espectrais por HR-CS GF AAS

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua foi utilizada para analisar a presença de fundo na vizinhança da linha analítica de Pb em 283,306 nm, utilizando atomização em forno de grafite com plataforma integrada e aquecimento transversal (THGA). A região espectral que contém a referida linha analítica é sabidamente propícia ao aparecimento de bandas provenientes do espectro rotacional fino de moléculas geradas durante a atomização, como PO e S₂.

As bandas provenientes de tais moléculas foram artificialmente geradas com a introdução simultânea de 10 µL de uma suspensão de sílica gel em HF 1 % (v/v) e 10 µL de uma solução de MgSO₄ em água, gerando o espectro mostrado na Figura 9.

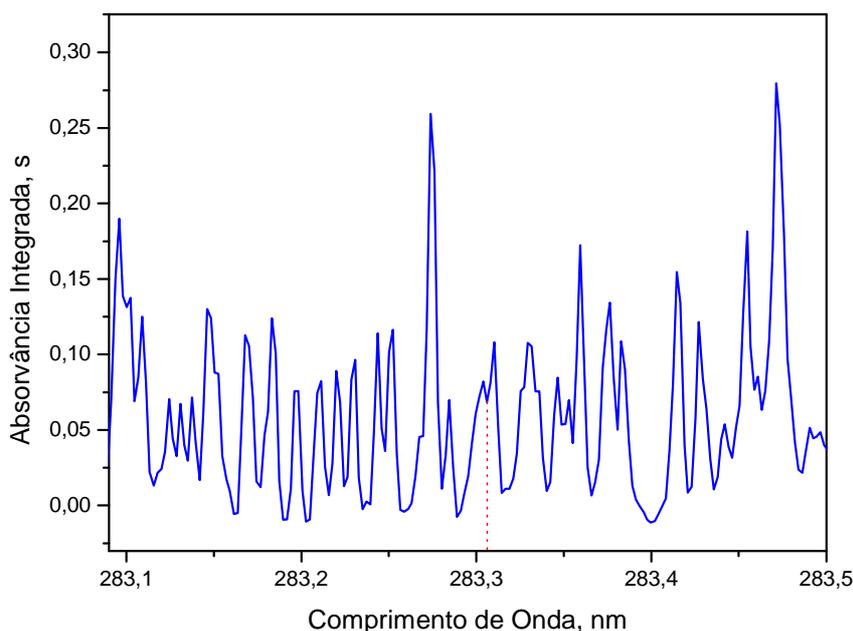


Figura 9. Espectro gerado pela introdução de SiO₂ e MgSO₄ no atomizador em forno de grafite por HR-CS AAS, com atomização em 2200 °C. A linha vermelha pontilhada corresponde ao pixel central (Linha analítica 283,3060 nm).

O espectro da Figura 9 é característico de espectro de excitação eletrônica de moléculas diatômicas com espectro rotacional fino sobrepondo-se ao espectro eletrônico. Pode-se observar, na linha vermelha, o pixel central, que corresponde à linha analítica de Pb em 283,306 nm. Embora esta região não corresponda a um máximo de absorbância, é possível perceber que as bandas correspondentes à absorção molecular interferem de maneira efetiva na determinação do analito, uma vez que absorvem exatamente sob a linha analítica. A minimização do aparecimento destas bandas é, portanto, de grande importância para realizar uma determinação livre de erros, seja realizada com eliminação efetiva da matriz (alta temperatura de pirólise, atingida com uso de modificadores) seja pelo uso de temperatura adequada de atomização, com o intuito de separar temporalmente o fundo do sinal analítico.

A técnica de HR-CS GF AAS é especialmente adequada para este tipo de estudo de otimização, uma vez que permite visualizar, em três dimensões, a região espectral de interesse. O espectro tridimensional mostra o aparecimento de fundo estruturado como função do tempo e do comprimento de onda, conforme mostrado na Figura 10.

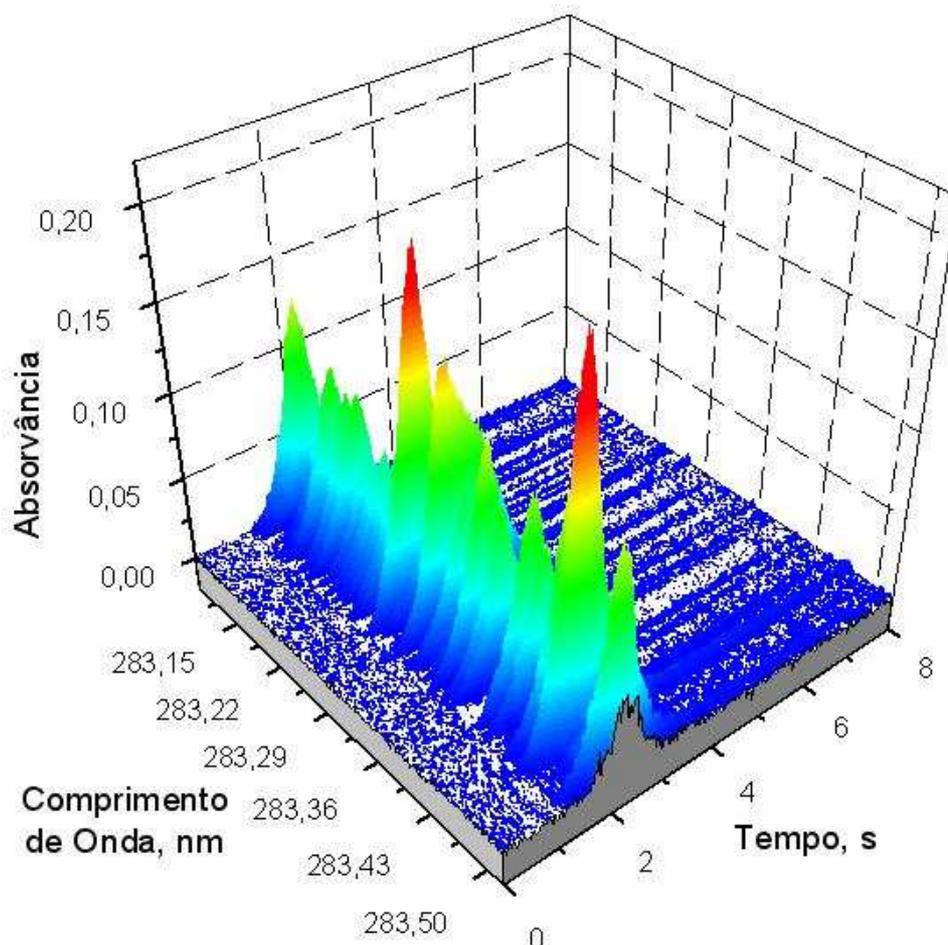


Figura 10. Espectro tridimensional obtido por HR-CS GF AAS para suspensão de PACS-2 em suspensão ($1,3 \text{ mg mL}^{-1}$) + MgSO_4 introduzidos no forno de grafite, com atomização em $2200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Na Figura 10, o eixo das abscissas indica a região do detector que está sendo visualizada. Para a vizinhança da linha analítica de Pb, esta faixa corresponde a $283,306 \pm 0,210 \text{ nm}$. O máximo do sinal atômico é visível no pixel central e, em suas adjacências, são visíveis as bandas provenientes da absorção molecular.

Sabe-se que o aparecimento de moléculas diatômicas contendo enxofre, é dependente da existência de uma superfície catalítica, neste caso propiciada pela introdução de SiO_2 . Os sedimentos, de maneira geral, contêm alto teor de sílica, em especial sedimentos marinhos, que poderiam favorecer o

aparecimento de moléculas com espectro rotacional fino. A introdução da suspensão de PACS-2 no atomizador, entretanto, não apresentou absorção de fundo proveniente destas espécies, o que pode ser devido ao baixo teor de enxofre no sedimento. As estruturas possuem intensidades irrisórias frente ao sinal atômico, e somente um dimensionamento adequado da escala de absorvância no espectro permite identificá-las. Isto justificaria, em parte, os bons resultados obtidos nas análises realizadas usando a metodologia desenvolvida para determinação de Pb por GF AAS convencional com amostragem em suspensão. Este espectro encontra-se na Figura 11.

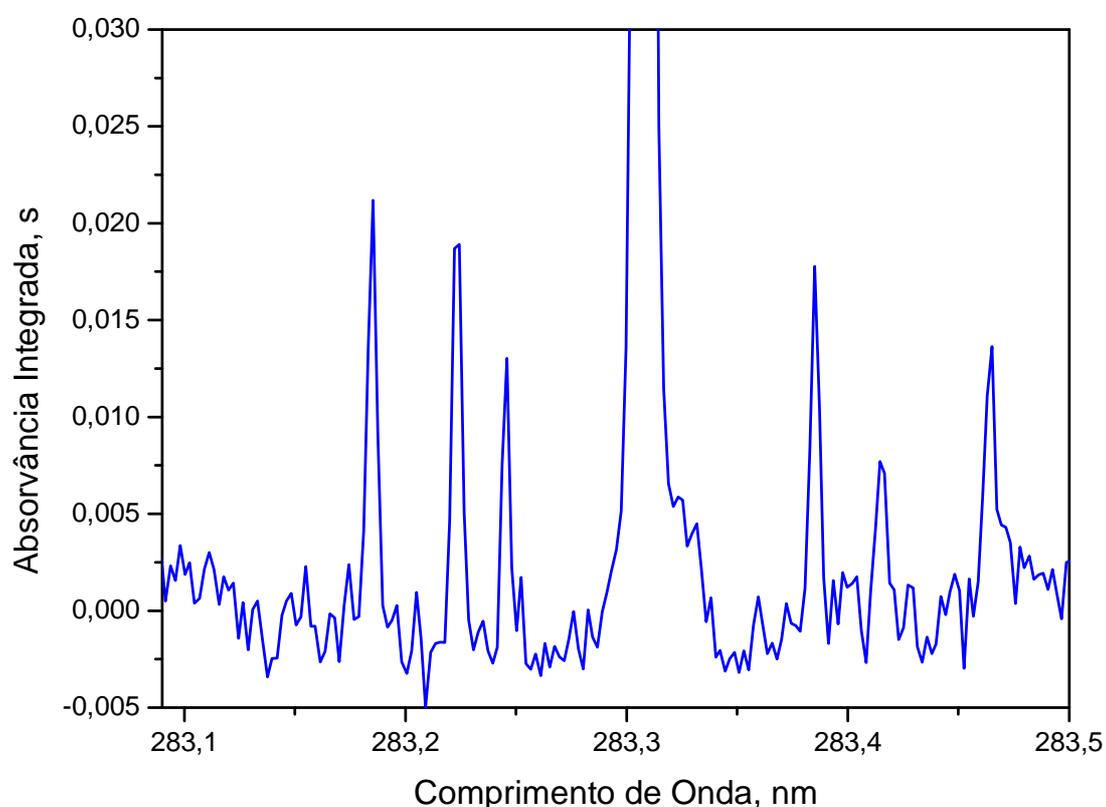


Figura 11. Espectro para suspensão de sedimento marinho PACS-2 com atomização em 2200 °C. O sinal atômico foi restringido para melhor visualização.

No sentido de estudar de maneira mais aprofundada o aparecimento de estruturas na vizinhança da linha analítica para Pb em sedimento PACS-2, foi

introduzido, concomitantemente à suspensão, MgSO_4 para forçar o aparecimento de fundo estruturado. O resultado pode ser visualizado na Figura 12 em que a escala do eixo y encontra-se 10 vezes maior do que na Figura 11.

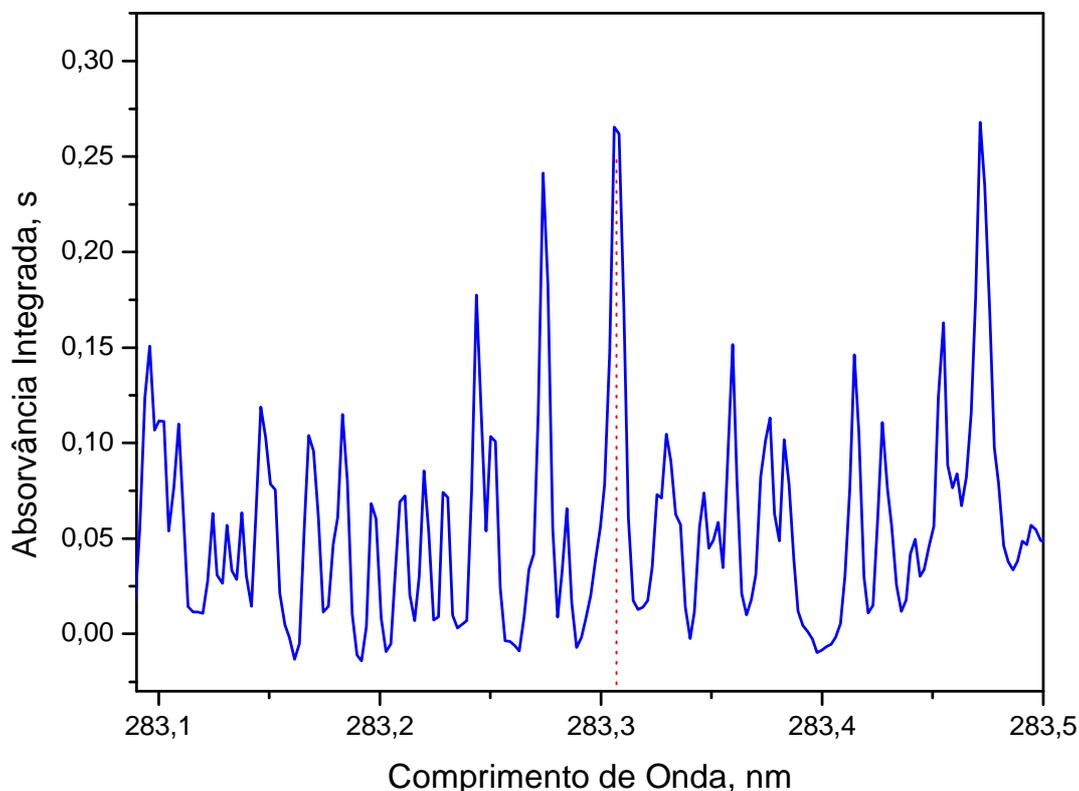


Figura 12. Espectro obtido para suspensão da amostra de sedimento marinho PACS-2 com MgSO_4 adicionado em solução e atomização em $2200\text{ }^\circ\text{C}$. A linha vermelha pontilhada no espectro representa o pixel central ($283,306\text{ nm}$)

A linha analítica é assinalada pela linha vermelha no espectro, e o pico correspondente a um máximo de absorção representa o sinal atômico (Pb). Nota-se nas adjacências da linha analítica o aparecimento de uma série de estruturas de aspecto idêntico ao das estruturas geradas com atomização de SiO_2 e MgSO_4 , o que permite concluir que o fundo estruturado provém de fato de moléculas contendo enxofre, cujas absorvâncias nesta região específica do espectro foram inicialmente descritas por Welz *et al* [82]. Embora as estruturas não apareçam de maneira pronunciada quando apenas a suspensão do

sedimento puro é analisada, a geração é bastante eficiente quando é adicionado MgSO_4 em solução simultaneamente com a suspensão no forno de grafite, o que leva a crer que o teor de sílica presente na amostra de sedimento é alto o suficiente para gerar as moléculas com espectro rotacional fino.

A intensidade dos sinais provenientes do fundo estruturado são também dependentes da temperatura de atomização utilizada. As espécies moleculares são geradas quantitativamente em temperaturas superiores a $1800\text{ }^\circ\text{C}$, e o uso de temperaturas inferiores de atomização é, portanto, recomendado. A temperatura de atomização de $2200\text{ }^\circ\text{C}$ utilizada para os espectros mostrados, foi utilizada intencionalmente para evidenciar os sinais correspondentes à absorção molecular. Nota-se que, com uso de temperatura de atomização elevada, a separação entre o fundo e o sinal atômico é seriamente comprometida, o que é visível pela análise dos sinais transientes para 5 pixels mostrados na Figura 13.

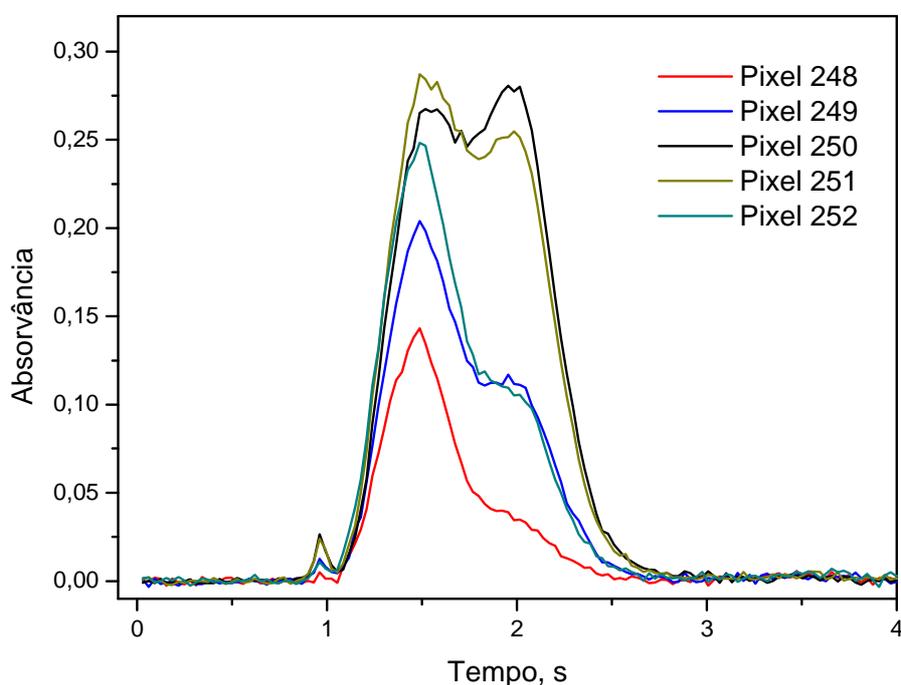


Figura 13. Sinal transiente para Pb em suspensão de sedimento PACS-2 adicionada de MgSO_4 , no pixel central, correspondente à linha analítica $283,306\text{ nm}$ (pixel 250) e nos dois pixels adjacentes em cada lado. Temperatura de atomização: $2200\text{ }^\circ\text{C}$.

A Figura 13 mostra a interferência pronunciada do fundo estruturado no sinal atômico. Um pico duplo é formado, de maneira que o pico da direita corresponde ao sinal do analito. No pixel central (linha analítica), o sinal do analito é superior, em altura, ao sinal de fundo; entretanto, o pico não atinge a linha base apropriadamente, uma vez que há sobreposição dos sinais. Os pixels adjacentes contêm ainda sinal do analito, como conseqüência dos fenômenos de alargamento que ocorrem no atomizador. Uma vez que o fundo antecede o sinal atômico, seria possível restringir o intervalo de integração de maneira a integrar apenas o sinal atômico. Entretanto, como parte do sinal está sobreposto ao fundo, este procedimento acarretaria em baixa sensibilidade. A técnica de HR-CS GF AAS oferece uma alternativa eficiente e interessante para estes casos, nos quais é possível se reproduzir artificialmente os interferentes da matriz, e minimizar o fundo resultante na amostra pelo método dos mínimos quadrados. Por esta técnica, um espectro de referência, contendo os interferentes presentes na matriz, é armazenado e posteriormente subtraído, utilizando um tratamento matemático que envolve um algoritmo de mínimos quadrados. Este procedimento foi efetuado pela subtração do espectro da Figura 9 (referência) do espectro da amostra (Figura 12), resultando em um espectro contendo apenas o sinal atômico (Pb) e um sinal adjacente, correspondente à absorção em uma linha secundária de Fe (o sedimento PACS-2 possui 5,85 % (m/m) de Fe_2O_3). O processo completo é mostrado na Figura 14.

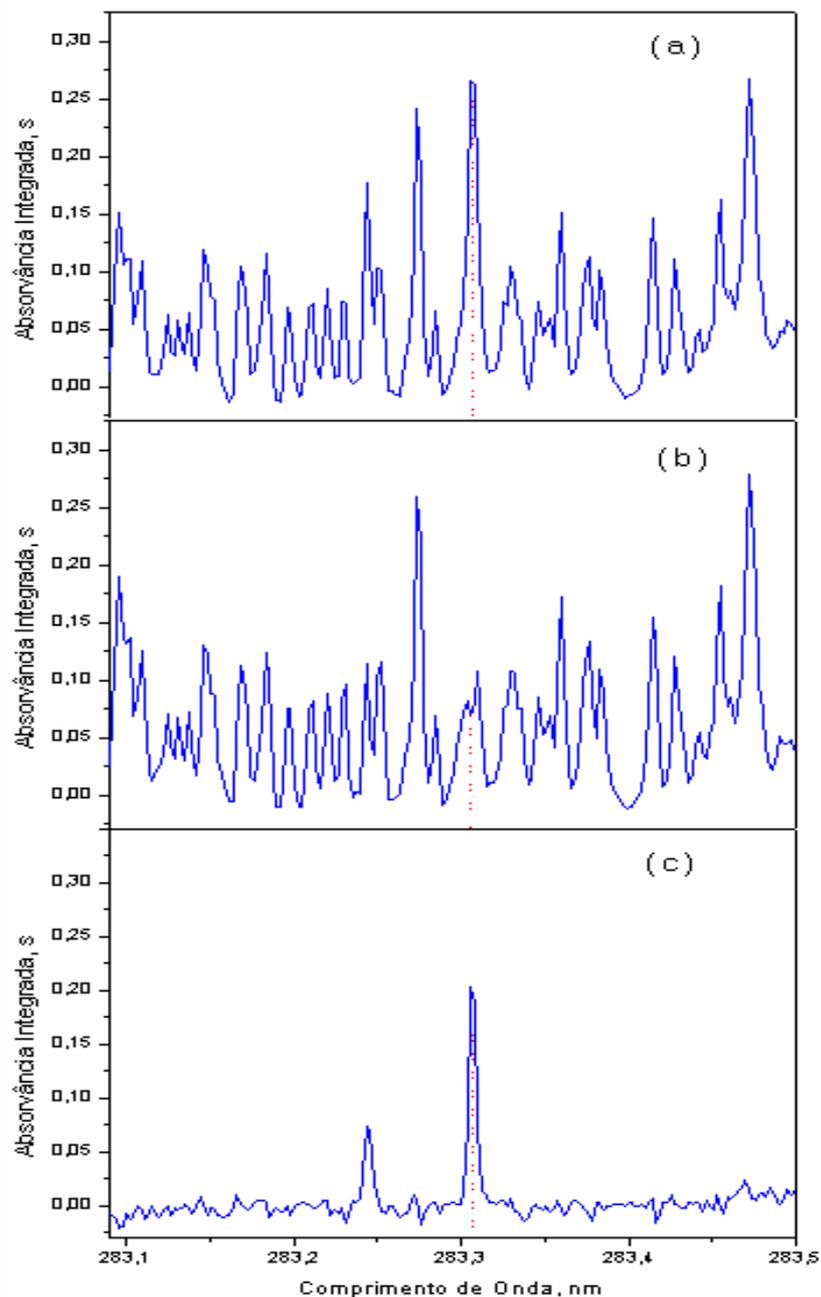


Figura 14. Correção por algoritmo de mínimos quadrados na região da linha analítica de 283,306 nm (Pb): (a) suspensão da amostra PACS-2; (b) espectro de $\text{SiO}_2 + \text{MgSO}_4$ e (c) espectro obtido pela subtração dos dois anteriores. A linha vermelha indica o pixel central (linha analítica).

Embora a redução de espectro, mostrada na Figura 14, não tenha resultado em uma linha base completamente plana, é possível visualizar que houve redução considerável do fundo estruturado, permitindo a visualização de um sinal analítico limpo. A redução do fundo reflete-se também no sinal transiente, como mostra a Figura 15.

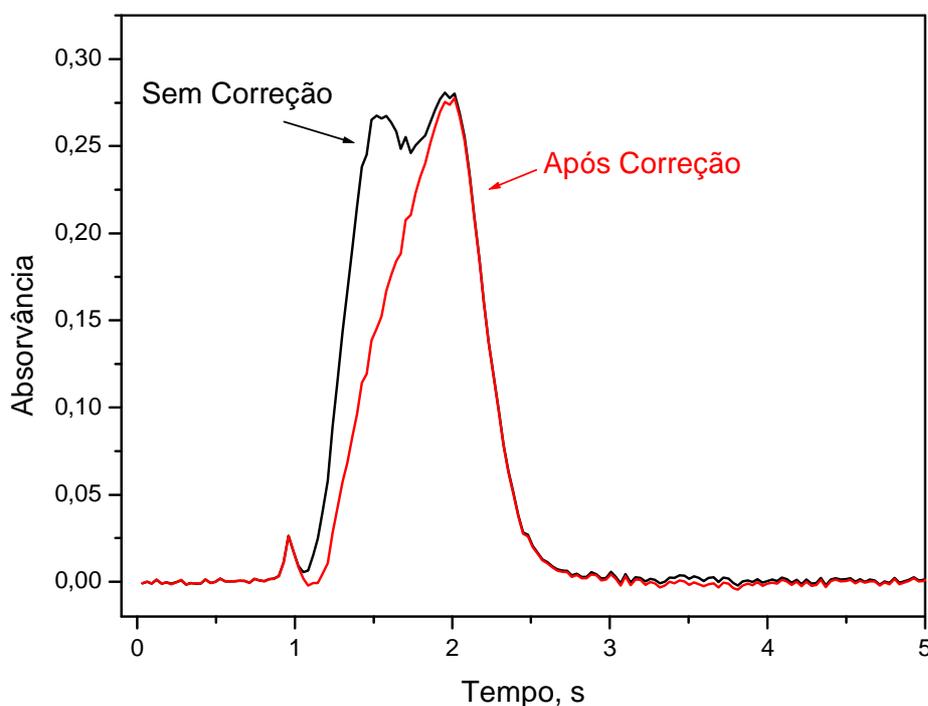


Figura 15. Sinais transientes para Pb antes e depois da correção molecular por mínimos quadrados em suspensão de sedimento PACS-2 no pixel 250 (linha analítica em 283,306 nm).

A análise da Figura 15 permite, além de identificar o sinal atômico como o mais tardio, visualizar a redução no sinal do fundo, pelo desaparecimento do máximo de absorvância que antecedia o sinal atômico antes da correção por mínimos quadrados.

4.3. Determinação de Pb em Amostras de Sedimento e Lodo de Esgoto Urbano: Comparação de Duas Linhas Analíticas, 217,0 nm e 283,3 nm, Usando HR-CS GF AAS e GF AAS com Amostragem em Suspensão

Entre as vantagens associadas à HR-CS GF AAS encontra-se a possibilidade de emissão de um espectro contínuo permitindo que análises sejam realizadas utilizando linhas analíticas secundárias (linhas “fracas”) dos elementos, sem comprometimento da razão sinal/ruído. Um estudo comparativo, em que duas linhas analíticas de Pb, 217,000 nm e 283,306 nm, foram utilizadas, foi realizado com o intuito de investigar se o uso de HR-CS GF AAS possibilita um aumento na precisão, conduzindo a resultados mais acurados e livres de interferências do que quando se trabalha em LS GF AAS.

4.3.1 Efeito do Modificador no Sinal do Analito

As curvas de temperatura de pirólise e atomização para as amostras certificadas foram realizadas sob duas condições: sem modificador químico e com o uso Ru termicamente depositado (400 µg) sobre a plataforma de L'vov. As Figuras 16 e 17 mostram a influência do modificador químico permanente Ru sobre o sinal de Pb nas amostras certificadas BCR 142 e RS-3.

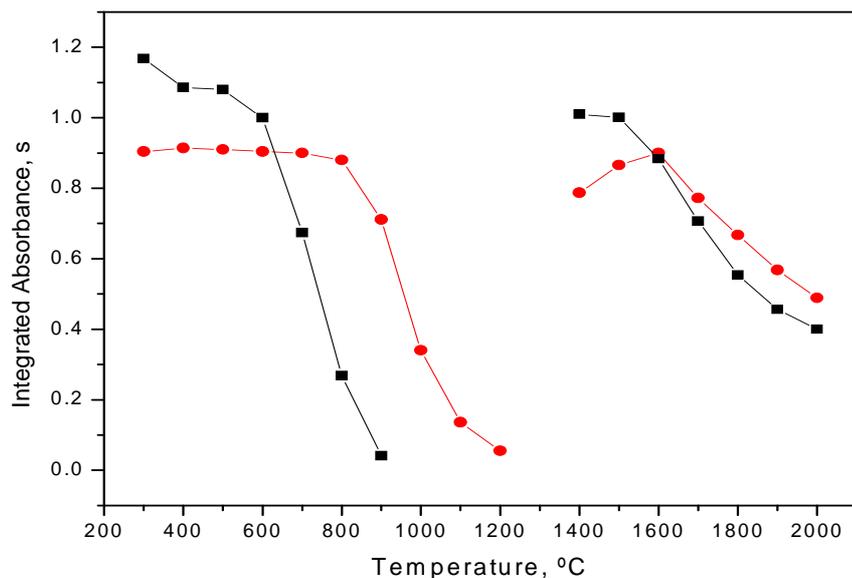


Figura 16. Curvas de temperatura de pirólise e atomização de Pb em suspensão de sedimento RS-3 em meio de HNO₃ 5% e HF 1% com (-●-) e sem (-■-) Ru como modificador químico permanente para efeitos de comparação das linhas analíticas do chumbo em GF AAS e HR-CS GF AAS.

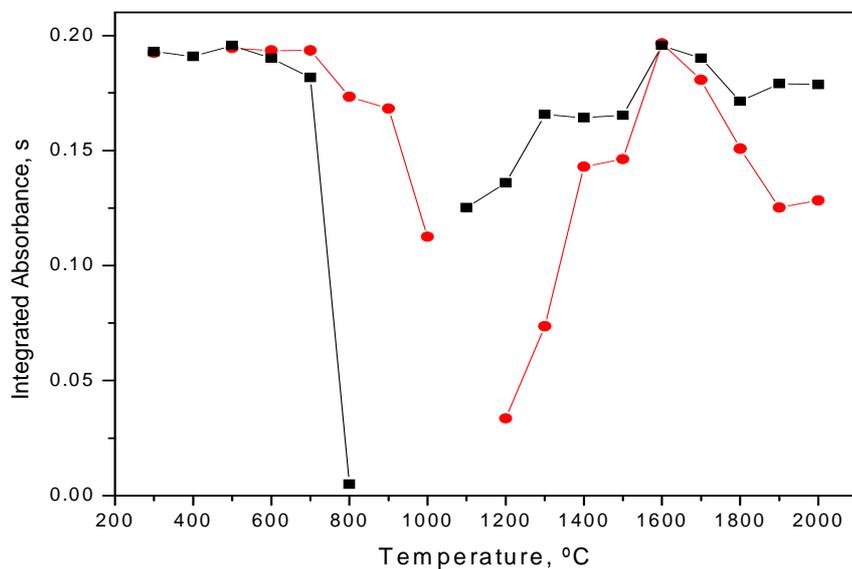


Figura 17. Curvas de temperaturas de pirólise e atomização de Pb em suspensão de lodo de esgoto doméstico BCR-142 em meio de HNO₃ 5% e HF 1% com (-●-) e sem (-■-) Ru como modificador químico permanente para efeito de comparação das linhas analíticas do chumbo em GF AAS e HR-CS AAS.

Para RS-3 o uso de Ru como modificador químico permanente provocou uma pequena diminuição na sensibilidade no sinal de Pb. Para BCR142 não se observa influência significativa na sensibilidade do sinal do analito. Porém o perfil de ambas as curvas mostra que o modificador estabiliza melhor o sinal do analito, permitindo temperaturas de pirólise mais altas. Embora não seja observada uma influencia significativa para as temperaturas de atomização, para ambas as amostras, nota-se que, em temperaturas de atomização mais baixas, 1300°C, o sinal do analito em presença do modificador é menor, confirmando o fato de que o modificador diminui a volatilidade de Pb. Como condições de compromisso entre as suspensões das amostras e padrões aquosos, temperaturas de pirólise e atomização de 700°C e 1700 °C, respectivamente, foram usadas nas determinações.

4.3.2. Ambiente nas Vizinhanças da Linha Analítica

Conforme já mencionado anteriormente, em HR-CS GF AAS um monocromador de alta resolução e um detector de arranjo CCD permitem que todo o ambiente espectral na vizinhança da linha analítica torne-se visível em alta resolução, proporcionando muito mais informação sobre a presença de fundo nesta região. Espectros tridimensionais podem ser obtidos, relacionando a absorvância em função não somente do tempo, mas também do comprimento de onda, na faixa espectral onde se encontra a linha analítica. Desta forma, HR-CS GF AAS é especialmente adequada para estudos de otimização das condições de trabalho, propiciando a realização de análises livres de erros, quer por uma eliminação efetiva da matriz com alta temperatura de pirólise e o uso de modificadores, quer pelo uso de temperatura de atomização adequada, possibilitando separar temporalmente o fundo do sinal analítico.

As Figuras 18 e 19 mostram o ambiente nas proximidades das linha analíticas 217,000 nm e 283,306 do Pb.

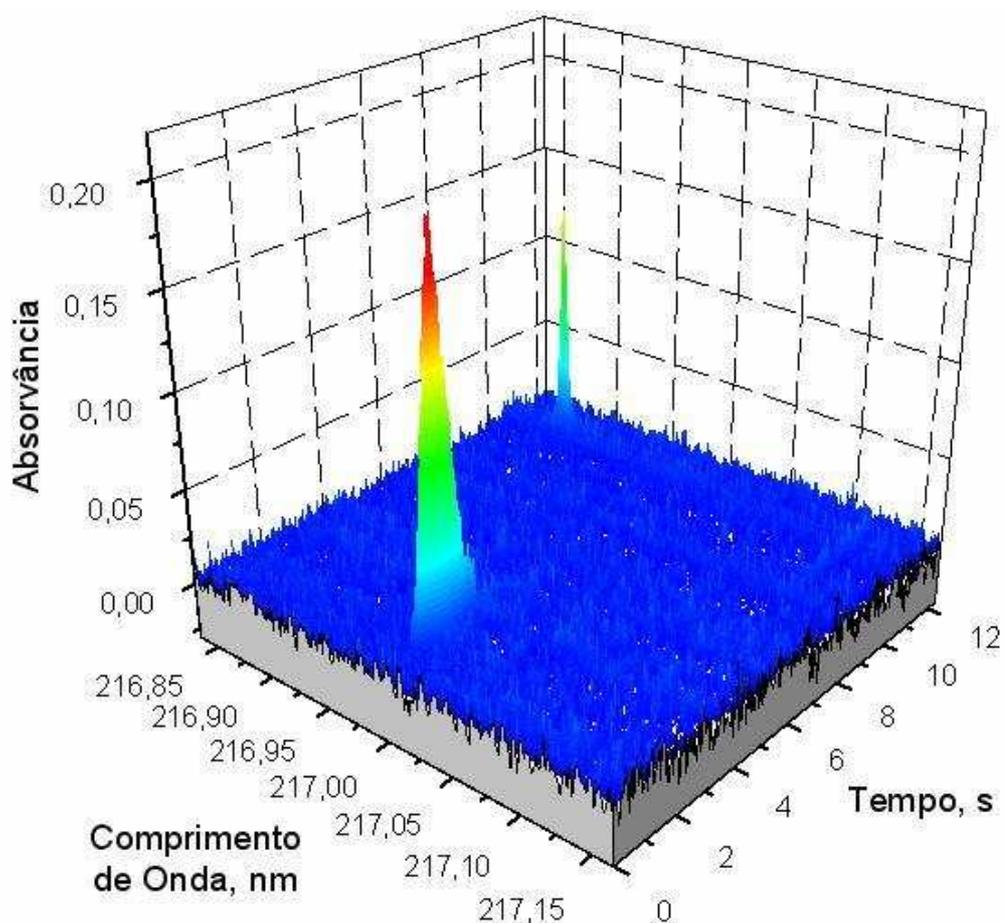


Figura 18. Ambiente livre de interferências nas vizinhanças da linha analítica 217,000 nm do Pb em suspensão da amostra BCR 142.

A Figura 18 mostra toda a vizinhança da linha analítica, 217,000 nm, tanto em relação ao comprimento de onda como em relação ao tempo. O ambiente apresentado na Figura 18 indica de que nas condições otimizadas é possível realizar determinações livres de interferências.

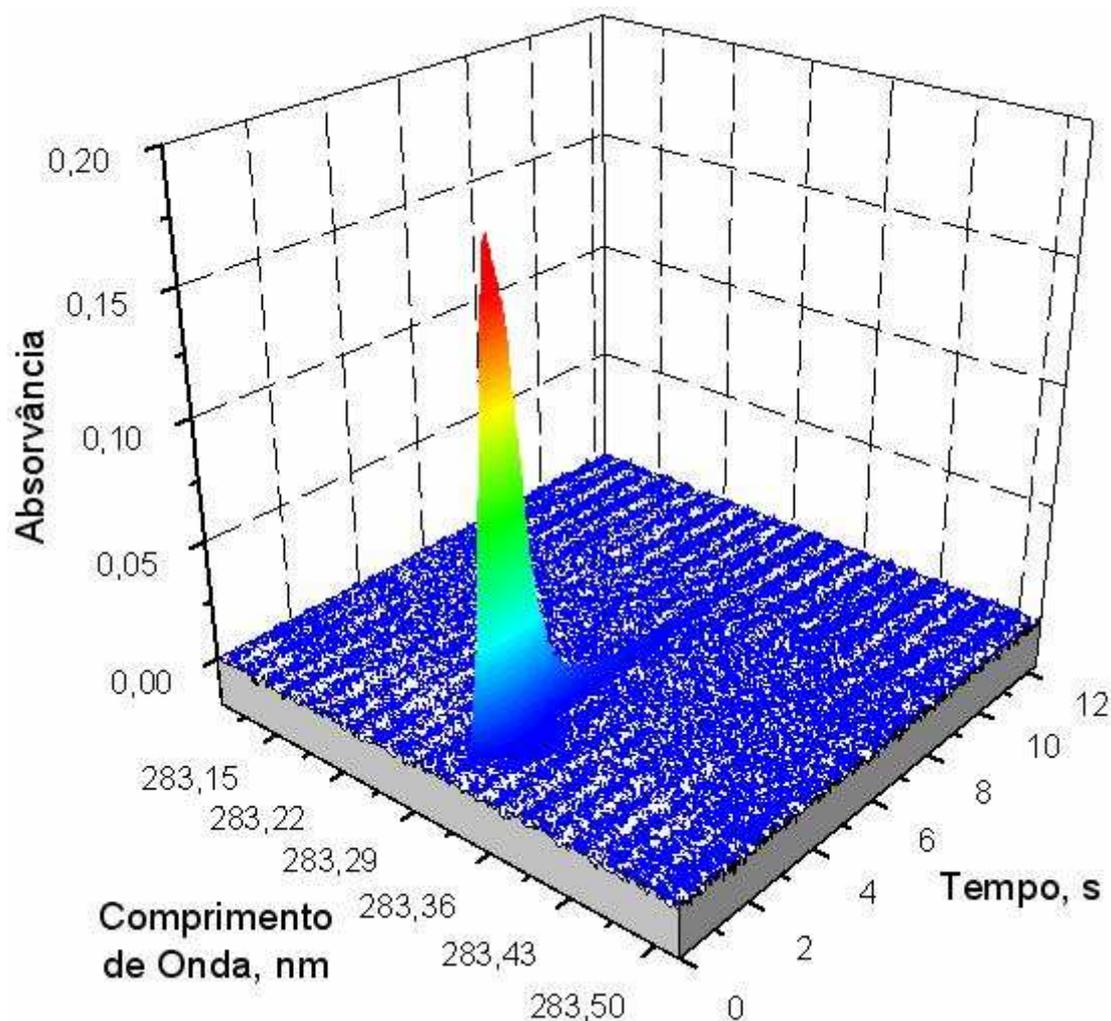


Figura 19. O ambiente livre de interferências nas vizinhanças da linha analítica 283,306 nm do Pb em suspensão da amostra BCR 142.

A Figura 19 mostra as vizinhanças da linha analítica do chumbo 283,306 nm. O ambiente “limpo”, livre de interferências também é observado aqui. Além disso pode-se ver que nesta linha o nível do ruído é menor que em 217,000 nm. Este estudo permite confirmar que as determinações de Pb em amostras de sedimentos e lodo de esgoto doméstico realizadas com o método desenvolvido por LS GF AAS estão livres de interferências espectrais, são confiáveis e podem ser aplicados a outras amostras de semelhantes matrizes.

4.3.3. Resultados e Parâmetros de Mérito

A Figura 20 apresenta uma comparação de curvas de calibração para Pb em duas linhas analíticas, 217,0 nm e 283,3 nm, e usando duas técnicas analíticas diferentes, HR-CS GF AAS e LS GF AAS.

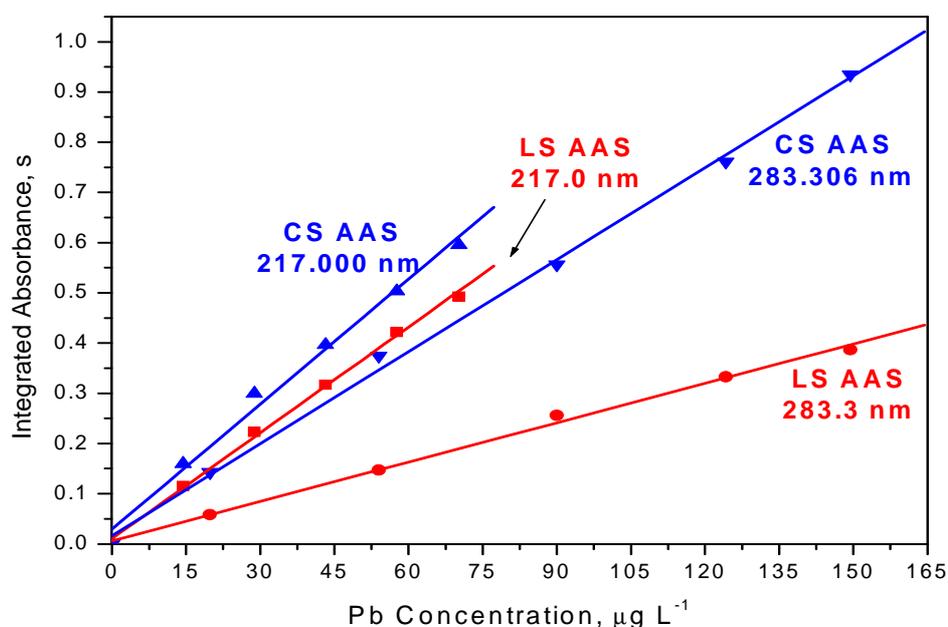


Figura 20. Curvas de calibração para Pb a 217,0 nm e a 283,3 nm usando fonte de linha (LS) e fonte contínua (CS).

A linha analítica 217,000 nm apresenta maior sensibilidade que a linha 283,306 para as duas técnicas, mas em HR-CS GF AAS a sensibilidade de Pb é maior que em LS GF AAS, como indicado pela inclinação das curvas. Isto se dá porque em HR-CS GF AAS a razão sinal ruído é bem melhor que em LS GF AAS. Além de ser possível, em HR-CS GF AAS, uma avaliação real da largura da linha analítica, ou do perfil de absorção, enquanto que em LS GF AAS, a largura da linha analítica é limitada pelo perfil de emissão da lâmpada de cátodo oco, que sendo menor que o perfil de absorção, afeta negativamente a sensibilidade.

Para ambos os instrumentos a faixa linear de concentração usada na calibração foi a mesma: 2,8 a 65 $\mu\text{g L}^{-1}$ na linha analítica de 217,0 nm e 3,2 a 160 $\mu\text{g L}^{-1}$ na linha 283,3 nm.

A determinação de Pb em amostras de sedimentos e lodo de esgoto urbano foi realizada a fim de se avaliar a exatidão e precisão dos métodos propostos, bem como para comparar as sensibilidades das duas técnicas, LS GF AAS e HR-CS GF AAS e das duas linhas de ressonância do analito. Os resultados obtidos para determinação de Pb nas suspensão das amostras certificadas em meio de HNO₃ 5% v/v HF 1% v/v, bem como os parâmetros de mérito encontram-se expressos nas Tabelas 7 e 8, respectivamente.

Tabela 7. Resultados analíticos obtidos (em $\mu\text{g g}^{-1}$) para a determinação de Pb em amostras certificadas como suspensões por LS GF AAS e HR-CS GF AAS com uso de Ru (400 μg) como modificador permanente e calibração contra padrões aquosos em dois comprimentos de onda

Amostras	Valor Certificado	LS GF AAS		HR-CS GF AAS	
		217,0 nm	283,3 nm	217,0 nm	283,3 nm
BCR-142	$37,8 \pm 1,9$	$36,7 \pm 0,8$	$38,3 \pm 1,3$	$36,6 \pm 0,5$	$36,5 \pm 0,8$
RS-3	$129 \pm 1,7$	$137,3 \pm 0,6$	$131,2 \pm 1,6$	$129,9 \pm 1,2$	$129,5 \pm 2,4$
MESS-3	$21,1 \pm 0,7$	$20,4 \pm 0,5$	$20,1 \pm 0,8$	$20,7 \pm 0,6$	$20,8 \pm 0,7$

Tabela 8. Parâmetros de mérito para determinação de Pb em amostras certificadas como suspensões por LS GF AAS e HR-CS GF AAS com uso de Ru (400 μg) como modificador permanente em dois comprimentos de onda

	LS GF AAS		HR-CS GF AAS	
	217,0 nm	283,3 nm	217,0 nm	283,3 nm
Inclinação(s L μg^{-1})	0,011	0,0061	0,025	0,018
R	0,999	0,999	0,996	0,998
m_0 (pg)	14	15	9	15
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2,3	1,5	1,0	1,5
RSD%	0,3 - 1,1	0,6 - 2,2	0,7 - 1,6	1,0 - 1,8

Os valores obtidos para as amostras nos dois equipamentos e nas duas linhas analíticas foram quase todos concordantes com os valores certificados. Somente para RS-3 por LS GF AAS, na linha analítica de 217,0 nm, o resultado foi discordante. O limite de detecção (LOD), calculado como três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, foi significativamente menor para a linha analítica 217,0 nm por HR-CS AAS do que na mesma linha por LS GF AAS, possivelmente devido à melhor razão sinal/ruído obtida em HR-CS GF AAS, e a um aumento na precisão. Do mesmo modo, a massa característica foi bem menor para a determinação de Pb a 217,0 nm por HR-CS GF AAS.

Na linha de ressonância de Pb 283,3 nm, quando se trabalha com LS GF AAS, a razão sinal/ruído é melhor que na linha 217,0 nm. Como a linha em 283,3 nm encontra-se mais próxima da região visível, a ocorrência de interferências espectrais também é menor. Porém a sensibilidade da linha 283,3 nm é cerca de 40 % menor que a da linha 217,0 nm. Em HR-CS GF AAS, isto não se constitui um problema grave porque, a visualização do ambiente espectral nas vizinhanças da linha analítica, permite um controle melhor das interferências e, além disso, não há linhas fracas.

4.4. Determinação de Pb em Amostra de Sedimentos Rocha e Carvão por GF AAS Convencional com Amostragem Direta de sólido

Foram realizadas determinações de Pb em amostras de sedimento, rocha e carvão com introdução direta do sólido no atomizador. Porém foram realizados estudos preliminares para a otimização do método.

4.4.1. Efeito do Modificador no Sinal do Analito

Para verificar o efeito de Ru como modificador químico permanente no sinal do analito em amostragem direta do sólido, curvas de temperatura de pirólise e atomização em amostras de sedimento HISS-1 e de carvão SARM 18 foram construídas. A Figuras 21 e 22 apresentam os resultados obtidos.

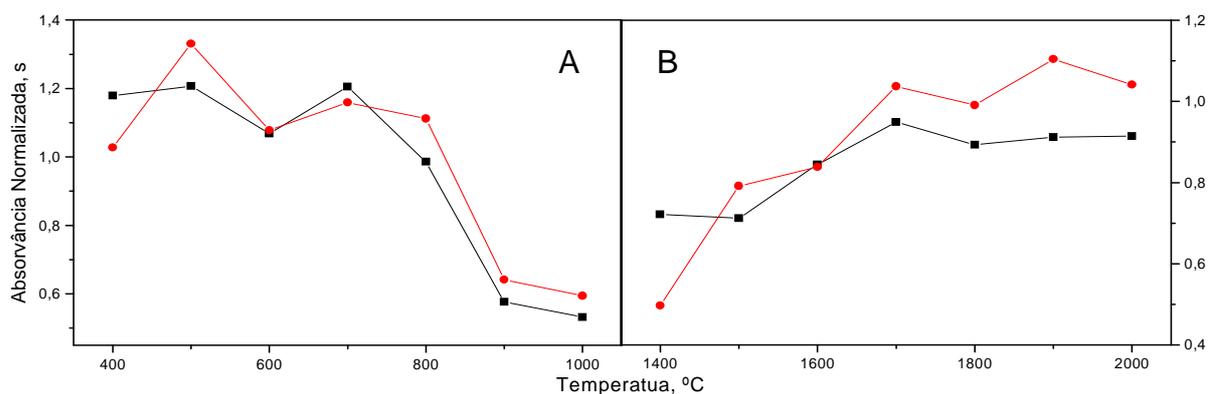


Figura 21. Curva de pirólise (A) e atomização (B) para Pb em amostra de sedimento HISS-1 com 400 µg (-●-) e sem (-■-) Ru como modificador permanente com amostragem direta de sólido por SS-GF AAS.

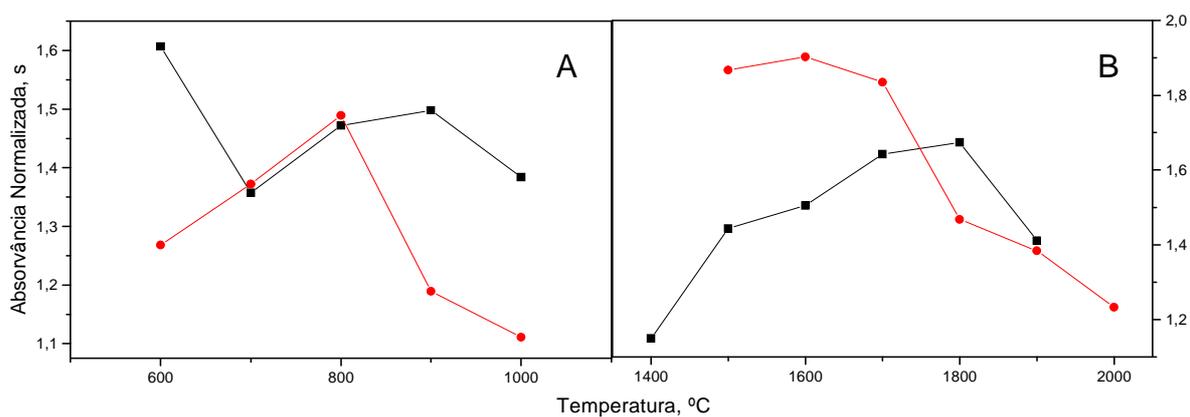


Figura 22. Curvas de pirólise (A) e atomização (B) para Pb em amostra de Carvão SARM-18 com 400 µg (-●-) e sem (-■-) Ru como modificador permanente com amostragem direta do sólido por SS-GF AAS.

Para o desenvolvimento do método, que inclui a otimização das temperaturas de pirólise e atomização, utilizou-se uma amostra certificada de sedimento de rio HISS-1 e uma amostra de carvão SARM 18. As Figura 21 apresenta as curvas de pirólise e atomização da amostra de sedimento, quando em presença de Ru termicamente depositado, bem como na ausência. Os perfis das curvas são muito semelhantes, sugerindo que a própria matriz age como um modificador, contribuindo para estabilização do analito. Observa-se na Figura 21B um aumento no sinal do analito em temperaturas de atomização mais altas, maior ou igual a 1800 °C, quando se usa o modificador permanente, indicando que este contribui para uma melhor separação entre o analito e os componentes da matriz. Conforme já mencionado anteriormente, o uso do modificador é especialmente importante para soluções aquosas. Deste modo as determinações foram realizadas usando Ru como modificador químico permanente em temperaturas de pirólise e atomização de 700 °C e 1700 °C, respectivamente.

A Figura 22 apresenta as curvas de pirólise e atomização de Pb para a amostra de carvão SARM 18. Pode-se observar na Figura 22A que o sinal de Pb em temperaturas mais altas de pirólise apresenta maior sensibilidade sem uso do modificador Ru. Na Figura 22B, observa-se maior sensibilidade com uso do modificador, mas o sinal diminui a medida que se aumenta a temperatura de atomização. Na ausência do modificador o sinal aumenta com o aumento da temperatura de atomização, podendo-se supor que a matriz aja como um

modificador retendo mais o analito. Comparando-se as Figuras 21 e 22 observa-se que o efeito da matriz na amostra de carvão é bastante pronunciado, havendo uma grande oscilação no sinal possivelmente associada a problemas de homogeneidade da amostra. Embora os sinais do analito para a amostra de carvão SARM 18 com e sem modificador tenham apresentado valores muito próximos, não é possível garantir uma correção eficiente de fundo sem o uso de modificador.

As Figuras 23 e 24 apresentam os perfis dos sinais obtidos em diferentes temperaturas de pirólise.

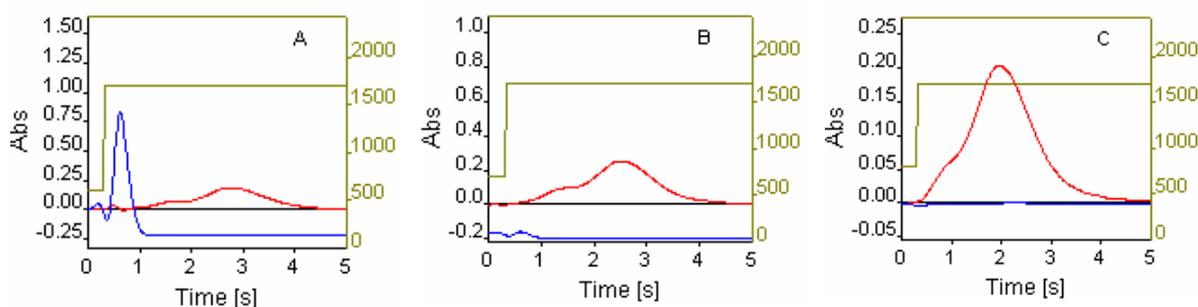


Figura 23. Perfis dos sinais de Pb em diferentes temperaturas de pirólise (A: 500 °C, B: 600 ° C e C: 700 ° C) em amostra certificada de carvão SARM 18 com 400 μg de Ru termicamente depositado, por SS-GF AAS. Sinal do analito (—) e fundo (—). Temperatura de atomização: 1700 °C.

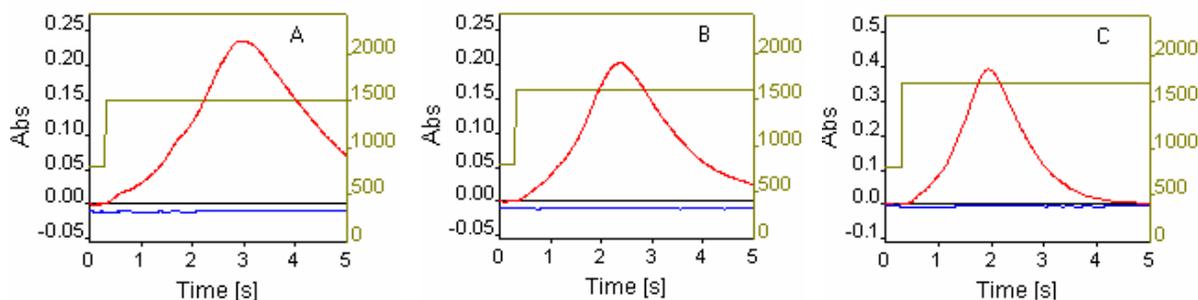


Figura 24. Perfis dos sinais de Pb em diferentes temperaturas de atomização (A: 1500 °C, B: 1600 °C e C; 1700 °C) em amostra certificada de carvão SARM 18 com 400 µg de Ru termicamente depositado, por SS-GF AAS. Fundo (—) sinal do analito (—). Temperatura de pirólise: 700 °C.

Observando as Figuras 23 e 24 é possível notar que, embora a intensidade do sinal integrado seja maior em temperaturas mais baixas de pirólise e atomização, não ocorre, nestas temperaturas, uma correção de fundo eficiente. Na Figura 23A (temperatura de pirólise de 500 °C) pode-se observar o sinal de fundo bastante acentuado imediatamente antes do sinal do analito. Em 23B (pirólise a 600 °C), embora parcialmente corrigido, a linha correspondente ao fundo está abaixo da linha base, indicando há uma sobrecorreção, possivelmente, ainda por causa da presença de fundo. As figuras 24A e 24B mostram um sinal muito alargado, indicando que nestas temperaturas, 1500 °C e 1600 °C, a atomização da totalidade do analito não acontece de maneira ideal, ao mesmo tempo. Um aumento no tempo de integração seria necessário, mas esta também não é uma condição muito ideal. Em uma temperatura de atomização de 1700 °C, o perfil do sinal é o mais indicado, dentro do tempo de integração ideal. Assim as temperaturas de pirólise e atomização adotadas no programa de temperaturas do forno expresso na Tabela 2, respectivamente 700 °C e 1700 °C, para as determinações de Pb em amostras de carvão, deram prioridade ao perfil do sinal do analito. Do mesmo modo, o uso do modificador foi adotado para se manter condições de compromisso tanto para com as outras amostras bem como para com as soluções aquosas, usadas para a calibração, como já mencionado anteriormente.

4.4.2. Resultados e Parâmetros de Mérito

A fim de se verificar a exatidão e a precisão do método para determinação de Pb por SS-GF AAS com amostragem direta do sólido e com Ru como modificador químico permanente, foram utilizados cinco materiais de referência certificados, dois sedimentos, uma amostra de rocha e duas amostras de carvão. O procedimento adotado para calibração foi o uso de padrões em meio aquoso. Os resultados obtidos para determinação de Pb, bem como os parâmetros de mérito encontram-se expressos nas Tabelas 9 e 10, respectivamente.

Tabela 9. Resultados analíticos (em $\mu\text{g g}^{-1}$ n = 5) obtidos na determinação de Pb em amostras certificadas com amostragem direta do sólido por GF AAS com 400 μg de Ru como modificador químico e calibração com padrões aquosos

Amostra	Valor Certificado	Valor Obtido
Estuarina 1616a	$11,7 \pm 1,2$	$14,2 \pm 2,2$
Sedimento		
WGB-1	4 – 14*	$4,3 \pm 0,5$
Rocha		
HISS-1	$3,13 \pm 0,4$	$3,37 \pm 0,3$
Sedimento de rio		
SARM 18	5*	$3,9 \pm 0,7$
Carvão		
NIST 1635	$1,9 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,1$
Carvão		

*Valor informado

Tabela 10. Parâmetros de mérito obtidos na determinação de Pb em amostras certificadas com amostragem direta do sólido por GF AAS com 400 µg de Ru como modificador químico e calibração com padrões aquosos

Inclinação (s L µg ⁻¹)	0,0081
R	0,999
m ₀ (pg)	15
LOD (µg g ⁻¹)	0,2

Os valores obtidos nas determinações estão em boa concordância com os valores certificados ou informados de acordo com o teste *t-student* para um nível de confiança de 95%. O limite de detecção (LOD) expresso na Tabela 9, definido como a concentração do analito correspondente a três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco, foi obtido, neste caso, através de dez leituras da plataforma de amostragem sólida inserida no tubo de grafite vazia [83]. A massa característica obtida para Pb está em boa concordância com o valor informado para o equipamento[19] utilizado no desenvolvimento do método. Os desvios padrão relativos calculados com 5 medidas sucessivas encontram-se na faixa de 5 a 16%, considerados aceitáveis para determinações em análise direta de sólidos, indicam uma boa precisão nas medidas, apesar de problemas de homogeneidade das amostras sólidas.

O método para determinação de Pb em amostras de sedimentos, rocha e carvão se mostrou bastante adequado e confiável. Além das vantagens de se analisar amostras pouco concentradas, pois não requer diluição, apresentando melhor limite de detecção (LOD) que a amostragem por suspensão, indicando maior sensibilidade do método, dispensa o uso de reagentes para tratamento da amostra e permite calibração com padrões aquosos.

5. Considerações Finais

Uma comparação entre os parâmetros de mérito relativos aos resultados obtidos para Pb em amostras ambientais nas determinações realizadas com métodos desenvolvidos durante este trabalho, é apresentada na Tabela 11.

Tabela 11. Parâmetros de mérito obtidos para determinação de Pb em suspensões de amostras ambientais por LS-GF AAS, HR-CS GF AAS 217,0 nm, HR-CS GF AAS 283,3 nm e por SS-GF AAS.

Parâmetros	LS GF AAS	LS GF AAS	HR-CS GF AAS	HR-CS GF AAS	LS GF AAS	SS-LS GF AAS
	217,0 nm	283,3 nm	217,0 nm	283,3 nm	283,3 nm	283,3 nm
Inclinação (s L μg^{-1})	0,011	0,0061	0,025	0,018	0,0061	0,0081
R	0,999	0,999	0,996	0,998	0,999	0,999
m_0 (pg)	14	15	9	15	14	15
LOD ($\mu\text{g g}^{-1}$)	2,3	1,5	1,0	1,5	1,5	0,2
RSD%	0,3 – 1,1	0,6 – 2,2	0,7 – 1,6	1,0 – 1,8	1,0 – 3,1	5 – 16

De acordo com a Tabela 11, todos os métodos apresentam boa sensibilidade e precisão, com baixos limites de detecção. Os valores de RSD para os resultados obtidos por SS-GF AAS, embora sejam mais altos que os valores obtidos com sólidos em suspensão, são aceitáveis quando se trabalha com análises diretas de sólido, sendo um das possíveis causa a distribuição não homogênea do analito na matriz. Além disso, a quantidade de amostra requerida em determinações por SS-GF AAS é bem menor, no máximo cerca de 0,6 mg por replicata.

Ambos os métodos, suspensão e amostragem direta de sólidos, requerem o mesmo tratamento de moagem e peneiramento da amostra. O preparo adicional requerido para preparo das suspensões é bem simples e rápido, pesagem, adição dos reagentes e submissão ao banho de ultra-som, em comparação com a amostragem sólida. A introdução das suspensões no atomizador, também é mais simples e rápida, quando se trabalha com suspensões, mesmo sendo requerida homogeneização das suspensões antes de cada aspiração pelo amostrador automático. Por outro lado, a pesagem das

amostras sólidas, para introdução direta no atomizador, constitui uma etapa bastante demorada e tediosa. Levando-se em conta o programa de temperatura do forno e realizando análises em triplicata, cerca de 6 a 7 amostras poderiam ser analisadas em uma hora de trabalho [84]. Para um analista que trabalha num laboratório de rotina, análises usando amostragem em suspensão são sem dúvida mais simples, rápidas e bem menos entediante.

6. Conclusões

Os métodos para determinação de Pb em suspensões de amostras por espectrometria de absorção com atomização eletrotérmica e por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, mostraram-se rápidos, simples, práticos, eficientes e pouco dispendiosos, conduzindo a resultados concordantes com os valores certificados. O uso de rutênio termicamente depositado como modificador na plataforma de grafite permitiu a obtenção de melhor sensibilidade e uso de maior temperatura de pirólise, promovendo uma boa eliminação da matriz antes da atomização tanto em LS AAS quanto em HR-CS AAS. Maior eficiência do modificador foi observada especialmente no caso das soluções aquosas. A calibração com soluções aquosas foi efetiva para as análises realizadas. Um estudo realizado para verificar a influência do tempo de repouso das suspensões na extração do analito para a fase aquosa, não mostrou uma grande variação na intensidade do sinal ao longo da faixa de tempo estudada, sugerindo que não há necessidade de deixar as suspensão em repouso por longos períodos para a obtenção de bons resultados. Investigações realizadas com HR-CS GF AAS nas vizinhanças da linha analítica 283,306 nm dão sustentação ao método desenvolvido para LS-GF AAS convencional.

O procedimento estabelecido para determinação de Pb em amostras certificadas utilizando a amostragem direta de sólidos, por GF AAS, mostrou-se simples, rápido, barato e bastante confiável. A otimização das temperaturas de pirólise e atomização para uma amostra certificada de carvão mostrou que a correção do fundo, proveniente da matriz, não foi eficiente para temperaturas de pirólise inferiores a 700 °C. O uso de Ru como modificador permanente depositado sobre a plataforma de amostragem sólida, promoveu melhor separação entre o analito e a matriz causando um aumento na sensibilidade. Para todas as amostras as temperaturas de compromisso utilizadas foram de 700 °C e 1700 °C para pirólise e atomização, respectivamente.

Os métodos desenvolvidos em HR-CS GF AAS e LS-GF AAS , em 217,0 nm e em 283,3 nm, conduziram a análise com maior sensibilidade e precisão para a técnica HR-CS GF AAS. Isto se dá porque HR-CS GF AAS apresenta um sistema de correção de fundo mais eficiente e uma melhor razão sinal/ruído.

7. Referências Bibliográficas

1. M. D. Petit, M. I. Rucandio, Sequential extractions for determination of cadmium distribution in coal fly ash, soil and sediment sample, *Ana. Chim. Acta* **401** (1999) 283.
2. Lopez-Garcia, M. Sánchez-Merlos, M. Hernandez-Cordoba, Determination of mercury in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling, *Spectrochimica Acta Part B* **55** (1997) 2085.
3. R. Falciani, E. Novaro, M. Marchesini, M. Gucciardi, Mult-element analysis of soil and sediment by ICP-MS after a microwave assisted digestion method, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 561.
4. M. C. Lima, M. B. O. Giacomelli, V. Stüpp, F. D. Roberge, P. Barnejo – Barrera, Especificação de cobre e chumbo em sedimento do Rio Tubarão (SC) Pelo método Tessier, *Quim. Nova* **24** (2001) 734
5. J. R. Kramer, H. E. Allen, *Metal speciation: theory, analysis an application*, Lewis Publishers, Michigan, 1991
6. R. A. Nome, C. Mendiguchía-Martínez, F. Nome, H. D. Fiedler, Theoretical framework for the distribution of trace metals among the operational defined speciation phases of a sediment, *Environ. Toxicol. Chem.* **20** (2001) 693.
7. R. C. A. Moreira, G. R. Boaventura, Referência geoquímica regional para a interpretação de concentrações de elementos químicos nos sedimentos da bacia do lago Paranoá-DF, *Quim. Nova*, **26** (2003) 812.
8. M. Shamsipur, F. Raoufi, H. Sharghi, Solid phase extraction and determination of lead in soil and water samples using octadecyl silica membrane disks modified by bis[1-hidroxi-9-10-anthraquinone-2-metil]sulfide and flame atomic absorption spectrometry, *Talanta* **52** (2000) 637.
9. Acar, O. Determination of lead, copper, manganese and zinc in botanic and others biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry using scandium-containing chemical modifiers, *Anal. Chim. Acta* **526** (2004) 103.

10. C. S.-L. Lee, X. Li, W. Shi, S. C.-N. Cheung, I. Thornton, Metal contamination in urban, suburban and country parks soils of Hong Kong: a study based on GIS and multivariate statistic, *Science of the Total Environment*, Artigo in press.
11. N. N. Meeravali, S. J. Kumar, Rapid slurry atomization using transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometry for determination of cadmium, copper, manganese and lead in biological reference materials, *J. Anal. At. Spectrom.* **13** (1998) 647.
12. D. E. Nixon e T.P. Moyer, Routine clinical determination of lead, arsenic, cadmium, and thallium in urine and whole blood by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 51 (1996) 13.
13. E.C. Lima, R.V. Barbosa, J.L. Brasil e H.D.P. Santos, Evaluation of different permanent modifiers for the determination of arsenic, cadmium and lead in environmental samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17** (2002) 1523.
14. R. Eisler (ed.), *Handbook of Chemical Risk Assessment: Health Hazards to Humans, Plants and Animals*, Lewis Publishers, New York, 2000.
15. L. Takser, D. Mergler, J. Lafond, Very low level environmental exposure to lead and prolactin levels during pregnancy, *Neurotoxicology and teratology*, **27** (2005) 505
16. I. Al-Saleh, N. Shinwari, A. Mashhour, G. E. Mohamed, M. A. Ghosh, Z. Shammasi, A. Al-Nasser, Is lead considered as a risk factor for high blood pressure during menopause period among Saudi women? *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, Artigo in press.
17. D. R. Juberg, C. F. Kleiman, S. C. Know, Position paper of the american council on science and health: lead and human health, *Ecotoxicology and Environmental Safety* **38** (1997)162.
18. I. Hernández-Ochoa, G. Garcia-Vargas, L. Lopez-Carrillo, M. Rubio-Andrade, J. Morán-Martinez, M. C. Cebrián, B. Quintanilla-Vega, Low lead environmental exposure alters semen quality and sperm chromatin condensation in northern Mexico, *Reproductive Toxicology*, **20** (2005) 221.

19. B. Welz, M. Sperling, *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed. Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999
20. E. M. Flores, B. Welz, A. J. Curtius, Determination of mercury in mineral coal using cold vapour generation directly from slurries, trapping in a graphite tube, and electrothermal atomisation, *Spectrochim. Acta Part B*, **56** (2001) 1605.
21. B.V. L'vov, *Atomic Absorption Spectrochemical Analysis*, Adam Hilger Ltd, London, 1970
22. S. M. Maia, J. B. B. da Silva, A. J. Curtius, B. Welz, Determination of As, Mn, Pb, and Se in coal by slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 1081.
23. M. Bujdoš, J. Kubová, V. Streško, Problems of selenium fractionation in soils rich in organic matter, *Anal. Chim. Acta* **408** (2000) 103.
24. W. Slavin, D. C. Manning, G. R. Carnrick, The stabilized temperature platform furnace, *At. Spectroscop.*, **2** (1981) 137.
25. B. Welz, M. G. R. Vale, Atomic absorption spectrometry a related techniques, in J. Cazes (ed.), *Ewing's Analytical Instrumentation Handbook*, Marcel Dekker, New York, 2004.
26. M. Villar, F. Alava, I. Lavilla, C. Bendicho, Operational speciation of thallium in environmental solid samples by electrothermal atomic spectrometry according to the BCR sequential extraction scheme, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 1424.
27. H. Th. Uggerud, W. Lund, Modifiers effects from palladium and iridium in the determination of arsenic and antimony using electrothermal vaporisation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **54** (1999) 1625.
28. M. B. O. Giacomelli, M. C. Lima, V. Stupp, R. M. C. Junior, J. B. B. Silva, P. B. Barrera, Determination of As, Cd, and Se in DORM-1 dogfish muscle reference material using alkaline solubilization and electrothermal atomic absorption spectrometry with Ir+Rh as permanent modifiers or Pd+Mg in solution, *Spectrochimica Acta Part B*, **57** (2002) 2151.
29. M. B. O. Giacomelli, J. B. B. Silva, T. D. Saint'Pierre, A. J. Curtius, Use of iridium plus rhodium as permanent modifier to determine As, Cd and

- Pb in acids and ethanol by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal* **77** (2004) 151.
30. R. D. Ediger, Atomic absorption analysis with the graphite furnace using matrix modification, *Atom. Absorp. Newslett*, **14** (1975) 127.
31. D. L. G. Borges, L. F. Dias, M. A. M. S. Veiga, A. J. Curtius, Determination of cadmium in sediments and sewage sludge by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using iridium as permanent modifier, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 291.
32. A. S. Luna, H. B. Pereira, I. Takase, R. A. Gonçalves. R. E. Sturgeon, R. C. Campos, Chemical vapor generation – electrothermal atomic absorption spectrometry: new perspectives, *Spectrochimica Acta Part B*, **57** (2002) 2047.
33. A. V. Flores, C. A. Pérez, M. A. Z. Arruda, Evaluation of zirconium as a permanent chemical modifier using synchrotron radiation and imaging techniques for lithium determination in sediment slurry samples by ET AAS, *Talanta* **62** (2004) 619.
34. O. Acar, Evaluation of V, Ir, Ru, V-Ir, V-Ru and W-V as permanent chemical modifier for the determination of cadmium, lead and zinc in botanic and biological slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **545** (2005) 244.
35. B. Welz, H. Becker-Ross, M.-D. Huang, S. Florek, U. Heitmann, M. G. R. Vale, High resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – What can we expect? *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 220
36. M. Schuetz, J. Murphy, R. E. Fields, J. M. Harnly, Continuum-source atomic absorption spectrometry using two dimensional charge coupled device, *Spectrochimica Acta Part B*, **55** (2000) 1895.
37. M. Harnly, A. Gilmutdinov, M. Schuetz, J. Murphy, Evaluation of photometric errors in absorptions measurements using spatial resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 1241.
38. M. Harnly, The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector, *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999) 137.

39. J. M. Harnly, C. M. M. Smith, D. N. Wichems, J. C. Ivaldi, P. L. Lundberg, B. Radziuk, Use of segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomisation, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 617.
40. S. Florek, H. Becker-Ross, High resolution spectrometer for atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **10** (1995) 145.
41. U. Heitmann, M. Schutz, H. Becker-Ross, S. Florek, Measurements of the Zeemann-splitting of analytical means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with a linear charge coupled device array, *Spectrochimica Acta Part B*, **51** (1996) 1095.
42. H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, Observation, identification and correction of structured molecular background by means of a continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 137.
43. B. Welz, D. L. G. Borges, U. Heitmann, S. Florek, M. D. Huang, *High resolution continuum source AAS and its application in food analysis*. In: Food Analysis, S. Caroli (ed.), in press, 2005.
44. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, *High-resolution continuum source AAS*, Willey-VHC Verlag GmbH & Co. KgaA, Weinheim, 2005.
45. A. G. Coedo, T. Dorado, I. Padilla, R. Maibusch, H.-M.Kuss, Slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry for steelmaking flue dust analysis, *Spectrochimica Acta Part B*, **55** (2000) 185.
46. H.-H. Lu, S.-J. Jiang, Organic acids as the modifier to determine Zn, Cd, Tl and Pb in soil by slurry sampling electrothermal vaporization inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* **429** (2001) 247.
47. N. J. Miller-Ihli, Solids analysis by GF AAS, *Anal. Chem.*, **64** (1992) 964A
48. M. A. Belarra, M. Resano F. Venheacke, L. Moens, Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how? *Trends Anal. Chem.*, **21** (2002) 828.

49. A. F. da Silva, desenvolvimento de métodos para determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS, Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
50. R. F. Herber, Use of solid sampling analysis for the determination of trace elements in tissues, *Microchem. J.*, **51** (1995) 46.
51. A. F. da Silva, D. L. G. Borges, B. Welz, M. G. R. Vale, M. M. Silva, A. Klassen, U. Heitman, Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high resolution monochromator and – CCD array detector, *Spectrochimica Acta Part B*, **59** (2004) 841.
52. C. Bendicho, M. T. C. de Loss-Vollebregt, Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **6** (1991) 353.
53. S. C. Sthepen, D. Littlejohn e J. M. Ottaway, Evaluation of a slurry technique for the determination of lead in spinach by electrothermal atomic-absorption spectrometry, *Analyst* **110** (1985) 1147.
54. Miller-Ihli, N. M., Baker, S. A., Microhomogeneity assessment using ultrasonic slurry sampling coupled with electrothermal vaporization isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **56** (2001) 1673.
55. N. M. Miller-Ihli, Slurry sampling preparation for simultaneous multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **3** (1988) 73.
56. P. B. Barrera, C. B. Alonso, M. A. Somoza, A. B. Barrera, Slurry sampling for determination of lead in marine sediments by electrothermal atomic absorption spectrometry using palladium-magnesium nitrate as chemical modifier, *J. Anal. At. Spectrom.* **9** (1994) 469.
57. P. B. Barrera, A. M. Piñero, J. M. Piñero A. D. Barrera, Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry determination lead, cadmium and manganese in human hair samples using rapid atomizer program, *J. Anal. At. Spectrom.* **12** (1997) 301.

58. P. Goodall, M. E. Foukes, L. Ebdon, Slurry nebulization inductively-coupled plasma spectrometry – The fundamental parameters discussed, *Spectrochimica Acta Part B*, **48** (1993) 1563.
59. L. Ebdon, M. Foukes, K. O'Hanlon, Optimized simultaneous multi element analysis of environmental slurry samples by inductively coupled plasma-atomic emission-spectrometry using a segmented array charge coupled detector. *Anal. Chim. Acta*, **311** (1995) 123.
60. M. H. Córdoba, I. L. Garcia, A fast method for the determination of lead in paprika by electrothermal atomic-absorption spectrometry with slurry sample introduction, *Talanta*, **38** (1991) 1247.
61. D. Bradshaw, W. Slavin, Rapid slurry analysis of solid coal and fly-ash samples, *Spectrochim. Acta Part B*, **44** (1989) 1245.
62. M. Hoenig, A. Cilissen, Robotized sampling device for graphite- furnace atomic absorption spectrometry slurry analysis with Varian SpectrAA instruments, *Spectrochim. Acta Part B*, **48** (1993) 1303.
63. S. Lynch, D. Littlejohn, Development of a slurry atomization method for the determination of cadmium in food samples by electrothermal atomization atomic-absorption spectrometry, *Talanta*, **37** (1990) 825.
64. M. Hoenig e P. Vanhoeyweghen, Alternative to solid sampling for trace metal determination by platform electrothermal atomic absorption spectrometry: Direct dispensing of powdered samples suspended in liquid medium, *Anal. Chem*, **58** (1986) 2614.
65. V. Majidi e J. A. Holcombe, Error analysis for sampling of slurries- sedimentation errors, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 753.
66. N. J. Miller-Ihli, Influence of slurry preparation on the accuracy of ultrasonic slurry electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **93** (1994) 1129.
67. S. J. Hawell e D. Barclay, On-line microwave digestion of slurry samples with direct flame atomic absorption spectrometric elemental detection, *Analyst*, **117** (1992) 117.
68. C. Bendicho e M. T. C. de Loss-Vollebregt, The influence of pyrolysis and matrix modifiers for analysis of glass materials by GF AAS using slurry introduction, *Spectrochim. Acta Part B* **45** (1990) 679.

69. M. S. Epstein, G. R. Carnrick, W. Slavin, N. J. Miller-Ihli, Automated slurry sample introduction for analysis of a river sediment by graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, **61** (1960) 1414.
70. L. Ebdon, A. S. Fisher, H. G. M. Parry e A. A. Brown, Direct atomic spectrometric analysis by slurry atomization. Part 10. Use of an air-ashing stage in electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **5** (1990) 321.
71. J. C. Andrade, F. C. Strong e N. J. Martin, Rapid determination of zinc and iron in foods by flow-injection analysis with flame atomic-absorption spectrophotometric and slurry nebulization, *Talanta*, **37** (1990) 825.
72. J. A. Holcombe e V. Majidi, Errors analysis for sampling of slurries-volumetric errors, *J. Anal. At. Spectrom.*, **4** (1989) 423.
73. N. J. Miller-Ihli, Communications. Automated ultrasonic mixing accessory for slurry sampling into a graphite furnace atomic absorption spectrometer, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **4** (1989) 295.
74. S. M. Maia D. Pozebom, A. J. Curtius, Determination of Cd, Hg, Pb and Tl in coal and coal fly ash slurry using electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry and isotopic dilution, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **18** (2003) 330.
75. D. C. Grégoire, N. J. Miller-Ihli, R. E. Sturgeon, Direct analysis of solids by ultrasonic slurry electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9** (1994) 605.
76. C. E. C. Magalhães, M. A. Z. Arruda, Amostragem de suapensões: emprego da técnica na análise direta de amostras, *Quim. Nova*, **21** (1998) 459.
77. M. J. Cal-Prieto, M. Felipe-Sotelo, A. Carlosena, J. M. Andrade, P. López-Mahía, S. Muniategui e D. Prada, Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS). A literature review from 1990 to 2000, *Talanta* **56** (2002) 1.
78. P. Heininger, J. Pelzer, R. Henrion, G. Henrion, Results of a complex round robin test with four river sediments, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **360** (1998) 344.

79. D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova, L. Lampugnani, A. D'Ulivo, R. Georgieva, Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry – advances, anticipations and reality, *Spectrochimica Acta Part B*, **55** (2000) 473.
80. A. B. Volynsky, Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B*, **59** (2004) 1799.
81. I. López-García, M. Sánchez-Merlos e M. Hernández-Córdoba, Arsenic and antimony determination in soils and sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry with slurry sampling, *Spectrochim. Acta Part B*, **52** (1997) 437.
82. U. Kurfürst, General Aspects of the graphite Furnace Solid Sampling Method, in: U. Kurfürst (ed), *Solid Sample Analysis*, Springer, Berlin, Alemanha (1998) 115.
83. M.G.R. Vale e B. Welz, Spectral and non-spectral interferences in the determination of thallium environmental materials using electrothermal atomization and vaporization techniques – a case study, *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2002) 1821.
84. D. L. G. Borges, Determinação de elementos traço em carvão por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica. Dissertação (mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2005.