

### 3

## Revisão bibliográfica sobre o acoplamento entre eletroforese capilar e espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICPMS)

O acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICP-MS é feito através do uso de uma interface, que possibilita o transporte do analito saindo do capilar para o plasma. O sucesso deste acoplamento é altamente dependente da otimização das condições ideais de utilização desta interface, que deve preservar a capacidade de separação da eletroforese capilar e manter um contato elétrico estável entre a eletroforese capilar e o sistema de introdução da amostra do espectrômetro de massas. Diferentes interfaces já foram propostas e utilizadas com este objetivo, sendo estas compostas basicamente de diversos tipos de nebulizadores que foram adaptados para permitir o acoplamento. O principal problema apresentado nos estudos é a possível degradação (alargamento) dos picos das espécies separadas devido à sucção e a pressão de retorno (back pressure) causados pelos nebulizadores pneumáticos em geral utilizados. Numa revisão bibliográfica, a partir da base de dados Web of Science, foram encontrados em torno de 40 referências, no período de 1995-2006, sobre o acoplamento CE e ICPMS. Os artigos abordam estudos de especiação de elementos ou compostos em diversos tipos de amostras, utilizando variações de acoplamento, entretanto, não fundamentalmente diferentes.

Em 1995, Olesik *et al.* estudaram a especiação de íons inorgânicos com diferentes cargas, espécies organometálicas e complexos metal-ligante, através do acoplamento entre eletroforese capilar e os detectores ICPMS e ICPOES. Uma interface foi desenvolvida para produzir um fino aerossol e levá-lo, eficientemente, do fim do capilar até o ICPMS. As análises foram, geralmente, realizadas em menos de 2 minutos. Os limites de detecção obtidos para CE/ICPMS foram 60 vezes mais pobres que os obtidos através da análise elementar com ICPMS (sem a especiação), porém estes foram da ordem de  $0,06 \mu\text{g L}^{-1}$  para estrôncio. A repetitividade do tempo e a área do pico foram menor que

3 %.

Lu & Miller-Ihli (1996) desenvolveram uma interface para a eletroforese capilar e o ICPMS, com a utilização de um nebulizador ultra-sônico comercial. O aterramento foi feito através do fluxo de um eletrólito em torno do capilar da eletroforese. Metalotioneínas foram separadas e detectadas para caracterizar a interface e para comparar com o uso de um nebulizador concêntrico de vidro. A resolução da eletroforese não foi afetada com o uso do nebulizador ultra-sônico, mas a intensidade do sinal foi melhorada em relação ao uso do nebulizador concêntrico. Foram obtidos LD de 0,082; 0,039; 1,18 e 1,15 mg L<sup>-1</sup> para Cd-114, Cd-111, Zn-64 e Zn-66 em metalotioneínas.

Em 1996, Michalke & Schramel usaram a eletroforese capilar para separar espécies metálicas e o ICPMS como detector, aplicando-se a vaporização eletrotérmica. Primeiramente, a separação e detecção das espécies foram realizadas em separado. Posteriormente, foi montado um sistema em linha, utilizando um nebulizador para o acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICPMS.

A comparação entre o uso de dois diferentes tipos de interface para eletroforese capilar e ICPMS foi realizada por Majidi *et al.* (1998). Uma das interfaces foi baseada no nebulizador concêntrico e, a outra, no nebulizador padrão cross-flow. Foram estudados alguns parâmetros como a influência das vazões dos fluxos na sensibilidade. Os limites de detecção para a determinação de Cd em metalotioneínas foram de 2,36 e 0,21 µg L<sup>-1</sup> para os nebulizadores concêntrico e cross-flow, respectivamente.

Sutton *et al.* (1998) fizeram uma comparação entre os detectores de UV e ICPMS para a eletroforese capilar. A separação de lantanídeos foi estudada usando-se como interface entre a CE e o ICPMS, um nebulizador de alta eficiência com uma câmara ciclônica de nebulização. Foi verificado que os limites de detecção foram da ordem de µg L<sup>-1</sup>, enquanto que o detector de UV forneceu limites de detecção da ordem de mg L<sup>-1</sup>. Os autores também realizaram uma avaliação entre o uso de um nebulizador de alta eficiência e um nebulizador concêntrico tradicional. O resultado mostrou que os limites de detecção, com o nebulizador concêntrico, não foram melhores que os obtidos com a detecção no UV, mostrando que a escolha do nebulizador para a interface é de grande importância para o aumento da sensibilidade analítica.

Taylor *et al.* (1998) construíram uma interface usando um micro nebulizador comercial e uma câmara ciclônica. Proteínas e metalotioneínas foram separadas e os metais detectados para caracterizar a interface. A sucção do nebulizador foi identificada como o principal fator que afeta a resolução no acoplamento CE-ICPMS, sendo estudada a possibilidade de diminuir este problema, através da otimização do fluxo do make-up ou pela aplicação de uma pressão negativa no frasco de entrada. Este método se mostrou mais eficiente, pois a sensibilidade não foi afetada. A resolução, sob estas condições, melhorou se comparada com a obtida pela detecção UV. Limites de detecção para Cd-114, Cd-111, Zn-66 e Zn-64 foram de 2,09; 3,42; 8,93 e 9,12 fg, respectivamente.

O acoplamento da eletroforese capilar com o ICPMS foi descrito por Tangen *et al.* (1998) usando um novo tipo de nebulizador de injeção direta, designado para taxas de fluxos líquidos de 1-15  $\mu\text{L min}^{-1}$ . Foi utilizado um fluxo complementar de eletrólito (make-up) para completar o circuito elétrico e possibilitar a nebulização. O sistema foi testado na análise de uma mistura de metais alcalinos e alcalinos terrosos e para a especificação de Cr(III)/Cr(VI), utilizando-se a injeção eletrocinética para introdução da amostra no capilar.

A separação de espécies catiônicas e aniônicas de arsênio foi feita por Van Holderbeke *et al.* (1999), utilizando a eletroforese capilar e um sistema de detecção UV. A medida de baixas concentrações foi realizada pelo acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICPMS, através do uso de um micronebulizador concêntrico como interface. A otimização dos parâmetros operacionais e as condições para pré-concentração da amostra foram discutidas. Amostras de água mineral, solo e urina foram analisadas para a determinação de As(III), As(V), ácido monometilarsênico, ácido dimetilarsênico, arsenobetaina e arsenocolina em uma única corrida.

Michalke *et al.* (1999) fizeram a separação de três espécies de Se, utilizando a eletroforese capilar acoplada a um espectrômetro de massa com ionização eletrotérmica (ESIMS) ou com um ICPMS. O eletrólito usado na separação foi uma solução de ácido acético a 5 %. Dependendo da espécie, os limites de detecção do sistema CE-ICPMS foi de  $10^2$  a  $10^3$  vezes melhor que o do sistema CE-ESIMS.

Baker & Miller (1999) compararam o desempenho de um nebulizador cross flow com o micronebulizador concêntrico MCN-100 para o acoplamento

CE-ICPMS. Amostras de metalotioneínas foram separadas e Cd foi detectado utilizando-se os dois sistemas de nebulização. Os autores verificaram que houve um aumento na sensibilidade e que os limites de detecção foram menores ao se usar o MCN-100, porém a resolução ficou um pouco pior. Os limites de detecção para Cd-114 em soluções de metalotioneínas foram de  $90 \text{ ng g}^{-1}$  com o nebulizador cross-flow e  $10 \text{ ng g}^{-1}$  com o MCN-100.

Schaumloffel & Prange desenvolveram uma interface, baseada no micro nebulizador MCN-100 para o acoplamento CE-ICPMS. A diferença entre o nebulizador comercial e o desenvolvido é que na nova interface, o capilar do nebulizador é mais estreito. Os autores verificaram que a vantagem do uso de fluxo de make-up extremamente baixo ( $< 10 \mu\text{L min}^{-1}$ ) preservou a alta resolução da eletroforese capilar, devido ao volume morto mínimo da câmara de nebulização. O nebulizador é auto-aspirante, fazendo com que não ocorra nenhum fluxo laminar na aspiração do make-up. A interface foi usada na especiação de arsênio, apresentando picos com largura entre 3,5 a 6 s. Os autores concluíram que, em relação ao uso de CE com detecção UV, a nova interface CE-IPMS preservou o alto poder de resolução da eletroforese capilar e que o alargamento do pico, que pode ser causado pela interface, foi negligenciável.

Em 1999, Tian *et al.* realizaram a especiação de As usando um sistema de geração de hidretos, com leito redutor móvel, como acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICPMS. Os autores verificaram que o uso deste sistema diminuiu o RSD e que houve uma melhora no limite de detecção. O sistema otimizado foi utilizado para análise de amostras medicinais para determinação de quatro espécies de arsênio, As(III), DMA, MMA e As(V).

Michalke, em 1999, desenvolveu uma interface entre eletroforese capilar e o ICPMS, estudando os efeitos da posição do capilar, da vazão do gás carreador e do posicionamento da interface em relação ao ICPMS. Após a otimização da interface, o sistema foi utilizado para a especiação de iodo, obtendo-se limites de detecção de  $0,04\text{-}1,2 \mu\text{g L}^{-1}$ , dependendo da espécie.

Em 1999, Majidi *et al.* descreveram um sistema multi-capilar como uma interface entre a eletroforese capilar e o ICPMS, utilizando um nebulizador cross flow. Esta interface permitiu que a amostra fosse injetada em maior quantidade melhorando, assim, a sensibilidade e os limites de detecção sem, no entanto, diminuir a eficiência da separação. Os autores apresentam uma comparação com

um sistema de eletroforese simples, utilizando um nebulizador de alta eficiência e um nebulizador cross flow.

Em 2000, Stewart *et al.* desenvolveram um método para a determinação de produtos da polimerização hidrolítica do Cr(III) usando eletroforese capilar e ICPMS. O sistema foi capaz de separar e detectar espécies monoméricas e poliméricas do Cr(III).

Michalke (2000) estudou as melhorias necessárias para a otimização da especiação de Se, através do acoplamento entre eletroforese capilar e ICPMS. Foram realizados experimentos para reduzir o tempo de análise e melhorar a eficiência da interface. O sistema otimizado foi aplicado para a especiação de Se em amostras de leite.

Em 2000, da Rocha *et al.* separaram e determinaram três espécies de Hg, utilizando um nebulizador concêntrico convencional no acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICPMS com quadrupolo e outro de alta resolução. Foi utilizado um capilar de sílica fundida de 100 cm x 75  $\mu\text{m}$ , voltagem de 20 kV e uma solução 20 mmol L<sup>-1</sup> de tetraborato de sódio decahidratado como tampão a pH = 9,3. Os autores discutiram a otimização dos parâmetros operacionais da interface e as condições para pré-concentração da amostra. Foram obtidos limites de detecção de 4 e 7  $\mu\text{g L}^{-1}$  para espécies inorgânicas de Hg e metilmercúrio, respectivamente.

Em 2000, B'Haymer *et al.* utilizaram um micronebulizador pneumático concêntrico como uma interface entre a eletroforese capilar e o ICPMS. O objetivo do trabalho foi estudar o uso da auto-aspiração do líquido do make-up para reduzir o efeito de sucção, causada pela aspiração natural do nebulizador. O sistema foi usado na separação de metalotioneína I e ferritina.

Tangen *et al.* separaram (2000) oito metais do grupo das terras raras através de um sistema de acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICPMS composto de um micronebulizador concêntrico modificado (MCN-100). O objetivo do trabalho foi à otimização da interface para obter um mínimo de volume morto.

Prange *et al.* (2001) estudaram a especiação de metalotioneínas em cérebro humano, utilizando a eletroforese capilar para a separação das espécies e o ICPMS para a detecção de Cu, Zn, Cd e S.

Bendahl *et al.* (2001) desenvolveram um nebulizador de injeção direta de

alta eficiência que opera a baixo fluxo como interface entre a eletroforese capilar e o ICPMS. O sistema foi utilizado na especiação de selênio em padrões aquosos. O líquido do make-up foi auto-aspirado a uma vazão de  $10 \mu\text{L min}^{-1}$  e a análise durou 5,4 min. Os limites de detecção em massa ficaram na faixa de 25-125 fg de selênio e a repetitividade ( $n = 6$ ) em termos de DPR, com relação ao tempo de migração, altura e área dos picos foram de 1,6; 6,7 e 6,0 %, respectivamente.

Em 2001, Alvarez-Llamas *et al.* desenvolveram um método para separação e caracterização de metalotioneínas em sistemas biológicos, usando a eletroforese capilar com detecção UV. Diversos parâmetros experimentais foram estudados, tais como, composição, força iônica e pH do tampão de separação. A especiação também foi realizada pelo acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICPMS, utilizando diferentes nebulizadores: um convencional concêntrico tipo Meinhard, um do tipo Babington e um nebulizador de alta eficiência.

Li *et al.* (2001) separaram  $\text{Cr}^{+3}$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_7^-$ , através da utilização de um nebulizador pneumático como interface entre a eletroforese capilar e o ICPMS. Os autores desenvolveram uma interface para o sistema CE-ICPMS usando um micro nebulizador cross-flow de alta eficiência. Foram observadas algumas vantagens, como por exemplo, a possibilidade de trabalhar a baixos fluxos e a não ocorrência de fluxo laminar. O sistema foi usado na separação de uma mistura de 10 lantanídeos, obtendo-se limite de detecção na faixa de 0,05 a  $1 \mu\text{g L}^{-1}$ . Foram estudados efeitos da vazão do gás de nebulização, da vazão da solução make-up e do volume da câmara de nebulização sobre a intensidade do sinal.

Gine *et al.* (2002) propuseram o uso de duas interfaces para acoplar um sistema de injeção em fluxo, a eletroforese capilar e o ICPMS. A primeira acoplou o sistema de injeção em fluxo com a eletroforese capilar e a segunda acoplou a CE como o ICPMS. O objetivo do estudo foi avaliar o desempenho desta interface na especiação de cromo. Foi formado um complexo aniônico de cromo com DTPA. As espécies Cr, Cr(III)-DTPA e  $\text{CrO}_4^{2-}$  - foram separadas em menos de 2 minutos em meio tamponado de fosfato contendo um modificador do fluxo eletrosmótico (pH= 8). O resultado da análise apresentou boa resolução e precisão.

Álvares-Llamas *et al.* (2002) investigaram duas interfaces diferentes para CE-ICPMS, baseadas no uso de micronebulizadores. As análises de especiação foram feitas usando um nebulizador de alta eficiência e o MicroMist para a especiação de Cd. Foram observadas características como resolução,

repetitividade e limites de detecção. No geral, o MicroMist apresentou uma maior facilidade de operação e, dependendo do tipo de ICPMS utilizado, apresentou melhor limite de detecção.

Pelaez *et al.* (2002) fizeram uma comparação do uso de um ICPMS com quadrupolo e outro com detector de tempo de voo para medidas de razões isotópicas de sinais transientes resultantes do uso de HPLC e eletroforese capilar. Foram estudados diversos parâmetros, como por exemplo, tempo de integração, o número de isótopos simultaneamente monitorados e limites de detecção. A melhor precisão foi obtida usando o ICPMS com detector de tempo de voo, quando mais de 15 isótopos estavam sendo monitorados, mas quando o número de isótopos foi inferior a 7, a precisão da medida foi similar, ou até melhor, ao se utilizar o analisador de massas com quadrupolo.

Em 2002, Casiot *et al.* otimizaram o acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICPMS para a determinação simultânea de espécies de As, Se, Sb e Te. O capilar utilizado foi o de sílica fundida de 75  $\mu\text{m}$  de diâmetro interno e o eletrólito carreador foi o cromato ou o fosfato. Como interfaces, foram testados diferentes nebulizadores para obter a melhor resolução, sensibilidade e repetitividade.

Schaumloffel *et al.* (2002) caracterizaram e quantificaram as metalotioneínas isomorfas para a determinação de Cu, Cd, Zn e S. Após a separação, os elementos foram determinados, através do acoplamento entre eletroforese capilar e ICPMS de alta resolução.

Yeh & Jiang (2002) usaram a interface CEI-100 no acoplamento entre a eletroforese capilar e o ICPMS. O sistema foi utilizado na determinação de monofosfatos em tampão de ácido cítrico/citrato ( $\text{pH} = 4$ ) contendo 0,1 % m/v de um polímero catiônico. O limite de detecção ficou na faixa de 0,036 – 0,054  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de fósforo.

Lavorante *et al.* (2003) desenvolveram um sistema para interfacear CE-ICPMS para a especiação de cádmio livre e ligado a proteínas, usando como sistema tampão o TRIS-HCl ( $\text{pH} = 9,0$ ). A interface é composta de um bloco de acrílico, com pequeno volume interno de 20  $\mu\text{L}$ , eletrodo de platina, capilar e conexão para o ICP.

Kuczewski *et al.* (2004) usaram o nebulizador MicroMist com câmara ciclônica de pequeno volume como interface entre CE-ICPMS. Foram feitas

separações de misturas de neptúnio, urânio, lantânio e tório em meio de ácido acético. Todas as separações foram realizadas em menos de 15 min. O limite de detecção obtido foi de  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Kang *et al.* (2004) descreveram uma interface para CE-ICPMS composta de um duplo “T” e compararam o desempenho em relação às interfaces contendo uma única peça em “T”. Foram feitos ajustes para minimizar efeitos de sucção e da diluição do analito. As interfaces foram usadas na separação de cobalto e zinco, sendo que os pesquisadores concluíram que a interface desenvolvida apresentou um melhor desempenho, pois apresentou repetitividade de menos de 2 % para o tempo de migração e melhor resposta do sinal analítico.

Richardson *et al.* (2004) desenvolveram uma interface CE-ICPMS usando geração de hidretos. O sistema é feito com três tubos concêntricos para reduzir a pressão de retorno, comum em análises por CE-HG-ICPMS. A interface foi utilizada para fazer análises quantitativas de As(III), As(V), MMA e DMA, usando como tampão o borato  $20 \text{ mmol/L}$  com 2 % de modificador de fluxo eletrosmótico ( $\text{pH} = 9,0$ ). O LD obtido foi menor que  $40 \text{ ng L}^{-1}$ .

Em 2005, Yanes & Miller-Ihli quantificaram espécies de cobalamina com o objetivo de avaliar e comparar o desempenho de quatro nebulizadores de fluxo paralelo Mira Mist CE como interface para CE-ICPMS. O estudo foi feito para verificar qual o melhor posicionamento do nebulizador e qual o efeito da adição de metanol na resposta analítica. Os autores verificaram que usando uma solução de make-up, contendo 20 % de metanol aumentou a eficiência do transporte da solução, provocando uma melhora na resposta analítica de mais de 30 vezes para uma solução contendo As e Mg.

Alvarez-Llamas *et al.* (2005) avaliaram o uso de uma interface baseada na geração de espécies voláteis em testes para especiação de cádmio ligado a metalotioneínas. Este sistema foi comparado com o uso de interfaces com nebulizadores Babington e MicroMist e verificaram uma melhora no limite de detecção em relação ao obtido usando o nebulizador Babington. No entanto, comparando-se com o nebulizador MicroMist, os limites de detecção foram similares, mas a altura dos picos foi 8 vezes maior usando a interface com geração de hidretos, indicando que este sistema aumenta a eficiência do transporte do analito.

Li *et al.* (2005) desenvolveram um método para análise de especiação de

Hg por CE-ICPMS usando o nebulizador MicroMist como interface. O tampão foi o borato contendo metanol (pH = 8,7). A precisão do tempo de migração e área do pico, para as espécies de mercúrio ficou na faixa de 3,5-3,8 % e 2,3-5,1 %, respectivamente e os limites de detecção para metilmercúrio e  $\text{Hg}^{2+}$  foram de 47 e 48  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente.

Lee & Tiang (2005) usaram a interface CEI-100 para fazer a especiação de chumbo inorgânico e orgânico. O tampão foi o Tris 15  $\text{mmol L}^{-1}$  (pH = 8,5) contendo 10  $\text{mmol L}^{-1}$  de SDS, 0,2  $\text{mmol L}^{-1}$  de EDTA e 2 % v/v de metanol. As espécies de Pb foram extraídas de tecidos biológicos com solução de EDTA 1 % m/v. O limite de detecção ficou na faixa de 0,2-0,6  $\text{ng mL}^{-1}$  de Pb. O procedimento foi utilizado na análise de materiais de referência a amostras de tecidos biológicos.

Ambard *et al.* (2005) empregaram uma interface CE-ICPMS contendo duas peças de aço inox, no formato “T” e um nebulizador PFA-50 para fazer a especiação de actinídeos. As separações duraram menos de 15 min e o LD para plutônio foi de  $5 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$  ou  $9 \times 10^{-18} \text{ mol L}^{-1}$ , dependendo das condições de injeção.

Kautenburger *et al.* (2006) desenvolveram uma interface utilizando o micro nebulizador MicroMist com câmara ciclônica cinnabar em uma interface adaptada no laboratório. A câmara de nebulização foi resfriada a 4° C para melhorar a sensibilidade. No líquido do make-up foi utilizado o Ho como padrão interno. O sistema foi adequado para o estudo da complexação de terras raras, európio e gadolínio, com ácido húmico em um meio tamponado com ácido acético/acetato. Foram obtidos limites de detecção de 125  $\text{ng L}^{-1}$  para Eu-153 e 250  $\text{ng L}^{-1}$  para Gd-158.

Diversas interfaces foram apresentadas, utilizando-se os mais variados tipos de nebulizadores, cada qual apresentando características próprias. O desenvolvimento de uma interface para uso no acoplamento CE-ICPMS, deve ter como objetivos: 1) a obtenção de uma conexão elétrica estável para que as separações eletroforéticas sejam reproduzidas; 2) adequar a vazão do fluxo eletrosmótico com a vazão do nebulizador e, por isso, os micronebulizadores são os mais recomendados e 3) evitar o fluxo laminar no interior do capilar da eletroforese, para não afetar o alto poder de resolução da eletroforese capilar. Desta forma, a avaliação de interfaces para o acoplamento CE-ICPMS é sempre

importante, objetivando alcançar os objetivos citados acima. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos das interfaces testadas pelos por diferentes pesquisadores.

Tabela 1: Algumas interfaces entre CE e ICPMS utilizadas por diferentes autores na análise de especiação de diferentes elementos.

| Nebulizadores                                    | Elementos/matriz              | Observações  | Autores                    |
|--|-------------------------------|--|----------------------------|
| Ultra-sônico                                     | Cd, Zn em metalotioneínas     | comparação com o nebulizador concêntrico.<br>LD = 0,082 – 1,15 mg L <sup>-1</sup>  | Lu & Miller-Ihli (1996)    |
| Nebulizador de alta eficiência                   | lantânídeos                   | Foi feita uma comparação entre o uso do sistema de detecção UV e ICPMS.<br>LD na faixa de mg L <sup>-1</sup> para UV e µg L <sup>-1</sup> para ICPMS | Sutton et al (1998)        |
| Nebulizadores cross-flow e MCN-100               | Cd em metalotioneínas         | Observaram o aumento da sensibilidade com o uso de MCN-100, mas pior resolução. LD = 90 ng g <sup>-1</sup> e 10 ng g <sup>-1</sup> , respectivamente | Baker & Miller (1999)      |
| Nebulizador concêntrico convencional             | Hg                            | Uso de ICPMS com quadrupolo e de alta resolução  | Rocha et al (2000)         |
| Nebulizador de injeção direta de alta eficiência | Se em padrões aquosos         | Utilização de fluxos na faixa de 10 µL min <sup>-1</sup> . LD = 2,5 – 125 fg   | Bendahl et al (2001)       |
| CEI-100  | Monofosfatos                  | LD = 0,039 – 0,054 µg mL <sup>-1</sup> para Pb   | Yeh & Jiang (2002)         |
| MicroMist  | Np, U, La, Th                 | LD = 50 µg L <sup>-1</sup>   | Kuczewski et al (2004)     |
| Mira Mist CE                                     | Cobalamina em metalotioneínas | Foram feitos estudos para definir a melhor posição do capilar e verificar o efeito do metanol no sinal   | Yanes & Miller-Ihli (2005) |
| CEI-100  | Pb em tecidos biológicos      | O Pb foi extraído dos tecidos com EDTA 1%. LD = 0,2 – 0,6 ng mL <sup>-1</sup>  | Lee & Tiang (2005)         |
| MicroMist  | Terras raras em ácido húmico  | Câmara de nebulização resfriada.<br>LD = 125 ng L <sup>-1</sup> para Eu -153 e 250 ng L <sup>-1</sup> Gd - 158                                       | Kautenburger et al (2006)  |