

DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM DÃO (*Ziziphus mauritiana* Lam) DO ESTADO DE RORAIMA

Determination of metallic species in Dão (*Ziziphus mauritiana* Lam) of the Roraima State

Carlos Alberto de Souza Junior

Licenciado em Química, Mestrado em Química Ambiental e Doutorando do programa da rede BIONORTE
Professor da Universidade Federal de Roraima
email: junior.asjr@hotmail.com

Magda Márcia Becker

Graduada em Química, Especialista na área de Pedagogia Escolar: Supervisão, Orientação e Administração, Mestre em Química e Doutoranda no Programa de Pós-Graduação em Biodiversidade e Biotecnologia pelo BIONORTE/UFMA
Química do Laboratório de Patologia do Estado de Roraima – SESAU/RR

Francisco dos Santos Panero

Licenciado em Química, Especialista em Educação a Distância com ênfase em Produção de Material Didático e Mestre em Química
Professor da Universidade Federal de Roraima

Teresa Maria Fernandes de Freitas Mendes

Bacharel em Engenharia Química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Especialista em Métodos de Análises Químicas, Mestre em Engenharia Mecânica, na área de Materiais e Doutora em Ciências, na área de Química Analítica pela Universidade Estadual de Campinas

RESUMO

As espécies metálicas são de grande importância para se conhecer a concentração de metais em diversas matrizes, verificando sua disponibilidade no solo, na água e nas polpas das frutas estudadas, podendo, assim, identificar o seu potencial de armazenamento de nutrientes relacionados ao meio em que se encontram as matrizes. Foi aplicado um método de tratamento de amostras, calcinação (CA), para a quantificação de K, Na e Li, por fotometria de chama (FOC), e Ca, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn, por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), em amostras de dão em diferentes períodos denominados de seco e chuvoso. O método de CA mostrou-se eficiente, preciso, simples e exato para todas as espécies

metálicas nas amostras sob estudo, com desvios padrões relativos abaixo de 10% e recuperações na faixa de 90% a 110%. Os teores de K, Na, Li, Ca, Cu, Fe, Mn, Ni e Zn demonstraram limites de quantificação (LOQs) ideais ou aceitáveis no método de (CA) para todas as amostras abordadas neste estudo.

PALAVRAS-CHAVE:
Fruta. Metais. Calcinação.

ABSTRACT

*The metallic species are of great importance in order to know the concentration of metals in various matrices checking its availability in soil, water and fruit pulps studied and can therefore identify their potential of storage nutrients in areas related to matrices which are here studied . It was applied a method of treatment of samples, calcination (CA) for quantification of K, Na and Li by flame photometry (FOC) and Ca, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn Absorption by Atomic Spectrometry flame (FAAS), in samples of dão (*Ziziphus mauritiana* Lam) in different periods called dry and rainy. The method of CA proved to be efficient, accurate, simple and accurate for all metal species in the sample under study with relative standard deviations below 10%, and recoveries in the range of 90 to 110%. The levels of K, Na , Li , Ca, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn show limits of quantification (LOQs) optimal.*

KEYWORDS:
Fruit. Metallic. Calcination.

INTRODUÇÃO

Estudos sobre micronutrientes, em âmbito mundial, têm sido bastante divulgados, por acreditar-se que muitos problemas de saúde estão relacionados, pelo menos em parte, à insuficiência de determinados nutrientes (ALMEIDA et al., 2009). A importância de adicionar minerais em uma dieta tem sido vastamente discutida em vários textos relacionados com o estudo da nutrição humana (GONÇALVES et al., 2007; TACO, 2011).

A Organização Mundial da Saúde (OMS) relata que cerca de 65% a 80% da população que reside nos países em desenvolvimento depende basicamente das plantas para seus cuidados primários de saúde (CARVALHO et al., 2004).

O dão, *Z. mauritiana*, Figura 1, de origem indiana, pertence à família Rhamnaceae. A árvore da fruta pode chegar a até 12 metros de altura e é muito ramificada. Os ramos são constituídos de espinhos e folhas pequenas e largas, com bordo serrilhado. Além disso, têm dois espinhos na base do pecíolo e flores pequenas, alvas, agrupadas nas axilas das folhas (DAHIRU et al., 2005; AZAM-ALI et al., 2006).



Figura 1 – Imagem ilustrativa do dão coletado.

O dão, a princípio, começou a ser difundido e amplamente cultivado na América Central. Em seguida, entrou no Brasil pelas Guianas. Porém, o lugar de sua origem é extremamente longínquo. A fruta é nativa do sudeste asiático, onde é muito apreciada e possui notável valor comercial (JAMA et al., 2008).

Percebe-se que um elevado número de elementos minerais é essencial para a nutrição humana e de outros mamíferos, desempenhando funções específicas no organismo (HARPER et al., 1982; TACO, 2011). Muitos nutrientes minerais presentes em plantas são usados no combate a doenças, entretanto vale lembrar que níveis elevados desses minerais podem ser perigosos e tóxicos ao organismo (SILVA et al., 2010). Espécies metálicas como Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mg, Se e Zn são essenciais à saúde humana por terem importância em diversas vias metabólicas, participando de processos associados à síntese de proteínas e vitaminas e ao controle do metabolismo de diversas enzimas necessárias à vida humana que atuam em

processos de síntese e degradação (SEILER et al., 1988; WELZ; SPERLIG, 1999).

A sociedade tem passado por mudanças com influência direta e indireta sobre o estilo de vida e as formas de consumo nas últimas três décadas (PAULILLO; PESSANHA, 2002). Muitos estudos têm dado conta de que os hábitos de consumo, de uma forma ampla, caminham no sentido da necessidade de qualidade, considerando, além dos aspectos intrínsecos ao produto, questões relacionadas à logística, à sanidade e a impactos sociais e ambientais gerados pelos processos produtivos (KOHL, 2004).

Tanto a semente quanto o fruto podem demonstrar algumas indicações sobre o tipo de armazenamento, viabilidade e métodos de semeadura (KUNIYOSHI, 1983). Por isso, contribuem para uma ideal interpretação dos testes de germinação e para a realização de trabalhos científicos (ARAÚJO; MATOS, 1991).

Muitas das espécies metálicas que se encontram no solo são fisiologicamente essenciais para o crescimento e a reprodução vegetal, como N, P e vários micronutrientes, entre eles alguns metais, como Zn, Mn, Fe e Co, que compõem importantes ciclos enzimáticos nas plantas. Porém, as espécies metálicas podem também produzir efeitos tóxicos em plantas, como necrose e clorose foliar e sintomas de toxidez de Zn e Cd, quando absorvidas em quantidades elevadas. Por isso, a determinação de metais é importante para a avaliação da fertilidade do solo e para o monitoramento de ambientes contaminados (ALLOWAY, 1995).

O desempenho de espécies metálicas em nível traço em sistemas aquáticos é amplamente complexo devido às possíveis interações que ocorrem com os componentes dissolvidos e particulados (SALOMONS; FÖRSTNER, 1984).

Diante disso, foi aplicado, nesta pesquisa, um método de predeterminação de CA, utilizando forno mufla (BECKER, 2012), para a determinação de espécies metálicas K, Li e Na, por fotometria de chama (FOC), e Ca, Cu, Fe, Mn e Zn, por espectrometria de absorção atômica (FAAS), em amostras de dão (*Ziziphus mauritiana* Lam).

MATERIAL E MÉTODOS

Parte Experimental

O material utilizado (vidrarias e plásticos) foi previamente limpo e deixado em banho de HNO₃ a 10% (v/v) por 24 horas, no mínimo, enxaguado com água e seco. Na preparação dos padrões e do tratamento das amostras, foram utilizados reagentes de pureza analítica e água ultrapurificada (purificador Human up 900 a 18,3 MΩ cm). No pré-tratamento das amostras, foi utilizado o forno mufla (Quimis, Q.318.24) e, na determinação das espécies metálicas, empregadas às técnicas FAAS (Spectra AA 50B) e FOC (Digimed DM – 61).

FAAS

Utilizou-se, na determinação das espécies metálicas Ca, Cu, Fe, Mn e Zn, a técnica do FAAS. Foram realizadas curvas analíticas com quatro ou cinco pontos, partindo de uma solução-padrão contendo 1.000 mg L⁻¹ de Ca, Cu, Fe, Mn, e Zn a 2% (v/v) de HNO₃, conforme a Tabela 1.

Tabela 1 – Condições experimentais de operação do FAAS.

Espectrômetro	Varian, Spectra AA 50 B
Espécie/Abertura da fenda (nm)/ λ* (nm)	Cu / 0,5 / 324,7
	Fe / 0,2 / 248,3
	Mn / 0,2 / 279,5
	Zn / 1,0 / 213,9
	Ni / 0,2 / 232,0
Lâmpada de Cátodo Oco	Multielementar: Mn
	Monoelementar: Cu, Fe, Ni e Zn
Corretor de fundo	Lâmpada de Deutério
Combustível/Oxidante	Acetileno/Ar

* λ = comprimento de onda

Fonte: Manual Varian, Spectra AA 50 B

FOC

Utilizou-se, na determinação das espécies metálicas K, Na e Li, a técnica do FOC, conforme a Tabela 2 a seguir.

Foi necessária a realização de uma linearização de K, Na e Li, de acordo com as instruções do fabricante. Para cada analito determinado, utilizaram-se os padrões de 2,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 70,0; 80,0; e 100,0 mg L⁻¹ na diluição de 1.000 mg L⁻¹ de K, Na e Li a 2 % (v/v) de HNO₃.

Tabela 2 – Condições operacionais do FOC

Fotômetro	Digimed DM - 61
Aplicação manual	K, Na e Li
Pontos de calibração	2
Combustível	GLP de 13 kg
Pressão mínima	75 psi
Resolução	0,1

Fonte: Manual Digimed DM – 61

MÉTODOS

Amostras e amostragem

Foram coletadas, neste trabalho, frutas de dão (*Z. mauritiana*) no Município de Mucajaí, Estado de Roraima, em diferentes períodos denominados de seco e chuvoso, e a coleta foi realizada nos dias 17 de junho de 2011, correspondente ao período chuvoso, e 3 de dezembro de 2011, correspondente ao período seco.

Preparação das Amostras

As amostras de dão, ao chegarem ao laboratório, foram lavadas abundantemente com água corrente e, em seguida, com água ultrapurificada, e secadas à temperatura ambiente. As polpas do dão foram extraídas com o auxílio de uma faca do tipo PET. Depois, a polpa de fruta extraída foi triturada, separadamente, em multiprocessador doméstico (TELES, 2010).

Após o processamento, todas as amostras foram acondicionadas em sacos plásticos, rotuladas e armazenadas em freezer até a sua análise.

Tratamento das Amostras

Foram pesados 5,0 g das amostras, coletadas em diversas regiões, em triplicata de cada polpa de fruta estudada. Depois, foram transferidas, de modo adequado, para cadinhos previamente calibrados e, em seguida, adicionou-se 1,0 g de $Mg(NO_3)_2$ em cada um dos recipientes, com o auxílio de uma colher de plástico descontaminada e, assim, homogeneizou-se a amostra com o $Mg(NO_3)_2$. Após a homogeneização, foi adicionado 0,5 g de $Mg(NO_3)_2$ na forma de camada sobre a amostra. Por fim, levou-se a amostra, juntamente com o $Mg(NO_3)_2$, ao forno mufla até 400 ± 15 °C, por 18 horas (BECKER, 2012). As etapas, o tempo e a temperatura são representados conforme a Tabela 3 a seguir.

Tabela 3 – Etapas do programa de aquecimento em forno mufla.

Etapas	1	2	3	4	5	6	7	8
Tempo (min)	30	30	30	30	30	30	30	*
Temperatura (°C)	50	100	150	200	250	300	350	400

*14,5 horas para as amostras de polpas de frutas de abacate, tomate, tamarindo, dão, ingá, mamão, e cupuaçu

Após esse procedimento, colocaram-se, no dessecador, os cadinhos por 1 hora, para posterior pesagem na balança analítica. Com a massa fixa, dissolveram-se as cinzas em HNO_3 4% (V/V). Em seguida, adicionaram-se 10,0 mL de La^{3+} a 10.000 mg L^{-1} , para um balão de 50,0 mL, diluindo o material, e usou-se papel filtro de 0,45 μm de porosidade, filtrando-o, para posterior leitura de Na, K e Li, por FEA, e de Ca, Cu, Fe, Mn e Zn, por FASS (BECKER, 2012).

Validação dos Métodos

Para verificar a qualidade das análises estatísticas, foram seguidos procedimentos tais como:

- Desvio padrão relativo (RSD) em porcentagem, para um número de determinações igual a três;
- Limite de detecção (LOD);
- Limite de quantificação (LOQ).

Os LODs e os LOQs para as espécies Cu, Fe, Mn, Ni e Zn e as espécies nitrito, amônia e fósforo foram determinados de acordo com Skoog et al. (2002), por meio das expressões (1) e (2), em que S_{br} corresponde ao desvio padrão do sinal do branco do método para 10 determinações, e α corresponde à inclinação da curva analítica.

$$LOD = \frac{3S_{br}}{\alpha} \quad (1)$$

$$LOQ = 10S_{br} \quad (2)$$

Os LODs e os LOQs para as espécies K, Na e Li foram determinados por intermédio de diluições sucessivas, uma vez que o fotômetro de chama não dispõe, em seu sistema operacional, de um mecanismo de visualização do valor da intensidade de emissão, podendo-se observar apenas a concentração das amostras (TELES, 2010; BECKER, 2012).

Diante disso, os LOQs das amostras estudadas foram determinados partindo-se de uma concentração previamente conhecida em uma ordem decrescente até o menor nível detectável, com um RSD inferior a 25% para triplicatas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudaram-se analiticamente as concentrações (mg/100g) e as recuperações (%) com seus RSDs obtidos para as espécies metálicas nas amostras das polpas de frutas, as quais, por sua vez, foram devidamente avaliadas pelo método CA, com os respectivos LODs e LOQs para as determinações por FAAS e por FEA. Esses resultados são apresentados na Tabela 4 (verão) e na Tabela 5 (inverno).

Diante dos resultados, observou-se que os valores de RSDs estão na faixa ideal para as espécies metálicas estudadas, com os resultados inferiores ou iguais a 10%, e uma boa recuperação das espécies estudadas para todas as amostras, obtendo-se resultados entre 90% e 110%, indicando uma eficiência do método CA. Sendo assim, houve boas adições inferiores e superiores e recuperações, respectivamente, em todas as espécies metálicas estudadas, independentemente da técnica empregada, seja FAAS, seja FOC.

Os LOQs das espécies metálicas estudadas se encontraram favoráveis para todas as espécies determinadas, mostrando, assim, uma boa precisão e exatidão nos resultados obtidos. Tanto os LOQs quanto os LODs em mg L^{-1} para cada espécie estudada são apresentados nas Tabelas 4 e 5, com os respectivos comprimentos de onda.

As determinações das concentrações para as espécies metálicas estudadas foram obtidas por meio do Teste *t* (*student*), com o nível de confiança de 95% e 4 graus de liberdade, e do teste **F** (Fischer), também com 95 % de confiança com 2 graus de liberdade no numerador e 2 graus de liberdade no denominador, para as amostras da maioria dos elementos químicos avaliados. Os resultados em $\text{mg}/100\text{g}$ apresentaram valores precisos se comparados com Teles (2010), mostrando, assim, resultados satisfatórios na aplicação do método de calcinação.

Pode-se observar que o dão possui um valor nutricional de cálcio superior ao encontrado na banana, de acordo com TACO (2011), podendo substituí-la na alimentação e ser usado para suprir a carência de cálcio no organismo. A quantidade de Fe é superior à encontrada na acerola crua, conforme TACO (2011), demonstrando uma base interessante de Fe para pessoas com essa necessidade ou deficiência nutricional. Comparando o Na, o Cu e o Mn do dão estudado, verifica-se um valor nutricional elevado, relacionado com o da laranja da terra crua.

De modo geral, foi possível verificar que as concentrações mais elevadas de determinado nutriente nas polpas de frutas não correspondem, necessariamente, às concentrações desse nutriente no respectivo solo e água.

Comparando os resultados do estudo, verifica-se, com base nas amostras coletadas no Município de Mucajáí, que o valor nutricional do dão

é superior ao das frutas tropicais, como a banana, a laranja e a acerola, podendo, portanto, ser utilizado em dietas nutricionais, pois é de fácil acesso e de valor econômico baixo.

Verificando as Tabelas 4 e 5, tanto na estação seca quanto na chuvosa, observam-se resultados satisfatórios para as recuperações obtidas em ambos os níveis de concentração adicionados, pois os resultados estão de acordo com Skoog et al. (2008), compreendidos na faixa de 90% a 110%, indicando, assim, que o método de CA é eficaz.

Tabela 4 – Resultados obtidos com o método CA para as amostras das polpas úmidas coletadas no período seco para n igual a 3.

Espécies		Concentrações mg/100g (RSD)	Adição (mg/L)	Recuperação (%) (RSDs)
LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Dão		Dão
Na*	0,2	1,3	5,0 a 10,0	100,0 (5,7) 99,0 (1,0)
Li*	0,3	0,6		99,0 (1,4) 97,5 (3,6)
Ca**	0,2	1,5		105,0 (5,4) 92,6 (1,3)
K*	0,5	2,7	10,0 a 20,0	99,6 (5,0) 92,8 (0,8)
Cu**	0,01	0,02	1,0 a 2,0	92,0 (5,4) 100,3 (3,2)
Fe**	0,05	0,07		110,0 (2,6) 103,3 (2,4)
Mn**	0,01	0,02		94,0 (5,3) 104,3 (2,2)
Zn**	0,03	0,05		96,3 (7,3) 101,2 (3,8)

*FOC

**FAAS

Assim, o método de CA, aplicado ao longo do trabalho, determinou uma amostra representativa da natureza complexa da matriz estudada, obtendo-se resultados precisos e exatos na quantificação de todas as espécies estudadas.

Tabela 5 – Resultados obtidos com o método CA para as amostras das polpas úmidas coletadas no período chuvoso para n igual a 3.

Espécies		Concentrações mg/100g (RSD)	Adição (mg/L)	Recuperação (%) (RSDs)
LOD (mg/L)	LOQ (mg/L)	Dão		Dão
Na*	0,2	0,6	5,0 a 10,0	99,6 (7,8) 104,3 (1,5)
Li*	0,3	0,5		105,7 (1,3) 95,8 (3,7)
Ca**	0,14	1,17		94,3 (1,6) 97,2 (1,2)
K*	0,5	2,0	10,0 a 20,0	97,6 (1,6) 98,0 (1,4)
Cu**	0,01	0,02	1,0 a 2,0	104,3 (3,4) 106,8 (1,6)
Fe**	0,06	0,08		98,3 (7,3) 97,8 (3,1)
Mn**	0,01	0,02		97,7 (2,6) 97,0 (1,4)
Zn**	0,04	0,05		99,7 (3,5) 102,2 (2,2)

*FOC

**FAAS

CONCLUSÕES

O método de CA, aplicado neste trabalho, demonstrou resultados satisfatórios, em termos estatísticos, para o dão (*Z. mauritiana*). A metodologia de CA, empregada, obteve LOQs esperados para todas as amostras estudadas, nas respectivas espécies metálicas. Todos os RSDs estudados apresentaram valores abaixo ou igual a 10%, indicando que estão dentro da faixa analítica ideal e aceitável.

A demanda de água no período chuvoso interfere na concentração das espécies estudadas porque dilui as espécies metálicas analisadas, tanto nas frutas quanto no solo e na água.

REFERÊNCIAS

ALLOWAY, B.J. **Heavy metals in soil**. 2th ed. London: Chapman & Hill, 1995.

ALMEIDA, M.M.B.; SOUZA, P.H.M.; FONSECA, M.L.; MAGALHÃES, C.E.C.; LOPES, M.F.G.; LEMOS, T.L.G. Avaliação de macro e microminerais em frutas tropicais cultivadas no nordeste brasileiro. **Ciênc, Tecnol. Aliment.**, v. 29, n. 3, p. 581-586, 2009.

ARAÚJO, S.S.; MATOS, V.P. Morfologia da semente e de plântula de *Cassia fistula* L. **Revista Árvore**, v. 15, n. 3, p. 217-223, 1991.

AZAM-ALI, S.; BONKOUNGOU, E.; BOWE, C., DEKOCK, C.; GODARA, A.; WILLIAMS, J.T. **Ber and other jujubes**. Southampton: International Centre for Underutilised Crops, University of Southampton, 2006. 289 p.

BECKER, M.M. **Quantificação de espécies metálicas em Jambú (*Acmella oleracea*) por espectrometria atômica**. 2012. Dissertação (Mestrado em química ambiental) – Universidade Federal de Roraima, Boa Vista, 2012.

CARVALHO, A.C.B.; FERNANDES, M.G.; SANTOS, E.J V.; MELO, A.F.M.; MEDEIROS, I.A.; DINIZ, M.F.F.M. Avaliação Legal da Propaganda e Publicidade de Medicamentos Fitoterápicos Anunciados na Paraíba (Brasil). **Acta Farmacéutica Bonaerense**, v. 23, n. 3, p. 413-417, 2004.

DAHIRU, D.; WILLIAM, E.T.; NADRO, M.S. Protective effect of *Ziziphus*

Mauritiana leaf extract on carbon tetrahoride-induced liver injury. **African Journal of Biotechnology**. v. 4, n. 10, p.1177-1779, 2005.

GONÇALVES, E.C.B.A.; TEODORO, A.J.; TAKASE, I. Teores de cobre em extratos de carne in natura e processada. **Ciência Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 2, p. 298-302, 2007.

HARPER, H.A.; RODWELL, V.W.; MAYES, P.A. **Manual de química fisiológica**. 5.ed. São Paulo: Atheneu, 1982. 736p.

JAMA, B.A., MOHAMED, A.M., MULATYA, J.; NJUI, A.N. Comparing the “Big Five”: A framework for the sustainable management of indigenous fruit trees in the drylands of East and Central Africa. **Ecologicals Indicators**, v. 8, n. 2, p. 170-179, 2008.

KOHL, V.K. **As ênfases estratégicas de empresas agroalimentares: estudo de casos na região de Pelotas-RS**. 2004. 231 f. Tese de doutorado – Escola de Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2004.

KUNIYOSHI, Y.S. **Morfologia da semente e da germinação de 25 espécies arbóreas de uma floresta de araucária**. 1983. 233 f. Dissertação – Faculdade de Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Paraná, 1983.

PAULILLO, L.F.; PESSANHA, L. Segurança alimentar e políticas públicas: conexões, implicações e regionalização. In: PAULILLO, L.F.; ALVES, F. **Reestruturação agroindustrial – políticas públicas e segurança alimentar regional**. São Carlos: Edufscar, 2002. p.17-56.

SALOMONS, W.; FÖRSTNER, U. **Metals in the hydrocycle**. New York: Springer-Verlag, 1984.

SEILER, H.G.; SIGEL, H.; SIGEL, A. **Handbook on toxicity of inorganic compounds**. New York: Marcel Dekker, 1988. 245 p.

SILVA, C.S.; NUNES, P.O.; MESCOUTO, C.S.T.; MULLER, R.C.S.; PALHETA, D.C.; FERNANDES, K.G. Avaliação do uso da casca do fruto e das folhas de *Caesalpinia ferrea* Martius como suplemento nutricional de Fe, Mn e Zn. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 3, p. 751-754, 2010.

SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5th ed, Porto Alegre: Bookman Companhia, 2002. 838 p.

TACO – Tabela de composição química dos alimentos. NEPA/UNICAMP. 4ª ed. Revisada e ampliada. Campinas: NEPA-UNICAMP, 2011. 161 p.

TELES, V.L.G. **Espécies metálicas nas polpas das frutas cupuaçu (*Theobroma grandiflorum* Schum), dão (*Ziziphus mauritana* Lam), ingá (*Inga edulis* Mart) e folhas de dão**. Boa Vista, 2010. Dissertação (Mestrado em Química Ambiental). Universidade Federal de Roraima. 2010.

WELZ, B.; SPERLING, M.; **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 1999.