Aula 4

ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO NA REGIÃO DO UV-VIS

META

Apresentar os fundamentos da espectrometria de emissão atômica; apresentar os componentes de um ICP; apresentar as aplicações das fontes de plasma; apresentar as vantagens do ICP frente ao AAS; apresentar a espectroscopia de emissão baseada em fontes emissão por chama e suas aplicações.

OBJETIVOS

Ao final desta aula, o aluno deverá: definir espectrometria de emissão atômica; entender o funcionamento de um ICP; analisar as aplicações da fonte de plasma; entender a diferença entre um ICP e um AAS; definir emissão por chama.

PRÉ-REQUISITOS

Saber os fundamentos da espectroscopia de absorção atômica na região do UV-VIS.

INTRODUÇÃO

Na aula anterior foram apresentados os fundamentos da espectrometria de absorção atômica (AAS) na região do UV-VIS. Foram relatados um breve histórico da AAS e os componentes de um espectrômetro de absorção atômica. Além disso, foram apresentadas as técnicas de introdução da amostra e as principais aplicações e limitações da AAS.

Nesta aula serão apresentados os fundamentos da espectrometria de emissão atômica. Foram apresentados os componentes de um plasma indutivamente acoplado (ICP). Além disso, foram apresentadas as aplicações das fontes de plasma. Por fim, diferenciar um ICP de um AAS e definir a técnica de emissão por chama.

Ao final desta aula, você deverá compreender os princípios da espectrometria de emissão atômica e você será capaz de entender o funcionamento de um plasma indutivamente acoplado. Além disso, você deverá saber distinguir entre um ICP de um AAS e conhecer as principais aplicações de um espectrômetro de emissão por chama.

A espectrometria de emissão atômica baseia-se na propriedade dos átomos neutros ou íons no estado gasoso de emitirem, quando termicamente ou eletricamente excitados, radiações em comprimentos de ondas característicos nas regiões UV-VIS. Os atomizadores convertem os componentes das amostras em átomos ou íons elementares e nesse processo, excitam uma fração dessas espécies a altos estados eletrônicos. A alta relaxação dessas espécies é acompanhada pela produção de linhas espectrais ultravioletas e visíveis, que são úteis na análise elementar qualitativa e quantitativa.

Ao longo de uma década a nova técnica, que utilizava uma fonte de plasma para produzir espectros de emissão a partir da excitação e decaimento de átomos e íons de interesse, tornou-se gradativamente atraente para a comunidade científica da área quando, em 1975 foi introduzido no mercado o primeiro espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma induzido (ICP OES). Desde então a técnica se transformou numa poderosa ferramenta analítica para e determinação de metais, semi-metais e não-metais em diversos tipos de amostras.

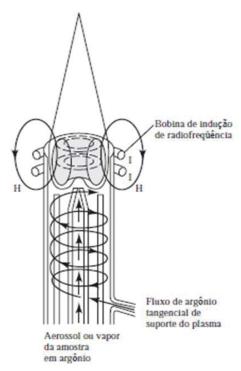
ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO BASEADA EM FONTES DE PLASMA

Por definição, um plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons (as concentrações dos dois são tais que a carga total aproxima-se de zero). Em um plasma de argônio, freqüentemente empregado para análises por emissão, os íons argônio e elétrons são as principais espécies

condutoras, embora os cátions da amostra também estejam presentes em menor quantidade. Os íons argônio, uma vez formados em um plasma, são capazes de absorver energia suficiente para manter a temperatura em um nível no qual ionizações adicionais sustentam o plasma, indefinidamente; temperaturas maiores que 10.000 K são encontradas. Três tipos de plasma de alta temperatura são encontrados (1) o plasma indutivamente acoplado (ICP), (2) o plasma de corrente contínua (DCP), e (3) o plasma induzido por microondas (MIP). As primeiras duas fontes são comercializadas por muitas companhias e a fonte de plasma induzido por microondas não é muito empregada para análise elementar. Em nosso curso vamos estudar com detalhes apenas a fonte de plasma indutivamente acoplado.

FONTE DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP)

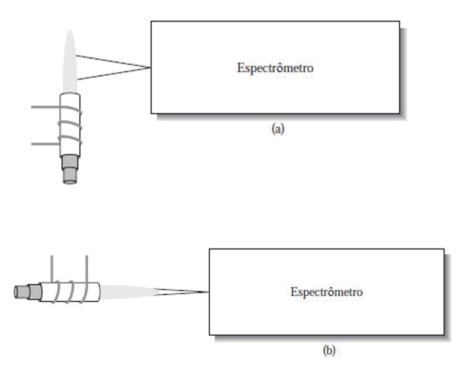
A Figura 1 mostra um esquema de uma fonte típica de plasma indutivamente acoplado, chamada de tocha. Ela consiste de três tubos de quartzo concêntricos através dos quais passam fluxos de gás argônio. Dependendo do projeto da tocha, a vazão total de consumo de argônio é de cerca de 5 a 20 L min⁻¹. O diâmetro do tubo mais largo é de cerca de 2,5 cm. Envolvendo a parte superior desse tubo encontra-se uma bobina de indução refrigerada a água e alimentada por um gerador de radiofreqüência capaz de produzir cerca de 2 kW de energia a 27 ou 41 MHz.



Representação esquemática de uma tocha de plasma. (Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 803.)

O fluxo de argônio passa através da tocha e é ionizado pelo campo magnético produzido pela bobina de indução; o campo magnético tem linhas de força axiais e as partículas de argônio encontram resistência, produzindo aquecimento e mais ionização. O fluxo de gás é semeado de elétrons livres que interagem com o campo magnético, adquirindo energia suficiente para ionizar ainda mais o fluxo de gás. Um plasma em forma de chama de vela aparece sobre a tocha de quartzo e se autosustenta pela continuidade do processo. Nos três tubos de quartzo da tocha flui argônio: entre o mais externo e o intermediário escoam cerca de 15 L min-1e sua função é de resfriamento e formar o plasma; entre o intermediário e o central passa 1 L min⁻¹e este fluxo, chamado auxiliar, é semeado com íons e elétrons por meio da bobina de indução. E sua função é estabilizar o plasma. O tubo central é o que arrasta a amostra em forma de aerossol, a partir do nebulizador (0,3 a 1,5 L Ar min⁻¹). A razão de argônio através de uma tocha típica é grande o suficiente para gerar um custo significativo. A temperatura obtida no plasma, perto da bobina indutora, é de 10.000 K.

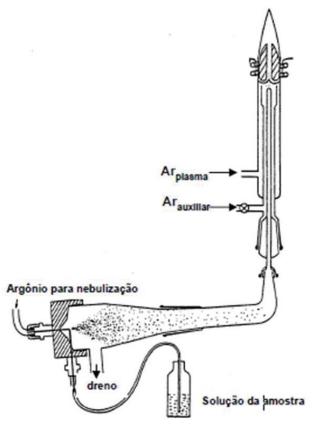
A observação do plasma em ângulos retos é denominada geometria de observação radial e quando a tocha é girada a 90° é denominada geometria de observação axial (Fig. 2). Com a geometria axial a tocha fica alinhada horizontalmente com o sistema do espectrômetro. A radiação emitida pelo centro do plasma é então usada na análise. Este arranjo pode melhorar o limite de detecção por um fator de quatro a dez vezes.



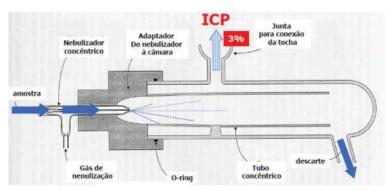
Geometrias de observação de fontes de ICP. (a) Geometria radial empregada em espectrômetros de emissão atômica de ICP; (b) geometria axial utilizada em espectrômetros de massas de ICP e em diversos espectrômetros de emissão atômica de ICP.

(Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 803.)

Introdução da Amostra. As amostras são transportadas para a tocha por argônio fluindo entre 0,3 a 1,5 L min⁻¹, através do tubo de quartzo central (Fig. 3). A amostra em solução é levada até o plasma da tocha por uma bomba peristáltica, cujo controle de fluxo pode ser regulado e deve ser mantido constante durante a etapa de calibração e analise, para não gerar erros. A introdução da amostras pode ser feita por nebulizadores, que converte a solução amostra em aerossol, cujas gotículas devem ter o menor diâmetro possível, para que sejam eficientemente transportadas para o plasma (Fig. 4). Outras técnicas de introdução da amostra são a vaporização eletrotérmica, geração de hidreto e dispositivos de ablação para sólidos.



Esquema do conjunto nebulizador-câmara de nebulização-tocha. (Fonte: http://web.cena.usp.br/apostilas/krug/icpoes%20FANII.pdf acessado em 15/02/2011)

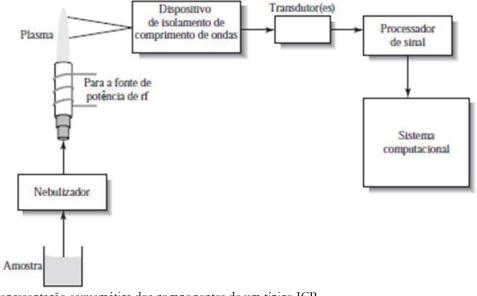


Esquema de umnebulizador concêntrico e camara de nebulização Scott de duplo passos. Fonte: http://web.cena.usp.br/apostilas/krug/icpoes%20FANII.pdf acessado em 15/02/2011

Aparência do Plasma e do Espectro. Um plasma típico apresenta um núcleo branco, não-transparente, brilhante, muito intenso, acima do qual segue uma cauda em forma de chama. O núcleo que se estende por alguns milímetros acima do tubo produz um espectro contínuo, ao qual se superpõe o espectro atômico do argônio. A origem deste contínuo vem aparentemente da recombinação do argônio e de outros íons com os elétrons. Na região entre 10 a 30 mm acima do núcleo, o contínuo desaparece, e o plasma é opticamente transparente. As observações espectrais são, geralmente, feitas a uma altura de 15 a 20 mm acima da bobina de indução. Aqui, a radiação de fundo é notavelmente livre de linhas de argônio e adequada para análise. Atomização e Ionização do Analito. No momento em que os átomos e íons do analito atingem o ponto de observação no plasma, eles já permanecerem por cerca de 2 ms em temperaturas entre 6.000 e 8.000 K. Esses tempos e temperaturas são aproximadamente duas a três vezes maiores que os encontrados nas chamas mais quentes de combustão (acetileno/óxido nitroso) usadas nos métodos de chama. Como conseqüência, a atomização é mais completa, e surgem menos problemas de interferências químicas. Surpreendentemente, os efeitos de interferência pela ionização são pequenos, ou inexistem, provavelmente devido à concentração muito grande de elétrons provenientes da ionização do argônio quando comparada com a resultante da ionização dos componentes da amostra.

COMPONENTES DE UM ICP

A Figura 5 é uma representação esquemática dos componentes de um típico ICP.



Representação esquemática dos componentes de um típico ICP. (Fonte: SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª edição Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007. Página 811.)

Sistema de Introdução de Amostra: geralmente formado por um nebulizador-câmara de nebulização, tocha de quartzo (geração do plasma) e fonte de radiofrequência.

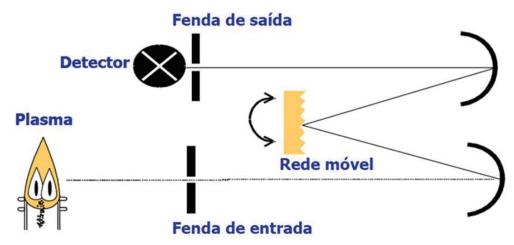
Sistema Óptico: para permitir a eficiente separação dos diferentes comprimentos de onda o espectro de emissão é gerado por átomos excitados, íons excitados, moléculas excitadas e por processos gerados de recombinação íon-elétron. A separação das linhas emitidas é feita utilizando um policromador que contém uma ou duas redes de difração.

Sistema de Detecção: Sistema eletrônico que permite detectar a luz transmitida através do sistema e transformá-la em um sinal capaz de ser medido (elétrico). Os detectores mais usados em ICP-OES são fotomultiplicadores e detectores de estado sólido. As fotomultiplicadoras caracterizamse por ótima razão sinal/ruído e resposta linear em uma ampla faixa de comprimento de onda. Os detectores de estado sólido: são dispositivos de dimensão física reduzida, não apresentando uma razão sinal/ruído tão favoráveis quanto os fotomultiplicadores e devem ser operados em baixa temperatura em uma célula Peltier.

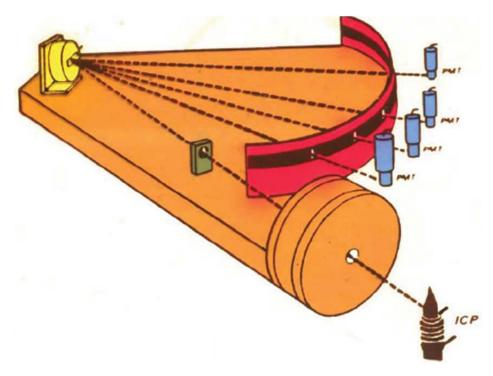
ESPECTRÔMETROS PARA FONTES DE PLASMA

A maioria espectrômetros de emissão por plasma abrange o espectro ultravioleta/visível inteiro, de 170 a 800 nm. Poucos instrumentos estão equipados para operação a vácuo. Que se estende do ultravioleta até 150 ou 160 nm. Esta região de menor comprimento de onda é importante porque elementos como fósforo, enxofre e carbono têm linhas de emissão nesta região.

Os instrumentos para espectroscopia de emissão são basicamente de três tipos: sequencial, multicanal simultâneo e de transformada de Fourier. Os instrumentos de transformada de Fourier não são largamente utilizados. Os instrumentos sequenciais normalmente estão programados para se moverem de uma linha de um elemento para a linha de um segundo elemento, pausando tempo suficiente (uns poucos segundos) em cada uma até obter uma relação sinal-ruído satisfatória (Fig. 6). Em contraste, os instrumentos multicanais estão projetados para medir as intensidades das linhas de emissão para um grande número de elementos (algo em torno de 50 a 60) simultaneamente, ou quase isso (Fig. 7). Quando muitos elementos devem ser determinados, o tempo de excitação em um instrumento seqüencial deve ser significativamente maior que para os outros dois tipos de instrumento. Assim, estes instrumentos embora mais simples, são dispendiosos em termos de tempo e de consumo de amostra. Tanto os espectrômetros de emissão multicanal como o sequencial são de dois tipos gerais, um empregando um monocromador clássico de rede, e outro com monocromador tipo echelle. Existem, ainda, equipamentos simultâneos e sequenciais, a parte simultânea é útil para ganhar tempo na rotina, e o seqüencial pode trazer a versatilidade necessária em pesquisa de outros elementos.



Esquema de um Espectrômetro Seqüencial com montagem de Czerny – Turner. (Fonte: http://web.cena.usp.br/apostilas/krug/icpoes%20FANII.pdf acessado em 15/02/2011)



Esquema de um Espectrômetro Simultâneo Multicanal. PMT: válvula fotomultiplicadora. (Fonte: http://web.cena.usp.br/apostilas/krug/icpoes%20FANII.pdf acessado em 15/02/2011)



APLICAÇÕES DAS FONTES DE PLASMA

As fontes de plasma são ricas em linhas de emissão características, de forma que são úteis tanto para a análise elementar qualitativa como quantitativa. A excelência dos resultados vem da sua alta estabilidade, baixo ruído, baixa radiação de fundo, e por serem livres de interferências quando operadas em condições apropriadas.

Preparação das Amostras. A espectroscopia de emissão por plasma indutivamente acoplado é usada, principalmente, para a análise qualitativa e quantitativa de amostras dissolvidas ou suspensas em líquidos aquosos ou orgânicos. As técnicas de preparo das soluções são similares às descritas para os métodos de absorção por chama. Para a emissão do plasma, entretanto, existem métodos que se aplicam à análise direta de sólidos. Estes procedimentos incluem vaporização eletrotérmica, ablação por laser e centelha, e descarga luminosa. As suspensões de sólidos em soluções também podem ser manuseadas com o nebulizador Babington.

Determinação de Elementos. Em princípio, todos os elementos metálicos podem ser determinados pela espectrometria de emissão em plasma. Um espectrômetro a vácuo é necessário para a determinação de boro, fósforo, nitrogênio, enxofre e carbono, porque as linhas de emissão destes elementos aparecem em comprimentos de onda abaixo de 180 nm, nos quais os componentes da atmosfera absorvem. A utilidade para a determinação dos metais alcalinos é limitada por duas dificuldades: (1) as condições de operação ajustadas para detectar a maioria dos outros elementos são inadequadas para os metais alcalinos; (2) as linhas mais intensas do Li, K, Rb e Cs são localizadas nos comprimentos de onda do infravermelho próximo, o que leva a problemas detecção em muitos espectrômetros de plasma que são projetados principalmente para detectar radiação ultravioleta. Por causa desses problemas, a espectroscopia de emissão por plasma é geralmente limitada à determinação de cerca de 60 elementos.

Seleção das Linhas. A maioria dos elementos tem várias linhas proeminentes que podem ser usadas para fins de identificação e determinação. Em muitas publicações podem ser encontrados os dados de comprimento de onda, armazenados com três casas decimais, com informação apropriada sobre a intensidade para as linhas proeminentes de cerca de 70 elementos. Assim, uma linha adequada para a determinação de qualquer elemento pode ser facilmente encontrada. A seleção depende das considerações sobre quais outros elementos estão presentes na amostra, e se há qualquer probabilidade de superposição das linhas.

<u>Curvas de Calibração</u>. As curvas de calibração para os espectrômetros de emissão por plasma muitas vezes consistem de uma voltagem ou corrente de saída de um transdutor, em função da concentração de um analito. Dois métodos serão abordados:

Método de adição de analito. Soluções contendo alíquotas da amostra e quantidades diferentes da solução padrão do elemento. Elimina interferências de matriz decorrentes das diferentes propriedades físicas e a curva deve ser linear e passar através da origem. Não elimina interferências espectrais.

Método de Padrão Interno. Um padrão interno é frequentemente usado em espectrometria de emissão. O padrão interno não deve está presente na amostra. São adicionados a amostras numa concentração da mesma ordem de grandeza. Apresentam alto grau de pureza, as propriedades físicas e químicas semelhantes (ponto de ebulição, solubilidade) e os potenciais de excitação e ionização próximos

Interferências. As interferências químicas e os efeitos da matriz são reduzidos de forma mais significativa nas fontes de plasma do que em outros atomizadores. Em baixas concentrações de analito, entretanto, a emissão de fundo, devido à recombinação dos íons argônio com os elétrons, é suficientemente grande e requer correções cuidadosas. As Interferências de transporte ocorrem no processo de nebulização e são causadas por variações de propriedades físicas das soluções das amostras (viscosidade e tensão superficial). As interferências de ionização ocorrem quando são introduzidas amostras com uma elevada concentração de íons facilmente ionizáveis, tais como Na⁺ e K⁻. As interferências espectrais são causadas pela complexidade do espectro de emissão dos elementos introduzidos no plasma devido à alta temperatura.

Limites de Detecção. Em geral, os limites de detecção com fonte de plasma indutivamente acoplado parecem compatíveis ou melhores que os de outros procedimentos espectroscópicos anatômicos. Alguns elementos podem ser detectados ao nível de 10 partes por bilhão ou menos, com a excitação por plasma, do que por outros métodos de emissão ou absorção.

VANTAGENS DO ICP FRENTE AO AAS

Nesse tipo de excitação predomina uma população de átomos ionizados sobre átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito mais baixos que nas outras fontes convencionais. O sistema de excitação ICP apresenta algumas vantagens sobre a absorção atômica (AAS), a saber:

- 1) Técnica multielementar, podendo determinar vários elementos em uma única operação, e com uma cobertura de concentração muito mais ampla.
- 2) Faixa linear de trabalho dos ICP-AES é usualmente de 0,1a 1000 ìg/mL . A faixa de trabalho dos instrumentos de AAS é normalmente de 1 a 10 ìg/mL.
- 3) Apresenta sensibilidade aumentada, principalmente para elementos nos quais falham os métodos de absorção atômica (Be, B, P, Ge, Nb, Sn, La, Hf, W e U).
- 4) Pode-se, no caso de um instrumento de análise simultânea, aumentar a

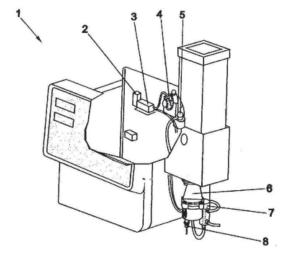
precisão com padrões internos, com um desvio padrão relativo típico de 0,1 a 1,0%. A precisão, no caso dos instrumentos de AAS de chama, é, normalmente, de 1 a 2% e, nos instrumentos de forno de 1 a 3%.

5) A ablação e outros métodos de vaporização permitem a medida rápida de muitas amostras sólidas.

ESPECTROSCOPIA DE EMISSÃO BASEADA EM FONTES EMISSÃO POR CHAMA

Por muitos anos, as chamas foram empregadas para excitar os espectros de emissão para vários elementos, e os espectrômetros de absorção mais modernos podem ser prontamente adaptados para trabalhar com emissão por chama. As chamas não são, entretanto, largamente utilizadas, porque os métodos de absorção tão bons ou melhores em termos de precisão, conveniência e limites de detecção para a determinação de um elemento. Na análise multielementar, as fontes de plasma são muito superiores às de chamas na maioria dos casos. Por essas razões, a espectrometria de emissão por chama atualmente encontra pouco uso, exceto para a determinação de metais alcalinos e ocasionalmente cálcio. Esses elementos são excitados em chamas de temperaturas relativamente baixas, fornecendo espectro que são extremamente simples e livres de interferências de outras espécies metálicas. Os espectros dos metais alcalinos, em geral, consistem de relativamente poucas linhas intensas, muitas das quais estão na região do visível e são adequadas para as medidas quantitativas de emissão.

Devido à simplicidade espectral, nas determinações de rotina dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos (Fig. 8), é suficiente o uso de fotômetros simples de filtro. Muitos fabricantes de instrumentos fornecem fotômetros de chama projetados, especificamente para a determinação de sódio, potássio e algumas vezes cálcio em soro sanguíneo, urina e outros fluidos biológicos. Os instrumentos automáticos desse tipo podem processar cerca de cem amostras por hora.



O presente modelo de utilidade diz respeito a fotômetro de chama para dosagens de Na, K e Li. Fotômetro de chama para dosagens de Na, K e Li (1); pressostato (2); aquecedor (3); regulador (4); válvula solenóide (5); câmara da mistura (6); frasco dreno (7) e agulha de aspiração (8).

(Fonte: http://www.patentesonline.com. br/fotometro-de-chama-para-dosagens-de-na-k-e-li-221586.html acessado em 15/02/2011)

A aplicação espectrofotômetro de emissão por chama trata-se da identificação qualitativa de espécies metálicas demonstram que os elementos podem emitir radiação quando excitados num meio energético como a chama produzida. Este fenômeno pode ser aproveitado em procedimentos quantitativos para a determinação de uma série de elementos presentes em uma solução e em fluidos biológicos. Dentro destes elementos se destacam os metais alcalinos (Li, Na,e K).

PARA SABER MAIS

Se você se interessou pelo tema e deseja saber mais, consulte os capítulos 25 e 28 do livro Fundamentos de Química Analítica, 8a Edição, Editora Thomson, escrito pelos autores Skoog, West, Holler e Crouch.

CONCLUSÃO

Nessa sessão foram apresentados os fundamentos espectrometria de emissão atômica. Os componentes de um plasma indutivamente acoplado foram detalhados. Parâmetros importantes como introdução da amostra, aparência do plasma e do espectro e atomização e ionização do analito foram abordados.

Na interpretação dos resultados é usada curvas de calibração, método de adição de analito e método de padrão interno. Uma distinção entre um ICP de um AAS foi abordada. Os fundamentos e principais aplicações de um espectrômetro de emissão por chama foram apresentados.



A espectrometria de emissão atômica consiste na emissão da radiação quando átomos neutros ou íons no estado gasoso são termicamente ou eletricamente excitados. Em 1975, foi introduzido no mercado o primeiro espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma induzido (ICP OES). A tocha do plasma consiste de três tubos de quartzo concêntricos envolvido na parte superior por uma bobina de indução refrigerada por um gerador de radiofreqüência. Os componentes de um ICP como introdução da amostra, aparência do plasma e do espectro, atomização e ionização do analito foram detalhados. Os instrumentos para espectroscopia de emissão são basicamente de três tipos: seqüencial, multicanal simultâneo e de transformada de Fourier. Outros parâmetros importantes são preparo das amostras, determinação de elementos, seleção das linhas, interferências e limites de detecção. Os fotômetros simples de filtro são aplicados nas determinações de rotina dos metais alcalinos e alcalinos-terrosos, tis como: sódio, lítio, potássio e cálcio, devido à simplicidade espectral.



Vamos tecer mais alguns comentários pertinentes a respeito às vantagens do ICP frente a AAS.

COMENTARIO SOBRE AS ATIVIDADES

Como vimos, a espectrometria de emissão atômica tem limites de detecção menores do que a espectrometria de absorção atômica por chama. Umas das aplicações da técnica ICP MS é o atendimento aos limites máximos permitidos (LMP) na determinação de elementos inorgânicos, segundo a resolução CONAMA nº 357, que estabelece as normas de qualidade do meio ambiente, principalmente dos recursos hídricos no Brasil, tratando da classificação dos corpos de água e do tratamento de efluentes. Os LMP para esses elementos estabelecidos na referida resolução exigem procedimentos e técnicas analíticas com melhores limites de detecção. Assim sendo, entre as técnicas espectroanalíticas, a ICP-MS é uma das mais adequadas para análises de águas de acordo com as exigências da legislação. Além da alta sensibilidade, também se caracteriza pela capacidade multielementar e, consequente, elevada frequência analítica. Entretanto, a GFAAS também pode ser aplicada para elementos presentes em baixas concentrações, porém nesse caso há uma perda de frequência analítica pelo caráter monoelementar da técnica.

Para entender as informações acima citadas leiam o artigo intitulado "Resolução CONAMA nº 357 e técnicas espectroanalíticas: meios adequados aos fins?" que está disponível na plataforma. Em seguida, faça um resumo sucinto das principais idéias do texto.



- Entendo os princípios da espectrometria de emissão atômica?
- Sou capaz de entender o funcionamento de um ICP?
- Consigo analisar as aplicações da fonte de plasma?
- Distingo entre um ICP e um AAS?
- Consigo entender os princípios da emissão por chama?



Na próxima aula iremos abordar acerca da espectroscopia de massas.

REFERÊNCIAS

HARRIS, D. Analise Química Quantitativa. Ed. LTC, 5 ed.; Rio de Janeiro, 2001.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8 ed. Americana. Ed. Thomson; São Paulo, 2007.

CHRISTIAN, G.D. Analytical Chemistry, 6 ed. Ed. John Wiley & Sons Inc, EUA, 2004.

ROSINI,F.; MATOS, W.O.; SANTOS, .C.; NOBREGA, M.C. Resolução CONAMA nº 357 e técnicas espectroanalíticas: meios adequados aos fins? Revista Analytica, v.22, p.74-85, 2006.