

EMPREGO DA MODIFICAÇÃO QUÍMICA PERMANENTE PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM MATRIZES DIVERSAS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE

Resumo

A técnica de Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite é uma das técnicas mais amplamente empregadas na determinação de elementos traço. A técnica apresenta boa seletividade e sensibilidade, e a possibilidade de análise direta com um mínimo ou nenhum preparo da amostra. Além das vantagens da ET AAS, o uso de modificadores químicos permanentes melhora a estabilidade térmica do analito, permite o uso de altas temperaturas de pirólise, e, conseqüentemente melhor eliminação da matriz. Na maior parte dos casos, a modificação permanente também estende a vida útil do tubo de grafite. Esta técnica também pode ser utilizada para várias espécies de amostras como amostras ambientais, biológicas, águas, suspensões, combustíveis, entre outras. Este artigo registra os últimos avanços no uso de modificadores permanentes para determinação de elementos traço por ET AAS em diferentes espécies de amostras sem nenhum preparo ou com um mínimo preparo das amostras.

Palavras-chave: ET AAS, forno de grafite, modificadores permanentes, elementos-traço

Summary

Electrothermal atomic absorption spectrometry (ET AAS) employing a graphite furnace is one of the most widely used techniques in trace element determination. It presents good selectivity and sensitivity, and the possibility of direct analysis with minimal or no sample preparation. Besides the advantages of ET AAS, the use of permanent chemical modifiers improves analyte thermal stability, allows high pyrolysis temperatures, and consequently better matrix elimination. In most of the cases, the permanent modifiers extend the graphite tube life time. This technique can be used for various kinds of samples like environmental and biological ones, waters, slurries, fuels, and others. This paper reports on the latest advances in the use of permanent modifiers to determine trace elements by ET AAS in some different kinds of samples with and without previous sample preparation.

Keywords: ET AAS, graphite furnace, permanent modifiers, trace elements

Introdução

Para a determinação de elementos traço, a técnica da Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (ET AAS) é bastante apropriada e tem sido amplamente usada devido a sua seletividade, sensibilidade e capacidade de analisar com a mínima ou nenhuma preparação, matrizes diver-

sas como sedimentos, tecidos biológicos, fluidos corpóreos, água, alimentos, combustíveis, e outros (1-3).

O forno de grafite permite que a eliminação da matriz, cuja presença pode diminuir a performance analítica, e a atomização da amostra, ocorram em etapas distintas, através de

*Roberta Eliane Santos Froes,
Cláudia Carvalhinho
Windmüller e
José Bento Borba da Silva**

Departamento de Química,
Universidade Federal de Minas
Gerais

* Autor para correspondência:
Av. Antônio Carlos, 6627
CEP: 31270-901. Belo
Horizonte. MG
E-mail: bentojb@terra.com.br

um programa de temperatura do forno, sendo este o principal diferencial entre a técnica de ET AAS e a da Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (FAAS). A Tabela I apresenta um típico programa de forno utilizado na determinação de metais por ET AAS.

Na etapa de secagem ocorre a evaporação do solvente da amostra seguida da destruição da matriz na etapa de pirólise, com conseqüente eliminação dos concomitantes da amostra. A atomização é a etapa na qual ocorre a formação da nuvem atômica do analito e a leitura do sinal de absorvância. Dependendo de cada caso, pode ocorrer uma etapa de pré-pirólise.

Mesmo ocorrendo etapas distintas pode haver perdas de analito na etapa de pirólise ou a presença de concomitantes da amostra ainda não eliminados na etapa de atomização, causando interferências. A modificação química é uma prática comum em determinações por ET AAS cuja função é aumentar a estabilidade térmica do analito e/ou a eficiência da etapa de pirólise por aumento na volatilização da matriz, eliminando, assim, interferências provocadas pela matriz ou concomitantes presentes na amostra.

O modificador químico pode atuar de duas formas: combinando-se com o analito, aumentando sua estabilidade térmica ou combinando-se com a matriz aumentando sua volatilidade.

Características de um modificador químico

Os elementos utilizados como modificadores químicos são geralmente metais e devem apresentar as seguintes características:

- Estabilizar o analito a pelo menos 1000°C para garantir a total eliminação da matriz na etapa de pirólise;
- Não diminuir a vida útil do tubo de grafite;
- Ser disponível em alto grau de pureza para evitar contaminações;
- Ser raramente determinado por ET AAS;

- Não afetar negativamente a sensibilidade da técnica;
- Não contribuir para a absorção de fundo;
- Ser o mais universal possível.

Modificação química: convencional e permanente

Existem dois tipos de modificação química: a modificação química convencional, onde o modificador está presente em solução e é adicionado antes, depois ou conjuntamente com a amostra e a modificação química permanente, na qual o modificador é impregnado previamente na superfície da plataforma ou na parede do forno de grafite.

A impregnação da superfície da plataforma e das paredes do forno pode ocorrer de três formas:

- Por embebeção do forno ou da plataforma submetida a uma solução do reagente modificador por certo tempo. É pouco utilizada devido à baixa eficiência de impregnação (4).
- Por eletrodeposição do elemento sobre a superfície do forno ou sobre a plataforma. Requer a montagem de uma célula eletroquímica (Figura 1) e apresenta a desvantagem de

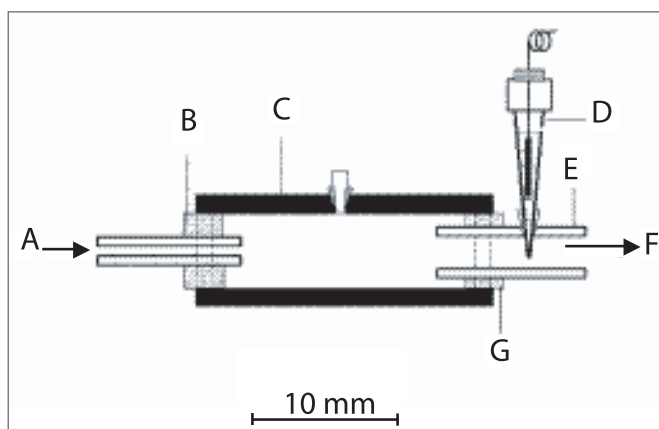


Figura 1. Diagrama esquemático da célula: (A) entrada de solução, (B) paredes de silicone, (C) Eletrodo de trabalho (tubo de grafite), (D) eletrodo de referência, (E) Eletrodo auxiliar, (G) Tubo de silicone

Tabela I. Exemplo de um programa de forno típico

Etapa	Temperatura/°C	Rampa/s	Permanência/s	Vazão de Argônio mL min ⁻¹
1	90	5	10	250
2	140	5	10	250
3	Variável	10	20	250
4*	Variável	0	5	0
5	2500	1	5	250
6	20	1	5	250

* leitura nesta etapa

cobrir totalmente a superfície da plataforma impedindo a presença de sítios de carbono ativo (5).

c) Deposição térmica do metal introduzido no forno. É a prática mais utilizada, pois é obtida pelo próprio programa do forno e não recobre totalmente a superfície da plataforma (6).

Vantagens da modificação química permanente

Em relação à modificação química convencional, a modificação química permanente apresenta as seguintes vantagens (5,7,8):

- Fácil e rápida obtenção da camada de modificador sobre a plataforma ou paredes do forno de grafite;
- Aumenta a velocidade da análise, pois elimina o tempo de secagem do modificador e a etapa de pipetagem do mesmo;
- Não necessita ser um sal de elevada pureza, pois ocorre limpeza *in situ* durante a obtenção da camada, acarretando em um menor custo da análise;
- Atua como catalisador (para halogenetos, ácidos, álcoois e outros sais) em matrizes complexas permitindo a análise de algumas matrizes diretamente sem nenhuma ou com mínima digestão prévia;
- Geralmente, aumenta consideravelmente a vida útil do forno;
- Permite que o ET AAS se transforme em um Digestor Analisador Sequencial.

Elementos utilizados como modificadores químicos

Os principais elementos já utilizados como modificadores químicos convencionais são o Cu, Ni, Pd/Mg(NO₃)₂(5), ácido cítrico (9), entre outros. Como modificadores químicos permanentes são utilizados os elementos do grupo da platina (Pt, Ir, Ru, Rh) e os elementos formadores de carbetos (Zr, W, Nb, Ta), e também misturas destes.

Mecanismos de ação da modificação química: convencional e permanente

Têm sido grandes os esforços para se tentar elucidar o mecanismo de ação dos modificadores químicos. Apenas para os elementos do grupo da platina, Volynsky (10) publicou uma revisão com 284 citações literárias.

Várias suposições, muitas vezes contraditórias, têm sido propostas como o mecanismo de ação dos modificadores químicos permanentes. Ortner *et al.* (5) apresentam alguns “fatos” (parâmetros baseados em sua própria investigação e evidências experimentais) na tentativa de tornar claro tal mecanismo. Para elementos formadores de carbetos, eles propõem que uma cobertura de carbetos refratários é formada na superfície da plataforma. Com a adição da amostra e elementos formadores de oxoânions e a elevação da temperatura, ocorre a formação de uma mistura de óxidos de elevada estabilidade térmica contendo óxido do analito e óxido do metal refratário. A elevação da temperatura na etapa de atomização acarreta na quebra de ligações promovendo a recon-

versão do óxido do metal refratário em carбето, evolução de CO e atomização do analito livre. A Figura 2 apresenta uma reação esquemática do mecanismo proposto.



Onde

M_xO_y : óxido do metal refratário;

A_xO_z : óxido do analito;

$(x+z)C$: sítio de carbono ativo;

M_xC : carбето do metal refratário;

A : analito livre.

Figura 2. Representação esquemática do mecanismo de ação dos modificadores do grupo de elementos formadores de carbetos

Segundo a mesma revisão (5), os elementos do grupo da platina apresentam a vantagem de formar compostos de intercalação com os átomos de carbono da superfície da plataforma ou paredes do forno na etapa de secagem e a conseqüente ativação dos átomos intercalados. Os átomos do metal ativados formam fortes ligações covalentes com o analito promovendo a estabilização do mesmo até elevadas temperaturas. Na etapa de pirólise ocorre a quebra dessa estabilidade e a liberação e atomização do analito. A Figura 3 apresenta uma reação esquemática do mecanismo proposto.



Onde

M_xO_y : óxido do metal refratário;

A_xO_z : óxido do analito;

$(x+z)C$: sítio de carbono ativo;

M_xC : carбето do metal refratário;

A : analito livre.

Figura 3. Representação esquemática do mecanismo de ação dos modificadores do grupo da platina

A modificação química permanente pode ser aplicada na determinação de metais traço em diversos tipos de amostras; algumas delas serão apresentadas a seguir.

Amostras ambientais

Alguns elementos presentes no ambiente, seja no solo, em águas, em sedimentos de rios e lagos, por exemplo, entram facilmente na cadeia alimentar podendo se tornar um risco para a saúde humana.

A análise de solos, sedimentos e águas, permite uma investigação histórica dos seus reservatórios ou terrenos, pois eles registram mudanças que podem ter ocorrido, como con-



taminação por elementos tóxicos naquele ambiente. Permite também a determinação de teores e a especiação de elementos presentes naquele meio o que é de grande importância para uma avaliação ambiental.

A técnica de ET AAS associada à modificação permanente, tem sido uma das alternativas mais empregadas na determinação de baixas concentrações de elementos tóxicos presentes em amostras ambientais.

Lima *et al* (11). avaliaram a atuação de diferentes elementos como modificadores permanentes (Rh, Ir, Ru, W-Ir, W-Rh, W-Ru) na determinação de arsênio em amostras ambientais como cinza, coque, carvão mineral, sedimentos de rios e lagos, solos e água de esgoto tratada. Volumes de 20 μ l das amostras de água foram diretamente introduzidas no forno previamente tratado com o modificador permanente. As amostras sólidas foram decompostas por microondas com a adição de HNO₃ \ HCl \ HF. Da solução resultante, 20 μ l foram coletados e inseridos no tubo tratado com o modificador. O emprego das misturas de tungstênio com metais como Ir, Ru e Rh apresentaram melhor desempenho na determinação de arsênio proporcionando temperatura de pirólise elevada (1100 – 1400°C), baixas massas características (37,0 – 38,0pg), melhor recuperação dos valores certificados (95 – 105%) e menores limites de detecção, com valores de 0,31 – 0,33 μ g g⁻¹ para amostras sólidas e 1,26 – 1,30 μ g g⁻¹ para águas.

Em um outro estudo, Lima *et al* (12). avaliaram a atuação dos mesmos elementos como modificadores permanentes na determinação de chumbo em amostras ambientais (como solo, sedimentos, etc). As amostras foram digeridas em microondas na presença de ácido. As soluções resultantes foram inseridas no forno tratado com o modificador permanente.

As temperaturas de pirólise obtidas foram 1100°C para amostras aquosas e 900°C para amostras sólidas. O uso de tungstênio associado a um metal nobre apresentou melhores características analíticas em comparação ao uso apenas do metal sem a mistura. Neste estudo, foram obtidas massas características de 18,0 – 18,2pg, limite de detecção entre 0,14 – 0,15 μ g g⁻¹ para amostras sólidas e 0,58 – 0,60 μ g g⁻¹ para amostras aquosas com aumento da vida útil do forno de grafite para 350 ciclos de atomização.

Chumbo também foi determinado em amostras biológicas digeridas (plâncton) e sedimentos de rio por ET AAS empregando a combinação W-Rh como modificador permanente (13). O emprego do forno com plataforma tratada com 250 μ g W e 200 μ g Rh foi mais eficiente que o modificador convencional obtendo uma recuperação do Pb de 95,2 a 102,3%. A plataforma permaneceu estável por 350 ciclos de atomização. Os limites de detecção obtidos para o chumbo foram de 15,5 e 124ng g⁻¹ para o material biológico e o sedimento respectivamente.

Elementos voláteis como o mercúrio têm sido determinados em amostras ambientais empregando a modificação permanente. Bulska *et al*. utilizaram Pd, Au, Rh e Ir como modificadores permanente na determinação de Hg. Pd termi-

camente depositado estabilizou a plataforma em até 50 ciclos de atomização enquanto que com Pd eletrodepositado e a mistura Au-Rh apresentaram uma vida útil do forno acima de 500 ciclos de atomização. A temperatura de pirólise obtida foi de 1800°C e massa característica de 110pg.

A técnica de amostragem sólida acoplada ao forno de grafite, (SS – ET AAS), é uma das mais utilizadas para a determinação direta de traços de metais em amostras sólidas introduzidas diretamente no atomizador. Apresenta muitas vantagens em relação às técnicas convencionais como o curto tempo de preparação da amostra (ou nenhum em alguns casos), pequena quantidade de reagente consumida, redução dos riscos de contaminação, melhores limites de detecção e possibilidade, em alguns casos, do emprego de soluções aquosas para a calibração do método.

A performance de quatro elementos como modificadores (Ir, Pd, Rh, Ru) foi investigada para a determinação de mercúrio em amostras de cinza, lodo e sedimentos, pelo sistema SS - GF AAS por Silva *et al* (15). O método não requer nenhum tratamento das amostras apenas a maceração\homogeneização seguida de análise direta.

Sem o uso de modificadores permanentes, perdas começaram a acontecer entre 150 e 300°C dependendo da amostra. Com este estudo, não ficou evidente a vantagem de um modificador apenas para todas as amostras, pois a estabilização do mercúrio está também associada a qual espécie de mercúrio (colocar igual em todo o texto) que está presente nas amostras e a presença de certos constituintes como proposto por Bombach *et al* (16).

As massas características obtidas para cada amostra foram menores que as obtidas sem a aplicação de modificador (exceto para sedimentos de rio). O limite de detecção obtido foi de 0,2 μ g g⁻¹.

A técnica da nebulização ultrasônica acoplada a amostragem sólida e ao forno de grafite (USSS ET AAS) foi usada por Baralkiewicz *et al* (17) para a determinação de cádmio em sedimentos de lagos otimizando algumas variáveis. De 10 a 200mg de amostra foram transferidas para frascos de polietileno onde 100ml e adicionados de quatro soluções: 0,5 e 5 % (v/v) em HNO₃, 0,5 e 5% (v/v) em HNO₃ + 0,1%(v/v) de Triton X-100. Após serem submetidas ao microondas, volumes de 20 μ L das amostras foram inseridas no forno tratado previamente com W-Rh como modificador permanente. Aliquotas de Pd + Mg(NO₃)₂ foram utilizadas como modificador convencional, sendo também testada a combinação de NH₄H₂PO₄, também da forma convencional, além de W-Rh como modificador permanente.

Sem a presença de modificadores, perdas de Cd foram detectadas a partir de 600°C. Com o W-Rh como modificador permanente, o cádmio permaneceu estável até 1200°C para amostras de sedimentos. Com o uso de Pd/Mg(NO₃)₂ obteve-se uma temperatura ótima de pirólise de 950°C e a combinação de W-Rh + NH₄H₂PO₄ estabilizou o analito a uma temperatura de pirólise de 1300°C.

ET AAS associada a monocromador de alta resolução, foi

empregada na determinação de tálio em amostras de cinzas (18). Interferências espectrais foram investigadas e eliminadas no desenvolvimento da metodologia que utiliza amostragem sólida. Irídio foi aplicado como modificador permanente. O limite de detecção obtido foi de $0,01 \mu\text{g g}^{-1}$

Modificadores químicos também são utilizados para a determinação de elementos que apresentam alta temperatura de atomização. Nestes casos, a principal função do modificador é aumentar a vida útil do forno de grafite.

Flores *et al.* (8) avaliou o ródio como modificador permanente e a adição de acetilacetato como agente complexante para a determinação de escândio em amostras de sedimentos. O agente complexante aumenta a volatilidade do analito que apresenta alta temperatura de atomização.

Após a secagem da amostra de sedimento, foi adicionado 6,0ml de 3:1:2 (v/v) da mistura HCl:HNO₃:HF respectivamente. A suspensão formada foi então submetida a um banho ultrassônico. 10 μ l da solução de acetilacetato foram adicionados a 20 μ l da solução resultante e inseridos no atomizador tratado com ródio. O uso simultâneo do agente complexante e do modificador permanente propiciou as características mais desejáveis como a alta volatilidade, nenhum efeito de memória, aumento da vida útil do forno (400 ciclos), altas temperaturas de pirólise e atomização (1500 e 2550°C), boa sensibilidade (limite de detecção e quantificação de 0,19 e 0,62 $\mu\text{g l}^{-1}$) e massa característica de 61,3pg.

O molibdênio e sua combinação com metais nobres também tem sido utilizado como modificador permanente (19). Nesse estudo, cádmio e chumbo foram determinados em amostras de sedimentos e solos. Uma mistura ácida (HNO₃/HCl/HF) foi adicionada às amostras que, em seguida, foram submetidas ao microondas. Após esta etapa, as amostras foram levadas a secar para a eliminação do ácido e o resíduo foi dissolvido e transferido para frascos de 25 ou 50mL. A plataforma do forno de grafite foi tratada com Mo, Ir, Ru, Mo-Ir, Mo-Ru. A mistura de Pd/Mg(NO₃)₂ foi utilizado como modificador convencional, para efeito de comparação.

Com as combinações de Mo-Ir e Mo-Ru foram obtidos melhores temperaturas de pirólise para o cádmio e chumbo (700 e 1000°C, respectivamente). A massa característica e o limite de detecção obtidos para o cádmio foram 1,1pg e 0,01 $\mu\text{g g}^{-1}$ para ambas combinações. Para o chumbo, as massas características e o limite de detecção foram 19pg (Mo-Ir), 20pg (Mo-Ru) e 0,09 $\mu\text{g g}^{-1}$ para as duas combinações. O estudo de recuperação obtido para os analitos foi de 98 – 102% o que qualifica estas combinações como uma opção para a determinação de cádmio e chumbo em matrizes complexas semelhantes a sedimentos e solos sem nenhum tratamento químico exaustivo.

Acar *et al.* (20) avaliaram a atuação de V, Ir, Ru, V-Ir, V-Ru e V-W como modificadores permanentes na determinação de cádmio, chumbo e zinco em amostras botânicas e biológicas. As combinações V-Ir, V-Ru e V-W permaneceram estáveis na superfície por aproximadamente 250-300 ciclos de atomização. Dentre elas, a combinação V-Ir apresentou

melhor performance obtendo massas características e limites de detecção de 1,0pg e 3ng L⁻¹ para o Cd, 18pg e 17ng g⁻¹ para Pb e 0,7pg e 4ng g⁻¹ para Zn respectivamente.

Em casos em que a amostra apresenta concentrações muito baixas, são empregadas alguns artificios associados à ET AAS e à modificação permanente como a extração em fase sólida e líquida (21-24). Estes procedimentos requerem um consumo grande de tempo, amostras e reagentes além de estarem sujeitos à contaminação e perdas.

Um outro procedimento que tem sido usado associado à técnica de ET AAS e à modificação permanente é o sistema FI, injeção em fluxo, que é uma excelente ferramenta para separação e pré-concentração em linha. Queiroz *et al.* (25) empregaram um sistema em fluxo para a determinação de cobre em água do mar por ET AAS, utilizando forno de grafite tratado com W-Rh (1,00 $\mu\text{g } \mu\text{l}^{-1}$ de W e 0,8 $\mu\text{g } \mu\text{l}^{-1}$ Rh) como modificador permanente. Uma mini coluna carregada com 1-(2-tiazolylazol)-2-naphthol (TAN) foi utilizada para a retenção de cobre. O limite de detecção do cobre foi de 5ng L⁻¹ e o estudo de recuperação variou entre 93,2 a 99,6%. A temperatura de pirólise obtida foi de 1300°C e o tubo se manteve estável até 1500 ciclos de atomização com retratamento a cada 350 ciclos.

Em um outro trabalho, empregando sistema em fluxo, Stripetkis *et al.* (26) propuseram a determinação de selênio por sistema FI acoplado a ET AAS e usando o irídio como modificador permanente em água potável. Para tal estudo foi utilizado uma micro coluna contendo uma resina aniônica (Dowex IX8), forno de grafite tratado com 100 μ L de solução de irídio 1000g⁻¹. A justificativa para a utilização da modificação permanente preferencialmente a utilização do modificador convencional Pd/Mg(NO₃)₂ é que esta solução apresenta viscosidade elevada sendo dificilmente eluída pelas colunas do sistema de pré-concentração. O limite de detecção obtido foi de 10ng L⁻¹ e o estudo da recuperação variou de 97-103%.

Amostras de águas potáveis foram analisadas diretamente por Pereira *et al.* (1) na determinação de Al, Cd, Cr e Pb, avaliando a performance de Ir, Ru, Rh e Zr como modificadores permanentes. Para o cádmio, o melhor modificador foi o Rh obtendo temperatura de pirólise e atomização de 400 e 1100°C, massa característica de 1,0pg e limite de detecção de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para o cromo o Rh também apresentou a melhor performance obtendo temperatura de pirólise e atomização de 1000 e 2200°C, massa característica de 5,3pg e limite de detecção de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$. O alumínio e chumbo foram determinados utilizando zircônio como modificador permanente. Para o alumínio a temperatura de pirólise obtida foi de 1000°C e temperatura de atomização de 2500°C, massa característica de 19pg e limite de detecção de 0,4 $\mu\text{g L}^{-1}$. Já para o chumbo, temperatura de pirólise e atomização de 700 e 2400°C, massa característica de 30pg e limite de detecção de 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Um procedimento para a determinação de cádmio, cromo e chumbo em suspensão de sedimentos marinhos foi propos-

to por Pereira *et al.* (27) uma mistura de HNO_3 3% e H_2O_2 10% foi utilizada para solubilizar a amostra que se manteve homogênea com ar produzido por uma bomba de aquário. Para o cádmio, o melhor modificador permanente foi o irídio apresentando temperaturas de pirólise e atomização de 400 e 1300°C respectivamente, massa característica de 2,3pg e limite de detecção de $0,1\mu\text{g L}^{-1}$. Para o cromo, o elemento que apresentou melhor performance como modificador permanente foi o zircônio, permitindo temperaturas de pirólise e atomização de 1500 e 2500°C, respectivamente. A massa característica obtida foi de 6,6pg e limite de detecção de $3,4\mu\text{g L}^{-1}$. O zircônio também apresentou melhor performance como modificador permanente na determinação de chumbo proporcionando temperatura de pirólise e atomização de 600 e 1400°C, massa característica de 8,3pg e limite de detecção de $3,6\mu\text{g L}^{-1}$.

As, Se e In foram determinados em matriz de sulfato de sódio utilizando Pd, Rh e Ru como modificadores permanentes (28). Neste tipo de matriz, Ru e Rh não apresentam um bom desempenho possibilitando uma temperatura de pirólise de apenas 600°C para o As. O Pd como modificador permanente permite que As e In sejam determinados quase que livres de interferências. A diferença entre o desempenho dos elementos do grupo da platina como modificadores permanentes pode estar relacionada à particular interação entre cada elemento e a matriz de sulfato de sódio.

Cádmio foi determinado em presença de ácidos minerais utilizando metais nobres (Pd, Rh ou Pd+Rh) eletrodepositados como modificadores permanentes (29). Foram utilizadas soluções de 16% HNO_3 , 28% HCl e a mistura dos dois (água régia). Todos os modificadores testados estabilizaram o cádmio a uma temperatura de 800°C em presença de HNO_3 e água régia. Em presença de HCl, a temperatura de pirólise máxima obtida foi de 500°C.

Fluidos e tecidos biológicos

A determinação da concentração de metais em fluidos e tecidos biológicos como sangue, urina, cabelo, vísceras, unhas e etc, tem sido utilizada como uma ferramenta eficaz para o controle de estados de carências nutricionais de elementos essenciais à vida humana, bem como possíveis patologias associadas a níveis elevados de determinados metais potencialmente tóxicos.

O sangue constitui uma excelente fonte para avaliação de contaminação devido à exposição crônica ou aguda de contaminantes. A excreção de elementos através da urina torna esta um material de grande interesse terapêutico e de investigação toxicológica.

Existem algumas dificuldades na determinação de certos elementos no sangue e na urina por serem, nestes, as concentrações geralmente pequenas e dependentes do tempo. O cabelo humano é uma alternativa, pois apresenta altos níveis de concentração de metais em relação ao sangue e a urina, permitindo a determinação de elementos menores e

traço, e a vantagem de ser facilmente coletado, transportado e armazenado. Por outro lado, espécies químicas podem ser incorporadas pelo cabelo por mecanismos exógenos e endógenos. Os mecanismos endógenos são os mais importantes quando se deseja avaliar se existe algum tipo de desequilíbrio nutricional e/ou intoxicação ambiental. Mesmo havendo uma contribuição dos mecanismos exógenos a concentração total de um elemento, procedimentos de lavagem do cabelo têm sido amplamente discutidos e aplicados com o objetivo de minimizar problemas em interpretações médicas de resultados (2,30,31).

A determinação de elementos-traço em amostras biológicas por algumas técnicas apresenta sérias dificuldades por se tratar de matrizes complexas que requerem um extensivo pré-tratamento. A técnica de ET AAS associada à modificação química permanente tem sido aplicada à determinação de elementos traço com boas exatidão e precisão, sendo necessário, apenas um rápido pré-tratamento da amostra.

Y.Zhou *et al.* (32) determinaram chumbo em sangue utilizando W-Rh como modificador químico permanente. As amostras de sangue foram diluídas 1:9 com Triton X-100/ HNO_3 . Uma mistura de $500\mu\text{g}$ de W-Rh foi utilizada como modificador químico permanente e uma solução contendo 0,2% (m/v) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, como modificador químico convencional.

A performance de dois tipos de fornos de grafite foi analisada, obtendo-se uma sensibilidade de 31pg e limite de detecção de $1,5\mu\text{g dL}^{-1}$ para forno padrão de aquecimento transversal (THGA) e 25pg e limite de detecção de $1,0\mu\text{g dL}^{-1}$ para forno com extremidades afiladas (*end capped tube*). O metal utilizado para comparação foi o chumbo, sendo estabilizado a uma temperatura de 750°C. O re-tratamento do forno, feito após 350 ciclos de atomização, com W-Rh promoveu um aumento na sua vida útil de 2 a 3 vezes.

Magalhães *et al.* (31) determinaram Al em soro e urina utilizando rutênio como modificador permanente. As amostras de urina foram diluídas 1:1 em HNO_3 1% (v/v) enquanto que amostras de soro foram diluídas na mesma proporção, em HNO_3 1%(v/v) contendo Triton X-100 na concentração de 0,1% (v/v).A técnica permitiu que a diluição fosse feita nos próprios copos do amostrador automático evitando perdas e contaminações. Um tubo tratado com $500\mu\text{g}$ de rutênio foi utilizado como modificador permanente e uma solução de $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$ como modificador convencional. O emprego do rutênio como modificador químico permanente apresentou melhor desempenho na determinação de Al. As massas características obtidas foram 33pg para a urina e 31pg para o soro enquanto que com $\text{Pd/Mg}(\text{NO}_3)_2$, obteve-se 41pg para urina e 34pg para o soro. O forno de grafite teve um aumento da sua vida útil de aproximadamente 600 ciclos de atomização.

Em um outro trabalho Magalhães *et al.* (33) determinaram bismuto em urina avaliando a performance de Pd/Mg em solução, Ir em solução, Ru, Ir e Zr e Ir + Rh, independentemente como modificadores permanentes. O processo de diluição da



amostra e a aplicação do modificador químico foram semelhantes ao trabalho anterior (31). A mistura Ir + Rh possibilitou o uso de uma temperatura de pirólise e de atomização de 900 e 1400°C, respectivamente, e um aumento da vida útil do forno de grafite para mais de 500 ciclos. A massa característica obtida foi de 29,2 pg com um limite de detecção de 50pg.

Barbosa *et al* (34) propôs a determinação de cromo em urina por ET AAS utilizando forno de grafite recoberto com tungstênio (eletrodepositado). Um volume de 20µl de urina foi depositados diretamente na superfície do forno obtendo temperaturas de pirólise e atomização de 1300 e 2500°C, respectivamente. A cobertura de tungstênio promoveu o aumento da vida útil do tubo para 800 ciclos de atomização. Para este método o limite de detecção obtido foi de 0,10µg L⁻¹.

Rutênio, irídio, zircônio, ródio e suas combinações foram testados como modificadores químicos (permanente ou em solução) para a determinação de selênio em urina humana por Pinto *et al* (35). Dentre as combinações testadas estão Ir+Rh, Zr+Rh, Zr+ Rh com co-injeção de Ir, Zr + Rh em solução e Zr + Rh com co-injeção de Rh sendo que este último foi o que apresentou melhor resultado. As amostras de urina humana foram diluídas 1:1 com solução contendo 1% (v/v) de HNO₃ e 0,02% (m/v) de cloreto de cetiltrimetilamônio. Com destas condições, foram obtidos uma massa característica de 26,0pg e um limite de detecção de 3,0µg L⁻¹. O estudo de recuperação obteve resultado de 100 a 103% e a sensibilidade permaneceu estável por aproximadamente 600 ciclos de atomização.

Cádmio, Pb e Pd foram determinados em sangue utilizando Ir e Ru como modificador permanente e extração em ponto de nuvem por Borges *et al*. (36) Os analitos foram complexados com DDTP e em seguida extraídos quantitativamente em um surfactante não iônico (Triton X-114). Massas de 500µg de Ir e Ru foram utilizados como modificador permanente na determinação de Cd e Pb e nenhum modificador foi necessário para a determinação de Pd. Os limites de detecção obtidos foram de 0,02µg L⁻¹ para o Cd, 0,08µg L⁻¹ para o Pb e 0,014µg L⁻¹ para o Pd.

Uma mistura de W-Rh com co-injeção de Rh foi utilizada como modificador permanente na determinação de Bi em urina e sangue integral por Barbosa *et al*. (37). A plataforma de um forno THGA foi tratada com 250µg de W + 200µg de Rh e co – injeção de 10µL de solução 10mg L⁻¹ de solução de Rh. As amostras de sangue integral e urina foram diluídas com uma solução contendo 1,0% (v/v) HNO₃ + 0,2% Triton X-100. Foram obtidos limites de detecção de 3,3µg L⁻¹ para a urina e 8,4µg L⁻¹ para o sangue. A temperatura de pirólise para ambas as amostras foi de 1100°C e a plataforma permaneceu estável até 350 ciclos de atomização.

O mesmo tipo de modificador foi testado por Zanão *et al*. (38) na determinação de selênio em sangue integral. A amostra foi diluída 1+4 (v/v) com uma mistura de 0,2% (v/v) em HNO₃ e 0,5%(v/v) em Triton X-100. Foi obtida uma temperatura de pirólise de 1300°C e um aumento na vida útil do forno de 200%.

Santos *et al*. (39) propuseram uma simples metodologia para a determinação de Cu, Pb e Mn em dente humano por ET AAS utilizando sistema de amostragem de suspensão e W-Rh como modificador permanente. A amostra de dente foi submetida a um pré- resfriamento seguida de um banho criogênico em nitrogênio líquido. Após a trituração, foram obtidas partículas menores que 150µm.

Para preparar a suspensão, foram necessários de 5 a 20mg da amostra adicionados de 1mL de solução contendo 0,04% de Triton X-100 e 0,2% (v/v) de HNO₃. W-Rh foram avaliados como modificador permanente. Foram obtidos limites de detecção de 34ng g⁻¹ para o Pb, 7,4ng g⁻¹ para o Mn e 18,0ng g⁻¹ para o Cu.

Wojciechowski *et al*. (40) determinaram Sb em frações de eluentes de separação cromatográfica contendo albumina, empregando Pd, Ir e Rh como modificadores permanentes. Em padrões aquosos Pd, Ir e Rh estabilizaram efetivamente o Sb. Porém, em presença de proteínas e eluente (0,01 mol L⁻¹ Tris-HCl em 1 mol L⁻¹ NaCl), O Pd perde o poder estabilizador. Uma temperatura de pirólise de 1500°C foi obtida com Ir e Rh.

Irídio e Rh também foram testados como modificadores permanentes na determinação de Ag, As, Bi, Cd e Sb por ET AAS (41). Água e tecido de ostra certificados foram analisados avaliando a exatidão e precisão do método. Altas temperaturas de pirólise (1400°C para As e Bi) foram obtidas e a vida útil do forno de grafite variou de 50 a mais de 1000 ciclos de atomização.

Uma alternativa ao tratamento de digestão ácida da amostra é um simples e rápido pré-tratamento com hidróxido de tetrametil amônio (TMAH), uma base forte, solúvel em água e que complexa e estabiliza analitos voláteis semelhantes a Se, I, Hg, Cd, B e As. (2,42)

Silva *et al*. (2) estudaram a determinação de Cd em várias amostras biológicas utilizando pré-tratamento com TMAH e um forno de grafite tratado com Ru como modificador permanente obtendo boas exatidão e precisão dos resultados. Massas de 100mg de amostras (hepatopâncreas de lagosta, fígado e músculo de peixe, sangue bovino e cabelo) foram misturados a 2mL de solução de TMAH 25% m/v, submetidas a banho de água a 60°C por uma hora e completadas a 50mL. O forno tratado com Ru permitiu o uso de uma temperatura de pirólise de 700 – 800°C e atomização de 1100 – 1200°C. A precisão do método variou de 0,7 a 3% dependendo do tipo de amostra exceto para o cabelo que foi de 8%. A modificação permanente com Ru proporcionou 275 ciclos de atomização sem o retratamento do forno.

O reagente TMAH também foi utilizado por Giacomelli *et al*. (43) na solubilização de músculo de peixe para determinação de As, Cd, Pb e Se por ET AAS. Uma pequena quantidade de TMAH foi adicionada a uma massa de músculo de peixe e posteriormente aquecida a 60°C por 10min.

As e Se apresentaram melhores resultados com a utilização de Pd/Mg(NO₃)₂ como modificador universal enquanto que Pb e Cd apresentaram melhores resultados com 250µg

de Ir + 250 μg de Rh como modificador permanente. Os limites de detecção e as massas características obtidos foram: para Cd 0,005 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 0,9pg; para Pb 0,04 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 7,6pg; As 0,4 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 13pg e Se 0,6 $\mu\text{g g}^{-1}$ e 20pg.

Combustíveis e derivados

A técnica de ET AAS também tem sido aplicada na determinação de elementos traço em matrizes como combustíveis e derivados. Aucélio *et al.* (44) propuseram uma metodologia para determinação seqüencial de Sb e Sn em óleos lubrificantes usados por ET AAS empregando Ru como modificador permanente. A amostra foi introduzida no forno na forma de micro-emulsão de óleo em água para tornar possível a calibração direta com padrões aquosos. O Modificador permanente se faz necessário devido às altas temperaturas de pirólise requeridas para este tipo de matriz. Boas recuperações foram obtidas para o Sb empregando amostras dopadas e para o Sn utilizando material certificado.

Em um outro estudo, Aucélio *et al.* (45) determinaram Sb, As e Se em gasolina e querosene na forma de micro-emulsões utilizando Ru como modificador permanente e Pd/Mg(NO₃)₂ como modificador convencional. A micro-emulsão foi preparada com o agente surfactante Triton X-100 apresentando assim melhores resultados. A metodologia empregada apresentou bons resultados e sensibilidade permitindo limites de detecção da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Cassella *et al.* (46) desenvolveram uma metodologia para a determinação de arsênio em fluxo aquoso de refinaria de petróleo contendo uma larga e desconhecida quantidade de compostos orgânicos voláteis. Foi utilizado um forno de grafite tratado com irídio como modificador permanente e um outro forno onde fora avaliado a atuação do irídio e paládio como modificadores em solução. Foi empregada a otimização por "Desing Doehlert" e verificou-se que a melhor condição para a determinação de arsênio foi a utilização de irídio como modificador permanente e a adição de 3% (v/v) de HNO₃ na amostra para evitar a volatilização do analito. Com tal metodologia as temperaturas de pirólise e atomização obtidas foram de 1000 e 2600°C, respectivamente, com uma massa característica de 25,7pg, limite de detecção de 3,4 $\mu\text{g L}^{-1}$ e limite de quantificação de 11,4 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Em um outro trabalho, Cassella *et al.* (47) determinaram arsênio e antimônio em nafta empregando ET AAS. Por ser uma matriz de constituintes bastante voláteis, foram testadas algumas substâncias como surfactantes (Triton X-100 e Brij-35) para promover a formação de microemulsão e modificadores químicos (Ir permanente, W-Ir permanente e Pd em solução. O Triton X-100 foi o melhor emulsificante quando aplicado a 1% m/v. Dentre os modificadores químicos, o Ir permanente apresentou melhor performance permitindo uma estabilização melhor de ambos os analitos. Para o arsênio, o limite de detecção foi 2,7 $\mu\text{g L}^{-1}$ e para o antimônio, foi 2,5 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Matrizes alcoólicas e ácidas também tem sido analisadas por ET AAS. Giacomelli *et al.* (48) propuseram a utilização da

combinação Ir e Rh como modificador permanente na determinação de As, Cd e Pb em etanol, metanol, ácido clorídrico, sulfúrico e fosfórico. A performance do modificador utilizado foi comparada com a da utilização de nitrato de paládio e magnésio em solução apresentando melhor recuperação, baixo sinal de fundo (*background*), rapidez na análise e RSD < 10% para todos os analitos.

Reyes *et al.* (3) estudaram procedimentos para determinação de níquel e chumbo em amostras de óleo diesel e gasolina por ET AAS comparando as performances de Pd/Mg como modificador convencional e Ir como modificador permanente. Microemulsões foram utilizadas para a estabilização dos analitos nas soluções orgânicas. O uso de Ir como modificador permanente apresentou melhores resultados como temperatura de pirólise e atomização de 1700 e 2600°C para o Ni e 1100 e 2000°C para o Pb. Os limites de detecção para Ni e Pb foram de 4,5 e 3,6 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Chumbo foi determinado em água extremamente salina derivada da exploração de petróleo por ET AAS empregando W-Ir como modificador permanente⁴⁹. As temperaturas de pirólise e de atomização foram 800 e 2200°C. Tanto a adição de padrão, como a calibração externa podem ser empregadas para a determinação de Pb neste tipo de amostra. Utilizando a calibração externa com solução 0,8mol L⁻¹ foi obtido um limite de detecção de 1,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ e um limite de quantificação de 5,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, com um RSD de 5%.

Alimentos e bebidas

Alimentos ingeridos crus podem ser fonte de vários elementos que podem por em risco a saúde humana. Por um outro lado, alguns elementos são essenciais ao organismo sendo necessária a ingestão destes.

Para a determinação de selênio em alimentos crus, Oliveira *et al.* (50) utilizaram a técnica ET AAS com forno de grafite tratado com W-Rh e W com co-injeção de Pd(NO₃)₂ como modificadores químicos. Por se tratar de matrizes heterogêneas como suco de frutas, leite e água de côco, foi adotado o procedimento de padronização interna com arsênio. Para este estudo, as amostras foram fortificadas com 25 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Se e de As. Estes elementos foram estabilizados a temperatura de pirólise acima de 1300°C e temperatura de atomização entre 2200 e 2300°C. O método apresentou boa recuperação (98-109%) para Se e limite de detecção de 0,35-0,70 $\mu\text{g L}^{-1}$. A massa característica obtida foi de 42pg. A utilização de W-Rh aumentou a vida útil da plataforma do forno de grafite para em torno de 500 queimas.

Em um outro estudo, Oliveira *et al.* (51) determinaram diretamente selênio em leite utilizando forno de grafite tratado com W com co-injeção de Pd em solução como modificador permanente avaliando a performance do arsênio e do germânio como padrões internos. O leite foi diluído (1:9 v/v) com HNO₃ (1% v/v) e 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de As e Ge foram adicionados à amostra. As massas características obtidas para o As e o Ge foram de 40pg. Os limites de detecção foram de 0,55 e 0,40 μg

L⁻¹ para o As e Ge, respectivamente. Sem o padrão interno o estudo de recuperação variou entre 70 – 80% enquanto que com o padrão interno variou entre 99-105%.

Selênio total foi determinado em amostras de cereais e produtos de padaria utilizando sistema de injeção de fluxo com geração de hidretos, acoplado a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (FI-HG-GFAAS) com plataforma tratada com Ir como modificador permanente (52). As amostras foram dissolvidas em uma mistura de HNO₃ + H₂O₂ e digeridas em um microondas. A 300°C o selênio elementar foi retido na superfície da plataforma tratada com Ir, após decomposição de H₂Se, e atomizado a 2200°C. A eficiência da geração do hidreto, o transporte e o armazenamento do analito foi de 86%. O limite de detecção foi de 0,06µg L⁻¹.

Alumínio, cádmio e chumbo foram determinados por ET AAS em amostras de cachaça (52) utilizando combinações

como Zr + Rh e Ir + Rh como modificadores permanentes. Para Al e Cd, os melhores resultados analíticos foram obtidos sem a utilização de modificador o que leva a assumir que a cachaça por si só atua como modificador permitindo uma melhor estabilização dos analitos. Temperaturas de pirólise e atomização para o Al foram 1000 e 2500°C, massa característica e limite de detecção de 9,0pg e 2,0µg L⁻¹, respectivamente. Para o Cd, as temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram de 1000 e 1400°C, respectivamente, com um limite de detecção e uma massa característica de 0,07µg L⁻¹ e 0,5pg, respectivamente. Para o Pb, os resultados foram semelhantes com ou sem a aplicação de modificadores permanentes. Sem uso de modificador as temperaturas ótimas de pirólise e atomização foram de 900 e 1900°C, com uma massa característica e limite de detecção de 11,0pg e 0,6µg L⁻¹, respectivamente.

Canuto *et al.* (54) desenvolveram um método para de-

Referências

- PEREIRA, L; AMORIM, I; SILVA, JBB. **Talanta**, 64, 395, 2004.
- SILVA, JBB; BORGES, DLG; Veiga, MAMS; CURTIUS, AJ; Welz, B. **Talanta**, 60, 977, 2003.
- REYES, MNM; CAMPOS, RC. **Spectrochim. Acta part B**, 60, 615, 2005.
- BULSKA, E; ILKOWSKA, K; HULANICKI, A. **Spectrochim. Acta part B**, 53, 1057, 1998.
- Ortner, HM; Bulska, E; Rohr, U; Schemmer, G; Weinbruch, S; Welz, B. **Spectrochim. Acta part B**, 57, 1835, 2002.
- Krata, A; Jedral, W; Bulska, E. **Microchim. Acta** (in press), 2005.
- Welz, B; Sperling, M. **Atomic Absorption Spectrometry** 3^a ed. Germany; Wiley-VCH, 1999.
- Flores, A; Pérez, C; Arruda, M. **Analytica Chim. Acta** 2005, 530, 299.
- Mattos, JCP; Nunes, AM; Martins, AF; Dressler, VL; Flores, EMM; **Spectrochim. Acta part B**, 60, 687, 2005.
- Volynsky, AB. **Spectrochim. Acta part B**, 55, 103, 2000.
- Lima, E; Brasil, J; Vagheti, J. **Talanta**, 60, 103, 2003.
- Lima, E; Brasil, J; Santos, A. **Anal. Chim. Acta**, 484, 233, 2003.
- Lima, E; Barbosa, FJ; Krug, FJ; Guaita, U. **J. Anal. At. Spectrom.**, 14, 1601, 1999.
- Bulska, E; Kandler, W; Hulanicki, A. **Spectrochim. Acta part B**, 51, 1263, 1998.
- Silva, A; Welz, B; Curtius, AJ. **Spectrochim. Acta part B**, 57, 2031, 2002.
- Bombach, G; Bombach, K; Klemm, W. **J. Anal. Chem.**, 350, 18, 1999.
- Baralkiewicz, D; Gramowska, H. **Anal. Chim. Acta**, 510, 249, 2004.
- Silva, AF; Borges, DLG; Welz, B; Vale, MGR; Silva, MM; Klassen, A; Heitmann, U. **Spectrochim. Acta part B**, 59, 841, 2004.
- Acar, O. **Anal. Chim. Acta**, 542, 280, 2005.
- Acar, O. **Anal. Chim. Acta**, 545, 244, 2005.
- Soylak, M; Elci, L; Dogan, M. **Talanta**, 42, 1513, 1995.
- Soylak, M; Soracoglu, S; Elci, L; Dogan, M. **Anal. Chem.**, 82, 225, 2002.
- Carbonell, V; Salvador, A; Dela Guardia, M; Fresenius J. **Anal. Chem.**, 342, 529, 1992.
- Chansaz, M; Winefordner, JD. **J. Anal. At. Spectrom.**, 3, 119, 1998.
- Queiroz, Z; Rocha, F; Knapp, G; Krug, FJ. **Anal. Chim. Acta**, 463, 275, 2002.
- Stripeikis, J; Pedro, J; Bonivardi, A; Tudino, M. **Anal. Chim. Acta**, 502, 99, 2004.
- Pereira, LA; Amorim, I; Silva, JBB. **Talanta** (in press)
- Volynsky, AB; Wennrich, R. **J. Anal. At. Spectrom.**, 16, 179, 2001.
- Piascik, M; Bulska, E. **Spectrochim. Acta part B**, 56, 1615, 2001.
- Barrera, PB; Constenha, EMV; Piñeiro, AM; Barrera, AB. **Anal. Chim. Acta**, 398, 263, 1999.
- Magalhães, CG; Lelis, LA; Rocha, CA; Silva, JBB. **Anal. Chim. Acta**, 464, 323, 2002.
- Zhou, Y; Zanão, RA; Barbosa, FJ; Parsons, PJ; Krug, FJ. **Spectrochim. Acta part B**, 57, 1291, 2002.
- Magalhães, CG; Nunes, BR; Giacomelli, MBO; Silva, JBB. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 18, 787, 2003.
- Barbosa, F; Souza, SS; Santos, D; Krug, FJ. **Microchem. J.**, 78, 713, 2004.
- Pinto, FG; Andrada, D; Magalhães, CG; Nunes, BR; Amorim, FR; Franco, M B; Saint-Pierre, TD; Silva, JBB; Curtius, AJ. **J. Bioanal. Chem.**, 28, 1, 2005.
- Borges, DLG; Veiga, MAMS; Frescura, VLA; Welz, B; Curtius, AJ. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 18, 501, 2003.
- Barbosa, FJ; Lima, EC; Zanão, RA; Krug, FJ; **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 16, 842, 2001.
- Zanão, RA; Barbosa, FJ; Souza, SS; Krug, FJ; Abdalla, AL. **Spectrochim. Acta part B**, 57, 291, 2002.
- Santos, DJ; Barbosa, FJ; Souza, SS; Krug, FJ. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 18, 939, 2003.
- Wojciechowski, M; Piascik, M; Bulska, E. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 16, 99, 2001.
- Silva, JBB; Giacomelli, MBO; Souza, IG; Curtius, AJ. **Microchem. J.**, 60, 249, 1998.
- Ribeiro, AS; Curtius, AJ; Pozebon, D. **Microchem. J.**, 64, 105, 2000.
- Giacomelli, MBO; Lima, MC; Stupp, V; Carvalho, RMJ; Silva, JBB; Barrera, PB. **Spectrochim. Acta part B**, 57, 2151, 2002.
- Giacomelli, MBO; Curtius, AJ; Welz, B. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 15, 1389, 2005.
- Aucélio, RQ; Curtius, AJ; Welz, B. **J. Anal. Atom. Spectrom.**, 17, 242, 2002.
- Cassella, RJ; Sant'Ana, OD; Santelli, RE. **Spectrochim. Acta part B**, 57, 1967, 2002.
- Cassella, RJ; Barbosa, BARS; Santelli, RE; Rangel, AT. **Anal. Bioanal. Chem.**, 379, 66, 2004.
- Giacomelli, MBO; Silva, JBB; Saint-Pierre, TD; Curtius, A. **J. Microchem. J.**, 77, 151, 2004.
- Oliveira, EP; Santelli, RE; Cassella, RJ. **Anal. Chim. Acta**, 545, 85, 2005.
- Oliveira, AP; Gomes, JAN; Nobrega, JA; Correa, PRM; Oliveira, PV. **Food Chem.**, 93, 355, 2005.
- Oliveira, AP; Gomes, JAN; Nobrega, JA; Oliveira, PV. **Spectrochim. Acta part B**, 60, 681, 2005.
- Ajttony, Z; Szoboszlai, N; Bella, Z; Bolla, S; Szakál, P; Bencs, L. **Microchim. Acta**, 150, 1-8, 2005.
- Canuto, MH; Siebald, HGL; Franco, MB; Silva, JBB. **At. Spectros.**, 25, 140, 2004.
- Canuto, MH; Siebald, HGL; Lima, GM; Silva, JBB. **J. Anal. At. Spectrom.**, 18, 1404, 2003.

terminação de antimônio e cromo em amostras de cachaças por ET AAS empregando calibração por ajuste de matriz e uso de rutênio permanente. Para o cromo, o pico retorna a linha base em 15 s na ausência de modificador enquanto que empregando Ru, retorna em 5s. As massas características obtidas para o cromo foram de 2,4 e 2,5 pg respectivamente sem modificador e com rutênio. Para antimônio as massas características foram de 43,4 e 24,6 pg para não uso de modificador e rutênio permanente.

Considerações Finais

O uso de modificação química na técnica da espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite, tornou-se uma prática de rotina. As principais funções do modificador são assegurar alta estabilidade térmica do analito, permitindo assim o uso de temperaturas de pirólise suficientes para eliminar concomitantes da matriz e/ou tornar a matriz mais volátil, podendo ser eliminada com temperaturas mais baixas e sem perda de analitos.

A modificação química permanente oferece alguns atrativos comparativamente à convencional. No procedimento de tratamento do forno ou plataforma com o elemento ou elementos modificadores, estes são limpos *in situ*, propiciando a obtenção de brancos baixos e contribuindo

para melhoras no limite de detecção e quantificação. Por outro lado, tem sido observado que os elementos empregados como modificadores permanentes, notadamente elementos formadores de carbeto, do grupo da platina e misturas, tem a habilidade de atuar como catalisadores destruindo os concomitantes da matriz previamente a atomização do analito, minimizando ou eliminando possíveis interferências. Outras contribuições significativas têm sido atribuídas ao uso do modificador permanente como: fácil e rápida obtenção do tubo ou plataforma tratados com o(s) elemento(s) modificador(es); aumento na velocidade da análise; em muitos casos, aumenta significativamente a vida útil do forno de grafite e permite que o ET AAS se transforme em um digestor/analizador seqüencial de metais em várias matrizes.

Agradecimentos

Os autores são gratos ao Conselho Nacional de Pesquisas e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo auxílio financeiro. R. E. S. Froes agradece a Bolsa de Mestrado da CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) e J. B. B. Silva a Bolsa de Produtividade do CNPq.

