

## DETERMINAÇÃO DIRETA E SIMULTÂNEA DE Al, As, Fe, Mn e Ni EM CACHAÇA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE GRAFITE

D. OSHITA<sup>1</sup>; A. P. de OLIVEIRA<sup>1</sup>; J. A. GOMES NETO<sup>1\*</sup>; M. de MORAES<sup>1</sup>

### Resumo

Este trabalho propõe um método simples, rápido e confiável para determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GFAAS). A superfície superior da plataforma do tubo de grafite foi revestida com filme à base de tungstênio ( $W_xC_yO_z$ ). O programa de aquecimento otimizado (temperatura, tempo de rampa, tempo de patamar) foi o seguinte: secagem 1 (100°C, 5 s, 5 s); secagem 2 (120°C, 5 s, 5 s); pirólise (1300°C, 10 s, 30 s); atomização (2200°C, 1 s, 6 s) e limpeza (2550°C, 1 s, 3s). Os desvios padrões relativos ( $n=3$ ) foram £ 4,4%, £ 0,7%, £ 11%, £ 6,0%, £ 1,2% para os elementos Al, As, Fe, Mn e Ni, respectivamente. A exatidão foi avaliada por meio de testes de adição e recuperação dos analitos em 8 amostras de cachaças comerciais, e as recuperações situaram-se nos seguintes intervalos: 80 - 105% (Al), 81 - 92% (As), 82 - 108% (Fe), 83 - 106% (Mn), 83 - 108% (Ni). Os limites de detecção calculados foram 9,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  Al, 2,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  As, 12  $\mu\text{g L}^{-1}$  Fe, 14  $\mu\text{g L}^{-1}$  Mn e 0,8  $\mu\text{g L}^{-1}$  Ni.

**Palavras-chave:** cachaça, contaminantes inorgânicos, determinação simultânea, GFAAS

### Introdução

A cachaça é a bebida destilada mais consumida no Brasil; no mundo já é a terceira. A importância da cachaça no setor do agronegócio brasileiro está relacionada ao seu potencial de exportação [3]. O Programa Brasileiro de Desenvolvimento e Apoio à Cachaça - O PBDAC, foi criado em 1997 pela Associação Brasileira de Bebidas - ABRABE, com os seguintes objetivos: capacitação do setor de cachaça para competir com eficiência no mercado internacional e aumentar as exportações; geração de empregos; valorização da imagem da cachaça como um produto genuinamente brasileiro; capacitação técnica e

comercial dos produtores<sup>1</sup> a fim de promover a sua inserção nos mercados nacional e internacional. Há cerca de 5000 marcas de cachaça disponíveis no mercado e a cada dia são lançados novos produtos. Para fins de comercialização e consumo humano, aspectos toxicológicos e a avaliação dos teores de aditivos incidentais ou acidentais em bebidas devem ser levados em consideração [5]. A demanda por análises químicas de bebidas tem sido crescente nos últimos anos, principalmente pela necessidade de se aprimorar o padrão de qualidade e o controle industrial. Somente com um controle de qualidade rigoroso é possível gerenciar a produção e o acompanhamento dos contaminantes desde a

<sup>1</sup> Departamento de Química Analítica – Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista – CEP 14800-900 – Araraquara – SP - Brasil

matéria-prima até o produto final. Alguns contaminantes inorgânicos já são controlados pela legislação brasileira. A Portaria SVS/MS nº 685, de 27 de agosto de 1998, fixa limites máximos de tolerância para As, Cd, Cu, Cr, Hg, Ni, Sb, Se, Sn e Zn em diversas classes de alimentos e bebidas. Neste cenário sócio-econômico, o monitoramento de metais em cachaças é de relevância e o desenvolvimento de métodos analíticos mostra-se bastante promissor. Como os contaminantes inorgânicos estão usualmente presentes em baixas concentrações em amostras alimentícias, técnicas analíticas sensíveis devem ser utilizadas, como por exemplo a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GFAAS). Esta técnica é utilizada em análises químicas de rotina em larga escala em função de vários fatores: requer pequenos volumes de amostra; o tubo de grafite age como um reator químico, e a decomposição prévia da amostra não é necessária (análise direta); atinge excelentes limites de detecção após a separação do analito da matriz no tubo de grafite; apresenta caráter multielementar (até 6 elementos atualmente, mas com potencial para mais elementos com a proposta recente de espectrômetro com fonte contínua), rapidez, baixo custo operacional relativo, espectro simples, proporciona pré-tratamentos químicos e térmicos da amostra, entre outros. Em análise direta, o uso de amostras sólidas e suspensões é bastante atraente, pois a eliminação de grande parte das etapas manuais de manipulação da amostra reduz significativamente a contaminação e custo analítico [9,10].

<sup>1</sup> A estimativa é de aproximadamente 30000 produtores de cachaça no país em 2002.

O presente trabalho trata da determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite empregando filme à base de tungstênio como modificador com co-injeção de Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

## Materiais e métodos

O instrumento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica Perkin-Elmer,

Modelo SIMAA 6000, equipado com amostrador automático Perkin-Elmer, Modelo AS-72 e corretor de fundo por efeito Zeeman longitudinal e com tubo de grafite com aquecimento transversal (THGA) contendo plataforma de L'vov integrada (Perkin-Elmer P/N BO 504033). Como fontes de radiação foram utilizadas as seguintes lâmpadas: lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) Perkin-Elmer Lumina™ (P/N 02538) para a detecção de As, uma lâmpada de catodo oco (HCL) multielementar Perkin-Elmer Lumina™ (P/N 01547499) para a detecção de Mn, uma lâmpada de catodo oco (HCL) multielementar Perkin Elmer Lumina™ (P/N 02F8A366) para a detecção de Fe e Al, uma lâmpada de catodo oco monoelementar (HCL) Perkin Elmer Lumina™ Lamp (P/N 014F73CB) para detecção de Ni. Os comprimentos de onda selecionados foram os seguintes: 279,5 nm (Mn), 248,3 nm (Fe), 232,0 nm (Ni), 309,3 nm (Al), 193,7 nm (As). As intensidades das correntes das lâmpadas foram: 20 mA (Mn); 30 mA (Fe, Al); 25 mA (Ni) e 300 mA (As). A largura da fenda foi de 0,7 nm e o fluxo de Argônio (99.999%, White Martins) foi de 250 mL min<sup>-1</sup>.

## Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada de alta pureza (resistividade 18,2 MW.cm) obtida em sistema Milli-Q, Millipore. Ácido Nítrico Suprapurâ, Merck, foi utilizado para preparar as soluções e amostras em meio ácido. Solução estoque de arsênio (1000 mg L<sup>-1</sup>) foi preparada pela dissolução de 1,320 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluka Chemical) em 20 mL de solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Um volume de 50 mL de uma solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi adicionado a essa solução e o volume foi completado para 1000 mL com água. Soluções estoque individuais de manganês, ferro e níquel (1000 mg L<sup>-1</sup>) foram preparadas a partir dos respectivos padrões para absorção atômica, Normexâ, *Carlo Erba*. Solução estoque de alumínio (1000 mg L<sup>-1</sup>) foi preparada a partir do padrão para absorção atômica TitrisolÒ, Merck. Solução de modificador químico (1000 mg L<sup>-1</sup> Pd) foi preparada a partir da solução estoque 10000 mg L<sup>-1</sup> Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em 15% HNO<sub>3</sub>, (Perkin-Elmer, P/N BO190635). Solução de modificador químico (1000 mg L<sup>-1</sup> Mg) foi preparada a partir da solução estoque 10000

mg L<sup>-1</sup> Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (Perkin-Elmer, P/NBO190634). Para o preparo da plataforma com o modificador permanente W, solução 1000 mg L<sup>-1</sup> W foi preparada pela dissolução de 0,1794g de NaWO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O (Merck) em 100 mL de água desionizada [21]. Soluções analíticas multielementares contendo 2,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0 e 50,0 µg L<sup>-1</sup> Al, As, Fe, Mn e Ni foram preparadas diariamente por diluições sucessivas das respectivas soluções estoque monoelementares. As soluções estoque foram armazenadas em frascos de polietileno e mantidas sob refrigeração. As amostras de cachaça foram coletadas em diferentes supermercados da cidade de Araraquara-SP e utilizadas sem qualquer tratamento prévio.

## Experimental

Primeiramente realizou-se o recobrimento da plataforma do tubo de grafite com filme à base de W. Após o depósito do sal de tungstênio na plataforma, o tubo era submetido a um tratamento térmico cujo programa de aquecimento está ilustrado na Tabela

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão do gás (mL.min <sup>-1</sup> )	Leitura do sinal
Secagem 1	100	5	5	250	Não
Secagem 2	120	5	5	250	Não
Pirólise	1300	10	30	250	Não
Atomização	2200	0	6	250	Sim
Limpça	2550	1	3	250	Não

Tempo total: 70s      Velocidade de injeção: 40%      Temperatura de injeção: 80°C

**Tabela 1.** Programa de aquecimento do atomizador utilizado no estudo dos elementos Al, As, Fe, Mn e Ni em amostras de cachaça, com injeção da amostra em tubo de grafite pré-aquecido.

As condições monoelementares recomendadas pelo fabricante na determinação individual de Al, As, Fe, Mn e Ni empregando atomizador de grafite aquecido transversalmente (THGA) [12,13] devem ser levadas em consideração no estudo da seleção das condições de compromisso em determinações simultâneas multielementares. A semelhança no comportamento eletrotérmico dos elementos foi o critério utilizado para a seleção dos analitos Al, As, Fe, Mn e Ni. Inicialmente estudou-se o comportamento eletrotérmico desses 5 elementos em meio 0,14 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> por meio da obtenção das respectivas

curvas de pirólise e de atomização, em presença de modificador permanente W e com co-injeção de 5 µL Pd + 3 µL Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. As curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas injetando-se via pipeta do amostrador automático 20 µL de uma solução 0,14 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> contendo 50 µg L<sup>-1</sup> Al, As, Fe, Mn, e Ni, 5 µL do modificador Pd, 3 µL do modificador Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Para esse grupo de elementos, fixou-se a temperatura de atomização em 2400°C e variou-se a temperatura de pirólise de 600 até 1800°C, em intervalos de 200°C. Após a seleção da temperatura de pirólise ótima, variou-se a temperatura de atomização de 1800 a 2400°C, em intervalos de 200°C, para otimizar a temperatura de atomização. Deve ser comentado que em determinações simultâneas as temperaturas de pirólise e de atomização são comuns aos analitos envolvidos. O programa de aquecimento otimizado do tubo de grafite do espectrômetro PerkinElmer SIMAA 600 está ilustrado na Tabela 1.

O comportamento eletrotérmico dos 5 analitos em meio de cachaça também foi avaliado. Curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas para os mesmos elementos em cachaça diluída (1+1;v/v) com 0,28 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, empregando o modificador W com co-injeção de Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. As curvas das temperaturas de pirólise e de atomização foram construídas injetando-se 20 µL da amostra contendo 50 µg L<sup>-1</sup> Al, As, Fe, Mn, e Ni, 5 µL do modificador Pd e 3 µL do modificador Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

A influência da temperatura de injeção da amostra na precisão foi feita por meio de 10 injeções sucessivas da amostra no tubo a 20°C e a 80°C.

Na determinação dos analitos em amostras de cachaças comerciais, as cinco curvas analíticas (20,0 - 100 µg L<sup>-1</sup>) foram construídas empregando o W e co-injeção de Pd + Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> e o método da compatibilização de matriz. Para verificar a exatidão do método adotou-se o teste de adição e recuperação do analito para 8 amostras de cachaças comerciais. As 8 copos do amostrador automático foram adicionadas cada uma das 8 amostras de cachaça. Alíquotas de 20 µL das amostras eram injetadas no tubo de grafite seguidas de 5 µL Pd + 3 µL Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Os sinais de absorção atômica e de fundo correspondente a cada amostra foram medidos para a avaliação dos respectivos “brancos”. O mesmo procedimento de medida foi

feito para as amostras de cachaça adicionadas de 80,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  Al, As, Fe, Mn e Ni.

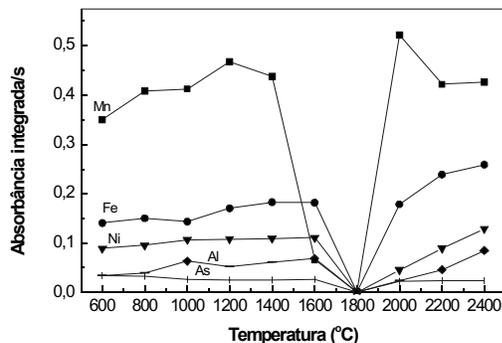
## Resultados e discussões

Em relação ao estudo sobre o comportamento eletrotérmico de Al, As, Fe, Mn e Ni em meio de cachaça utilizando o modificador W com co-injeção de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , foram levantadas as curvas de temperatura de pirólise e de atomização para cada um dos analitos que estão ilustradas na Figura 1. Definidas as temperaturas de pirólise e de atomização ótimas (1300°C e 2200°C), o programa de aquecimento foi otimizado, principalmente no sentido de reduzir o tempo de um ciclo analítico. O tempo total do programa até então utilizado era de 90 s. Este tempo pode ser reduzido quando a amostra é injetada no tubo de grafite pré-aquecido porque enquanto a amostra é injetada no tubo há evaporação do solvente, e a secagem pode ser feita mais rapidamente.

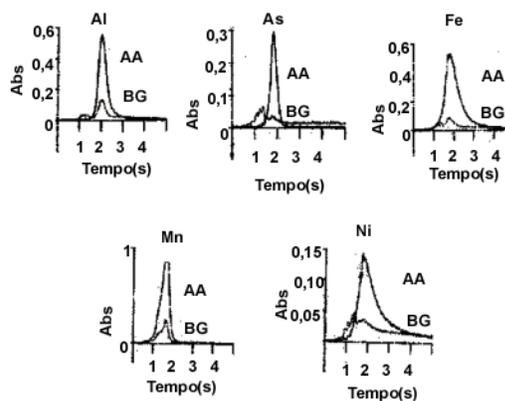
Quando a amostra foi injetada a 80°C, o tempo total do programa de aquecimento pode ser reduzido para 70 s, sem prejuízo da precisão das medidas. Na Tabela 1 encontra-se o programa final otimizado para as determinações dos analitos em cachaça. A presença do  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  é importante pois promove a distribuição mais uniforme do paládio sobre a superfície do tubo de grafite, diferentemente do que ocorre quando somente paládio é utilizado, pois há tendência de acúmulo de paládio nas extremidades do tubo [14,15].

Outro fator importante a ser destacado é o recobrimento da plataforma do tubo de grafite com filme à base de tungstênio ( $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ ). A elevada resistência química deste filme frente a vários reagentes protege a superfície da plataforma, aumentando significativamente o tempo de vida útil do tubo: sem o tratamento a vida útil do atomizador para amostra de cachaça é de cerca de 250 queimas; com o filme de W o tubo suporta ao redor de 750 queimas. Os sinais transientes de absorção atômica e de fundo referentes a 50  $\mu\text{g}$  Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça

e obtidos na presença dos modificadores W e co-injeção de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  são ilustrados na Figura 2.



**Figura 1.** Curvas de pirólise e de atomização correspondentes a 50  $\mu\text{g}$  Al, As, Fe, Ni e Mn em cachaça (1+1, v/v) em meio 0,14 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  obtidos na presença dos modificadores W e co-injeção de  $\text{Pd}+\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .



**Figura 2.** Sinais transientes de absorção atômica (AA) e de fundo (BG) correspondentes a 50  $\mu\text{g}$  Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça (1+1, v/v) em meio 0,14 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  obtidos com uso do programa de aquecimento da Tabela 1 e na presença dos modificadores W e co-injeção de  $\text{Pd} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

Em relação à avaliação da exatidão do método empregando o teste de adição e recuperação para os cinco analitos de interesse em 8 amostras de cachaça contendo 80  $\mu\text{g}$  Al, As, Fe, Mn e Ni  $\text{L}^{-1}$  e em meio 0,14 mol  $\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$ , as recuperações situaram-se nos seguintes intervalos: 80% - 105% (Al), 81 - 92% (As), 82 - 108% (Fe), 83 - 106% (Mn), 83 - 108% (Ni). O método foi aplicado

em várias amostras comerciais de cachaça, sendo que os resultados referentes a 8 amostras estão resumidos na Tabela 2. Análise desta Tabela revela que as concentrações dos analitos em todas as amostras selecionadas estavam abaixo dos limites de detecção. Os limites de detecção (LOD) foram calculados a partir da equação  $LOD = 3 SD/B$ ; LOD = limite de detecção, SD = desvio padrão de medidas sucessivas do branco analítico, B = coeficiente angular da curva analítica. No caso do As o desvio das medidas do branco foi zero. Então, optou-se pelo uso da solução analítica  $20,0 \mu\text{g As L}^{-1}$ . Os valores calculados de LOD foram os seguintes:  $9,7 \mu\text{g L}^{-1}$  Al,  $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$  As,  $12 \mu\text{g L}^{-1}$  Fe,  $14 \mu\text{g L}^{-1}$  Mn e  $0,8 \mu\text{g L}^{-1}$  Ni. Os desvios padrões relativos ( $n=3$ ) foram os seguintes:  $\leq 4,4\%$ ,  $\leq 0,7\%$ ,  $\leq 11\%$ ,  $\leq 6\%$ ,  $\leq 1,2\%$  para Al, As, Fe, Mn e Ni, respectivamente. O tempo de vida útil do atomizador foi de aproximadamente 750 ciclos de aquecimento

Amostras	Al <sup>a</sup>	As <sup>b</sup>	Fe <sup>c</sup>	Mn <sup>d</sup>	Ni <sup>e</sup>
1	< 9,7	< 2,3	< 12	< 14	< 0,8
2	< 9,7	< 2,3	< 12	< 14	< 0,8
3	< 9,7	< 2,3	< 12	< 14	< 0,8
4	< 9,7	< 2,3	< 12	< 14	< 0,8
5	< 9,7	< 2,3	< 12	< 14	< 0,8
6	< 9,7	< 2,3	< 12	< 14	< 0,8
7	< 9,7	< 2,3	< 12	< 14	< 0,8
8	< 9,7	< 2,3	< 12	< 14	< 0,8

<sup>a</sup> rsd  $\leq 4,4\%$ ; <sup>b</sup> rsd  $\leq 0,7\%$ ; <sup>c</sup> rsd  $\leq 11,0\%$ ; <sup>d</sup> rsd  $\leq 6,0\%$ ; <sup>e</sup> rsd  $\leq 1,2\%$

**Tabela 2:** Resultados em  $\mu\text{g L}^{-1}$  para Al, As, Fe, Mn e Ni ( $n=3$ ) em amostras de cachaça determinadas pelo método proposto (GF-SIMAAS)

## CONCLUSÃO

O método desenvolvido para a determinação direta e simultânea de Al, As, Fe, Mn e Ni em cachaça por GFAAS empregando W e co-injeção Pd +  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  é simples, rápido e confiável. O preparo mínimo da amostra associado ao uso do recobrimento à base de W, que aumentou a vida útil do tubo de grafite, proporcionou uma redução significativa nos custos analíticos. O caráter simultâneo da técnica GFAAS foi explorado para 5 elementos e em amostras de cachaça. Os limites de detecção obtidos para As e Ni estão muito aquém dos teores máximos de tolerância permitidos pela Legislação Brasileira (Decreto no 55871, ANVISA) que são

$0,1 \text{ mg L}^{-1}$  As e  $3,0 \text{ mg L}^{-1}$  Ni. Apesar destas concentrações serem relativamente altas para GFAAS, esforços devem ser concentrados no sentido de reduzir estes níveis na Legislação, de modo a garantir produto de melhor qualidade ao consumidor. Apesar de os elementos Al, Fe e Mn não fazerem parte do Decreto, há um certo interesse no controle de Fe, por exemplo, pois este elemento pode alterar as características organolépticas da cachaça. Ainda, o Al é um elemento prejudicial à saúde humana.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP, FINEP, ANP, FINEP e CNPq os auxílios concedidos.

OSHITA, D.; OLIVEIRA, A. P. de; GOMES NETO, J. A.; MORAES, M. de. Simultaneous and direct determination of Al, As, Fe, Mn and Ni in cachaça by graphite furnace on atomic absorption spectrometry.

## Abstract

This work describes a simple and fast method for the direct and simultaneous determination of Al, As, Fe, Mn and Ni in cachaça by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The upside of platform of the graphite tube was coated with a W-based film ( $\text{W}_x\text{C}_y\text{O}_z$ ). The optimized heating program (temperature, ramp time, hold time) involved the following heating cycle: drying 1 ( $100^\circ\text{C}$ , 5 s, 5 s); drying 2 ( $120^\circ\text{C}$ , 5 s, 5 s); pyrolysis ( $1300^\circ\text{C}$ , 10 s, 30 s); atomization ( $2200^\circ\text{C}$ , 1 s, 6 s) and cleaning ( $2550^\circ\text{C}$ , 1 s, 3 s). The relative standard deviations ( $n=3$ ) were:  $\leq 4,4\%$ ,  $\leq 0,7\%$ ,  $\leq 11\%$ ,  $\leq 6\%$ ,  $\leq 1,2\%$  for Al, As, Fe, Mn and Ni, respectively. The recoveries of Al, As, Fe, Mn and Ni added to cachaça samples varied from 80% to 105%, 81% to 92%, 82 to 106%, 83 to 106% and 83% to 108%, respectively. The limits of detection (LOD) were  $9,7 \mu\text{g l}^{-1}$  Al,  $2,3 \mu\text{g l}^{-1}$  As,  $12 \mu\text{g l}^{-1}$  Fe,  $14 \mu\text{g l}^{-1}$  Mn and  $0,8 \mu\text{g l}^{-1}$  Ni.

**Key words:** cachaça, trace elements, simultaneous determination, GFAAS

---

## Referências bibliográficas

- [1] BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. *A practical guide to graphite furnace atomic absorption spectrometry*. New York: John Wiley, 1998.
- [2] FEUERSTEIN, M. ; SCHLEMMER, G. The simultaneous determination of Pb, Cd, Cr, Cu, and Ni in potable and surface waters by GFAAS according to international regulations. *At. Spectrosc.*, v. 20, p. 149-154, 1999.
- [3] FONSECA FILHO, A. A. ; ARAÚJO, W. M. C.; FALCIROLI, D. M. C.; PILLA, N.; MARQUES, A. O. Avaliação da qualidade tecnológica de pães enriquecidos com farelo de trigo. *Aliment. Nutr.*, v. 8, p. 17, 1997.
- [4] JACKSON, K. W. *Electrothermal atomization for analytical atomic spectrometry*. Chichester: John Wiley, 1999.
- [5] JORNAL Notícias. Cachaça. Disponível em: <<http://www.qnoticias.com.br>>. Acesso em: 10 ago. 2002.
- [6] KAUFMANN, A. Lead in wine. *Food Addit. Contam.*, v. 15, p. 437-445, 1998.
- [7] KIM, J.; DU, W. X; OTWELI, W. S.; MARSHALL, M. R.; WEI, C. I. Nutrients in salmon and red grouper fillets as affected by chlorine dioxide (ClO<sub>2</sub>) treatment. *J. Food Sci.*, v. 63, p. 629-633, 1998.
- [8] LIMA, E. C.; KRUG, F. J.; FERREIRA, A. T.; BARBOSA Jr., F. Tungsten rhodium permanent modifier for cadmium determination in fish slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, v. 14, p. 269-274, 1999.
- [9] RECOMMENDED conditions for THGA furnaces. Überlingen: Perkin- Elmer, 1991. Perkin Elmer Publication N. B3110.06
- [10] QIAO, H.; JACKSON, K. W. Mechanism of modification by palladium in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Pt. B.*, v. 46, n. 14, p. 1841-1859, 1991.
- [11] WELZ, B.; SPERLING, M. *Atomic absorption spectrometry*. 3th ed. Weinheim: VCH, 1999.

Recebido em 28.02.2003.

Aceito em 25.04.2003