

ACOPLAMENTO CROMATOGRAFIA GASOSA - ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM ESTUDOS DE ESPECIAÇÃO: UMA REVISÃO**Reinaldo Calixto de Campos e Patricia Grinberg**

Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225, 22453-900 Rio de Janeiro - RJ

Recebido em 13/3/00; aceito em 7/8/00

GAS CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY. This review presents an updated overview of the trace element speciation by gas chromatography coupled with atomic absorption spectrometry.

Keywords: speciation; gas chromatography; atomic absorption spectrometry.

INTRODUÇÃO

O termo especiação foi definido por Ure¹ como um processo ativo de identificação e quantificação de diferentes espécies, formas ou fases em que um elemento ocorre em uma determinada amostra. A importância da especiação para a ciência ambiental, biologia e medicina reflete-se na crescente quantidade de artigos e livros publicados nos últimos anos, de congressos devotados ao tema e no constante progresso alcançado. A principal razão é que a toxicidade, bio-disponibilidade, o transporte e propriedades físico-químicas de um elemento podem diferir grandemente, dependendo de sua forma química^{2,3}. Logo, informar o conteúdo total de um elemento não é suficiente na avaliação de seu potencial de ação. Por exemplo, o Sn inorgânico apresenta menor toxicidade do que os seus compostos alquilderivados, sendo que a toxicidade aumenta com o aumento do número de grupos alquila ligados ao átomo de Sn⁴. Entretanto, para o As, os compostos inorgânicos são mais tóxicos do que os respectivos compostos orgânicos, o mesmo ocorrendo com os compostos de Sb. Já em relação à influência do número de oxidação, sabe-se, por exemplo, que o As(III) é mais tóxico que o As(V) e que o Sb(III) se mostra dez vezes mais tóxico do que Sb(V)^{5,6}. Em relação aos compostos de mercúrio, tanto as espécies inorgânicas como as orgânicas são tóxicas, sendo seus alquil derivados os mais tóxicos, em especial o metil-mercúrio, de todas as formas, a mais agressiva⁷.

Logo, o desenvolvimento de ferramentas analíticas precisas e seletivas para a determinação destas diferentes espécies é de extrema importância para uma estimativa realista dos riscos toxicológicos ou do comportamento ambiental de um dado elemento⁸.

A determinação individual das diferentes espécies de um elemento, presente a nível de traços, é dependente dos seguintes requisitos⁹:

- Os compostos de interesse devem ter suas integridades preservadas durante a amostragem, armazenamento e pré-tratamento da amostra. Deve-se evitar qualquer ação que resulte em uma mudança do equilíbrio químico, destruição ou transformação das diferentes formas existentes na amostra. Este requisito é considerado o principal problema da especiação;
- As análises devem ser específicas e não sujeitas a interferências de outros elementos ou compostos presentes na amostra;
- No caso de processos de separação, estes devem ser, além de eficientes, tais que não impliquem em excessiva diluição das espécies;
- O método de detecção deve ser suficientemente sensível, de modo a permitir determinações a nível de traços e ultra-traços.

Assim, os métodos analíticos aplicados à determinação seletiva das espécies elementares podem ser classificados como:

- métodos químicos, baseados em técnicas de separação por extração, volatilização, co-precipitação ou por redução seletiva;
- métodos cinéticos;
- métodos baseados em técnicas cromatográficas.

Os métodos baseados em separações não cromatográficas, assim como os cinéticos, apresentam boa precisão e têm a vantagem de ter baixo custo operacional, pois necessitam de instrumentação bastante simples; entretanto, podem ser bastante laboriosos e demorados.

Já os métodos baseados em técnicas cromatográficas, apesar de necessitarem de instrumentação mais sofisticada, são mais eficientes na separação das diferentes espécies, sendo, portanto, os mais empregados, especialmente na especiação de compostos organometálicos em amostras clínicas ou ambientais. A maior parte dos sistemas visa o acoplamento direto da cromatografia, em linha, a técnicas de detecção diversas, como AAS, ICP-MS¹⁰⁻²¹, ICP-AES^{10,22-29}, AFS30, MIP^{10,21,31-46} etc. Ou seja, os diferentes equipamentos relativos a essas técnicas analíticas tornam-se os detectores, postados à saída da coluna de separação.

Nestes acoplamentos, a cromatografia líquida, principalmente HPLC, tem sido uma técnica amplamente utilizada⁴⁷, tanto devido a seu alto poder de separação, como pelo fato de poder lidar com analitos voláteis ou não. Entretanto, a instrumentação pode apresentar-se cara e o tempo de análise excessivamente longo. Concomitantemente, a sua interface com técnicas de espectrometria atômica implica, na maioria dos casos, na nebulização pneumática do efluente, com as perdas que este modo de introdução de amostra acarreta, ou no uso de sistemas especiais, não disponíveis comercialmente. Para alguns elementos, a nebulização pode também ser contornada por reações de derivatização a formas voláteis, após a coluna, o que implica, entretanto, no aumento da complexidade do sistema.

Frente à HPLC, além do mais baixo custo, a cromatografia gasosa tem a vantagem de transferir ao detector o analito já na forma gasosa, evitando assim os problemas de perdas inerentes à nebulização da amostra, aumentando, consequentemente, a sensibilidade do método. No entanto, sua utilização é limitada a compostos voláteis, ao passo que grande parte dos problemas de especiação envolve espécies não voláteis. Contudo, esta limitação também pode ser contornada pela derivatização das espécies de interesse a compostos voláteis.

Entre todas as técnicas analíticas utilizadas para detecção, grande atenção tem sido dada ao ICP-MS, que é considerado o detector mais sensível para a especiação e que terá uma

importância crescente no futuro, principalmente onde é necessária a melhor sensibilidade e/ou a análise simultânea de diversos elementos. Entretanto, seu alto custo e conseqüente indisponibilidade, faz com que a AAS seja considerada a técnica de maior potencial de uso em análises de rotina, onde o custo se torna um fator determinante para a escolha do método⁴⁷.

A AAS, além de ser uma técnica relativamente barata, tanto na sua implantação quanto nos gastos de operação, é de fácil operação, estando disponível na maioria dos laboratórios, e o acoplamento de técnicas de derivatização, como geração de hidretos ou etilação, não traz qualquer dificuldade maior. Dependendo do elemento e forma a ser determinada, a interface GC-AAS pode ser bastante simples, usufruindo da AAS sua sensibilidade, robustez e especificidade.

Para a melhor utilização do acoplamento GC-AAS⁴⁷⁻⁴⁹, as seguintes condições devem ser observadas⁵⁰:

1. Todas espécies injetadas na coluna cromatográfica devem ser quantitativamente eluídas, sem que ocorra decomposição ou transformação na coluna;
2. O fluxo do gás que entra na célula de detecção deve ser constante durante toda a corrida cromatográfica;
3. Uma vez estando na célula de detecção, todos os analitos devem ser distribuídos uniformemente na seção do atomizador e completa e instantaneamente atomizados.

No sistema GC-AAS, o procedimento de leitura pode ser caracterizado por, pelo menos, 3 etapas, conforme Figura 1:

- Introdução da amostra na coluna, precedida ou não, da derivatização
- Eluição e separação dos compostos presentes na amostra e introdução destes no AAS, através da interface;
- Atomização de cada um destes compostos e detecção



Figura 1. Esquema do acoplamento GC-AAS.

INTRODUÇÃO DA AMOSTRA

Na cromatografia gasosa, podem-se utilizar amostras gasosas ou líquidas, estas últimas desde que sejam totalmente volatilizadas dentro da coluna. Analitos no estado gasoso, a partir de amostras líquidas, podem ser gerados termicamente ou através de técnicas de derivatização (geração de hidretos, etilação etc). A derivatização, além de permitir a determinação de espécies de outro modo não voláteis, leva à separação do analito da matriz, o que irá diminuir ou até mesmo eliminar as interferências no processo de separação e atomização posteriores, pois apenas um pequeno número de concomitantes acompanha as espécies assim volatilizadas.

Dentre as técnicas de derivatização, a geração de hidretos é a mais utilizada⁵¹; neste processo, diversos elementos, como As, Bi, Se, Sb, Sn, Te, Ge, In, Pb e Cd, e suas respectivas espécies químicas podem ser levadas a seus respectivos hidretos gasosos. A redução é feita a partir da geração de hidrogênio nascente, pela adição de NaBH₄ a uma solução acidificada.

Uma vez gerado, o hidreto pode ser transferido, com a ajuda de um gás de arraste, diretamente à coluna. A reação de redução e a separação gás/líquido do hidreto gerado é facilmente adaptável para sistemas em linha, havendo várias versões disponíveis no mercado.

O mercúrio é um caso especial, pois forma Hg⁰ pela redução com o NaBH₄, tanto a partir do íon Hg²⁺, como a partir de organoderivados, inclusive o metilmercúrio. Assim, sua especiação não se faz possível pelo NaBH₄. Outra dificuldade com o uso do NaBH₄ é causada pelo fato de alguns

compostos organoderivados dos elementos supracitados não serem por ele redutíveis ou apresentarem cinética de reação extremamente lenta⁵².

Em substituição à derivatização pelo NaBH₄, tem sido cada vez mais utilizada a alquilação. Esta é feita a partir de reagentes de Grignard⁵³⁻⁵⁶ ou de alquil derivados do borohidreto de sódio, como o tetraetilborato de sódio^{7,54,57-60} e o tetrapropilborato de sódio⁴⁰, que geram alquil derivados dos elementos e espécies em questão. O processo de alquilação e liberação da solução dos alquilderivados formados pode ser muito mais lento do que na geração de hidretos, necessitando de até 15 minutos, o que dificulta a utilização de sistemas em linha. A alquilação pode levar, ainda, a uma melhor diferenciação das espécies⁴⁰ ou ser indicada no caso de instabilidade das moléculas dos hidretos, como é o caso da determinação de Pb^{57,61-62}. A eficiência da derivatização irá depender, entretanto, da matriz envolvida e do composto de interesse. Por exemplo, Cai e colaboradores⁵⁹ realizaram um estudo onde foram comparadas a utilização de borohidreto de sódio e tetraetilborato de sódio para a derivatização dos compostos de estanho (monobutil, dibutil e tributilestano), em sedimentos. Verificaram que os compostos monobutil e dibutilestano podem ser quantitativamente determinados pela utilização do método da geração de hidretos (NaBH₄ como redutor); porém, a espécie tributil sofria algumas interferências críticas pelo extrato do sedimento. Com a utilização da etilação (NaBEt₄ como redutor), pode-se alcançar uma determinação quantitativa das espécies dibutil e tributilestano, embora tenha sido observada uma baixa recuperação da espécie monobutílica.

Uma outra estratégia para a introdução de amostras em sistemas CG-AAS pode ser a utilização da captura criogênica⁶³, indicada para compostos de baixo ponto de ebulição. Neste caso, um tubo de vidro silanizado, em U, resfriado por um banho de nitrogênio líquido, retém, por condensação, os compostos voláteis gerados. Após a coleta de todos os compostos, o banho de nitrogênio líquido é retirado e o tubo em U é aquecido, eletricamente ou por imersão em banho de água quente, produzindo uma volatilização diferencial dos compostos, de acordo com seus pontos de ebulição. Estes são carreados para a coluna pelo gás de arraste, que pode ser argônio ou nitrogênio. A captura criogênica é uma técnica útil para pré-concentrar as espécies de interesse, respondendo ao longo tempo da reações de alquilação, aumentando a sensibilidade. O sistema deve ser mantido seco, pois um acúmulo de água e gelo dentro do tubo em U poderá bloqueá-lo. Para isso, utilizam-se ou um banho de 2-propanol e gelo seco ou CaCl₂ como agente de secagem; porém, deve-se ter cuidado na utilização deste último, pois poderá haver a perda dos analitos devido a sua adsorção no CaCl₂.

COLUNAS

Pode-se verificar, na literatura referente ao acoplamento GC-AAS, que não são apresentados estudos detalhados quanto à escolha da coluna. Tanto colunas empacotadas⁶⁴⁻⁶⁷ (geralmente preenchidas com Chromosorb W revestidas com 3-10% OV-100 ou Carbowax), quanto colunas capilares⁶⁸⁻⁷³, tem sido utilizadas. Porém, deve-se ter sempre em mente que uma escolha errada da fase estacionária poderá inviabilizar a especiação. No caso do uso da captura criogênica, verificou-se que os tempos de retenção dos vários compostos podem ser linearmente relacionados com seus pesos moleculares, e que nem a composição nem a granulometria da fase estacionária afetaria a separação¹⁸. Isto leva alguns autores a considerar este mais como um processo de destilação fracionada do que uma separação cromatográfica⁷⁴.

INTERFACES

Uma vez separadas as espécies, estas devem ser transferidas diretamente da coluna cromatográfica ao detector, a fim de

minimizar perdas do analito, alargamento dos picos e formação de cauda, havendo-se que evitar, ainda, reações que possam interferir na detecção. Como interface GC-AAS utilizam-se tubos de aço inox⁷⁵, alumínio⁷⁶, pirex⁷⁷, teflon⁷⁸ ou tungstênio⁷⁹. É muito importante que estas conexões sejam devidamente aquecidas, a fim de que não ocorra condensação ou acúmulo de componentes voláteis ao longo do tubo, o que poderá levar ao empobrecimento da sensibilidade, devido a perdas do analito nas paredes do tubo, e a efeitos de memória. Geralmente, é mantida uma temperatura semelhante à da utilizada na coluna⁸⁰. No caso específico do Hg, para que a detecção possa ser feita pela técnica do vapor frio, o aquecimento da interface deve ser de tal ordem que permita a descontinuidade dos compostos organomercúrios, de forma que alcancem o detector já na forma atômica⁸¹.

DETECÇÃO

Para a detecção por AAS, é necessária a produção de átomos livres do analito. Isto é conseguido com a utilização de células de atomização como a chama ar-acetileno, a chama óxido nitroso-acetileno, tubos de quartzo aquecidos (elétrica ou por chama), pelo sistema "flame-in-tube" e em fornos de grafite.

Chama

Kolb e colaboradores⁸², em 1966, foram os primeiros a demonstrar a capacidade da AAS como detector para cromatografia gasosa. Neste trabalho, o efluente da coluna era introduzido no nebulizador da chama ar-acetileno. Este método de introdução é bastante insatisfatório, pois pode ocorrer a condensação de espécies voláteis na zona não aquecida do nebulizador, havendo, também, diluição da amostra na câmara de mistura⁸³⁻⁸⁴. Apesar destas desvantagens, este mesmo procedimento foi ainda utilizado por outros grupos⁸⁵⁻⁸⁶. Em uma modificação deste procedimento, Coker⁸⁷ fez com que os efluentes da coluna fossem introduzidos diretamente no queimador, obtendo um limite de detecção de cerca de 20 ng, para o chumbo. Apesar desses esforços, pode-se afirmar que, de uma maneira geral, a utilização da chama, seja ela ar-acetileno ou óxido nitroso-acetileno, não se adequa aos problemas de especiação, devido à baixa sensibilidade proporcionada por esse atomizador.

Fornos de Grafite

Nas análises por GF-AAS, o programa de aquecimento possui de 3 a 4 etapas básicas, de modo a, sequencialmente, permitir a evaporação do solvente em temperaturas relativamente baixas, seguido do aumento da temperatura, a fim de possibilitar a pirólise da amostra, alcançando-se, então, a atomização do analito em uma temperatura maior ainda. Porém, quando o forno de grafite é acoplado à cromatografia gasosa, a temperatura de atomização deve ser mantida constante, até que toda a amostra seja eluída da coluna, para evitar que os compostos organometálicos possam escapar da célula de atomização sem serem detectados. Segar⁷⁹, por exemplo, utilizando um tubo de tungstênio dirigiu os efluentes da coluna cromatográfica para um forno de grafite mantido na temperatura de atomização, através do orifício de admissão de amostra, que foi previamente aumentado. Obteve um limite de detecção de aproximadamente 10 ng para o Pb. Em outro trabalho Radziuk e colaboradores⁷⁶ utilizaram um tubo de tântalo como conector entre a coluna e o forno de grafite, obtendo um limite de detecção da ordem de 0,04 ng, para as diferentes espécies de Pb.

Um atomizador de carbono, em formato T, foi desenvolvido por Robinson e colaboradores⁸⁸. Os efluentes da coluna eram transferidos a este atomizador por um tubo aquecido, de

aço inoxidável. O limite de detecção para Pb tetrametila foi também de 0,04 ng. Já Robinson e colaboradores⁷⁷ utilizaram como célula de atomização uma câmara de carbono. Os efluentes eram levados até esta câmara por um capilar de pyrex, aquecido a 110°C; o limite de detecção para Pb tetrametila foi de 0,04 ng.

Um outro enfoque foi adotado por Bye e colaboradores⁸⁹, que conectaram um tubo de alumina à coluna cromatográfica, aquecida a 130°C, em posição tangencial em relação a uma das extremidades do forno de grafite. Desta forma, foram obtidos limites de detecção de 0,12 ng para Pb tetrametila e 1,1 ng para Pb tetraetila. Outra possibilidade foi explorada por De Jonghe e colaboradores⁹⁰, que introduziram o efluente da coluna através das entradas dos gases de purga, forçando-o, assim, a percorrer todo o caminho óptico do forno pré-aquecido, a partir de suas duas extremidades.

Conforme pode-se observar, a utilização do forno de grafite em acoplamento a técnicas cromatográficas requer a modificação dos equipamentos normalmente empregados, pois estes não são projetados para a operação contínua, o que leva a maior deterioração dos fornos e, conseqüentemente, a um maior custo de análise. Entretanto, os limites de detecção alcançados, da ordem do $\mu\text{g L}^{-1}$, são bem melhores do que aqueles obtidos com a chama.

Tubos de Quartzo

Um outro tipo de célula de atomização são os tubos de quartzo. Eles possuem um formato T e ficam alinhados no caminho óptico do espectrômetro, sendo que as amostras alcançam o volume de atomização pela sua haste central.

Chau e colaboradores⁹¹ utilizaram como célula de atomização um tubo de quartzo, de 7 mm de diâmetro interno e 6 mm de comprimento, aquecido eletricamente e com as extremidades abertas, para a determinação de compostos de chumbo tetra-álquila. Os gases efluentes da coluna cromatográfica eram levados diretamente à célula de atomização, misturados com H_2 , a fim de se melhorar a atomização. Os autores obtiveram um limite de detecção, para os diversos compostos de Pb, de cerca de 0,1 ng, constatando um aumento de sensibilidade de 2 ordens de grandeza, quando comparando com a adição direta, na chama, dos efluentes da coluna cromatográfica. Em um outro estudo⁹², um tubo metálico ("liner") foi colocado dentro do tubo T, para prevenir a adsorção dos analitos na superfície do quartzo.

Os tubos de quartzo são as células mais amplamente utilizadas no acoplamento GC-AAS, e são caracterizados por levarem a alta sensibilidade, serem de fácil operação e de baixo custo. Deve-se evitar, porém, a possibilidade de formação, no seu interior, de misturas de gases que possam entrar em combustão, o que interfere no tempo de residência dos átomos do analito no caminho óptico. Além disso, tubos de quartzo possuem uma temperatura limitada de uso, o que reduz o número de elementos que podem ser determinados, em comparação com os fornos de grafite. Este problema pode ser contornado, em parte, fazendo-se orifícios em sua parte inferior, e usando-se uma chama para seu aquecimento. Deste modo, parte dos gases da chama entram no seu interior, aumentando sua temperatura interna⁹³. Uma outra variante é a utilização do sistema "flame in tube"⁹⁴⁻⁹⁵, onde faz-se queimar, na confluência do tubo T, uma pequena chama H_2/O_2 , obtida pela introdução lateral destes gases. O volume de atomização é assim enriquecido em radicais H, facilitando a atomização.

DESEMPENHO

Baxter e colaboradores⁵⁰ realizaram um estudo do desempenho do acoplamento da cromatografia gasosa com a absorção atômica. Derivaram expressões para descrever as mudanças na

sensibilidade do detector e na eficiência da separação cromatográfica. Os autores verificaram que os pontos mais importantes para se obter a melhor performance são a escolha da célula de atomização e da coluna cromatográfica. No caso das primeiras, deve-se dar preferência àquelas que utilizem, ao máximo, o volume de atomização definido pelo caminho ótico da fonte primária, o que levará a maiores sensibilidades. Altas sensibilidades podem, no entanto, contribuir para o alargamento do pico, levando a piores eficiências e resoluções. Logo, deve-se encontrar um compromisso entre eficiência cromatográfica e sensibilidade de detecção. Uma maneira de fazer melhorar a resolução é pelo aumento da vazão do gás carreador. Entretanto, o aumento desta vazão pode reduzir a temperatura do atomizador e, assim, reduzir a eficiência de atomização. Quanto à escolha da coluna cromatográfica, deve-se dar preferência a colunas capilares, que irão levar a uma maior resolução e picos mais estreitos e podem ser operadas a menores vazões de gás carreador. Menores vazões podem implicar em aumento da sensibilidade, tanto pelo maior tempo de residência do analito no caminho ótico, como pela menor diminuição da temperatura da célula de atomização, sendo o resultado final a melhoria dos limites de detecção.

AUTOMAÇÃO

Reações de derivatização relativas às diversas combinações CG-AAS podem ser realizadas em fluxo, desde que a cinética da reação o permita. Quando este é o caso (geração de vários hidretos pela reação com NaBH_4 , p. ex.), vantagens típicas como maior repetibilidade, menor risco de contaminação, uso de menores quantidades de reagentes e maior rapidez são obtidas⁹⁶. Entretanto, algumas reações de derivatização podem ser excessivamente lentas, dificultando a abordagem em fluxo. Todavia, mesmo os sistemas em batelada podem ser automatizados, o que é desejável, dado o grande número de operações normalmente envolvidas. Assim, Tseng e colaboradores⁶⁴ desenvolveram um processo em batelada, totalmente automatizado, para a especiação de mercúrio em amostras ambientais, combinando derivatização por etilação (ou geração de hidretos), pré-concentração em trap criogênico, separação por desorção térmica em cromatografia gasosa e detecção por absorção atômica em tubo de quartzo (D-CT-GC-QFAAS). A avaliação do sistema automatizado em termos de exatidão e precisão revelou uma melhoria significativa em relação às técnicas não automatizadas. Como resultado, foi possível validar um procedimento geral para a análise de diferentes amostras ambientais (água, sedimento, material em suspensão e tecidos biológicos). Já Donard e colaboradores⁹⁷ desenvolveram um sistema automatizado, também em batelada, para a especiação de Sn inorgânico e compostos alquil-estanho, utilizando geração de hidretos. Este procedimento pode ser aplicado para a especiação de outros elementos formadores de hidretos e também para o mercúrio^{96,98-99}.

PREPARO DAS AMOSTRAS

Embora sistemas CG-AAS apresentem, sistematicamente, bons resultados para soluções analíticas, podem falhar na análise de amostras reais. O sucesso na análise de amostras reais está intimamente ligado a um pré-tratamento adequado, sendo esta etapa, muitas vezes, a determinante da duração, eficiência, precisão e exatidão do procedimento analítico total¹⁰⁰. Quando a especiação se faz necessária, esta etapa pode ser a principal causa de longos tempos de análise, podendo chegar até dias, ou, por força de perdas ou interconversão das espécies, de baixa precisão ou exatidão.

No caso de amostras líquidas, os principais problemas relacionam-se à sua coleta e conservação. Na determinação de traços totais nestas amostras, a sua acidulação é, em geral,

suficiente. Entretanto, no caso da especiação, há o risco de interconversão das espécies. Poucos estudos¹⁰¹⁻¹⁰⁵ relatam a melhor forma de conservação destas amostras, sendo necessárias investigações específicas. No caso de amostras sólidas, o maior problema se traduz em definir um procedimento enérgico o suficiente para a extração completa das espécies, sem mudanças de sua forma físico-química. Em alguns casos, estes problemas podem ser aliviados com o uso da automatização. Não está no escopo deste artigo a discussão do pré-tratamento de amostras com vistas à especiação, uma vez que boas revisões podem ser encontradas na literatura¹⁰⁶⁻¹⁰⁹. Entretanto, deve-se apontar que extrações assistidas por microondas com o uso de soluções ácidas diluídas¹¹⁰⁻¹¹⁴, assim como a micro-extração em fase sólida (SPME)¹¹⁵⁻¹¹⁹, vem mostrando ser procedimentos bastante promissores.

PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Um outro importante problema, relativo ao acoplamento GC-AAS, pode vir a ser a pequena capacidade das colunas. Neste caso, apenas uma pequena fração da amostra pode ser processada, resultando em perda de sensibilidade do sistema. Se for o caso, esta limitação é contornada pela introdução de uma etapa de pré-concentração, de preferência em linha, previamente à entrada da amostra na coluna cromatográfica. Um exemplo, já discutido, é a utilização de armadilhas criogênicas. Num outro enfoque, Lobinski e Adams⁷³ realizaram a pré-concentração utilizando um tubo metálico ("liner") e solvente volátil. A temperatura deste tubo metálico é elevada, a fim de aumentar a pressão de vapor do solvente, e assim mantida por 1-5 minutos, enquanto uma corrente de gás carreador retira o solvente volatilizado, permanecendo os analitos menos voláteis; quando o volume do solvente reduz-se a tão somente $1\mu\text{L}$, ou menos, o tubo metálico é aquecido e os analitos são volatilizados e carreados até a coluna. Se acoplado a uma coluna capilar, este sistema permite uma separação efetiva de picogramas do analito. Em ambos os casos, observa-se a prévia separação analito-matriz, simultaneamente à pré-concentração das várias espécies; a mistura que adentra ao sistema de separação é bem mais simples, minimizando interferências e aumentando a sensibilidade do procedimento analítico total.

Em relação aos procedimentos usuais de pré-concentração, pode-se verificar que apenas alguns trabalhos os associam ao acoplamento CG-AAS, sendo exemplos a utilização de extração por solvente¹²⁰⁻¹²¹ ou extração sólido-líquido^{120,122}.

APLICAÇÕES

A Tabela 1 resume alguns trabalhos envolvendo a utilização de GC acoplada a AAS

CONCLUSÃO

A importância da especiação química de elementos traços é hoje plenamente reconhecida, sendo que o seu desenvolvimento metodológico, iniciado mais sistematicamente nos anos 70, apresentou, na última década, um progresso bastante significativo. Entre os diversos enfoques adotados, o acoplamento CG-AAS, quando aplicável, apresenta-se como o mais adequado a análises de rotina, considerando-se custo e tempo além, naturalmente, dos requisitos de sensibilidade, precisão, exatidão e respostas espécie-específicas. Em relação à detecção, o uso de tubos de quartzo aquecidos é o que reúne o maior conjunto de vantagens, permitindo a especiação dos elementos mais importantes em estudos atuais (Pb, Hg, As, Se etc). Apesar do grande potencial instrumental disponível, problemas relativos ao pré-tratamento de amostras reais persistem, e devem ser sempre devidamente considerados para uma análise bem sucedida.

Tabela 1.

ESPÉCIES	MATRIZ	TÉCNICA	COLUNAS	Obs	REF
Sb Sb(III), Sb(V), ácido metil-estibônico e ácido dimetilestibínico	Águas naturais	HG-CG-GFAAS	Tubo em U de pirex, resfriado em N ₂ líquido	Diferenciação do Sb(III) e Sb(V) utilizando controle de pH	123
Metil-Sb(V)	Padrões	CT-CG-AAS			124
Se Dimetil-Se Dimetil-di-Se	Ar	GC-GFAAS	10% polimetafenileter em Chromosorb W		125
Organo-Selênicos	Padrões	Etilação-CT-GC-GFAAS			126
Dimetil-Se Dietil-Se Dimetil-di-Se	Solo	GC-GFAAS	1.5% OV-1 em Shimalite W	Forno revestido Pd/Zr	127
As Organo-Arsênicos	Padrões	Hg-CT-QFAAS	OV-3 em Chromosorb W-HP		128
Hg Metil-Hg Hg inorgânico	Sedimentos Águas Tecidos biológicos	HG-CT-GC-QFAAS	Trap tubo em U vidro resfriado em N ₂ líquido	Procedimento on-line automatizado	64
Metil-Hg	Sedimentos Amostras biológicas	HG-GC-AAS	Capilar revestida com, CP-SIL 5CB	Extração fase sólida, HG com KBH ₄	68
Organo mercuriais	Amostras ambientais	D-CT-GC-QFAAS	10% SP-2100 em Chromosorb G AW-DMCS	Sistema automatizado	98 99
Hg	Sedimentos	Etilação-CT-GC-QTAAS	10% SP-2100 em Chromosorb W-HP		129
Hg	Padrões	Etilação-CT-GC-QTAAS	Megabore revestida com DB-624		17 130
Metil-Hg Hg inorgânico	Amostras aquosas	GC-QTAAS		Etilação	7
CH ₃ HgCl C ₂ H ₅ HgCl Hg inorgânico	Padrões	GC -GFAAS	WCOT revestida com OV-1	Pre-concentração em ditizona ligada a resina acrílica	69
Sn Organo estânicos	Sedimentos	HG-CT-GC-AAS	10% Supelco SP2100 em Chromosorb W HP		65
Butil-Sn	Sedimentos	D-CT-GF-QTAAS	Trap tubo em U pirex resfriado em N ₂ líquido	Extração metanol	59
Butil-Sn	Sedimentos	Etilação-GC capilar-QFAAS	HP-1	Abertura com microondas e extração com hexano	100

cont. Tabela 1.

ESPÉCIES	MATRIZ	TÉCNICA	COLUNAS	Obs	REF
Organo estânicos	Sedimentos	Etilação-GC-QFAAS	Capilar	Complexação com tropolona seguida de extração	70
Dibutil-Sn Tributil-Sn	Sedimentos	D-CT-GC-QTAAS	3% SP2100 em Chromosorb G AW DMCS	Etilação	58
Monobutil-Sn Dibutil-Sn Tributil-Sn	Lodo Esgoto	D-GC-GFAAS	Capilar revestida com dimetil-poli-siloxano	Extração: tropolone em tolueno Etilação	71
Butil-Sn	Conchas	HG-CT-QTAAS	10% OV-1 em Chromosorb W HP	Sonicação	66
Organo estânicos	Óleos comestíveis	GC-QT-AAS	3% OV-7 em Chromosorb W HP	Extração: tropolona/metanol (reação Grignard) 3%OV-7 em Chromosorb W	131
Metil-Butil Sn n-butil Sn	Águas	GC-AAS	3% OV-1 em Chromosorb W	Derivatização com reagentes de Grignard Flame-in-tube	53
Organo estânicos	Águas	HG-CT-GC-AAS	3% SP 2100 em Chromosorb G AW-DMCS	Sistema automatizado	97
Organo estânicos	Padrões	HG-GC-AAS	Capilar revestida com metil-silicone	Flame-in-tube	72
Organo estânicos	Padrões	HG-GC-QFAAS	Trap tubo em U resfriado em N ₂ líquido		132
Pb Pb alquila Pb tetra alquila	Águas Mexilhão	GC-QTAAS	10% OV-101 em Chromosorb W	Extração Propilação	78
Organo plúmbicos	Padrões	HG-GC -AAS	Capilar revestida com metilsilicone	Flame-in-tube	72
Dietil-Pb Trietil-Pb Pb inorgânico	Urina	HG-CT-GC-QTAAS			133
Alquil-Pb	Águas	GC-QTAAS	OV-101 em Chromosorb W	Derivatização com reagentes de Grignard	56
Pb	Águas	Etilação-CT-GC-QTAAS	Trap tubo em U resfriado em N ₂ líquido		57 134

GLOSSÁRIO

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
AES	Espectrometria de Emissão Atômica
AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica
CG	Cromatografia Gasosa
CT	Trap criogênico
D	Derivatização
GFAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com forno de grafite

HG	Geração de hidretos
HPLC	Cromatografia líquida de alta resolução
ICP-AES	Espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma induzido
ICP-MS	Espectrometria de massa com fonte de plasma induzido
QTAAS	Espectrometria de Absorção Atômica com tubo de quartzo
MIP	Plasma induzido por microondas
SPME	Micro-extração em fase sólida

REFERÊNCIAS

1. Ure, A. M.; *Heavy metals in soil*, Blackie, Alloway B.J., 1990, 71.
2. Moore, J. W.; Ramamoorthy, S.; *Heavy metals in natural waters, applied monitoring and impact assessment*, eds. Moore, J.W., and Ramamoorthy, S., Springer-Verlag, New York, 1984, pp. 125.
3. Hempel, M.; Chau, Y. K.; Dutka, B. J.; Mc Innis, R.; Lui, D.; Kwan, K. K.; *Analyst* **1995**, *120*, 721.
4. Harrison, R. M.; Rapsomanikis, S.; *Environmental analysis using chromatography interfaced with atomic spectroscopy*, ed. Harrison R. M. and Rapsomanikis S., Ellis Horwood, Chichester, 1989, 189.
5. Chiavarini, S.; Cremisini, C.; Morabito, R.; *Element speciation in bioinorganic chemistry*, ed. by Sergio Caroli, Wiley-Interscience publication, 1996, 289.
6. Caroli, S.; La Torre, F.; Petrucci, F.; Violante, N.; *Element speciation in bioinorganic chemistry*, ed. by Sergio Caroli, Wiley-Interscience publication, 1996, 445.
7. Rapsomanikis, S.; Craig, P. J.; *Anal. Chim. Acta* **1991**, *248*, 563.
8. Harrison, R. M.; Rapsomanikis, S.; *Environmental analysis using chromatography interfaced with atomic spectrometry*, ed. Harrison R.M. and Rapsomanikis S., Ellis Horwood, Chichester, 1989, 299.
9. Baxter, D. C.; Frech, W.; *Analyst* **1993**, *118*, 495.
10. Kato, T.; Uehiro, T.; Yashura, A.; Morita, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 15.
11. Tao, H.; Murakami, T.; Tominaga, M.; Miyazaki, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 1085.
12. Amouroux, D.; Tessier, E.; Pecheyran, C.; Donard, O. F. X.; *Anal. Chim. Acta* **1998**, *377*, 241.
13. Heisterkamp, M.; De Smaele, T.; Candelone, J. P.; Moens, L.; Dams, R.; Adams, F. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 1077.
14. Feldmann, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 1069.
15. Moens, L.; De Smaele, T.; Dams R.; Van den Broeck, P.; Sandra, P.; *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1604.
16. Gallus, S. M.; Heumann, K. G.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 887.
17. Hintelmann, H. E.; Evans, D.; Villeneuve, R. D.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 619.
18. Prange, A.; Jantzen, E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 105.
19. De Smaele, T.; Verrept, P.; Dams, R.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1995**, *50*, 1409.
20. Kim, A.; Foulkes, W.; Ebdon, M. E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 1147.
21. Kim, A.; Hill, L.; *J. High Resolut. Chromatogr.* **1992**, *10*, 665.
22. Jerrell, L. J.; Dunn, M. R.; Fannin, H. B.; *Appl. Spectrosc.* **1999**, *53*, 245.
23. Junyapoon, S.; Ross, A. B.; Cooke, M.; *J. High Resolut. Chromatogr.* **1999**, *22*, 47.
24. Pereiro, I. R.; Wasik, A.; Lobinski, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 743.
25. Orellana-Velado, N. G.; Pereiro, R.; Sanz-Medel, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 905.
26. Jimenez, M. S.; Sturgeon, R. E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 597.
27. Ceulemans, M.; Adams, F. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 201.
28. Ceulemans, M.; Lobinski, R.; Dirx, W. M. R.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, *347*, 256.
29. Lobinski, R.; Bourtron, C. F.; Candelone, J. P.; Hong, S.; Lobinska J. S.; Adams, F. C.; *Anal. Chem.* **1993**, *65*, 2510.
30. Cai, Y.; Jaffé, R.; Alli, A.; Jones, R. D.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, *334*, 251.
31. Emterborg, H.; Bjorklund, E.; Odman, F.; Karlsson, L.; Mathiasson, L.; Frech, W.; Baxter, D. C.; *Analyst* **1996**, *121*, 19.
32. Pereiro, I. R.; Wasik, A.; Lobinski, R.; *J. Chromatogr.* **1998**, *795*, 359.
33. Szpunar, J.; Schmitt, V.; Monod, J. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1996**, *11*, 193.
34. Minganti, V.; Capelli, R.; De Pellegrini, R.; *Fresenius J. Anal. Chem* **1995**, *351*, 471.
35. Mena, M. L.; McLeod, C. W.; Quevauviller, P.; *Fresenius' J. Anal. Chem* **1995**, *351*, 456.
36. de la Calle-Guntinas, M. B.; Lobinski, R.; Adams, F. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 111.
37. Tutschku, S.; Mothes, S.; Dittrich, K.; *J. Chromatogr.* **1994**, *683*, 269.
38. Szpunar, J.; Ceulemans, M.; Lobinski, R.; Adams, F. C.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *278*, 99.
39. Lobinski, R.; Adams, F. C.; *Anal. Chim. Acta* **1992**, *262*, 285.
40. Heisterkamp, M.; Adams, F. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 1307.
41. Heisterkamp, M.; Adams, F. C.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, *362*, 489.
42. Mothes, S.; Wennrich, R.; *J. High Resolut. Chromatogr.* **1999**, *22*, n 3 181.
43. Frech, W.; Snell, J. P.; Sturgeon, R. E.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 1347.
44. Pereiro, I. R.; Lobinski, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 1381.
45. De La Calle-Guntinas, M. B.; Brunori, C.; Scerbo, R.; Chiavarini, S.; Quevauviller, P.; Adams, F.; Morabito, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 1041.
46. Snell, J. P.; Frech, W.; Thomassen, Y.; *The Analyst*, **1996**, *121*, 1055.
47. Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 413.
48. Tsalev, D. L.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 147.
49. Emterborg, H.; Sinemus, H.; Radzuik, B.; Baxter, D. C.; Frech, W.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1996**, *51*, 829.
50. Baxter, D. C.; Wolfgang, F.; *Analyst* **1993**, *118*, 495.
51. Guardia, M. D. L.; *Element Speciation in Bioinorganic Chemistry*, ed. by Sergio Caroli, Wiley-Interscience publication, 1996, 105.
52. Caroli, S.; La Torre, F.; Petrucci, F.; Violante, N.; *Element speciation in bioinorganic chemistry*, ed. by Sergio Caroli, Wiley-Interscience publication, 1996, 453.
53. Chau, Y. K.; Wong, P. T. S.; Bengert, G. A.; *Anal. Chem.* **1982**, *54*, 246.
54. Dirx, W. M. R.; Lobinski, R.; Adams, F. C.; *Anal. Sci.* **1993**, *9*, 12.
55. Dirx, W. M. R.; Adams, F. C.; *Mikrochim. Acta* **1992**, *109*, 79.
56. Chakraborti, D.; De Jonghe, W.; Van Mol W. E.; Cleuvenbergen R. J. A. V.; Adams, F. C.; *Anal. Chem.* **1984**, *56*, 2692.
57. Rapsomanikis, S.; Donard, O. X. F.; Weber, J. H.; *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 35.
58. Cai, Y.; Rapsomanikis, S.; Andreae, M. O.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 119.
59. Cai, Y.; Rapsomanikis, S.; Andreae, M. O.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, *274*, 243.
60. Clark, S.; Craig, P. J.; *Mikrochim. Acta* **1992**, *109*, 141.
61. Ariza, J. L. G.; Morales, E.; Sanchez-Rodas D.; Gerladez L.; *Trends Anal. Chem.* **2000**, *19*, 200.
62. Pons, B.; Carrera, A.; Nerin C.; *J. Chromatogr. B* **1998**, *1-2*, 139.
63. Agterdenbos, J.; Bax, D.; *Anal. Chim. Acta* **1986**, *188*, 127.
64. Tseng, C. M.; Diego, A.; Pinaly, H.; Amouroux, D.; Donard O. F. X.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, *13*, 755.
65. Martin, F. M.; Tseng, C.; Belin, C.; Quevauviller, P.; Donard, O. F. X.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, *286*, 343.

66. Pannier, F.; Astruc, A.; Astruc, M.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 287, 17.
67. Vien, S. H.; Frey R. C.; *Anal. Chem.* **1988**, 60, 465
68. Bin, H.; Gui-bin, J.; Zhe-ming, N.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 1141.
69. Salih, B.; Say, R.; Denizli, A.; Genc, O.; Piskin, E.; *Anal. Chim. Acta.* **1998**, 371, 177.
70. Ceulemans, M.; Slaets, S.; Adams, F.; *Talanta* **1998**, 46, 395.
71. Chau, Y. K.; Zhang, S.; Maguire, R. J.; *The Analyst* **1992**, 117, 1161.
72. Foster, R. C.; Howard, A. G.; *Analytical Proceedings* **1989**, 26, 34.
73. Lobinski, R.; Adams, F. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7, 987.
74. Desauziers, V.; Tese, Pau University, 1991.
75. Hewitt, C. N.; Harrison, R. M.; *Anal. Chim. Acta* **1985**, 167, 277.
76. Radziuk, B.; Thomassen, Y.; Van Loon, J. C.; Chau, Y. K.; *Anal. Chim. Acta* **1979**, 105, 255.
77. Robinson, J. W.; Kiesel, E. L.; Goodbread, J. P.; Bliss R.; Marshall R.; *Anal. Chim. Acta* **1977**, 92, 321.
78. Mikac, N.; Wang, Y.; Harrison, R. M.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, 326, 57.
79. Segar, D. A; *Anal. Lett.* **1974**, 7, 89.
80. Rapsomanikis, S.; *Environmental Analysis using chromatography interfaced with atomic spectrometry*, ed. Harrison, R. M. and Rapsomanikis S., Ellis Horwood, Chichester, 1989, 55.
81. Emterborg, H.; Sinemus, H. W.; Radziuk, B.; Baxter, D. C.; Frech, W.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1996**, 51, 829.
82. Kolb, B.; Kemmner, G.; Schleser, F. H.; Wiedeking, E.; *Z. Anal. Chem.* **1966**, 21, 166.
83. Gonzalez, J. G.; Ross, R. T.; *Anal. Lett.* **1972**, 5, 683.
84. Longbottom, J. E.; *Anal. Chem.* **1972**, 44, 111.
85. Katou, T.; Nakagawa, R.; *Bull. Inst. Environ. Sci. Technol.* **1974**, 1, 19.
86. Chau, Y. K.; Wong, P. T. S.; Saitoh, J.; *J. Chromatog. Sci* **1976**, 14, 162.
87. Coker, D. T.; *Anal. Chem.* **1975**, 47, 386.
88. Robinson, J. W.; Vidaurreta, L. E.; Wolcott, D. K.; Kiesel, E.; *Spectrosc. Lett.* **1975**, 8, 491.
89. Bye, R.; Paus, P. E.; Solberg, R.; Thomassen, Y.; *At. Abs. Newsl.* **1978**, 17, 131.
90. De Jonghe, W. R. A.; Chakraborti, D.; Adams F.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, 115, 89.
91. Chau, Y. K.; Wong, P. T. S.; Goulden, P. D.; *Anal. Chim. Acta* **1976**, 85, 421.
92. Forsyth, D. S.; Marshall, W. D.; *Anal. Chem.* **1985**, 57, 1299.
93. Grinberg, P.; Campos, R. C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 827.
94. Siemer, D. D.; Hageman L.; *Anal. Lett.* **1975**, 8, 323.
95. Alvarado, J.; Jaffe, R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 1297.
96. Campanella, L.; Pyrzynska, K.; Trojanowicz, M.; *Talanta* **1996**, 43, 825.
97. Donard, O. F. X.; Rapsomanikis, S.; Weber, J. H.; *Anal. Chem.* **1986**, 58, 772.
98. Puk, R.; Weber, J. H.; *Anal. Chim. Acta* **1994**, 292, 175.
99. Tseng, C. M.; De Diego, A.; Martin, F. M.; Amouroux D.; Donard, O. F. X.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 743.
100. Szpunar, J.; Ceulemans, M.; Schmit, V. O.; Adams, F. C.; Lobinski, R.; *Anal. Chim. Acta* **1996**, 332, 225.
101. Heninger, I.; Potin-Gautier, M.; Gregori, I.; Pinochet, H.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1997**, 357, 600.
102. Lansens, P.; Meuleman, C.; Baeyens, W.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, 229, 281.
103. Ahmed, R.; Stoeppler, M.; *Anal. Chim. Acta* **1987**, 192, 109.
104. Leermakers, M.; Lansens, P.; Baeyens, W.; *Fresenius J. Anal. Chem* **1990**, 336, 655.
105. Ariza, J. L. G.; Morales, E.; Sanchez-Rodas, D.; Geraldez, I.; *Trends Anal. Chem.* **2000**, 19, 200.
106. Bock, R.; *A Handbook of decomposition methods in Analytical Chemistry*, Glasgow, International Textbook, 1979.
107. Anderson R.; *Sample pretreatment and separation*, Analytical Chemistry by open learning, Chichester, John Wiley, 1991.
108. Iyengar, G. V.; Sansoni, B.; *Sample preparation of biological material for trace element analysis*, Vienna, International Atomic Energy Agency, 1980.
109. Cornelis, R.; Kimpe, J.; Zhang, X.; *Spectrochim. Acta, Part B* **1999**, 53, 187.
110. Lorenzo, R. A.; Vazquez, M. J.; Cela, R.; *Trends Anal. Chem.* **1999**, 18, 410.
111. Ackley, K. L.; B'Hymer, C.; Sutton K. L.; Caruso, J. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 845.
112. Martinez-Garcia, M. L.; Zubietta, A. C.; Rodriguez, D. P.; *Anal. Lett.* **1999**, 32,, 139.
113. Guo, T.; Baasner J.; *Anal. Chim. Acta* **1993**, 278, 189.
114. Koch H. F.; Girard, L. A.; Roundhill, D. M.; *At. Spectrom.* **1999**, 20, 33.
115. He, B; Jiang, G. B.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1999**, 365, 615.
116. Fragueiro, M. S.; Alava-Moreno, F.; Lavilla, I.; Bendicho, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 705.
117. Bin, H.; Gui-bin, J.; Zhe-ming, N.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 1141.
118. Snell, J. P.; Frech, W.; Yngvar, T.; *Analyst* **1996**, 121, 1055.
119. Moens, L.; De Smaele, T.; Dams, R.; Broeck, P. V. D.; Sandra, P; *Anal. Chem.* **1997**, 69, 1604.
120. Chakraborti, D.; De Jonghe, W. R. A.; Van Mol, W. E.; Van Cleuvenbergen, R. J. A.; Adams, F. C; *Anal. Chem.* **1984**, 56, 2692.
121. Van Cleuvenbergen, R. J. A.; Chakraborti, D.; Adams, F. C.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, 228, 77.
122. Chau, Y. K.; Wong, P. T. S.; Bengert, G. A.; Dunn, J. L.; *Anal. Chem.* **1984**, 56, 271.
123. Andrae, M. O.; Foster, P.; Asmodé, J. F.; *Anal. Chem.* **1981**, 53, 1766.
124. Dodd, M.; Grundy, S. L.; Reimer, K. J.; Cullen, W. R.; *Appl. Organomet. Chem.* **1992**, 6, 207.
125. Jiang, S.; De Jonghe, W.; Adams, F.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, 136, 183.
126. Alabash, I. R.; Rendl, J.; Grasserbauer, M.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1998**, 360, 723.
127. Gui-bin, J.; Zhe-ming, N.; Zhang, L.; Ang, Li; Heng-bin H.; Xiao-quan, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, 7, 447.
128. Howard, A. G.; Salou, C.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 683.
129. Tseng, C. M.; De Diego, A.; Martin, F. M.; Donard, O. F. X.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, 12, 629.
130. Fischer, R.; Rapsomanikis, S.; Andrae M. O; *Anal. Chem.* **1993**, 65, 763.
131. Forsyth, D. S.; Weber, D.; Dalglisch, K; *Talanta* **1993**, 40, 299.
132. Sarradin, P. M.; Leguille, F.; Astruc, A.; Pinel, R.; Astruc, M.; *Analyst* **1995**, 120, 79.
133. Yamaguchi, H.; Arai, F.; Yamumara, Y.; *Ind. Health* **1981**, 19, 115.
134. Donard, O. F. X.; Randall, L.; Rapsomanikis, S.; *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1986**, 27, 55.