



**UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Otimização de procedimento para a determinação de manganês em amplo
intervalo de concentração por espectrometria de absorção atômica em
chama com fonte contínua e alta resolução**

MARIANA CAROLINA DE CASTRO SILVA

Trabalho de Conclusão de Curso
2012

MARIANA CAROLINA DE CASTRO SILVA

Otimização de procedimento para a determinação de manganês em amplo intervalo de concentração por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Mercedes de Moraes

Araraquara
2012

FICHA CATALOGRÁFICA

S586o Silva, Mariana Carolina de Castro
Otimização de procedimento para a determinação de manganês em amplo intervalo de concentração por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução / Mariana Carolina de Castro Silva. – Araraquara : [s.n], 2012
38 f. : il.

Trabalho de conclusão (bacharelado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química

Orientador: José Anchieta Gomes Neto
Coorientador: Mercedes de Moraes

1. Química analítica. 2. Manganês. 3. Calibração em ampla faixa. 4. HR-CS F AAS. I. Título.

Agradecimentos

A Deus

A minha família que me apoiou nas decisões tomadas, e pelo suporte para seguir esses longos caminhos de minha formação.

Aos meus amigos Bruno e Thiago presentes nas muitas horas de estudos aos finais de semana.

Às amigas Tassia, Regiane e Andrea pela compreensão e apoio em todos os momentos.

Aos moradores da casa M: Altair, Manoelle, Ligia, Mayara e Tamyres pelo apoio, compreensão e festas de aniversário surpresa.

Às parceiras de academia e descontração: Laize, Shayene, Isabela, Grace, Carol, Elaine e Milena.

Ao professor Dr. José Anchieta Gomes Neto, pela orientação, oportunidade de pesquisa e por todos os ensinamentos.

À professora Dra. Mercedes de Moraes, pela orientação e contribuições no aprendizado.

Ao Marcos André pela orientação na elaboração dessa monografia e no desenvolvimento do projeto.

Aos demais integrantes do Grupo de Espectroanalítica e Automação: Alex, Felipe, Rodrigo, Natália, Ariane, Kelber, Tiago e Jardes pelos conselhos e auxílio.

À Telma Blanco do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos por ceder o material certificado de liga metálica.

À CNPQ e a FAPESP pelo apoio financeiro.

*“Sabemos que todas as coisas cooperam
para o bem daqueles que amam a Deus,
daqueles que são chamados
segundo o seu propósito.”*

Romanos 8:28

RESUMO

Este trabalho descreve estratégias instrumentais para a determinação de Mn em amplo intervalo de concentração por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS F AAS), por meio do uso de diferentes linhas atômicas: principal (279,482 nm), secundária (403,075 nm) e alternativa (209,250 nm). Estas possuem sensibilidades distintas e permitem medir em intervalos de concentração complementares, tornando desnecessárias amplas diluições da amostra. O método proposto foi aplicado a amostras de água natural, liga metálica e fertilizante foliar. A exatidão e precisão para a linha secundária foram avaliadas por teste de significância (*t* de Student) e material de referência do Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo, e os resultados foram concordantes ao nível de 95% de confiança. Para as linhas principal e alternativa empregaram-se testes de adição e recuperação cujos valores encontrados variaram entre 84% e 116% com RSD inferior a 6,1% para todos os comprimentos de onda. Obtiveram-se curvas analíticas nos intervalos 0,1 - 2,0 mg L⁻¹ (279,482 nm), 2,0 - 25 mg L⁻¹ (403,075 nm), 25 - 500 mg L⁻¹ (209,250 nm), com coeficientes de correlação linear superiores a 0,9991. Os limites de detecção foram 3,3x10⁻³ mg L⁻¹ (279,482 nm), 7,4 x 10⁻³ mg L⁻¹ (403,075 nm), 3,9 mg L⁻¹ (209,250 nm) com RSD inferior a 2,4%. As concentrações encontradas foram < 3,3x10⁻³ mg L⁻¹ (água), 1,00 ± 0,04 (% m/m) (liga metálica IPT 25), 7235 ± 175 mg L⁻¹ (fertilizante foliar 1), 4990 ± 132 mg L⁻¹ (fertilizante foliar 2). Também foi desenvolvido um estudo para detecção de interferência do Fe na linha principal do Mn (279,482 nm) utilizando as outras linhas do triplete (279,827 nm e 280,108 nm) por meio do uso da razão das absorvâncias destas linhas.

Palavras-chave: Manganês. Calibração em ampla faixa. HR-CS F AAS.

ABSTRACT

This work describes instrumental strategies for the determination of Mn in a wide range concentration by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry technique (HR-CS F AAS) by means of different atomic lines (primary at 279.482 nm, secondary at 403.075 nm and alternative at 209.250 nm). These lines provided complementary concentration intervals, and large sample dilutions became unnecessary. The proposed method was applied to tap water, metal alloy certified material and foliar fertilizer. Accuracy for secondary line were evaluated by tests of significance (*t* Student test) with reference materials from the Institute of Technological Research of São Paulo, and the results were in agreement at the 95% confidence level. For primary and alternative lines, recovery is were in the 84-116% range and the RSD were $\leq 6.1\%$ for all wavelengths. Analytical curves in the 0.1 - 2.0 mg L⁻¹ (279.482 nm), 2.0 - 25 mg L⁻¹ (403.075 nm), 25 - 500 mg L⁻¹ (209.250 nm) intervals were obtained with linear correlation coefficient better than 0.9991. The detection limits were 3.3x10⁻³ mg L⁻¹ (279.482 nm), 7.4 x 10⁻³ mg L⁻¹ (403.075 nm), 3.9 mg L⁻¹ (209.250 nm). The found Mn concentrations were < 3.3x10⁻³ mg L⁻¹ (tap water), 1.00 ± 0.04 (% m/m) (alloy IPT 25), 7235 ± 175 mg L⁻¹ (foliar fertilizer 1), 4990 ± 132 mg L⁻¹ (foliar fertilizer 2). A method was developed to detect interference of Fe in the Mn primary line (279.482 nm) using the ratio of absorbances of other lines of the triplet (279.827 nm and 280,108 nm).

Keywords: Manganese. Wide - range calibration. HR-CS F AAS.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – Aparato utilizado por Lockyer para realizar medidas de emissão e absorção atômica. **11**
- Figura 2** – Representação esquemática de um HR-CS AAS. **13**
- Figura 3** – Lâmpada de arco curto de Xe, utilizada em HR-CS AAS. **14**
- Figura 4** – Definição de pixel central (M), possibilidade de utilização de diferentes áreas de integração sob o comprimento de onda (M_x) e utilização de pixels adjacentes (N_x). **15**
- Figura 5** – Curvas analíticas para Mn nos comprimentos de onda 279,482 nm; 403,075 nm e 209,250 nm em relação ao feixe de radiação com absorbância integrada equivalente 1 (CP) até 9 pixels ($CP \pm 4$). **25**
- Figura 6** – Triplete do Mn com linhas de absorção em 279,482 nm, 279,827 nm e 280,108 nm. **31**
- Figura 7** – Curvas analíticas para o Mn em diferentes linhas atômicas: 279, 482 nm; 279, 827 nm e 280,108 nm. **32**
- Figura 8** – Gráficos de controle para detecção de interferência. **33**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Conteúdo de Mn em alguns tipos de alimentos.	18
Tabela 2 – Principais estatísticas do minério de Mn para o Brasil	19
Tabela 3 – Condições otimizadas para a determinação de Mn por HR-CS F AAS.	24
Tabela 4 – Parâmetros de desempenho analítico para a linha principal do Mn com absorvância integrada no comprimento de onda de 1 (CP) até 9 pixels (CP±4).	27
Tabela 5 – Parâmetros de desempenho analítico para a linha secundária do Mn com absorvância integrada no comprimento de onda de 1 (CP) até 9 pixels (CP±4).	27
Tabela 6 – Parâmetros de desempenho analítico para a linha alternativa do Mn com absorvância integrada no comprimento de onda de 1 (CP) até 9 pixels (CP±4).	28
Tabela 7 – Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Mn em amostras de água na linha principal.	28
Tabela 8 – Resultados da determinação ($n=3$) de Mn em água.	29
Tabela 9 – Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Mn em amostras de material certificado na linha secundária.	29
Tabela 10 – Resultados para a determinação ($n=3$) de Mn no material certificado.	30
Tabela 11 – Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Mn em amostras de fertilizante foliar na linha alternativa.	30
Tabela 12 – Resultados para a determinação ($n=3$) de Mn em fertilizante foliar.	30
Tabela 13 – Parâmetros de desempenho analítico para Mn nas diferentes linhas atômicas avaliadas em 3 pixels (CP±1).	32

SUMÁRIO

1 APRESENTAÇÃO	10
2 INTRODUÇÃO	11
2.1 Uma breve revisão da espectrometria de absorção atômica	11
2.2 Manganês	17
3 OBJETIVOS	21
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Materiais	21
4.1.1 Instrumentação	21
4.1.2 Reagentes, soluções e amostras	22
4.1.3 Descontaminação e armazenamento	22
4.1.4 Preparo das amostras	23
4.2 Métodos	23
4.2.1 Avaliação dos comprimentos de onda do Mn e otimização da condição de chama pela HR-CS F AAS	23
4.2.2 Avaliação do método	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5.1 Avaliação das curvas analíticas e principais parâmetros de desempenho analítico	24
5.2 Determinação de Mn	28
5.2.1 Determinação de Mn em água	28
5.2.2 Determinação de Mn em liga metálica	29
5.2.3 Determinação de Mn em fertilizante foliar	30
5.3 Estudo do monitoramento de três linhas do analito para identificar interferência espectral	31
6 CONCLUSÃO	34
REFERÊNCIAS	35

1 APRESENTAÇÃO

O Mn é considerado um elemento estratégico na economia mundial devido as suas diversas aplicações sendo que a maior delas na siderurgia. O Mn é um insumo essencial à fabricação de aços, seguido pela fabricação de pilhas, indústrias químicas e farmacêuticas, e em insumos agrícolas. É considerado o quarto metal mais utilizado no mundo, ficando atrás do ferro, alumínio e cobre (SANTANA, 2012).

Atualmente existem na literatura vários estudos sobre a determinação de Mn em diversas matrizes por inúmeras técnicas analíticas bem estabelecidas e amplamente difundidas. A maioria dessas técnicas apresenta como característica um intervalo linear relativamente estreito. Em determinações envolvendo altas concentrações do elemento, altas diluições da amostra são necessárias para que a grandeza física de medida fique entre o limite de determinação e o limite superior de resposta linear da curva analítica.

Em espectrometria de absorção atômica (AAS), uma estratégia simples para aumentar o intervalo linear é recalibrar o equipamento para o comprimento de onda apropriado, e desta forma, a etapa de diluição pode tornar-se desnecessária.

A espectrometria de absorção atômica em chama com fonte de linhas (LS AAS) é uma técnica analítica amplamente utilizada em análises químicas devido à alta especificidade, sensibilidade e facilidade de operação. No entanto, limita-se a detecção/determinação monoelementar, utilizando uma lâmpada para cada elemento. No caso de análise multielementar a troca e condicionamento das lâmpadas em questão são necessárias.

Com a espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e alta resolução (HR-CS AAS), tornou-se possível a determinação multielementar sequencial rápida com uma única fonte de radiação, sendo possível medir várias linhas atômicas do mesmo elemento. Outras potencialidades desta técnica são: limites de detecção e quantificação mais baixos quando comparados a LS AAS; a sensibilidade pode ser melhorada com a alteração da área de integração no comprimento de onda (dependendo do perfil do sinal transiente); medir a absorbância na asa de uma linha atômica para aumentar o intervalo linear e uma nova forma de correção de fundo pelo método do algoritmo dos mínimos quadrados.

Face ao exposto, este trabalho teve como objetivo avaliar o uso das linhas atômicas principal, secundária e alternativa como estratégia para aumentar o intervalo de

concentração na determinação de Mn por espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução (HR-CS F AAS).

2 INTRODUÇÃO

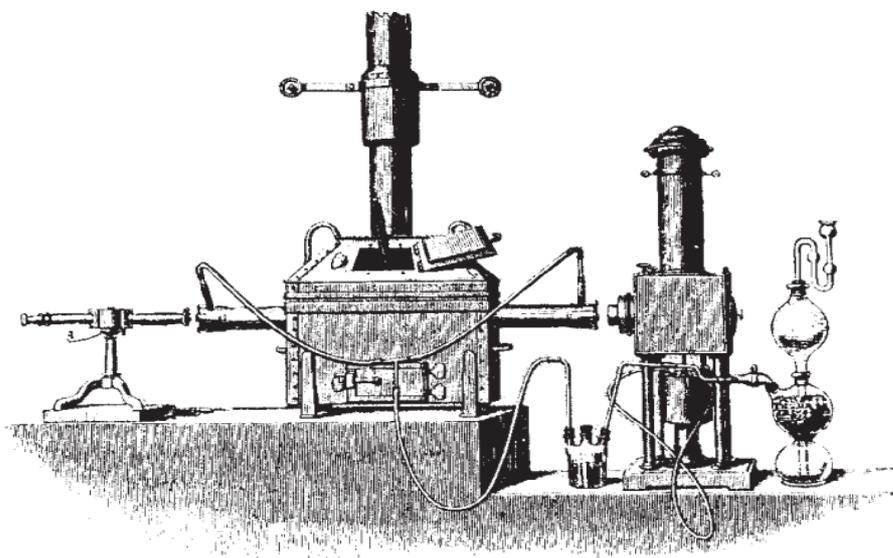
2.1 Uma breve revisão da espectrometria de absorção atômica

O primeiro marco da espectroscopia ótica dá-se em 1672 quando Isaac Newton descreveu a decomposição e recomposição da luz solar por meio de um prisma (WELZ; SPERLING, 1999). Mais tarde em 1802, Wollastan observou linhas escuras no espectro obtido a partir da luz do sol (KARABEGOV, 2011). Em meados de 1820, Brewster explicou que essas linhas escuras descobertas por Wollastan são provenientes do processo de absorção da radiação na atmosfera do sol.

O princípio básico da absorção foi apenas confirmado em 1860 pelos pesquisadores Kirchoff e Bunsen através de estudos sistemáticos com espectros de metais alcalinos e alcalinos terrosos em comparação com as linhas escuras do espectro solar (WELZ; SPERLING, 1999).

Todavia em 1878, Lockyer construiu um instrumento capaz de medir emissão e absorção atômica (WELZ *et al.*, 2003). Este instrumento era constituído de um atomizador aquecido por carvão, um dispositivo de Kipp utilizado para gerar hidrogênio, uma fonte de luz constituída de uma lâmpada elétrica de fonte contínua, um espectrógrafo com um prisma e um dispositivo fotográfico (Figura 1).

Figura 1 – Aparato utilizado por Lockyer para realizar medidas de emissão e absorção atômica.



Fonte: (WELZ *et al.*, 2003).

Inicialmente as primeiras fontes de radiação utilizadas foram contínuas, por serem as únicas fontes disponíveis na época. No entanto, na maioria das análises espectroscópicas empregava-se a técnica de emissão atômica devido a maior facilidade em detectar um sinal luminoso em um anteparo escuro do que a diminuição da intensidade emitida pela fonte contínua (WELZ; SPERLING, 1999).

Em 1952, Alan Walsh utilizou a espectrometria de absorção atômica (AAS) pela primeira vez para fins analíticos usando um arranjo instrumental de fonte contínua na determinação de cobre. Essa técnica é baseada na medida da absorção da energia radiante por átomos no estado fundamental e, embora fosse monoelementar revolucionou a determinação de elementos metálicos. Porém, os resultados obtidos nos primeiros experimentos empregando a fonte contínua mostraram-se bastante insatisfatórios por apresentarem baixa sensibilidade atribuída a baixa resolução do monocromador, sendo necessário uma resolução de aproximadamente 2 pm, o que não era possível com a instrumentação disponível na época (WELZ; SPERLING, 1999 e WELZ, 2005).

Esses problemas poderiam ser superados desde que a medida de absorção atômica fosse realizada com fontes de radiação que emitissem linhas muito estreitas. Deste modo, o monocromador seria capaz de separar a linha analítica requerida das demais emitidas pela fonte de radiação (WELZ *et al.*, 2005).

Ao redor de 1955, as dificuldades encontradas para a aplicação analítica em AAS foram contornadas com a introdução das lâmpadas de catodo oco (HCL) como fonte primária de radiação (fonte de linhas ou discreta). A lâmpada de catodo oco proporcionou excelentes limites de detecção, alta sensibilidade e seletividade a técnica, tornando-a apropriada para a determinação de elementos-traço, contudo no modo monoelementar (HARNLY, 1999).

A espectrometria de absorção atômica com fonte de linhas (LS AAS) possui algumas vantagens como uso de monocromadores de baixa resolução, tornando o instrumento relativamente simples e barato; alta seletividade, sensibilidade e especificidade devidas ao uso de uma fonte de radiação específica para cada elemento (HARNLY, 1999). Uma desvantagem da técnica é proveniente da determinação monoelementar: para determinar um número grande de elementos em uma amostra, há a necessidade de inúmeras lâmpadas e acondicionamento de uma lâmpada para cada analito e a absorção é apenas medida sobre intervalos espectrais estreitos de acordo com a largura da linha atômica emitida pela fonte de radiação, restringindo a informação sobre o ambiente espectral (WELZ *et al.*, 2005). Mesmo tendo suas limitações, a LS AAS ainda é uma das

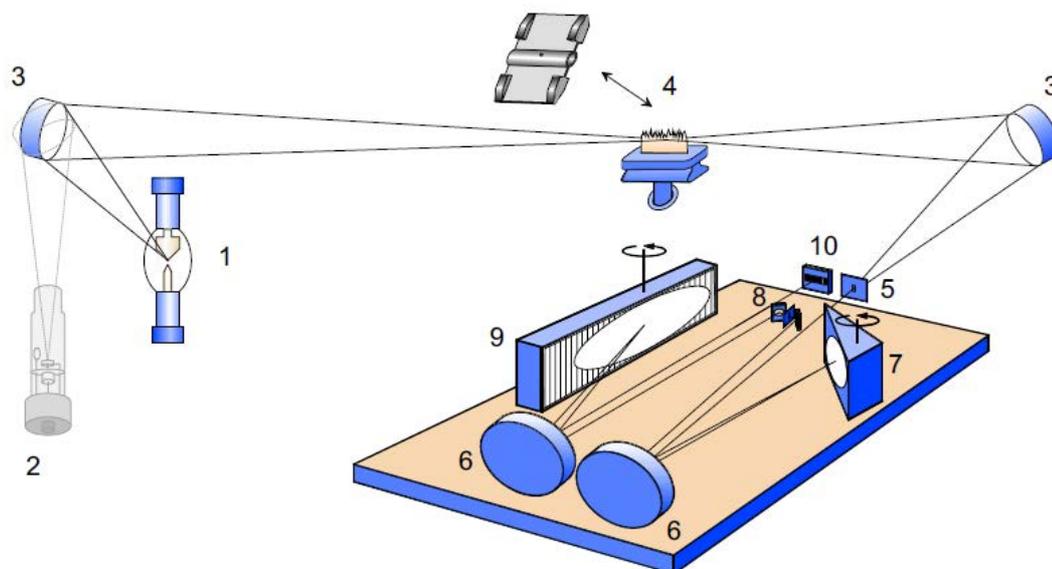
técnicas mais empregadas em laboratórios analíticos destinados a determinações de metais (BINGS *et al.* 2010).

Na LS AAS, o sistema de atomização pode ser chama ou forno de grafite, sendo o primeiro o mais antigo. Na atomização em chama a solução da amostra deve ser convertida em um aerossol pelo nebulizador, em seguida transportada pelos gases (combustível e oxidante) até a chama. A chama deve ter energia suficiente para vaporizar e atomizar o analito, e a composição da chama pode ser do tipo ar-acetileno ou óxido nitroso-acetileno.

A espectrometria de absorção atômica atraiu bastante interesse a partir do crescente número de publicações entre 1960 e 1983 pela sua simplicidade e baixo custo de operação (HIEFTJE, 1989).

Mesmo com todos os benefícios da LS AAS, a ideia de usar fonte contínua como fonte de radiação nunca foi esquecida (O'HAVER, 1984; FERNANDO *et al.*, 1992; BECKER-ROSS *et al.*, 2006). O primeiro instrumento de espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS AAS) foi descrito por BECKER-ROSS em 2006. A Figura 2 ilustra o arranjo de um espectrômetro, com a configuração atual da HR-CS AAS.

Figura 2 – Representação esquemática de um HR-CS AAS.



Legenda: O equipamento se constitui em: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) lâmpada de cátodo oco (opcional); (3) espelhos elipsoidais localizadores; (4) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabolóides; (7) prisma; (8) fenda intermediária ajustável; (9) rede echelle e (10) detector CCD.

Fonte: (WELZ *et al.*, 2005).

O equipamento possui uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão (17 bar a frio), operando em modo "hot spot" cuja emissão contínua compreende a faixa de 190 a 900 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300 W e é constituída por dois eletrodos de tungstênio distantes 1 mm entre si (Figura 3). A intensidade da lâmpada é superior à lâmpada de cátodo oco em pelo menos duas ordens de magnitude.

Figura 3 – Lâmpada de arco curto de Xe, utilizada em HR-CS AAS.



Fonte: (WELZ *et al.*, 2005).

A radiação transmitida (não absorvida) é dirigida ao monocromador duplo Echelle de alta resolução, sendo o monocromador constituído por dois elementos dispersores em série, um prisma e uma rede de difração Echelle. Primeiramente, a radiação incidirá sobre o prisma que tem a função de dispersar a radiação e selecionar a região espectral de interesse e, em seguida sobre a rede Echelle que irá fornecer a alta resolução da região espectral de interesse da ordem de 2 pm por pixel (unidade fotossensível do detector) em 200 nm (BORGES *et al.*, 2005).

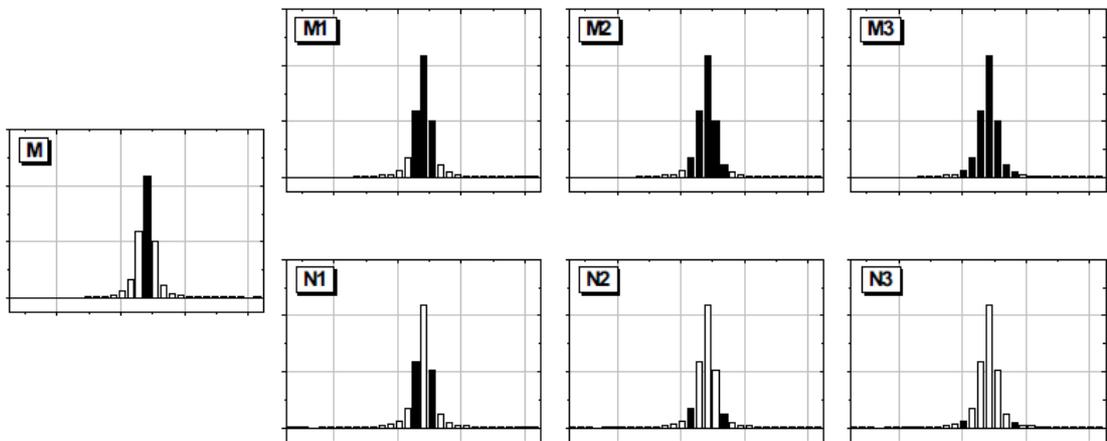
Após o processo de separação, a radiação atinge o detector constituído por um arranjo linear de dispositivo de carga acoplada (CCD) que possui várias áreas fotossensíveis (pixels) similares aos dispositivos utilizados em câmeras fotográficas digitais, e com 512 detectores completamente independentes, sendo que 200 destes são utilizados para fins analíticos. Estes 200 pixels são todos iluminados e lidos simultaneamente, isto significa que todo o ambiente espectral a ± 200 pm em torno da linha analítica na região do ultravioleta e até ± 500 pm na região visível torna-se "visível", fornecendo informações até então indisponíveis em equipamentos convencionais de AAS (BORGES *et al.*, 2005; WELZ, 2005).

O efeito disto será a obtenção de um espectro tridimensional, absorbância em função do tempo e do comprimento de onda. Estes espectros tridimensionais fornecem informações mais detalhadas e importantes sobre o ambiente espectral do analito, devido a

alta resolução do monocromador que permite identificar interferências espectrais e eliminá-las com procedimentos adequados.

A HR-CS AAS apresenta algumas características bem interessantes: é possível integrar o sinal analítico em diferentes formas sob o mesmo comprimento de onda avaliado (Wavelength Integrated Absorbance – WIA): medidas podem ser realizadas somente no pixel central (CP) ou em mais pixels vizinhos a CP (Figura 4), assim promovendo o aumento da área integrada do pico e conseqüentemente, o aumento da sensibilidade (OLIVEIRA *et al.*, 2010; BRICEÑO *et al.*, 2010), sendo este incremento dependente do perfil do pico (WELZ; BECKER-ROSS, 2005). Outra possibilidade fornecida pelo programa do equipamento é empregar pixels adjacentes (side pixel registration - SPR) para reduzir a sensibilidade e ampliar o intervalo linear, sendo útil neste caso para determinações de altas concentrações (Figura 4). À medida que se aumenta a distância do centro do pico, a sensibilidade é diminuída ocorrendo o aumento do intervalo linear, podendo chegar até a 5 ordens de grandeza em concentração.

Figura 4 – Definição de pixel central (M), possibilidade de utilização de diferentes áreas de integração sob o comprimento de onda (Mx) e utilização de pixels adjacentes (Nx).



Fonte: (WELZ *et al.*, 2005).

Com a HR-CS AAS, a determinação de espécies moleculares diatômicas tornou-se possível desde que tais moléculas apresentem espectros de estruturas rotacionais finas próximas dos espectros atômicos. O espectro de absorção molecular é resultado de transições rotacionais e vibracionais em diferentes estados. O espectro de absorção molecular possui um número maior de linhas que o atômico, ou intervalos de comprimento de onda maiores (bandas). Assim, a determinação de elementos não metálicos (como

enxofre, fósforo, flúor, cloro, bromo, iodo) via absorção molecular torna-se agora possível, desde que as moléculas diatômicas correspondentes sejam estáveis em altas temperaturas (WELZ *et al.*, 2009; HUANG *et al.*, 2006; HUANG *et al.*, 2008).

A correção de fundo pelo algoritmo dos mínimos quadrados (LSBC) consiste em gerar um espectro de referência, que contém o fundo estruturado que é subtraído do espectro da amostra, gerando um espectro que deve correlacionar-se apenas com o elemento de interesse. Este procedimento matemático envolve um ajuste linear do espectro de referência, ou seja, o espectro é aumentado ou diminuído pela multiplicação por um fator de magnificação (menor mínimo quadrado encontrado), essa diferença entre os espectros de referência e os seus quadrados é calculada pixel por pixel e a soma dos seus respectivos valores é obtida (WELZ; BECKER-ROSS, 2003).

As medidas de absorção de fundo em HR-CS AAS são diferenciadas das medidas em LS AAS por dois aspectos: a possibilidade de visualização do ambiente espectral proporcionado pela alta resolução espectral e o alto poder de detecção, além das medidas de absorção atômica e de fundo serem simultâneas.

As vantagens deste novo conceito instrumental são: i) uso de uma única fonte de radiação para todos os elementos; ii) uma melhora na razão sinal/ruído devido à elevada intensidade da fonte de radiação, resultando em melhor precisão e limites de detecção; iii) as linhas principais (mais sensíveis) e as secundárias (menos sensíveis) de absorção podem ser utilizadas; as linhas de menor sensibilidade podem ser utilizadas para estender o intervalo linear (RESANO *et al.*, 2011); a medida em vários comprimentos de onda para um mesmo elemento pode levar a excelentes limites de detecção se as respectivas absorbâncias forem somadas (HEITMANN *et al.*, 2007); iv) novos elementos podem ser determinados, para os quais fontes discretas de radiação até então eram indisponíveis; v) toda a região espectral nas vizinhanças da linha analítica torna-se "visível", permitindo obter mais informações sobre o ambiente espectral até então indisponíveis pelos instrumentos convencionais de absorção atômica; vi) a detecção com arranjo de carga acoplada possibilita uma correção simultânea real da radiação de fundo nas proximidades da raia analítica; vii) o software permite armazenagem de espectros de referência, por exemplo, o espectro de absorção molecular com estruturas rotacionais finas (PO, CS, SH) e a subsequente subtração desse do espectro de uma amostra, usando-se o algoritmo dos mínimos quadrados, viabilizando dessa forma a correção de fundo estruturado mesmo sob a raia analítica; além disso permite o processamento total pós-leitura dos sinais possibilitando selecionar pixels de referência adequados e definir limites de integração;

viii) melhor desempenho analítico na determinação de elementos-traço em matrizes complexas (WELZ; BECKER-ROSS, 2003; BORGES *et al.*, 2005).

Este novo arranjo instrumental é essencial para a expansão do conhecimento na área da Química Analítica voltado às análises inorgânicas elementares por espectrometria de absorção atômica.

2.2 Manganês

O Mn é um elemento pertencente ao grupo dos metais de transição e apresenta as seguintes características: massa molar = $54,983 \text{ g mol}^{-1}$, densidade = $7,2 \text{ a } 7,4 \text{ g cm}^{-3}$, é quebradiço, possui alto grau de dureza, encontra-se no estado sólido na natureza, apresenta-se como um metal prateado e muito brilhante, todavia, é um metal muito reativo e que se dissolve facilmente em ácidos (ATKINS e LORETTA, 2001). É o segundo elemento mais abundante da crosta terrestre, depois do ferro (LESVEN *et al.*, 2009), encontra-se largamente distribuído em solo, sedimento, rocha, água, além de estar presente em diversos tipos de minerais distribuídos pelo mundo, encontrado principalmente nas formas de óxidos e carbonatos, como por exemplo, a pirolusita - MnO_2 (BARROS, 1992).

As principais reservas mundiais de minérios de Mn estão localizadas na Ucrânia (24,14%), África do Sul (20,69%), Austrália (16,03%), Brasil (10,34%), Índia (9,66%), Gabão (8,67%) e China (7,59%). No Brasil, as principais reservas estão localizados nos estados do Pará, Mato Grosso do Sul, Minas Gerais e Bahia (SANTANA, 2012).

No solo, o Mn apresenta-se como um microelemento facilmente absorvido pelas plantas e que pode promover a fertilização dos solos (KUMAR *et al.*, 2009). As altas concentrações de Mn presente em solos ácidos pode provocar toxidez às plantas (PRADO, 2008) ou clorose nas folhas novas (MALAVOLTA, 1976). Em contrapartida, quando o solo recebe altas quantidades de produtos para corrigir a sua acidez, a disponibilidade do Mn pode diminuir, podendo ocasionar deficiências nas plantas (PRADO, 2008) ou manchas necróticas ao longo do tecido vegetal (MALAVOLTA, 1976).

O Mn é essencial para todos os seres vivos, sendo reconhecido como um dos dez elementos fundamentais à vida (LESVEN *et al.*, 2009). Está envolvido em vários processos biológicos e enzimáticos, tais como metabolismo de lipídios e glicose (LESVEN *et al.*, 2009), colesterol e carboidratos (SILVA *et al.*, 2006), além de desempenhar papel fundamental nos processos de formação de ossos e cartilagens (SANTOS JÚNIOR *et al.*,

2002 e SILVA *et al.*, 2006), do ciclo de Krebs (SILVA *et al.*, 2006) e da fotossíntese (LESVEN *et al.*, 2009).

Em humanos sua carência pode causar distúrbios no metabolismo caracterizado por ossos e cartilagens frágeis, degeneração dos discos espinhais, câncer, diminuição de fertilidade e do crescimento, prejuízos das funções cerebrais (SANTOS JÚNIOR *et al.*, 2002), além de alterações no metabolismo de lipídios, carboidratos e colesterol (COZZOLINO, 2009), entre outros. A exposição prolongada pode ocasionar depressão e distúrbios de Parkinson (LESVEN *et al.*, 2009; KUMAR *et al.*, 2009), e doença psicótica com efeito no sistema nervoso central (COZZOLINO, 2009). A ingestão diária recomendada de Mn depende da idade e do sexo, mas pode variar de 0,003 a 2,6 mg por dia. As fontes mais ricas em Mn (Tabela 1) são provenientes dos cereais integrais, nozes, folhas verdes, chás, carnes e derivados do leite (COZZOLINO, 2009).

Tabela 1 – Conteúdo de Mn em alguns tipos de alimentos.

Alimento	Mn (mg g ⁻¹)
Gérmen de trigo	2,0x10 ⁻¹
Noz-pecã	4,4x10 ⁻²
Soja assada	2,1x10 ⁻²
Amendoim	1,8x10 ⁻²
Arroz integral cozido	8,9x10 ⁻³
Alface	7,5x10 ⁻³
Tofu	6,0x10 ⁻³
Arroz branco cozido	4,7x10 ⁻³
Feijão preto cozido	4,4x10 ⁻³
Bife de fígado cozido	4,2x10 ⁻³
Suco de tomate	4,1x10 ⁻³
Fígado de frango cozido	3,0x10 ⁻³
Abacate	2,3x10 ⁻³
Chá	2,2x10 ⁻³

Fonte: Adaptado de (COZZOLINO, 2009).

O Mn tem desempenhado um papel fundamental no desenvolvimento dos processos industriais (BARROS, 1992):

- i) na fabricação de aços, tem a finalidade de remover traços de oxigênio e de enxofre contribuindo para aumentar a sua dureza.
- ii) na fabricação de pilhas, é utilizado como despolarizador, evitando a liberação de hidrogênio gasoso.
- iii) é amplamente aplicado na descolaração de vidro, este é constituído de Fe³⁺ cuja coloração é esverdeada, quando se adiciona MnO₂ ao vidro fundido se produz o Mn³⁺ cuja coloração é marrom-avermelhado, que ao equalizar a absorção na região do visível produz um material quase incolor.

- iv) na forma de sulfato ($MnSO_4$) é adicionado em rações de animais e suplementos alimentares.
- v) o permanganato de potássio ($KMnO_4$) é utilizado como oxidante industrial, como antisséptico e na purificação de água devido a floculação de impurezas coloidais.

A demanda por Mn vem crescendo largamente nos últimos anos proporcionada pela expansão da indústria de aço na produção das ferroligas a base Fe, Si e Mn, com 70% da produção total sendo exportada principalmente aos países da América do Sul.

As exportações brasileiras do minério de Mn e seus derivados acumularam mais de US\$ 530 milhões no ano de 2010 gerando empregos a população brasileira e enriquecendo o país (SANTANA, 2012). As principais estatísticas do Brasil para a produção, importação, exportação de Mn são apresentadas na Tabela 2, cujo consumo de Mn foi de aproximadamente 320 mil toneladas.

Tabela 2 – Principais estatísticas do minério de Mn para o Brasil

Discriminação		Unidade	2010
Produção	Concentrado	(10 ³ tonelada)	2.620
	Metal contido ³	(tonelada)	1.048
	Ferroliga a base de Mn	(10 ³ tonelada)	210
Importação	Concentrado	(tonelada)	25.544
		(10 ³ US\$ - FOB)	11.046
	Semimanufaturado	(tonelada)	63.119
		(10 ³ US\$ - FOB)	123.572
Exportação	Concentrado	(tonelada)	2.326.754
		(10 ³ US\$ - FOB)	359.407
	Semimanufaturado	(tonelada)	58.672
		(10 ³ US\$ - FOB)	78.794
Consumo aparente ¹	Concentrado	(tonelada)	319
Preços	Minério de Mn ²	(US\$/ tonelada - FOB)	154.47
	Ferro ligas a base de Mn ²	(US\$/ tonelada - FOB)	1.523

¹Produção + Importação – Exportação ²Preços médio das exportações brasileiras ³Teor médio utilizado 40% de Mn FOB: livre de despesas de seguro e transporte

Fonte: Adaptado de (SANTANA, 2012).

Atualmente encontram-se descritos na literatura vários estudos aplicados a determinação de Mn em diversas matrizes, como água (KUMAR *et al.*, 2009), folhas de plantas (OLIVEIRA *et al.*, 2010), matrizes salinas (SANTOS JÚNIOR *et al.*, 2002), chocolate (SILVA *et al.*, 2006), leite (KUMAR *et al.*, 2009), farinha de trigo (ARAUJO *et al.*, 2007), café (OLESZEZUK *et al.*, 2007) e ligas metálicas (KUMAR *et al.*, 2009).

A determinação deste elemento pode ser realizada por algumas técnicas analíticas espectroscópicas bem consolidadas, como a espectrofotometria e a espectrometria de absorção atômica. Estas técnicas apresentam como característica um intervalo linear

estreito. Quando se almeja determinar altas concentrações do analito são exigidas altas diluições da amostra. A espectrometria de absorção atômica possibilita usar linhas menos sensíveis (secundária) para o aumento do intervalo linear, para que não haja a necessidade de altas diluições da amostra.

O interesse na utilização da HR-CS AAS deve-se a possibilidade de determinação multielementar, e até mesmo a determinação de vários comprimentos de onda do mesmo elemento, fato este proporcionado pela versatilidade da fonte contínua, como a alta intensidade e a ampla faixa de emissão da lâmpada que permite utilizar linhas principais, secundárias e alternativas no modo sequencial rápido.

A HR-CS AAS foi aplicada na determinação multielementar de Cu, Fe, Mn e Zn em amostras de solo (RAPOSO JÚNIOR *et al.*, 2008). A alta concentração de Fe presente na amostra de solo foi determinada a partir do emprego de linhas menos sensíveis (secundária e alternativa), cujo intuito é reduzir a sensibilidade e ampliar o intervalo linear, e além disso, evitar amplas diluições e possíveis erros nas medidas. Os autores concluíram que os resultados encontrados na determinação de Fe empregando as linhas alternativa (248,323 nm) e/ou secundária (252,744 nm) foram concordantes ao nível de 95% de confiança quando comparadas.

Essa técnica também foi empregada na determinação de alguns nutrientes (Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn e Zn) em folhas de cana-de-açúcar (OLIVEIRA *et al.*, 2009), cujo emprego de várias ferramentas interessantes desta técnica foram utilizadas, como a avaliação de pixels adjacentes (asa) da linha do Mg, o uso de de linhas secundárias para a Ca e K para reduzir a sensibilidade e ampliar os intervalos lineares destes elementos, a correção de fundo pelo método do algoritmo dos mínimos quadrados para corrigir interferência espectral de NO sobre a linha principal do Zn.

FERREIRA e colaboradores (2011) desenvolveram um trabalho recente sobre a utilização de diferentes linhas na determinação de P e K em fertilizantes líquidos pela HR-CS F AAS. Os autores investigaram as diferentes linhas do P e K (principal, secundária e alternativa) para ampliar o intervalo linear, na qual os maiores intervalos lineares encontrados foram para a linha molecular alternativa (327,040 nm) do P, cujo o intervalo foi de 100 a 5000 mg L⁻¹, e para a linha alternativa (404,422 nm) do K, cujo o intervalo foi de 50 a 1000 mg L⁻¹. Os resultados foram comparados aos resultados obtidos pelas técnicas da espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) e a espectrometria de emissão atômica em chama (FAES) e os resultados foram concordantes ao nível de 95% de confiança.

LIMA e colaboradores (2010) desenvolveram um método para determinação de Cu em ampla faixa de concentração por HR-CS F AAS utilizando 3 curvas analíticas para abranger o intervalo linear de 0,07 a 800 mg L⁻¹ Cu empregando as linhas principal (324,754 nm) e alternativas (249,215 nm e 224,426 nm). O método foi aplicado as amostras de água de abastecimento, e os resultados obtidos quando comparado com a LS F AAS foram concordantes ao nível de 95% confiança.

Neste contexto, são poucas as publicações que se utilizam de tais estratégias para o desenvolvimento de metodologias analíticas e, há carências de estudos para determinação de metais em amplo intervalo de concentração utilizando a HR-CS F AAS.

3 OBJETIVOS

- Avaliar as potencialidades instrumentais da HR-CS F AAS na determinação de Mn em amplo intervalo de concentração;
- Avaliar as linhas primária, secundária e alternativa do Mn por HR-CS F AAS, estabelecendo os principais parâmetros de desempenho analítico;
- Desenvolver método analítico para determinar Mn em ampla faixa de concentração em diversas amostras.
- Desenvolver um procedimento para identificar interferência do Fe na linha principal do Mn.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Instrumentação

As determinações foram feitas em espectrômetro de absorção atômica em chama com fonte contínua e alta resolução Analytik Jena ContraAA 300[®] equipado com uma lâmpada GLE[®] XBO 301 de arco curto de xenônio operando em modo "hot spot".

Os comprimentos de onda do Mn avaliados foram: 279,482 nm (principal); 403,075 nm (secundário); 209,250 nm (alternativo).

No preparo das soluções padrões e de amostras, foram utilizadas micropipetas Eppendorf[®] (100 – 1000 µL), Eppendorf[®] (1000 – 5000 µL), Boeco[®] (5 – 50 µL), balança

analítica (Sartorius – BL 2105[®], Alemanha), bloco digestor (Tecnal[®], Piracicaba, SP) com 48 e 24 posições equipado com tubos digestores de vidro com capacidade para 100 mL e 400 mL, respectivamente.

4.1.2 Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (Resistividade 18,2 MΩ cm) obtida a partir de um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5[®] combinado com deionizador Millipore Milli-Q academic[®]. Ácido nítrico (J. T. Barker[®], Xalostoc, México) e ácido clorídrico (Spectrum[®], Gardena, CA, EUA) foram empregados no preparo das curvas analíticas e na digestão das amostras.

As amostras de água e de fertilizante foliar foram coletadas e adquiridas, respectivamente, no município de Araraquara – SP. Material de referência certificado de liga metálica IPT 25 do Instituto de Pesquisa Tecnológica do Estado de São Paulo foi utilizado para avaliar a exatidão do método proposto, e foi adquirido junto ao Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

4.1.3 Descontaminação e armazenamento

Os frascos para armazenamento de soluções e vidrarias foram deixados imersos em solução 10% (v/v) HNO₃ por 24 horas, após este período foram enxaguados abundantemente com água deionizada. Todas as soluções foram armazenadas em frascos de polipropileno descontaminados e deixados sob refrigeração após o seu uso.

4.1.4 Preparo das amostras

4.1.4.1 Água

O procedimento de preparo das amostras de água consistiu basicamente da acidificação a 1,0% (v/v) HNO₃.

4.1.4.2 Material certificado de liga metálica

A decomposição da liga metálica foi conduzida em bloco digestor pela adição de, aproximadamente, 0,25 g de amostra em presença de 3 mL de HCl e em seguida, a temperatura foi aumentada até 65°C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos, posteriormente elevou-se a temperatura novamente até aproximadamente 120°C, permanecendo por mais 90 minutos. Após esse período os digeridos foram transferidos para balões de 25 mL e estes avolumados com água deionizada.

4.1.4.3 Fertilizante foliar

O procedimento de preparo consistiu na adição de 3 mL de amostra e de 9 mL de HNO₃ a tubos digestores. Em seguida a temperatura do bloco é aumentada para 65°C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos. E em seguida elevou-se a temperatura para aproximadamente 120°C, permanecendo por mais 90 minutos. Após esse período os digeridos foram transferidos para balões de 25 mL e estes avolumados com água deionizada.

4.2 Métodos

4.2.1 Avaliação dos comprimentos de onda do Mn e otimização da condição de chama pela HR-CS F AAS

As condições operacionais altura do queimador, fluxos de combustível e do gás oxidante, razão dos gases foram otimizadas automaticamente pelo programa do equipamento empregando uma taxa de aspiração de 5 mL min⁻¹ (Tabela 3).

Tabela 3 – Condições otimizadas para a determinação de Mn por HR-CS F AAS.

Comprimento de onda (nm)	Altura do queimador (mm)	Queimador (mm)	Fluxo acetileno (L h ⁻¹)	Fluxo ar (L h ⁻¹)	Razão combustível/oxidante
279,482 ^a	6	100	100	430	0,233
403,075 ^b	6	100	80	430	0,186
209,250 ^c	6	100	90	434	0,207
279,827 ^{c,d}	6	100	80	430	0,186
280,108 ^{c,d}	6	100	80	435	0,184

^aLinha atômica principal ^bLinha atômica secundária ^cLinha atômica alternativa ^dDesenvolvimento do método de detecção de interferência

Fonte: Autor.

4.2.2 Avaliação do método

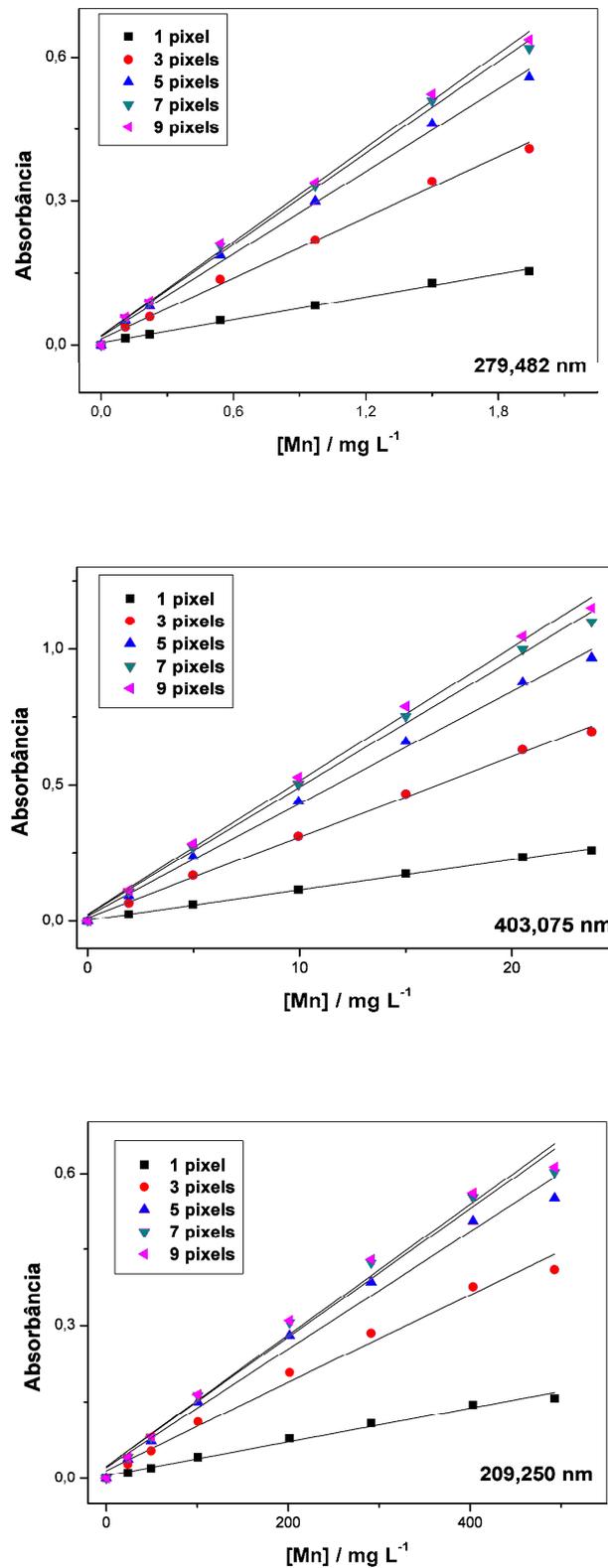
Os principais parâmetros de desempenho analítico consistem na sensibilidade, seletividade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção, limite de quantificação (RIBANI *et al.*, 2004; BRITO *et al.*, 2003; CURRIE, 1999). Na avaliação de eventual diferença entre o valor medido e o valor real ou verdadeiro, emprega-se o teste estatístico denominado teste de significância (HARRIS, 2005). A avaliação foi realizada por meio do teste *t* de Student, uma ferramenta estatística comumente utilizada para expressar intervalos de confiança e comparar resultados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Avaliação das curvas analíticas e principais parâmetros de desempenho analítico

Otimizadas as melhores condições de chama para as diferentes linhas atômicas do Mn, foram realizadas as leituras das soluções padrão ($n = 7$) para a construção das curvas analíticas e avaliação da melhor área de integração para as análises como ilustrado na Figura 5.

Figura 5 – Curvas analíticas para Mn nos comprimentos de onda 279,482 nm; 403,075 nm e 209,250 nm em relação ao feixe de radiação com absorvância integrada equivalente 1 (CP) até 9 pixels (CP±4).



Fonte: Autor.

A linha principal 279,482 nm é a linha mais sensível dentre as linhas avaliadas e apresentou um intervalo linear de 0,1 até 2,0 mg L⁻¹. Foram escolhidos como melhores condições de análise os parâmetros de desempenho analítico obtidos com a absorvância integrada em 3 pixels (CP ± 1): coeficiente angular de 0,21 e desvio padrão relativo de 1,9%, como mostrado na Tabela 4.

A linha secundária 403,075 nm apresentou um intervalo linear de 2,0 a 25 mg L⁻¹, e também foram escolhidos como melhores condições de análise os parâmetros de desempenho analítico obtidos com a absorvância integrada em 3 pixels (CP ± 1): coeficiente angular de 0,03 e desvio padrão relativo de 1,7%, como ilustrado na Tabela 5.

A sensibilidade pode ser melhorada com o aumento da área de integração da absorvância. No entanto, esta estratégia depende da largura do pico (WELZ *et al.*, 2005), quando o pico é estreito, a sensibilidade pode ser melhorada até cerca de 3 pixels (CP ± 1). Em alguns casos quando se aumenta muito a área de integração da absorvância o intervalo linear pode diminuir.

Heitmann e colaboradores (2007) demonstraram que picos estreitos apresentaram melhores resultados pela área de integração de 3 pixels (CP ± 1) e picos mais largos pela área de integração de 5 pixels (CP ± 2). Os espectros do Mn nas diferentes linhas estudadas, apresentaram um pico bem definido e estreito em qualquer linha avaliada, isso é um indicativo que a melhor área de integração será de 3 pixels (CP ± 1), o que justifica os parâmetros de desempenho analítico escolhidos.

A sensibilidade é melhorada aproximadamente três vezes se comparada as medidas realizadas entre o pixel central (CP) com área de integração da absorvância em 3 pixels (CP ± 1). No entanto, quando se aumenta a área de integração da absorvância de 3 pixels (CP ± 1) para 5 pixels (CP ± 3) a sensibilidade é aumentada menos de uma vez.

Observando os limites de detecção (Tabela 4) para a linha principal com as suas respectivas áreas de integração pode-se notar que medidas realizadas no pixel central (CP) quando comparado a 3 pixels (CP ± 1) a relação entre eles é pouco significativo, no entanto, quando comparado a área de integração da absorvância em 3 pixels (CP ± 1) e a 9 pixels (CP ± 4) essa relação é praticamente o dobro. Comparando os limites de quantificação perceber-se que o valor obtido para o pixel central (CP) e para as demais áreas de integração são praticamente os mesmos.

No entanto, nota-se que o limite de quantificação observado nas diferentes linhas atômicas estudadas aumenta à medida que se aumenta a área de integração da absorvância, isso ocorre devido ao aumento do ruído somado ao sinal analítico.

Tabela 4 – Parâmetros de desempenho analítico para a linha principal do Mn com absorvância integrada no comprimento de onda de 1 (CP) até 9 pixels (CP±4).

λ (nm)	Área de integração	Intervalo linear (mg L ⁻¹)	a	b	R	C _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	% RSD
279,482	CP	0,1 – 2	0,08	0,004	0,9980	0,056	9,1x10 ⁻³	3,0x10 ⁻²	2,2
279,482	CP±1	0,1 – 2	0,21	0,012	0,9981	0,021	9,7x10 ⁻³	3,1x10 ⁻²	1,9
279,482	CP±2	0,1 – 2	0,29	0,017	0,9982	0,015	9,7x10 ⁻³	3,2x10 ⁻²	1,5
279,482	CP±3	0,1 – 2	0,32	0,019	0,9984	0,014	9,9x10 ⁻³	3,3x10 ⁻²	1,5
279,482	CP±4	0,1 – 2	0,33	0,019	0,9984	0,013	1,0x10 ⁻²	3,4x10 ⁻²	1,5

Legenda: Coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), coeficiente de correlação linear (R), concentração característica (C_o), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), desvio padrão relativo (% RSD).

Fonte: Autor.

Pode-se notar que para a linha secundária o limite de detecção (Tabela 5) é menor para área de integração de 3 pixels (CP ±1) se comparado ao pixel central, e ao observar o limite de quantificação nota-se que essa relação é pouco significativa. No entanto há um ganho de sensibilidade de aproximadamente três vezes quando se compara a área de integração do pixel central (CP) com a área de integração de 3 pixels (CP±1). Portanto, com base nos resultados obtidos, a escolha da melhor área de integração do pico foi a de 3 pixels (CP ± 1) para todas as linhas avaliadas.

Tabela 5 – Parâmetros de desempenho analítico para a linha secundária do Mn com absorvância integrada no comprimento de onda de 1 (CP) até 9 pixels (CP±4).

λ (nm)	Área de integração	Intervalo linear (mg L ⁻¹)	a	b	R	C _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	% RSD
403,075	CP	2-25	0,011	0,004	0,9993	0,40	4,4x10 ⁻³	1,5x10 ⁻²	1,9
403,075	CP±1	2-25	0,030	0,012	0,9990	0,15	3,9x10 ⁻³	1,3x10 ⁻²	1,7
403,075	CP±2	2-25	0,041	0,019	0,9987	0,11	4,9x10 ⁻²	1,6x10 ⁻²	1,6
403,075	CP±3	2-25	0,047	0,024	0,9985	0,09	5,4x10 ⁻²	1,8x10 ⁻²	1,5
403,075	CP±4	2-25	0,049	0,025	0,9985	0,09	6,4x10 ⁻²	2,1x10 ⁻²	1,5

Legenda: Coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), coeficiente de correlação linear (R), concentração característica (C_o), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), desvio padrão relativo (% RSD).

Fonte: Autor.

A possibilidade de selecionar comprimentos de onda alternativos de uma linha atômica foi considerada para reduzir a sensibilidade e ampliar o intervalo linear para o Mn. A linha 209,250 nm foi a que possibilitou maior intervalo linear, de 25 até 500 mg L⁻¹.

Na Tabela 6 são apresentados os limites de detecção para a linha 209,250 nm com as suas respectivas áreas de integração, onde os resultados mostram pouca influência da área de integração de 1 pixel (CP) quando comparada a 3 pixels (CP ± 1), no entanto, quando comparado a área de integração de 3 pixels (CP ± 1) e 9 pixels (CP ± 4) essa relação é praticamente o dobro tanto para os limites de detecção e quantificação.

Esta linha alternativa é susceptível a interferências espectrais, como por exemplo, as linhas de Fe (209,368 nm), V (209,244 nm; 209,234 nm), Al (209,169 nm; 209,191 nm; 209,407 nm).

Tabela 6 – Parâmetros de desempenho analítico para a linha alternativa do Mn com absorvância integrada no comprimento de onda de 1 (CP) até 9 pixels (CP±4).

λ (nm)	Área de integração	Intervalo linear (mg L ⁻¹)	a	B	R	C _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	% RSD
209,250	CP	25-500	3,3x10 ⁻⁴	5,6x10 ⁻³	0,9945	13,36	2,45	8,17	2,4
209,250	CP±1	25-500	8,6x10 ⁻⁴	0,015	0,9994	5,10	2,60	8,66	2,3
209,250	CP±2	25-500	1,2x10 ⁻³	0,022	0,9937	3,79	3,13	10,43	2,5
209,250	CP±3	25-500	1,3x10 ⁻³	0,024	0,9937	3,46	3,78	12,59	2,7
209,250	CP±4	25-500	1,3x10 ⁻³	0,024	0,9939	3,41	4,64	15,48	3,0

Legenda: Coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), coeficiente de correlação linear (R), concentração característica (C_o), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), desvio padrão relativo (% RSD).

Fonte: Autor.

A ampliação do intervalo linear empregando diferentes linhas atômicas (principal, secundária e alternativa), é possível desde que seus intervalos de concentração se complementem, ou seja, empregado as diferentes linhas obteve-se um intervalo de 0,1 a 500 mg L⁻¹ proporcionada pelos empregos da linha principal (0,1 a 2,0 mg L⁻¹), da linha secundária (2,0 a 25 mg L⁻¹) e da linha alternativa (25 a 500 mg L⁻¹).

5.2 Determinação de Mn

5.2.1 Determinação de Mn em água

Na Tabela 7 são apresentados os parâmetros de desempenho analítico para o Mn com intervalo linear (0,1 – 2,0 mg L⁻¹).

Tabela 7 – Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Mn em amostras de água na linha principal.

λ (nm)	Intervalo linear (mg L ⁻¹)	a	b	R	C _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	% RSD
279,482	0,1 – 2,0	0,070	1,6x10 ⁻³	0,9994	0,06	3,3x10 ⁻³	1,1x10 ⁻²	1,4

Legenda: Coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), coeficiente de correlação linear (R), concentração característica (C_o), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), desvio padrão relativo (% RSD).

Fonte: Autor.

O teor de Mn na água de torneira ficou abaixo do LOD. A exatidão do método foi avaliada pelo teste de adição e recuperação. A recuperação (Tabela 8) do Mn na amostra de água foi de aproximadamente 84% e 96% após a adição de 0,11 mg L⁻¹ e de 0,22 mg L⁻¹ Mn, respectivamente. Estas recuperações estão dentro da faixa aceitável que compreende de 80 - 110% para o intervalo de 100 µg L⁻¹ até 10 mg L⁻¹ (TAVERNIERS *et al.*, 2004).

Tabela 8 – Resultados da determinação ($n=3$) de Mn em água.

Amostra	Média (mg L ⁻¹) ± SD	Rec. (%)
Água de torneira	< LOD	-
Teste de adição e recuperação *	0,09 ± 0,01	84
Teste de adição e recuperação **	0,21 ± 0,01	96

* Recuperação (Rec.) após a adição de 0,11 mg L⁻¹ Mn

** Recuperação (Rec.) após a adição de 0,22 mg L⁻¹ Mn

Fonte: Autor.

5.2.2 Determinação de Mn em liga metálica

Inicialmente realizou experimento para determinação de Mn em material certificado de liga metálica na linha atômica 209,250 nm. No entanto, as amostras certificadas possuem em sua constituição muitos elementos que geram interferência espectral nesta linha. Portanto, optou-se em utilizar a linha 403,075 nm com intervalo linear de 2,0 – 25 mg L⁻¹ (Tabela 9) para as determinações.

Tabela 9 – Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Mn em amostras de material certificado na linha secundária.

λ (nm)	Intervalo linear (mg L ⁻¹)	a	b	R	C _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	% RSD
403,075	2 – 25	9,3x10 ⁻³	1,3x10 ⁻³	0,9999	0,47	7,4x10 ⁻³	2,5x10 ⁻²	1,6

Legenda: Coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), coeficiente de correlação linear (R), concentração característica (C_o), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), desvio padrão relativo (% RSD).

Fonte: Autor.

Na Tabela 10 são mostrados os resultados para a amostra de material certificado de liga metálica IPT 25. Observa-se que as recuperações estão dentro da faixa aceitável de 80 a 120% segundo a literatura. Pelo teste *t* de Student o resultado obtido está concordante com o valor certificado ao nível de 95% de confiança.

Tabela 10 – Resultados para a determinação ($n=3$) de Mn no material certificado.

Amostra	Média \pm SD	Certificado \pm SD	Rec. (%)
IPT 25	1,00 \pm 0,04 (% m/m)	0,902 \pm 0,001 (% m/m)	-
Teste de adição e recuperação *	1,7 \pm 0,2 (mg L ⁻¹)	-	88
Teste de adição e recuperação **	4,8 \pm 0,1 (mg L ⁻¹)	-	97
Teste <i>t</i> de Student	$t_{\text{calculado}}$ 4,2	$t_{\text{crítico}}$ 4,3	

* Recuperação (Rec.) após a adição de 1,94 mg L⁻¹ Mn** Recuperação (Rec.) após a adição de 4,97 mg L⁻¹ Mn

Fonte: Autor.

5.2.3 Determinação de Mn em fertilizante foliar

A Tabela 11 mostra os parâmetros de desempenho analítico para o Mn com intervalo linear (25 – 500 mg L⁻¹).

Tabela 11 – Parâmetros de desempenho analítico para a determinação de Mn em amostras de fertilizante foliar na linha alternativa.

λ (nm)	Intervalo linear		a	b	R	C _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	% RSD
	(mg L ⁻¹)								
209,250	25 – 500		3,4x10 ⁻⁴	1,7x10 ⁻³	0,9991	12,77	3,94	13,12	2,4

Legenda: Coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), coeficiente de correlação linear (R), concentração característica (C_o), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), desvio padrão relativo (% RSD).

Fonte: Autor.

A concentração de Mn encontrada nas amostras de fertilizante foi de 4990 mg L⁻¹ para a amostra 1 e 7235 mg L⁻¹ para a amostra 2. Como se pode observar na Tabela 12, as recuperações realizadas nos digeridos estão dentro da faixa aceitável de 80 a 120%.

Tabela 12 – Resultados para a determinação ($n=3$) de Mn em fertilizante foliar.

Amostras	Média (mg L ⁻¹) \pm SD	Rec. (%)
Fertilizante foliar 1	7235 \pm 175	-
Fertilizante foliar 2	4990 \pm 132	-
Teste de adição e recuperação fertilizante 1*	27,6 \pm 1,6	116
Teste de adição e recuperação fertilizante 1**	43,2 \pm 2,4	88
Teste de adição e recuperação fertilizante 2*	20,2 \pm 1,2	85
Teste de adição e recuperação fertilizante 2**	47,4 \pm 2,9	96

*Recuperação (Rec.) dos diluídos após a adição de 23,8 mg L⁻¹ Mn**Recuperação (Rec.) dos diluídos após a adição de 49,3 mg L⁻¹ Mn

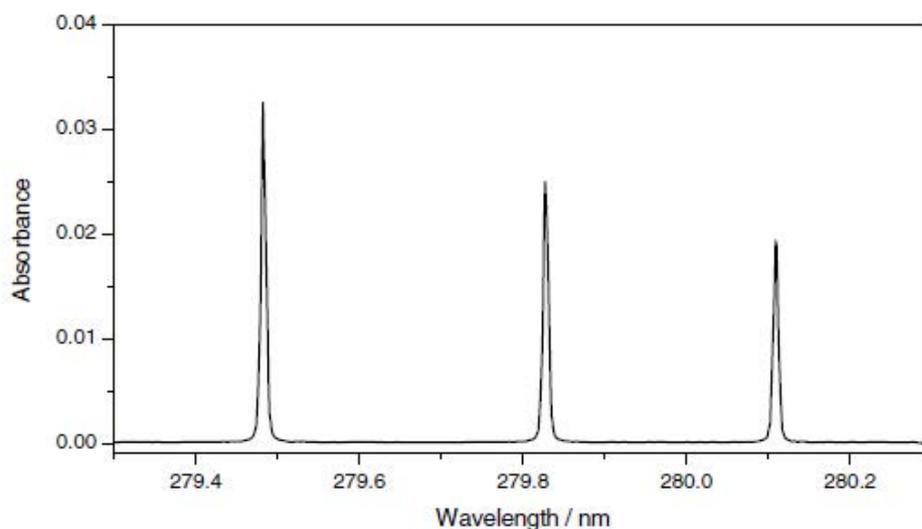
Fonte: Autor.

5.3 Estudo do monitoramento de três linhas do analito para identificar interferência espectral

A sobreposição espectral, suas implicações e possíveis soluções são conhecidas em espectrometria de absorção atômica. Porém, prever interferências espectrais em amostras desconhecidas não é tarefa fácil ao analista atuante em análises químicas de rotina. Com o surgimento da HR-CS AAS a possibilidade de medir vários comprimentos de onda de um mesmo elemento tornou-se possível.

Um modelo para detecção de Fe consiste no uso da razão das absorbâncias realizadas nas três linhas do triplete do Mn (Figura 6) gerando um ‘sinal de alerta’. Quando há variação na concentração de Mn, a variação de absorbância deve ser proporcional para as linhas do triplete do Mn. As medidas foram realizadas na linha 279,482 nm do Mn que possui como principal interferente o Fe (279,470 nm e 279,500 nm), e em outras duas linhas do triplete 279,827 nm e 280,108 nm onde não existe interferência.

Figura 6 – Triplete do Mn com linhas de absorção em 279,482 nm, 279,827 nm e 280,108 nm.



Fonte: (WELZ *et al.*, 2005).

Otimizadas as melhores condições de chama (Tabela 3), obteve-se os parâmetros de desempenho analítico para o Mn nas linhas 279,482 nm; 279,827 nm e 280,108 nm (Tabela 13).

Ambas as linhas estudadas apresentaram um intervalo linear de 0,2 até 2,0 mg L⁻¹, a linha 279,482 nm com coeficiente angular de 0,22 e desvio padrão relativo de 1,9%, como

mostrado na Tabela 13. As linhas 279,827 nm e 280,108 nm apresentaram coeficientes angulares de 0,18 e 0,13 e desvios padrão relativo de 1,5% e 2,0%, respectivamente. Na figura 7 são apresentadas as curvas analíticas para as três linhas estudadas.

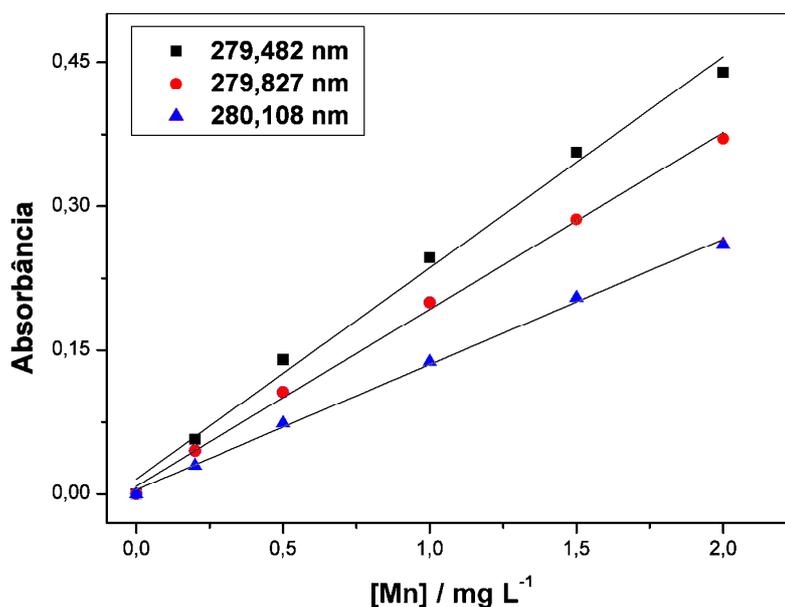
Tabela 13 – Parâmetros de desempenho analítico para Mn nas diferentes linhas atômicas avaliadas em 3 pixels (CP±1).

λ (nm)	Intervalo linear (mg L ⁻¹)	a	b	R	C _o (mg L ⁻¹)	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)	% RSD
279,482	0,2 – 2,0	0,22	1,6x10 ⁻²	0,9968	0,020	1,4x10 ⁻³	4,8x10 ⁻³	1,9
279,827	0,2 – 2,0	0,18	8,3x10 ⁻³	0,9991	0,024	1,5x10 ⁻³	5,1x10 ⁻³	1,5
280,108	0,2 – 2,0	0,13	4,6x10 ⁻³	0,9991	0,034	2,3x10 ⁻³	7,5x10 ⁻³	2,0

Legenda: Coeficiente angular (a), coeficiente linear (b), coeficiente de correlação linear (R), concentração característica (C_o), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), desvio padrão relativo (% RSD).

Fonte: Autor.

Figura 7 – Curvas analíticas para o Mn em diferentes linhas atômicas: 279, 482 nm; 279, 827 nm e 280,108 nm.



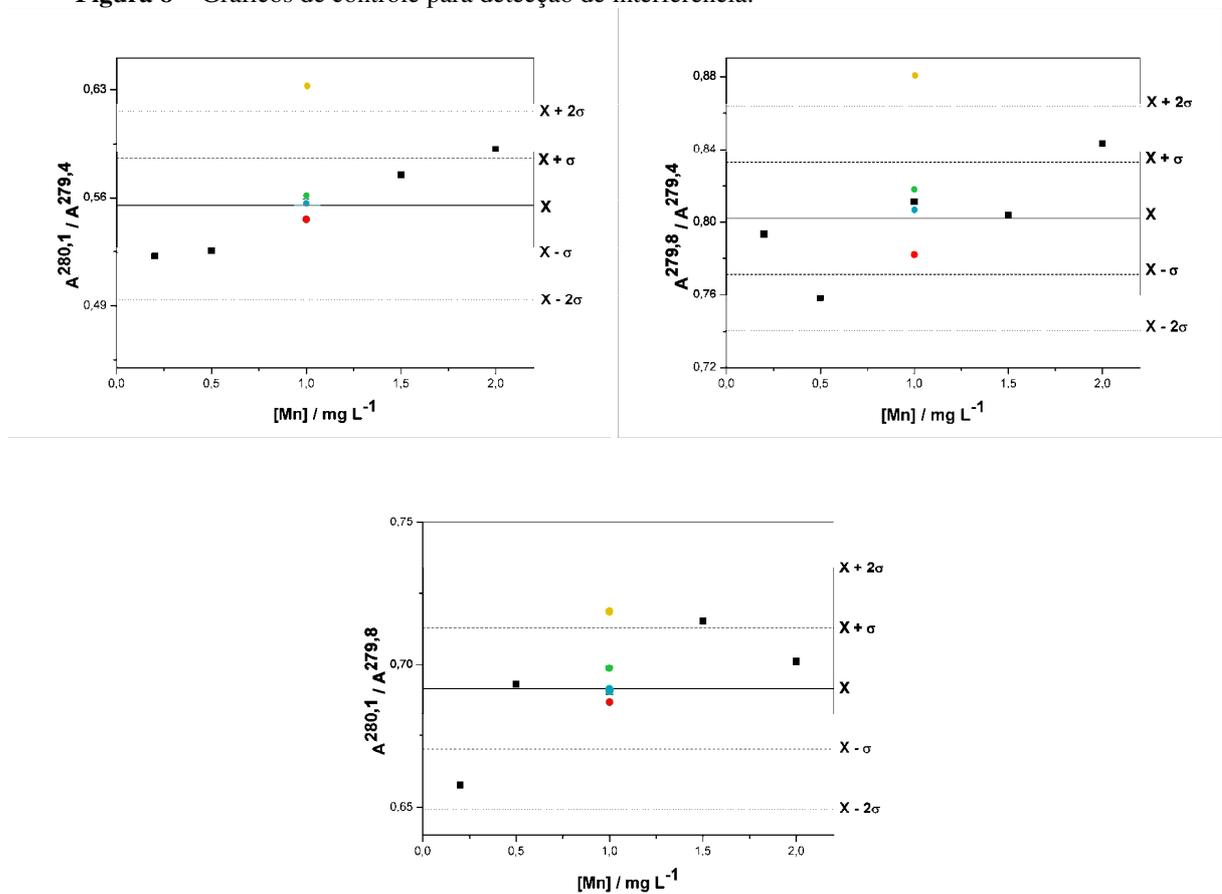
Fonte: Autor.

Para construção do gráfico de ‘sinal de alerta’ mediram-se as absorbâncias das soluções analíticas nas 3 linhas do Mn; calculando-se todas as razões entre elas; determinou-se um valor médio (\bar{X}) considerando $\pm 2\sigma$ (desvios) como faixa de segurança, dentro da qual os valores obtidos para amostras são aceitáveis. O indicativo de interferência deve-se pela razão das absorbâncias das amostras extrapolarem os limites definidos por $\pm 2\sigma$, gerando o

‘sinal de alerta’ (Figura 8). Este modelo de detecção foi aplicado a soluções contendo 1,0 mg L⁻¹ de Mn e 10 mg L⁻¹; 100 mg L⁻¹; 1000 mg L⁻¹ e 10.500 mg L⁻¹ Fe.

Na Figura 8 é possível notar que para as razões que envolvem a linha principal (279,482 nm), concentrações de Fe equivalentes a 10.500 mg L⁻¹ interferem significativamente nas medidas, ou seja, produz valor fora da faixa de confiança ($\pm 2\sigma$). Estes desvios são estipulados de acordo com o rigor analítico definido pelo analista. Os valores fora dessas faixas fornecem um sinal de alerta, ao analista que deve investigar melhor o resultado obtido.

Figura 8 – Gráficos de controle para detecção de interferência.



Legenda: X = Média; σ = Desvio padrão;

- Mn;
- 1 mg L⁻¹ Mn + 10 mg L⁻¹ Fe;
- 1 mg L⁻¹ Mn + 100 mg L⁻¹ Fe;
- 1 mg L⁻¹ Mn + 1000 mg L⁻¹ Fe;
- 1 mg L⁻¹ Mn + 10.500 mg L⁻¹ Fe.

Fonte: Autor.

6 CONCLUSÃO

O método proposto para determinar Mn em amplo intervalo de concentração por HR-CS F AAS é simples, rápido e de fácil implantação em laboratórios dedicados a análise de rotina em larga escala, pois emprega apenas três calibrações cujos intervalos de concentração se complementam. Com esta estratégia, altas diluições são desnecessárias, implicando análises mais rápidas, com economia de tempo e no consumo de reagentes, além de menor probabilidade de erros por manipulação de amostras.

Os estudos sistemáticos para a determinação de Mn em amplo intervalo de concentração demonstraram que a melhor área de integração do comprimento de onda foi equivalente a 3 pixels ($CP \pm 1$) para todas as linhas atômicas avaliadas. A determinação de Mn foi aplicada em amostras de água de abastecimento, material certificado de liga metálica e fertilizante foliar, e os resultados obtidos foram concordantes ao nível de 95% de confiança para o material certificado, e os testes de adição e recuperação estão dentro do intervalo aceito pela literatura. Este método pode ser estendido para outros elementos e/ou até mesmo outras matrizes.

O modelo proposto para identificação de interferência consiste no emprego da razão das absorvâncias entre duas linhas do analito, que monitoradas ao longo das medidas podem gerar um "sinal de alerta" indicativo de interferência espectral. O método apresentou-se como uma ferramenta simples e útil para o controle de qualidade analítico.

REFERÊNCIAS

ARAUJO, R. G. O.; DIAS, F. S.; MACEDO, S. M.; SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Method development for the determination of manganese in wheat flour by slurry sampling flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 101, p. 397-400, 2007.

ATKINS, P.; LORETTA, P. **Princípios de química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BARROS, H. L. C. **Química inorgânica**: uma introdução. Belo Horizonte: Triângulo, 1992.

BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS-determination of selenium and arsenic in human urine. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 137-141, 2000.

BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; HUANG, M. D.; OKRUSS, M.; RADZIUK, B. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: a historical perspective. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, n. 9, p. 1015-1030, 2006.

BÍBLIA, N. T. Epístola do apóstolo S. Paulo aos Romanos. In. BÍBLIA. Português. *Bíblia de Promessas*: Contendo o antigo e o novo testamento. Tradução de João Ferreira de Almeida. São Paulo: King's Cross, 2002. cap. 8, vers. 28.

BINGS, N. H.; BOGAERTS, A.; BROEKAERT, J. A. C. Atomic spectroscopy: a review. **Analytical Chemistry**, v. 82, p. 4653-4681, 2010.

BORGES, D. L. G.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. HEITMANN, U. Fundamentos da espectrometria absorção atômica de alta resolução com fonte contínua. **Revista Analytica**, v. 18, p. 58-67, 2005.

BRICEÑO, J.; BELARRA, M. A.; SCHAMPHELAERE, K. A. C.; VANBLAERE, S.; JANSSEN, C. R.; VANHAECKE, F.; RESANO, M. Direct determination of Zn in individual *Daphnia magna* specimens by means of solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 503-510, 2010.

BRITO, N. M.; AMARANTE JÚNIOR, O. P.; POLESE, L.; RIBEIRO, M. L. Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão. **Pesticidas: Revista Ecotoxicologia e Meio Ambiente**, v. 13, p. 129-146, 2003.

COZZOLINO, S. M. F. **Biodisponibilidade de nutrientes**. São Paulo: Manole, 2009.

CURRIE, L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 105-126, 1999.

FERNANDO, B.; CALLOWAY, C. P. C. Jr.; JONES, B. T. Continuum source atomic absorption spectrometry in air-acetylene flame with improved detection limits. **Analytical Chemistry**, v. 64, n. 14, p. 1556-1560, 1992.

FERREIRA, R. B.; OLIVEIRA, S. R.; FRANZINI, V. P.; VIRGILIO, A.; RAPOSO JÚNIOR, J. L.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of lines of phosphorus and potassium by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry for liquid fertilizer analysis. **Atomic Spectroscopy**, v. 32, n. 2, p. 56-60, 2011.

HARNLY, J. M. The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, n. 2, p. 137-146, 1999.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HEITMANN, U.; WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; LEPRI, F. G. Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, p. 1222-1230, 2007.

HEITMANN, U.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HUANG, M. D.; OKRUSS, M. Determination of non-metals via molecular absorption using high-resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 1314-1320, 2006.

HIEFTJE, G. M. Atomic-absorption spectrometry – has it gone or where is it going. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 4, n. 2, p. 117-122, 1989.

HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMAN, U.; OKRUSS, M. Determination of halogens via molecules in the air-acetylene flame using high-resolution continuum source absorption spectrometry, part II: chlorine. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 61, p. 959-964, 2006.

HUANG, M. D.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; OKRUSS, M. High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr₃ and CaBr₂ for the determination of bromine. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 63, p. 566-570, 2008.

KARABEGOV, M. A. Physicochemical measurements: new developments in atomic absorption spectrometry. **Measurement Techniques**, v. 53, n. 10, p. 1174-1181, 2011.

KUMAR, A. P.; REDDY, P. R.; REDDY, V. Direct and first derivative spectrophotometric determination of manganese (II) in tap water, milk, alloy steels and plant samples. **Eurasian Journal of Analyst Chemistry**, v. 4, p. 66-75, 2009.

LESVEN, L.; SKOGVOLD, S. M.; MIKKELSEN, O.; BILLON, G. Determination of manganese in natural media by anodic stripping voltammetry using a rotating solid silver amalgam electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 3, p. 274-279, 2009.

LIMA, R. T.; RAPOSO JÚNIOR, J. L.; VIRGILIO, A.; GOMES NETO, J. A. Determination of copper at wide range concentrations using instrumental features of high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Eclética Química**, v. 35, n. 4, p. 87-92, 2010.

MALAVOLTA, E. **Manual de química agrícola: nutrição de plantas e fertilidade do solo**. São Paulo: Agronômica Ceres, 1976.

O'HAVER, T. C. Continuum-source atomic-absorption spectrometry: past, present and future prospects. **Analyst**, v. 109, n. 3, p. 211-217, 1984.

OLESZCZUK, N.; CASTRO, J. T.; SILVA, M. M.; KORN, M. G. A.; WELZ, B.; VALE, M. G. R. Method development for the determination of manganese, cobalt and copper in green coffee comparing direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 73, p. 862-869, 2007.

OLIVEIRA, S. R.; RAPOSO JÚNIOR, J. L.; GOMES NETO, J. A. Fast sequential multi-element determination of Ca, Mg, K, Cu, Fe, Mn and Zn for foliar diagnosis using HR-CS FAAS: feasibility of secondary lines, side pixel registration and least-squares background correction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, n. 6, p. 593-596, 2009.

OLIVEIRA, S. R.; GOMES NETO, J. A.; NOBREGA, J. A.; JONES, B. T. Determination of macro- and micronutrients in plant leaves by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry combining instrumental and sample preparation strategies. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 65, p. 316-320, 2010.

PRADO, R. M. **Nutrição de plantas**. São Paulo: Ed. UNESP, 2008.

RAPOSO JÚNIOR, J. L.; OLIVEIRA, S. R.; CALDAS, N. M.; GOMES NETO, J. A. Evaluation of alternate lines of Fe for sequential multielement determination of Cu, Fe, Mn and Zn in soil extracts by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 627, n. 2, p. 198-202, 2008.

RESANO, M.; RELLO, L.; FLOREZ, M.; BELARRA, M. A. On the possibilities of high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for the simultaneous or sequential monitoring of multiple atomic lines. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 66, p. 321-328, 2011.

RIBANI, M.; BOTTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F.C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771-780, 2004.

SANTANA, A. L. **Manganês**. Disponível em:

<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=3975>.

<https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=6381>

Acesso em: 27 abr. 2012.

SANTOS JÚNIOR, A. F.; KORN, M. G. A.; JAEGER, H. V.; SILVA, N. M. S.; COSTA, A. C. S. Determinação de Mn, Cu e Zn em matrizes salinas após separação e pré-concentração usando amberlite XAD-7 impregnada com vermelho de alizarina S. **Química Nova**, v. 25, n. 6 B, p. 1086-1090, 2002.

SILVA, E. G. P.; SANTOS, A. C. N.; COSTA, A. C. S.; FORTUNATO, D. M. N.; JOSÉ, N. M.; KORN, M. G. A.; SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Determination of manganese and zinc in powdered chocolate samples by slurry sampling using sequential multi-element flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 159-162, 2006.

TAVERNIERS, I.; LOOSE, M.; BOCKSTAELE, E. R. Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 23, n. 8, p. 535-552, 2004.

VALENTE, A. L. P.; AUGUSTO, F.; RIEDO, C. R. F. **Análise quantitativa por cromatografia**. Disponível em: < <http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeysbr/articleI.php?u=YW5hbGlzZS1xdWFudGl0YXRpdmEtcG9yLWVyb21hdG9ncmFmaWE=>>. Acesso em: 27 abr. 2012.

WELZ, B. High-resolution continuum source AAS: the better way to perform atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 69-71, 2005.

WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic absorption spectrometry**. 3rd ed. Weinheim: VCH, 1999.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U. **High-resolution continuum source aas: the better way to do atomic absorption spectrometry**. Weinheim: VHC, 2005.

WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry – what can we expect? **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 220-229, 2003.

WELZ, B.; LEPRI, F. G.; ARAUJO, R. G.; FERREIRA, S. L.; HUANG, M. D.; OKRUSS, M.; BECKER-ROSS, H. Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces - a review. **Analytica Chimica Acta**, v. 647, p. 137-148, 2009.