

Artigo

Uma Breve Visão sobre a Determinação de Metais em Ligas Metálicas e Matrizes Semelhantes: Alguns Métodos Clássicos e Espectroscópicos Modernos

Da-Col, J. A.*

Rev. Virtual Quim., 2014, 6 (4), 989-1009. Data de publicação na Web: 21 de maio de 2014

<http://www.uff.br/rvq>

A Brief Overview of Metal Analysis in Alloys and Related Matrices: Some Classical Methods and Modern Spectroscopic Methods

Abstract: Industrial processes require materials with controlled properties, such as metals and alloys, which are obtained from a combination of metals and other species. The steel production in Brazil in 2013, e.g., was over 34 million tons. This importance reflects in standardized methods of analysis, such as ABNT and ASTM. Some of these methods are classical methods (gravimetric and volumetric) or instrumental and their choice depend on the analyte, the amount of sample, other interferences and cost. This text is a brief overview of recommended methods and those who bring innovations to metal analysis.

Keywords: Metal analysis; classical methods; spectroscopic methods.

Resumo

Processos industriais requerem materiais com propriedades controladas, como metais e suas ligas, que são obtidas da combinação de metais e outras espécies. A produção de aço no Brasil no ano de 2013 foi de, por exemplo, mais de 34 milhões de toneladas. Essa importância se reflete na existência de métodos padrão de análise, como normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da *American Society for Testing and Material* (ASTM). Alguns desses métodos são métodos clássicos (gravimétricos e volumétricos) ou métodos instrumentais e sua escolha depende do analito, da quantidade de amostra, de interferentes presentes e do custo. Este texto é um breve panorama de métodos recomendados e também de métodos que possam apresentar inovações à análise de metais.

Palavras-chave: Determinação de metais em ligas; métodos clássicos; métodos espectroscópicos.

* Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, CEP 13084-971, Campinas-SP, Brasil.

✉ da-col@outlook.com

DOI: [10.5935/1984-6835.20140062](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140062)

Uma Breve Visão sobre a Determinação de Metais em Ligas Metálicas e Matrizes Semelhantes: Alguns Métodos Clássicos e Espectroscópicos Modernos

José Augusto Da-Col*

Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Química Analítica, Instituto de Química, Caixa Postal 6154, CEP 13084-971, Campinas-SP, Brasil.

* da-col@outlook.com

Recebido em 11 de dezembro de 2013. Aceito para publicação em 21 de maio de 2014

1. Introdução
2. Métodos clássicos para determinação de metais
3. Métodos modernos para determinação de metais
 - 3.1. Métodos espectrofotométricos
 - 3.2. Métodos baseados em absorção e emissão atômica
 - 3.3. Espectrometria de fluorescência de raios X
 - 3.4. Métodos de ativação neutrônica
4. Novas tendências para determinação de metais
 - 4.1. Espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS)
 - 4.2. Técnicas hífenadas de determinação
5. Conclusões

1. Introdução

É impossível imaginar atualmente os sofisticados processos industriais e de engenharia ocorrendo sem a existência de materiais com propriedades extremamente específicas, sejam elas físicas, químicas ou mecânicas. Uma classe de materiais que proporciona variadas características é a dos metais e suas associações. As ligas metálicas são exemplos dessas associações, sendo obtidas pela combinação de duas ou mais variedades de espécies químicas, com ao

menos um metal. Dentre as muitas formas de classificação das ligas, aquela que divide os materiais em ligas ferrosas e não ferrosas é uma das mais importantes.¹

As ligas ferrosas têm como metal majoritário o ferro e a produção dessas ligas ferrosas é maior do que qualquer outro tipo de metal, o que é explicado pela existência de grande quantidade de minerais que contém ferro na crosta terrestre, de técnicas relativamente econômicas de produção e da extrema versatilidade desses materiais.² Dentre as ligas de ferro, uma subclasse muito importante é a dos aços, compostos ferro-

carbono que também contém concentrações consideráveis de outros elementos.³ Segundo o Instituto Aço Brasil, a produção de aço bruto no país nos últimos 12 meses a partir de fevereiro de 2014 é estimada em mais de 34 milhões de toneladas.⁴ As ligas não ferrosas são aquelas formadas por outros elementos majoritários que não o ferro, sendo que aquelas compostas por cobre, alumínio, titânio, manganês e níquel possuem grande importância comercial. Alguns desses materiais têm propriedades interessantes, quando comparadas com ligas ferrosas, como menor densidade, maior condutividade elétrica ou maior resistência à

corrosão.³

Uma vez que as características são tão distintas entre as ligas, análises apropriadas são necessárias para que essas propriedades sejam garantidas. Um exemplo é a determinação de molibdênio, níquel ou, principalmente, cromo em aços. Como esses elementos proporcionam uma maior resistência à corrosão aos aços, é importante que seus teores sejam conhecidos, garantindo a qualidade do material produzido.³ Alguns elementos normalmente usados em ligas metálicas e as propriedades alteradas por essas adições são resumidos na Tabela 1.⁵

Tabela 1. Alguns elementos metálicos normalmente presentes em aços e sua influência nas propriedades das ligas⁵

Propriedade mecânica	Elemento				
	Cr	Mn	Mo	Ni	V
Resistência mecânica					
Dureza					
Resistência ao impacto					
Resistência a quente					
Temperabilidade					
Tenacidade					
Resistência à corrosão					
Resistência à abrasão					

Essa importância se reflete na existência de métodos recomendados ou padronizados para a análise de materiais metálicos, como a norma E350 da *American Society for Testing and Materials* (ASTM), que é uma coletânea de procedimentos para a análise química de uma série de aços e ferros fundidos.⁶ É interessante observar que alguns dos métodos indicados, e ainda hoje utilizados, são métodos clássicos de análise, envolvendo determinações gravimétricas ou volumétricas. Além dos métodos clássicos, métodos instrumentais também podem ser empregados, uma vez que, em tese, qualquer técnica com capacidade de determinar

metais pode ser adequada. A adequação de uma técnica, é evidente, será dada por situações específicas, como o elemento a ser determinado, a quantidade de amostra disponível, interferências de outros elementos presentes na matriz, disponibilidade de equipamentos e custo de análise. Dessa forma, a opção para as considerações desse texto foi baseada em métodos preferencialmente recomendados pelas normas, como as da ASTM, e por alguns métodos instrumentais que permitem verificar as possibilidades e inovações nas análises de materiais metálicos.

Uma das formas mais difundidas para a

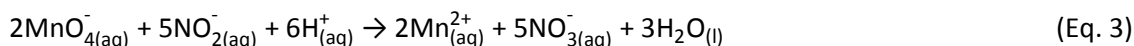
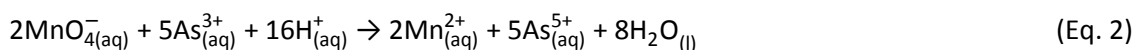
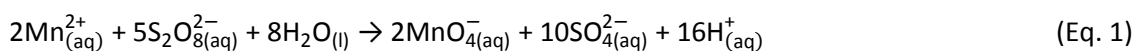
classificação das análises químicas e, mais especificamente, para as análises quantitativas, está relacionada com o tipo de técnica envolvida. Dentro desse contexto, são divididas em duas grandes categorias: os métodos clássicos, compostos pelas técnicas de gravimetria e volumetria, e os métodos modernos, que abrangem as demais técnicas instrumentais.⁷

2. Métodos clássicos para determinação de metais

Um exemplo típico de determinação clássica é a análise volumétrica proposta por Sandell *et al.*, em 1935.^{8,9} Esse estudo é uma modificação do método para a determinação de manganês em aço, baseado na oxidação do metal a permanganato, seguido de sua titulação por solução redutora. Para a

oxidação do Mn^{2+} a MnO_4^- foi utilizado persulfato de amônio, sendo que o diferencial do método está no uso combinado de nitrito e arsenito de sódio para a redução do metal (Equações 1 a 3).

Essa combinação promove de forma mais rápida a total redução do Mn^{7+} a Mn^{2+} , facilitando a visualização do ponto final da titulação. Assim, boa reprodutibilidade pôde ser obtida na determinação de Mn mesmo se houver elementos normalmente presentes em aços, como Cr, Mo, Ni e V.^{8, 9} Esse procedimento continua sendo empregado até hoje e é indicado como um dos métodos padrão pela ASTM para a determinação do metal na faixa de concentração de 0,10 a 2,50% em materiais ferrosos. Testes interlaboratoriais realizados para quatro amostras certificadas apresentaram repetibilidade de 0,009 a 0,018% e reprodutibilidade de 0,012 a 0,049%.⁶



A possibilidade de determinação na presença de outras espécies nem sempre é possível devido a interferências, ainda mais quando se utiliza um reagente pouco seletivo como o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), que pode complexar com mais de um íon metálico em um determinado pH. No procedimento proposto por Narayana *et al.*,¹⁰ após a digestão de amostra de liga de cobre, EDTA em excesso foi adicionado com a finalidade de complexar todo o Cu e demais metais interferentes e, então, esse excesso foi titulado com $PbNO_3$. Essa última etapa assegura que não exista mais EDTA livre em solução. Nesse ponto, o reagente 2,2'-bipiridina foi adicionado também em excesso, formando um complexo mais estável que o Cu-EDTA. Com isso, o EDTA liberado pôde ser novamente titulado com

$PbNO_3$ e, de forma indireta, foi determinado o teor de metal na liga. Como o valor de pH determina a eficiência da complexação dos metais com EDTA, nesse trabalho foi escolhida a faixa de valores de 5 a 6, garantindo assim a complexação quantitativa do Pb na retrotitulação. Além de simples, o método elimina problemas de interferência com adequada precisão para determinações de Cu na faixa de 2,54 a 25,40 mg.¹⁰ Resultados semelhantes foram observados para a determinação de Zn,¹¹ Cd¹² e Hg¹³ em ligas.

Os métodos gravimétricos são aqueles baseados na determinação da massa de um produto para o cálculo da quantidade do constituinte de interesse e um exemplo típico para ligas metálicas é a reação do Ni com dimetilglioxima (DMG). Esse método é

conhecido desde o início do século passado e ainda tem sido estudado, como no trabalho realizado em 1957 por Sharpe e Wakefield¹⁴ ou em 1999 por Junnila *et al.*¹⁵

Por ser tão bem conhecido, é um dos métodos recomendados pela norma ASTM para a determinação do metal em materiais ferrosos. Resumindo-se o método, após a amostra ser digerida em mistura de ácidos, filtrada e diluída, é realizada a adição da solução do reagente para a precipitação do complexo Ni-DMG. O precipitado é, então, filtrado e passa por processo de redissolução e precipitação, para sua purificação. Por fim, é pesado e a concentração de Ni pode ser calculada.⁶ Esse princípio foi utilizado para a verificação do teor de Ni em amostras de bijuterias e grampos de cabelo vendidos na Dinamarca¹⁶ e em amostras de brincos,¹⁷ pois o metal é um conhecido agente alergênico e seu teor é controlado por normas da Comunidade Europeia.

Outro método gravimétrico muito conhecido é aquele que determina Al em ligas através da precipitação com o reagente 8-quinolinol (8-hidroxiquinolina), sendo que, na década de 1960, foi alvo de estudos para o seu melhoramento. Num desses trabalhos, parâmetros como pH e o excesso adicionado de 8-quinolinol foram investigados, além de possíveis fenômenos de interferência. Ao final do estudo, foi comprovado que houve um aumento significativo na precisão do método para a determinação do metal com as otimizações.¹⁸ No mesmo ano, um estudo semelhante foi realizado dispensando maior atenção na temperatura e ordem de aquecimento para se iniciar a precipitação.¹⁹ Uma variação desse método é descrita pela norma ASTM E350 para determinação de Al e

nesse roteiro há uma grande preocupação em se evitar interferências, com etapas de eliminação de cátions como o Fe, o que proporciona determinações para faixas de concentração de 0,232 a 1,44%, com repetibilidade de 0,02 a 0,07% e reprodutibilidade de 0,041 a 0,16%.⁶

Outro exemplo de aplicação da técnica gravimétrica é a determinação de Sn em ligas através de sua precipitação com o reagente ciclotetrametileno ditiocarbamato de sódio (TDTC).²⁰ Para a eliminação de interferentes, uma etapa de precipitação com dietilditiocarbamato de sódio (DDTC) em presença de íons tartarato retirou da solução cátions como Ag^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , entre outros. Elementos não precipitados nessa etapa podem ser mascarados com o uso de EDTA, como é o caso do Cr. Com essa etapa de remoção, Sn pôde ser determinado por precipitação com TDTC em materiais de referência, com concordância adequada com os valores certificados. Além disso, o método proposto é simples e seletivo, sendo adequado para determinações de Sn em concentração superior a 5% na amostra.²⁰

É importante salientar que, apesar desses métodos serem ainda muito utilizados pela precisão e exatidão associadas, etapas de pré-tratamento das amostras são necessárias, podendo levar a perdas do analito e contaminações por elementos estranhos à amostra. Esses métodos também exigem um tempo considerável para as análises, o que causa a diminuição da frequência analítica. Um resumo dos principais métodos recomendados pela norma ASTM E350 - 12 para alguns metais é apresentado na Tabela 2.⁶

Tabela 2. Alguns métodos recomendados pela norma ASTM E350 - 12 para a determinação de metais em ligas metálicas, suas faixas de concentração de trabalho, prováveis interferentes e precisão⁶

Elemento	Método recomendado	Faixa de trabalho (%)	Interferentes	Repetibilidade
Al	Gravimétrico com 8-quinolinol	0,20 a 1,5%	-	0,02 a 0,07
	Espectrofotométrico com 8-quinolinol	0,003 a 0,20%	-	0,001 a 0,01
Co	Espectrofotométrico com sal Nitroso-R	0,01 a 0,03%	Fe, Cr, V	0,005 a 0,006
Cr	Absorção atômica	0,006 a 1,00%	Fe atua como supressor de sinal	0,0014 a 0,036
Ni	Gravimétrico com dimetilglioxima	0,1 a 5%	Co, Cu, Mn	0,006 a 0,11
Pb	Absorção atômica com troca iônica	0,001 a 0,50%	Removidos pela coluna de troca iônica	0,0001 a 0,023

3. Métodos modernos para determinação de metais

3.1. Métodos espectrofotométricos

Os métodos espectrofotométricos são baseados na propriedade de geração de cor quando da formação de um complexo com o metal de interesse e alguns desses métodos são uma interessante alternativa aos métodos clássicos para a determinação de metais em ligas. Inicialmente, alguns métodos analíticos eram apenas qualitativos, indicando a presença ou não de um metal. Um exemplo é o estudo de Feigl e Caldas²¹ que, baseados na coloração vermelha formada na reação entre Fe(II) e 1,10-fenantrolina, detectaram por colorimetria em placa de teste de gota concentrações de 250 ppb do metal em cobre metálico e em ligas de Cu, Ni e Co.

Desde então, a necessidade de quantificação tornou-se muito maior e, anos

depois, foi realizado um estudo detalhado sobre a determinação espectrofotométrica de Fe e Co em ligas de Ni.²² Para a determinação de Fe, a liga foi dissolvida em ácidos e o Ni presente foi precipitado na forma de sulfato para evitar interferência. O filtrado foi tratado com agente redutor para a conversão de Fe(III) a Fe(II) e, nesse ponto, ocorreu a adição do complexante 1,10-fenantrolina. A leitura dos valores de absorvância para as soluções de padrões e de amostra foi realizada a 490 nm. Os resultados das determinações de Fe e Co demonstraram erros relativos de 0,3 a 6% e 0,7 a 2%, respectivamente. No caso do elemento Co, o uso de sal Nitroso-R, um sal orgânico utilizado como agente complexante, produz um complexo vermelho solúvel em água, o que evita que etapas de extrações com solventes orgânicos sejam necessárias, resultando em um processo mais limpo, que minimiza a geração de resíduos muitas vezes tóxicos.²²

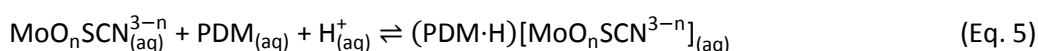
Na determinação fotométrica, a solução proveniente da dissolução da liga metálica foi tratada com ZnO e só então o sal nitroso-R foi

adicionado. As determinações foram realizadas em 520 nm e os valores de concentração de Co de $0,381 \pm 0,007\%$ para a liga Inconel 718 e de $1,45 \pm 0,01\%$ para Hastelloy X apresentaram grande concordância com os valores certificados (0,386 e 1,47%, respectivamente). É conveniente lembrar que esses métodos são aqueles recomendados na norma ASTM E350 para a análise química dos metais em ligas de ferro.⁶

Dentre os elementos adicionados às ligas de ferro, o molibdênio tem a capacidade de associar uma maior resistência à corrosão (Tabela 1), por exemplo, sendo que a sua concentração deve ser determinada de forma rápida e precisa.² Um exemplo de determinação do metal em aço é aquele com a utilização de tiocianato, realizada por Fogg *et al.*,²³ em 1975. Para tanto, a amostra foi dissolvida em meio ácido e, então, misturada

com ácido ascórbico e TiCl_3 , para que a redução do Mo(VI) a Mo(V) pudesse ocorrer. Nesse ponto, uma solução de tiocianato de amônio foi adicionada e aguardou-se 20 min para que a coloração se desenvolvesse totalmente. Por fim, adicionou-se 1 mL de cloreto de tetrafenilarsênio e uma extração com clorofórmio foi realizada. A absorbância da fase orgânica foi medida a 470 nm e a concentração do metal na amostra foi determinada por comparação com padrões. Com esse método, erros de 0,4 a 1,2% foram obtidos para a determinação em 5 tipos de ligas diferentes.

Outro método com essa finalidade foi proposto por Keshavan e Nagaraja²⁴ utilizando a capacidade do metal de se complexar com o reagente dimalonato de perazina (PDM) em meio de ácido clorídrico e tiocianato (Equações 4 e 5).



Obs.: $n=1, 2, 3$, etc e depende da concentração de Mo, H^+ e SCN^-

A espécie formada possui uma cor laranja-avermelhada que pode ser medida em 460 nm, com erros de 0,008% para um teor de 0,34% de Mo em aço e 0,012% para teor de 4,56%. O método também apresenta vantagens relacionadas à rapidez, simplicidade, seletividade, sensibilidade e reprodutibilidade (desvios padrão relativos de 0,3 a 2%), além de ser realizado na presença de concentrações 20 vezes maiores de Cr, Fe e Ni e 10 vezes maiores para Co, sem necessidade de separação. O método espectrofotométrico para a determinação de Mo e W também pode ser realizado em fluxo, através da formação de espécie colorida com ácido cítrico.²⁵ O diferencial do método está no uso de uma coluna de troca catiônica de AG50W-X8 para a eliminação de espécies interferentes, como Fe(III), que ficam retidas, enquanto os cátions de interesse podem ser determinados. Como característica de muitos sistemas em fluxo, o baixo consumo de

reagentes foi comprovado, com uso de 96 μg de ácido cítrico por determinação. Além disso, esse tipo de abordagem proporciona frequência analítica de 70 amostras/h, com determinações precisas e erros inferiores a 0,7 e 0,5% para Mo e W, respectivamente. Valores para os metais em aço foram comparados com aqueles obtidos em análises por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES) não apresentando diferenças significativas em nível de confiança de 95%.

A alternativa de monitorar o descoloramento de solução de complexos formados por ácido salicílico e íons Fe, Cu e Ni com a titulação por EDTA é a base do método demonstrado por Sweetser e Bricker,²⁶ em 1953. Nesse caso, uma titulação espectrofotométrica foi proposta, baseada na decomposição do complexo Fe(II)-salicilato pela adição de EDTA e consequente formação de um complexo mais estável, Fe(II)-EDTA.

Assim, foi possível monitorar a decomposição do complexo Fe(II)-salicilato, que possui máximo de absorvância em 525 nm, pela diminuição da intensidade da coloração formada, apresentando erros de 0,13% para Fe em aço, 0,32% para Cu em bronze e 0,35% para Ni em comparação com o método de determinação com dimetilglioxima. Para aqueles casos cujas concentrações do analito são baixas ou muitas espécies interferentes estão presentes, uma interessante alternativa é o uso de fases sólidas, tanto pela eficiência na separação como na pré-concentração de espécies.

O metal Ni pode ser mais bem determinado em ligas através de medidas espectrofotométricas em sistema de injeção em fluxo com uso de espuma de poliuretano como fase sólida.²⁷ Dessa forma, o reagente 4-(2-piridilazo)-resorcinol (PAR), pouco seletivo, pode ser empregado para a determinação de Ni na presença de elementos como Fe, Co, Zn e Cu. Para tanto, uma solução de KSCN, capaz de formar complexos com os metais interferentes, mas não com o elemento a ser determinado, é adicionada à amostra. Esses complexos são retidos na coluna preenchida por espuma de poliuretano e, então, processa-se a reação do Ni com PAR e a absorvância desse novo complexo formado pode ser medida em comprimento de onda de 498 nm. Valores obtidos pelo método proposto para materiais de referência de ligas não apresentaram diferenças significativas com relação aos certificados em um intervalo de confiança de 95%. Também foi realizada a comparação dos valores com os de análises por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) e ICP OES, apresentando o método proposto com injeção em fluxo limite de detecção de 77 ng ml⁻¹ e desvio padrão relativo de 2,63%. Além disso, o uso de coluna para separação proporcionou determinações com relação de interferentes/Ni da ordem de 400 vezes para Fe(III), 200 vezes para Cu(II) e 100 vezes para Zn(II) e Co(II), sendo um método também adequado para uso em outras técnicas, como absorção (FAAS ou ETAAS) ou emissão

atômica (ICP OES ou ICP-MS). Uma fase sólida (cartucho C₁₈) foi empregada na pré-concentração do complexo V-DCDHNAQ para a determinação do elemento em aços, com desvios padrão relativos inferiores a 1% para concentrações do elemento em solução de 4,07 ± 0,04 µg mL⁻¹.²⁸

A busca por métodos espectrofotométricos na literatura resultou em grande quantidade de artigos e trabalhos, sendo uma forma bastante utilizada para determinação de metais em ligas e muito pela disponibilidade, facilidade de operação e custo de equipamentos.²⁹⁻³⁵

3.2. Métodos baseados em absorção e emissão atômica

Outra classe de métodos que podem ser bastante úteis para a determinação de metais em ligas é aquela que se baseia na emissão ou absorção de energia pelos átomos.

3.2.1. Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica é um dos métodos mais usualmente empregados para determinações de rotina em laboratórios e indústrias e isso ocorre não somente pela sensibilidade adequada para determinações de constituintes maiores e menores, mas também pela seletividade da técnica.³⁶ A determinação dos elementos Ni, Sn, Cr, Mn e Al por esse método é indicada pela norma ASTM E350 e, como esperado, cada elemento possui particularidades na sua determinação. O teor de Ni foi determinado em aços após separação dos interferentes em coluna de troca iônica (alquila quaternária de amônio) e as leituras dos valores de absorvância em comprimento de onda de 232,0 nm. Seguindo o roteiro proposto, 11 laboratórios determinaram teores do metal entre 0,0058 e 1,07%, com repetibilidade de

0,002 a 0,052%. No caso da determinação de Al, Cr e Cu, as soluções padrão devem ser preparadas com a adição de sais de Fe em concentrações próximas às das amostras, já que esse metal pode suprimir o sinal analítico. De maneira semelhante, a adição de Fe é recomendada na determinação de Mn, não por razões de interferência espectral, mas por alterar a viscosidade das soluções e, por consequência, a taxa de aspiração da amostra.⁶

Ainda considerando fenômenos de interferência na determinação de metais em aço por FAAS, Pandey *et al.*³⁷ determinaram Cr com a adição de cloreto de hidroxilamônio, minimizando assim a supressão do sinal do analito pelo Fe contido na matriz da amostra. Esse tipo de análise é bastante útil, já que o Cr é um dos elementos mais eficazes para tornar aços resistentes à corrosão. Assim, teores de Cr na faixa de 0,10 a 2,97% puderam ser determinados em aços com recuperações entre 94 e 102%. Analogamente, o uso de 8-hidroxiquinolina para a eliminação da interferência por Fe foi proposto por Ottaway e Pradhan,³⁸ com resultados satisfatórios para aços com concentrações de Cr inferiores a 1%. Ácido fosfórico tem um papel semelhante na análise de Mo em aços por FAAS, pois a hipótese de formação de fosfatos com os interferentes poderia impedir que se combinasse com o analito, o que dificultaria a sua atomização e resultaria na diminuição da sensibilidade do método.³⁹

Para elementos em concentrações traço, menores que 0,1% em massa, efeitos de interferência podem dificultar as análises através da formação de espécies termicamente estáveis, que diminuem a taxa de atomização. O elemento Mg foi determinado em ligas de Ni por FAAS após digestão com volume mínimo necessário de ácidos, sendo que 3 métodos foram testados. A situação mais satisfatória foi aquela que utilizou pequenas concentrações de Sr e EDTA, que atuam desfavorecendo a formação de espécies refratárias de Mg (MgO, por exemplo). Dessa forma, Mg foi determinado em 2 tipos de ligas de níquel com limite de

detecção (LOD) de 0,50 ng g⁻¹ e recuperações de 97 a 104% para os valores certificados, mostrando que esse tipo de abordagem pode aumentar consideravelmente a sensibilidade de um método de FAAS.⁴⁰

Ainda, considerando determinações de elementos traço, uma das limitações da FAAS é que, na maioria dos casos, não apresenta sensibilidade suficiente para concentrações menores que mg L⁻¹, necessitando de arranjos alternativos para as análises. Uma opção é o uso da espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ETAAS), que apresenta um ganho de sensibilidade quando comparada a FAAS. A análise de traços de Pb em aços e ligas de níquel utilizando atomização eletrotérmica com forno de grafite, plataforma de L'Vov e fosfato de amônio como modificador químico possibilitou a determinação do elemento em padrões na faixa de 0,2 a 160 mg kg⁻¹ com recuperações de 88 a 103% em relação aos valores certificados.⁴¹ Recentemente, o metal Au foi determinado em materiais de referência por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (CS-AAS), com limite de detecção de 2,6 ng mL⁻¹ e do desvio padrão relativo de 10% para uma concentração do metal de 20 ng mL⁻¹.⁴² Sb e Pb também puderam ser determinados por CS-AAS após a dissolução das amostras de ligas de estanho com HCl e H₂O₂, sendo os elementos determinados com limites de detecção de 0,02 (Pb) e 5,7 mg L⁻¹ (Sb) e recuperações de 105 (Pb) e 100% (Sb).⁴³ Em CS-AAS, diferentemente dos sistemas convencionais de AAS, onde é empregada uma fonte específica para cada elemento, há o uso de uma fonte de emissão contínua. Nesse caso, com uma única fonte há a possibilidade de se determinar todos os elementos normalmente detectados por AAS, proporcionando determinações que podem ser feitas de forma multielementar.⁴⁴

3.2.2. Espectrometria de emissão atômica

Uma técnica que apresenta boa sensibilidade, com limites de detecção na

faixa de 0,1 a 10 $\mu\text{g L}^{-1}$, é a técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).⁴⁵ Nesse caso, fenômenos de interferência entre elementos, como a formação de compostos de baixa volatilidade, absorção de espécies moleculares e equilíbrios de ionização, comuns em absorção atômica, são menos pronunciados. As interferências são minimizadas devido às altas temperaturas do plasma, de até 10000 K, que proporcionam uma atomização mais completa e eficiente.⁴⁶ Além disso, as determinações podem ser realizadas simultaneamente para uma série de elementos, já que as condições de excitação podem ser as mesmas para todos. Com isso, além do incremento na sensibilidade, há um aumento na frequência analítica.⁴⁵ Um exemplo de como esse tipo de análise pode ser adequada é a determinação de elementos menores em aço por ICP OES visando a preparação de materiais de referência e padrões. Os elementos estudados, Cr, Mo, Mn e Ni, estão usualmente presentes em aços inoxidáveis e seus teores estão intimamente relacionados com as propriedades físicas e químicas, como dureza ou resistência à oxidação. No procedimento indicado, efeitos de interferência do elemento majoritário Fe foram estudados, bem como o uso de padrão interno de Au. Dessa forma, as concentrações dos elementos puderam ser determinadas com incertezas da ordem de 1% quando comparadas aos valores certificados, sem diferenças significativas para um nível de confiança de 95%.⁴⁷

Uma comparação da determinação de metais como Fe e Cu em ligas magnéticas por ICP OES e métodos clássicos mostrou que o uso da técnica de emissão proporciona resultados adequados com maior rapidez e menor consumo de reagentes. Os métodos empregados para a determinação de Fe e Cu foram o espectrofotométrico com o-fenantrolina e FAAS, respectivamente, e a comparação dos resultados mostrou que não existem diferenças significativas entre os métodos estudados. O uso de um sistema automático de digestão por radiação micro-

ondas também favoreceu na diminuição do tempo de análise.⁴⁸ Outra avaliação do desempenho das análises dessas ligas em ICP OES é apontada pelos mesmos autores, mas dessa vez com um enfoque aplicado à calibração. Tanto a calibração externa como a calibração com padrão interno (Cd e Li) foram avaliadas e o uso conjunto se mostrou mais adequado para as determinações. Valores de recuperação de 98 a 103% foram obtidos em comparação às análises químicas por via úmida realizadas para Fe, B, Si e Cu, sendo que o equipamento passou a realizar as análises com maior estabilidade.⁴⁹ Além disso, a diminuição no tempo necessário para as análises e no consumo de reagente apontada no estudo anterior⁴⁸ também foram observadas. A análise de Sb em ligas de chumbo-antimônio também pôde ser realizada por ICP OES.⁵⁰ Nesse caso, após a otimização de parâmetros operacionais como a taxa de aspiração e escolha da linha espectral, o analito foi determinado em materiais certificados de referência com faixas de concentração aproximadas de 2 a 10%. Os resultados mostram que, com otimização adequada e escolha do padrão interno correto, o método não só pode ser utilizado para determinações de rotina para Sb, com desvios padrão relativos de 0,142 a 0,199% e recuperações de 101 e 102% para materiais de referência certificados, mas também para outros metais em ligas.

Os procedimentos acima descritos podem ser ainda aperfeiçoados, com análises mais rápidas, menor consumo de reagentes e melhores limites de detecção se forem associadas a elas um sistema para pré-concentração em fluxo, por exemplo. Um caso típico é a análise de Pd, Pt e Rh em ligas de cobre após extração em fase sólida, que utiliza a reação da amina 4-n-octil-dietilenotriamina com o analito e adsorção do complexo em coluna de pré-concentração de poliestireno. Essa reação é realizada em fluxo, sendo o analito então eluído com solução de HCl em etanol e, por fim, determinado por FAAS. Com isso, limites de detecção na faixa de 3 a 8 $\mu\text{g L}^{-1}$ foram obtidos e, para um nível de concentração de

50 $\mu\text{g L}^{-1}$, desvios-padrão relativos de 0,03-0,08%.⁵¹ O mesmo tipo de abordagem foi realizada com complexação de Hf e Zr em ligas de cobre por quinalizarina, pré-concentração em minicoluna de sílica C₁₈ e quantificação por ICP OES.⁵² A eficiência na pré-concentração com esse procedimento foi de 330 vezes e limites de detecção de 0,16 e 0,04 ng mL^{-1} foram conseguidos para Hf e Zr, respectivamente. Com relação à determinação em materiais análogos aos de referência, a técnica de ICP OES é uma alternativa rápida, com adequadas precisão, exatidão e sensibilidade, conforme demonstram determinações de terras raras em aços,⁵³ metais em soldas⁵⁴ e ligas⁵⁵ e dos elementos Zr, Ce, La e Y em ligas de níquel.⁵⁶

Ainda em emissão atômica, uma das técnicas mais promissoras para determinar metais em nível traço (0,0001 a 0,1 $\mu\text{g g}^{-1}$) em ligas é a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), graças a sua capacidade de promover análises multielementares, com elevada sensibilidade e rapidez. A introdução simples da amostra, com completa evaporação, além de não apresentar problemas com falta de homogeneidade são vantagens da ICP-MS que suplantam o tempo necessário para a dissolução das amostras e os fenômenos de interferências por espécies moleculares.⁵⁷ Nessa técnica, a tocha do ICP funciona como atomizador e ionizador, sendo que esses íons gerados são detectados pelo espectrômetro de massas. Esse arranjo proporciona espectros com os picos dos isótopos dos elementos da amostra e são mais simples que aqueles gerados por ICP OES, que podem consistir de inúmeras linhas de emissão.⁴⁶ O uso da técnica para a determinação de 14 elementos em ligas de níquel foi estudado por Hu e Wang.⁵⁸ O procedimento aponta para a não necessidade de separação prévia ou nenhum outro pré-processamento que não a dissolução em ácido e determinação simultânea. Com isso, os resultados mostraram boa concordância com os valores certificados, com recuperações de 88 a 127%, e foram obtidos desvios padrão relativos inferiores a 10%, sendo uma excelente opção para a determinação de elementos traços em

ligas. Uma interessante abordagem de como essa técnica pode solucionar problemas que não de rotina é realizada por Moor *et al.*,⁵⁹ através de exemplos que envolvem amostras metálicas. A comparação de projéteis de chumbo através da determinação semiquantitativa de 30 elementos e a exploração dos baixos LOD para uma menor destruição de moedas antigas de prata são exemplos da versatilidade da técnica. A comparação da determinação de Mg em aços por técnicas de emissão atômica demonstrou a alta sensibilidade da técnica de ICP-MS quando comparada a ICP OES, indicando que ainda poderá ser muito explorada em análises químicas.⁶⁰

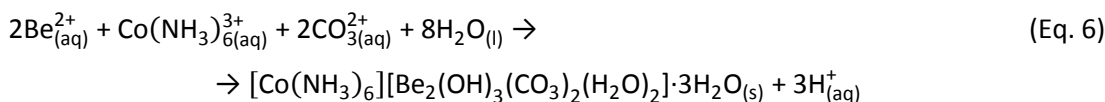
3.3. Espectrometria de fluorescência de raios X

As técnicas descritas até agora nesse texto exigem que as amostras estejam em solução e é sabido que a etapa de preparo de amostra é uma das que mais consome tempo na análise, além de utilizar reagentes e gerar resíduos.⁶¹ A fluorescência de raios X (FRX) é uma alternativa para o uso de materiais sem ou com mínimo pré-tratamento. Ela se baseia na irradiação do material por um feixe de raios X e na consequente emissão de raios X secundários que, por serem característicos de cada elemento constituinte da amostra, podem ser empregados de forma qualitativa e quantitativa.⁶² Analiticamente, a técnica apresenta espectros relativamente simples e com mínima interferência, além da possibilidade de análises não destrutivas e rápidas. Normalmente, a sensibilidade associada à fluorescência de raios X é baixa, na faixa de concentração de 0,01 a 100%, mas em casos de amostras pouco complexas, como ligas metálicas, concentrações menores que essas podem ser quantificadas (mg kg^{-1} ou menos).⁴⁶

Em 1953, Brissey⁶³ já citava a técnica como promissora para análises de ligas metálicas, mas apontava dificuldades de determinação para elementos com número atômico menor que 22 e com concentrações

inferiores a 1% em massa. Com o tempo, análises rápidas de ligas como Ag-Pd, Pd-Ag e Au-Cu-Ag, puderam ser realizadas sem a necessidade de uso de padrões, através do emprego do método de parâmetros fundamentais (PF).⁶⁴ Esse método, para correção de efeitos de matriz, é baseado no cálculo de intensidades relativas através de equações fundamentais que relacionam intensidades e concentrações. As equações levam em conta parâmetros como geometria, condições de medida e tipo de material. Han *et al.*⁶⁵ avaliaram a capacidade de correção de efeitos de matriz em ligas de aço para o uso do método de PF associado à calibração com padrões. Os resultados obtidos

mostraram que esse tipo de correção foi adequado para a determinação de metais como Cr, Mn, Ni, Cu, Mo e Fe. Graças a essas condições, composições de filmes finos compostos por Fe-Ni-Mo puderam ser determinadas.⁶⁶ Como alternativa para viabilizar a quantificação de elementos com pouca sensibilidade pela técnica, a estratégia de reação com um complexante que contenha outro elemento mais sensível é bastante viável. Dessa forma, Be foi complexado como carbonatoberitato de hexaminocobalto(III) e, quantificado de forma indireta pela determinação de Co, com bons resultados analíticos.^{67,68}



Na literatura, vários são os trabalhos que demonstram a capacidade da técnica em quantificar metais em ligas por FRX.⁶⁹⁻⁷¹ Porém, uma das mais interessantes aplicações da FRX é aquela que auxilia na investigação da composição de peças de interesse arqueológico, como moedas gregas (século VI A.C.),⁷² do Império Otomano (séculos XVI e XVII D.C.)⁷³ e espanholas (século XIX D.C.),⁷⁴ artefatos romanos de bronze (séculos I a III D.C.)⁷⁵ e brincos portugueses de ouro (séculos V a III A.C.).⁷⁶ Nesses casos, a característica de realizar análises não destrutivas é explorada, preservando a integridade de peças que possuem valor histórico inestimável.

Além dessas abordagens, a possibilidade de realizar análises de campo com o desenvolvimento de equipamentos portáteis^{77,78} e a combinação da técnica com métodos quimiométricos, como a regressão por mínimos quadrados parciais (PLS),⁷⁹ podem tornar o uso da FRX ainda mais difundido.

3.4. Métodos de ativação neutrônica

Diferentemente dos demais métodos discutidos até aqui, o princípio básico da ativação por nêutrons (NAA) é nuclear, ou seja, amostras são irradiadas por um fluxo de nêutrons, produzindo radionuclídeos do analito. A energia e intensidade geradas por esses radionuclídeos serão utilizadas para determinar as espécies do material, qualitativa e quantitativamente. Esse tipo de abordagem pode ser utilizado na determinação de elementos maiores, menores e traços em ligas de níquel e ferro.⁸⁰⁻⁸⁴ Além da determinação de composição de ligas de ferro, aço e ferro-silício, estudos de interferência de elementos usualmente presentes nesses materiais também foram realizados por Moreira *et al.*⁸⁵ É interessante observar que interferências de Cr em Ti e V, Co em Mn e Mn em V e Fe, materiais sempre presentes em aços, puderam ser quantificadas e teores de 21 elementos foram determinados com erros inferiores a 10%. Dentre esses elementos, estão alguns dificilmente quantificados por outras técnicas, como U, Th e terras raras.

Por fim, podemos citar a comparação da técnica de NAA com técnicas de emissão atômica, que mostra que os resultados obtidos para 11 elementos em ligas de aço foram melhores com o uso de NAA, sendo mais exatos para elementos maiores e menores, bem como para elementos traço, nos quais menores LOD foram obtidos.⁸⁶ Isso mostra que o uso da técnica pode fornecer informações adicionais, como no caso da certificação de materiais de referência, já que seu princípio fundamental, ativação nuclear, é único e sofre erros sistemáticos diferentes das demais técnicas abordadas. Infelizmente, pela dificuldade de acesso a reatores nucleares e pelo desenvolvimento de técnicas sensíveis e mais acessíveis como ICP-MS, o uso de NAA ultimamente é alvo de poucos trabalhos científicos para determinações em ligas metálicas, conforme consulta à base de dados *Web of Science*.

4. Novas tendências para determinação de metais

4.1. Espectroscopia de emissão em plasma induzido por laser (LIBS)

Um método bastante empregado nos dias atuais e que vem se consolidando entre as técnicas espectrofotométricas modernas é a LIBS. Nesse caso, pulsos de laser fornecem energia para a vaporização, excitação e emissão de radiação, que será detectada e terá seu espectro analisado.⁸⁷

O uso de LIBS em controle de qualidade na indústria siderúrgica é apontado por Noll *et al.*⁸⁸ que, com um laser Nd:YAG (1064 nm), propôs uma alternativa bastante adequada para determinações diretas na linha de produção, com LOD de 8,5 mg g⁻¹ para Ni em aço líquido, por exemplo. O uso da técnica para monitoramento online em atividades da indústria metalúrgica chinesa é citado por Dong *et al.*,⁸⁹ com resultados bastante promissores. O maior desafio apontado nesse caso é referente a medidas em metal

fundido, pois o ambiente extremamente hostil exige sondas resistentes a poeiras e, principalmente, altas temperaturas. Desenvolvimentos instrumentais indicam aumento nas possibilidades de uso da técnica, como a determinação de Sn, Zn e Pb em bronze através da otimização do tempo de duração do pulso do laser⁹⁰ ou o uso de um laser para a ablação da amostra e um segundo laser independente para a excitação, o que proporciona uma diminuição na interferência causada pela matriz e, conseqüentemente, um aumento na sensibilidade da análise.⁹¹ Aplicações em análises de aços,⁹²⁻⁹⁶ ligas de Al,⁹⁷⁻⁹⁹ Cu^{100,101} e Ni^{102,103} também são citadas na literatura, bem como o uso de equipamento portátil na análise de peças compostas de Cu com valor histórico, por exemplo.¹⁰⁴

Uma característica interessante da técnica é a grande quantidade de informação que ela proporciona, com espectros com muitos picos relativos aos elementos. Esse tipo de informação é extremamente adequado para uso conjunto com ferramentas quimiométricas, seja para exploração dos dados, classificação ou calibração.^{105,106} Essa estratégia é utilizada na identificação de 39 tipos de ligas diversas por métodos não supervisionados, como Análise por Componentes Principais (PCA) e Análise Hierárquica de Agrupamentos (HCA), e supervisionados, como Análise Discriminante Múltipla.¹⁰⁷ De forma relativamente rápida e simples, os modelos de PCA e HCA foram capazes de separar as ligas em grupo, baseando-se nos espectros de LIBS. Com relação à classificação, a análise discriminante foi capaz de prever corretamente a classe das amostras para 97% delas. O potencial de associação da técnica com quimiometria para quantificação é promissor, como no caso de calibração de teor de ouro em peças de joalheria por regressão por mínimos quadrados parciais (PLS), que apesar de não fornecer resultados tão precisos como a técnica gravimétrica usualmente empregada, é mais rápida, segura e não destrutiva. Além disso, com o uso de padrões adequados, podem-se determinar outros elementos além do Au e

em posições diferentes na amostra, como numa peça multifacetada, já que proporciona também resolução espacial.¹⁰⁸ Calibrações de teores em ligas de alumínio também foram estudadas por regressão linear múltipla¹⁰⁹ e redes neurais.¹¹⁰

4.2. Técnicas hífenadas de determinação

Uma tendência presente nos dias atuais é a hífenação, ou seja, o acoplamento de duas ou mais técnicas analíticas para promover melhorias nas condições de análise. Uma associação que tem sido citada em determinações de materiais metálicos é a junção da ablação por laser (LA) com a técnica de ICP-MS. Dessa forma, ainda que problemas intrínsecos à técnica de LIBS possam trazer dificuldades, como falta de homogeneidade do material sólido e complexidade para preparar padrões que simulem as amostras, análises com excelentes limites de detecção podem ser realizadas. Hoffmann *et al.*¹¹¹ realizaram, através de otimizações instrumentais, determinações na faixa de concentração de ng L^{-1} para 23 elementos em ligas metálicas. Na mesma linha, LA-ICP-MS foi empregada para determinações de metais em moedas de Ag,¹¹² ligas de Fe,^{113,114} Zn,¹¹⁵ Mg,¹¹⁶ Ni¹¹⁷ e com vários elementos majoritários (Fe, Cu, Ni, Co e Al).¹¹⁸ Utilizando a otimização de parâmetros como atmosfera gasosa, comprimento de onda do laser no UV, dimensão e número de pulsos para um arranjo de LIBS-LA-ICP-MS, limites de detecção de 0,2 (Mo), 0,3 (Mn) e 0,1% (Cr e Ni) foram obtidos em ligas de Mg.¹¹⁹ A grande vantagem desse arranjo é a possibilidade de se realizar simultaneamente um mapeamento qualitativo da composição do material pela técnica de LIBS e também a razão isotópica através de técnica de ICP-MS.

5. Conclusões

Devido à sua importância e diversidade, as ligas metálicas são alvos de estudos analíticos para determinações de metais por muitas técnicas, que constituem um campo fascinante e, por vezes, surpreendente para químicos analíticos. A tendência é que os pesquisadores sejam levados a acreditar que exista uma infinidade de trabalhos citados na literatura que utilizem ligas metálicas como amostras principais, mas isso nem sempre acontece. Muito disso deve ocorrer pelo fato de que métodos introduzidos no início do século passado ainda sejam amplamente empregados e pela sua conveniência até mesmo são apontados como métodos padrão. Métodos gravimétricos e a espectrometria de absorção atômica em chama ainda desempenham papel fundamental em laboratórios de controle de qualidade, seja pelo baixo custo da primeira ou pela robustez da técnica instrumental. O desenvolvimento de novos materiais torna, por vezes, necessário determinações de menores concentrações, exigindo técnicas mais sensíveis como ICP-MS ou associações de técnicas, como LA-ICP-MS. Como tendências futuras, além dos aperfeiçoamentos em LIBS e ICP-MS, pode-se apontar um aumento no uso da Quimiometria, uma vez que essas técnicas passaram a oferecer informações de natureza multivariada, o que não ocorria anteriormente.

Agradecimentos

O autor agradece ao CNPq pelo apoio financeiro e a C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, J. Terra, M. M. C. Ferreira e M. I. M. S. Bueno, do Instituto de Química da Unicamp, pelas enriquecedoras discussões sobre o texto.

Referências Bibliográficas

- ¹ Chiaverini, V.; *Tecnologia Mecânica*, 2a. ed., McGraw-Hill do Brasil: São Paulo, 1978.
- ² Milan, M. T.; Maluf, O.; Spinelli, D.; Bose-Filho, W. W.; *Metais: Uma Visão Objetiva*, Suprema: São Carlos, 2004.
- ³ Callister, W. D. Jr.; *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução*, 5a. ed., Livros Técnicos e Científicos S. A.: Rio de Janeiro, 2002.
- ⁴ Sítio do Instituto Aço Brasil. Disponível em: <<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/estatisticas.asp>>. Acesso em: 10 dezembro 2013.
- ⁵ Souza, S. A.; *Composição Química dos Aços*, 1a. ed., Editora Edgard Blucher: São Paulo, 1989.
- ⁶ ASTM Standard E350 - 12; *Test methods for chemical analysis of carbon steel, low-alloy steel, silicon electrical steel, ingot iron, and wrought iron*, ASTM International. [CrossRef]
- ⁷ Mendham, J.; Denney, R. C.; Barnes, J. D.; Thomas, M. J. K.; *Análise Química Quantitativa*, 6a. ed., Livros Técnicos e Científicos S. A.: Rio de Janeiro, 2002.
- ⁸ Sandell, E. B.; Kolthoff, I. M.; Lingane, J. J. A Modified Persulfate-Arsenite Method for Manganese With Special Reference to Steel Analysis. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition* **1935**, 7, 256. [CrossRef]
- ⁹ Sandell, E. B.; Kolthoff, I. M.; Lingane, J. J. Correction: A Modified Persulfate-Arsenite Method for Manganese. *Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition* **1936**, 8, 73. [CrossRef]
- ¹⁰ Narayana, B.; Bhat, N. G.; Bhat, K. S.; Nambiar, C. H. R.; Ramachandra, B.; Joseph, A. Selective complexometric determination of copper in ores and alloys using 2,2'-bipyridyl as masking agent. *Microchemical Journal* **2000**, 64, 221. [CrossRef]
- ¹¹ Narayana, B.; Joseph, A. Complexometric Determination of Zinc(II) Using 2,2'-Bipyridyl as Selective Masking Agent. *Microchimica Acta* **2000**, 134, 33. [CrossRef]
- ¹² Ramachandra, B.; Narayana, B. Indirect complexometric determination of cadmium(II) using 1,10-phenanthroline as selective masking agent. *Microchimica Acta* **1997**, 126, 223. [CrossRef]
- ¹³ Karthikeyan, J.; Parameshwara, P.; Shetty, A. N. Indirect complexometric determination of mercury(II) using 3-acetyl-2-thiohydantoin as a selective masking agent. *Indian Journal of Chemical Technology* **2008**, 15, 493. [Link]
- ¹⁴ Sharpe, A. G.; Wakefield, D. B. The basis of the selectivity of dimethylglyoxime as a reagent in gravimetric analysis. *Journal of the Chemical Society* **1957**, 281. [CrossRef]
- ¹⁵ Junnila, P.; Latvala, M.; Matilainen, R.; Tummavuori, J. Optimization of the gravimetric determination method of nickel as dimethylglyoximate for nickel raw materials. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1999**, 365, 325. [CrossRef]
- ¹⁶ Thyssen, J. P.; Menné, T.; Johansen, J. D. Nickel release from inexpensive jewelry and hair clasps purchased in an EU country - Are consumers sufficiently protected from nickel exposure? *Science of The Total Environment* **2009**, 407, 5315. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁷ Thyssen, J. P.; Skare, L.; Lundgren, L.; Menné, T.; Johansen, J. D.; Maibach, H. I.; Lidén, C. Sensitivity and specificity of the nickel spot (dimethylglyoxime) test. *Contact Dermatitis* **2010**, 62, 279. [CrossRef] [PubMed]
- ¹⁸ Claassen, A.; Bastings, L. The determination of aluminium with 8-hydroxyquinoline. Part I. Precipitation in acetate-buffered solution. *Analyst* **1967**, 92, 614. [CrossRef]
- ¹⁹ Chalmers, R. A.; Basit, M. A. A critical study of 8-hydroxyquinoline as a gravimetric reagent for aluminium. *Analyst* **1967**, 92, 680. [CrossRef]
- ²⁰ Nan, Z. Gravimetric determination of tin with sodium cyclotetramethylenedithiocarbamate and its applications in metal analysis. *Talanta* **1998**, 46, 1237. [CrossRef]
- ²¹ Feigl, F.; Caldas, A. Detection of Traces of Iron. *Analytical Chemistry* **1957**, 29, 580. [CrossRef]
- ²² Tsai, S.-S. J.; Jong, Y.-L. Spectrophotometric Determination of Iron and Cobalt in Super

- Alloys. *Journal of the Chinese Chemical Society* **1989**, *36*, 11. [[CrossRef](#)]
- ²³ Fogg, A. G.; Kumar, J. L.; Burns, D. T. Spectrophotometric determination of molybdenum in steel with thiocyanate and tetraphenyl-arsonium chloride. *Analyst* **1975**, *100*, 311. [[CrossRef](#)]
- ²⁴ Keshavan, B.; Nagaraja, P. A rapid method for spectrophotometric determination of molybdenum in alloy steels. *Microchimica Acta* **1985**, *86*, 379. [[CrossRef](#)]
- ²⁵ Gervásio, A. P. G.; Fortes, P. R.; Meneses, S. R. P.; Miranda, C. E. S.; Zagatto, E. A. G. An improved flow-injection system for spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten in tool steels. *Talanta* **2006**, *69*, 927. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁶ Sweetser, P. B.; Briker, C. E. Spectrophotometric Titrations with Ethylenediaminetetraacetic Acid. *Analytical Chemistry* **1953**, *25*, 253. [[CrossRef](#)]
- ²⁷ Ferreira, S. L. C.; de Jesus, D. S.; Cassella, R. J.; Costa, A. C. S.; de Carvalho, M. S.; Santelli, R. E. An on-line solid phase extraction system using polyurethane foam for the spectrophotometric determination of nickel in silicates and alloys. *Analytica Chimica Acta* **1999**, *378*, 287. [[CrossRef](#)]
- ²⁸ Amin, A. S.; Saber, A. L.; Mohammed, T. Y. Study on solid phase extraction and spectrophotometric determination of vanadium with 2,3-dichloro-6-(2,7-dihydroxy-1-naphthylazo)quinoxaline. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2009**, *73*, 195. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ²⁹ Fan, J.; Sun, Y.; Wang, J.; Fan, M. An organic-reagent-free method for determination of chromium(VI) in steel alloys, sewage sludge and wastewater. *Analytica Chimica Acta* **2009**, *640*, 58. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁰ Huseyinli, A. A.; Alieva, R.; Hacıyeva, S.; Güray, T. Spectrophotometric determination of aluminium and indium with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3',5'-disulphoazobenzene. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *163*, 1001. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³¹ Bahram, M.; Farhadi, K.; Afkhami, A.; Shokatynia, D.; Arjmand, F. Simultaneous kinetic spectrophotometric determination of Cu(II), Co(II) and Ni(II) using partial least squares (PLS) regression. *Central European Journal of Chemistry* **2009**, *7*, 375. [[CrossRef](#)]
- ³² Barreto, W. J.; Barreto, S. R. G.; Scarmínio, I. S.; Ishikawa, D. N.; Soares, M. F.; de Proença, M. V. B. Determination of Ni(II) in metal alloys by spectrophotometry UV-Vis using dopasemiquinone. *Química Nova* **2010**, *33*, 109. [[CrossRef](#)]
- ³³ Reddy, D. V.; Chalapathi, P. V.; Reddy, A. V. A Rapid and Direct Sensitive Spectrophotometric Method for the Determination of Molybdenum(VI) using Gallacetophenone Phenylhydrazine with Application to Alloy Steel Samples. *E-Journal of Chemistry* **2011**, *8*, 1362. [[CrossRef](#)]
- ³⁴ Uysal, U. D.; Huseyinli, A. A.; Güray, T. Rapid direct spectrophotometric determination of zirconium(IV) in alloys with 2,2',3,4-tetrahydroxy-3'-sulpho-5'carboxyazobenzene reagent. *Journal of Scientific & Industrial Research* **2011**, *70*, 45. [[Link](#)]
- ³⁵ Varghese, A.; George, L. Simultaneous first order derivative spectrophotometric determination of vanadium and zirconium in alloy steels and minerals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2012**, *95*, 46. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ³⁶ Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic absorption spectrometry*, 3a. ed., Wiley-VCH: Weinheim, 1999.
- ³⁷ Pandey, L. P.; Ghose, A.; Dasgupta, P.; Rao, A. S. Determination of chromium in low-alloy steels by atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta* **1978**, *25*, 482. [[CrossRef](#)]
- ³⁸ Ottaway, J. M.; Pradhan, N. K. Determination of chromium in steel by atomic-absorption spectrometry with an air-acetylene flame. *Talanta* **1973**, *20*, 927. [[CrossRef](#)]
- ³⁹ Purushottam, A.; Naidu, P. P.; Lal, S. S. Determination of molybdenum by atomic-absorption spectrophotometry. *Talanta* **1972**, *19*, 1193. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁰ Tsai, S.-J. J.; Bae, Y.-L. Flame atomic absorption spectrometric determination of

- magnesium in nickel-base alloys. *Analyst* **1993**, *118*, 301. [[CrossRef](#)]
- ⁴¹ Mile, B.; Rowlands, C. C.; Jones, A. V. Single calibration method for the determination of lead in nickel alloys and steels by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **1992**, *7*, 1069. [[CrossRef](#)]
- ⁴² Krawczyk, M.; Matusiewicz, H. Determination of Gold by High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry with Chemical Vapor Generation. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2013**, *24*, 749. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Dessuy, M. B.; de Jesus, R. M.; Brandão, G. C.; Ferreira, S. L. C.; Vale, M. G. R.; Welz, B. Fast sequential determination of antimony and lead in pewter alloys using high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry. *Food Additives & Contaminants: Part A* **2013**, *30*, 202. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁴⁴ Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua. *Revista Analytica* **2005**, *18*, 58. [[Link](#)]
- ⁴⁵ Vandecasteele, C.; Block, C. B.; *Modern methods for trace element determination*, 1a. ed., John Wiley & Sons Ltd: Chichester, 1997.
- ⁴⁶ Holler, F. J.; Skoog, D. A.; Crouch, S. R.; *Princípios de Análise Instrumental*, 6a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2009.
- ⁴⁷ Merson, S.; Evans, P. A high accuracy reference method for the determination of minor elements in steel by ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2003**, *18*, 372. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Wüstkamp, D.; Kucharkowski, R.; Broekaert, J. A. C. Highly accurate analysis of soft magnetic alloys by automated sample digestion and simultaneous ICP-OES. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1996**, *355*, 281. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Wüstkamp, D.; Kucharkowski, R.; Broekaert, J. A. C. Improved accuracy for the analysis of soft magnetic alloys by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry by using advanced standardization procedures. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **1996**, *354*, 879. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁰ Harmse, M. J.; McCrindle, R. I. The determination of antimony in lead-antimony alloys using ICP-OES and internal standardization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2002**, *17*, 1411. [[CrossRef](#)]
- ⁵¹ Kovalev, I. A.; Bogacheva, L. V.; Tsysin, G. I.; Formanovsky, A. A.; Zolotov, T. A. FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores. *Talanta* **2000**, *52*, 39. [[CrossRef](#)]
- ⁵² Karami, H.; Mousavi, M. F.; Yamini, Y.; Shamsipur, M. On-Line Solid Phase Extraction and Simultaneous Determination of Hafnium and Zirconium by ICP-Atomic Emission Spectroscopy. *Microchimica Acta* **2006**, *154*, 221. [[CrossRef](#)]
- ⁵³ Xu, Y.; Wang, H.; Wang, G.; Wu, C.; Zhou, J. Determination of Trace Amounts of Rare-Earth Elements in Clean Steel by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after Removal of Iron Matrix with Anion-Exchange Resin. *Applied Spectroscopy* **2010**, *64*, 543. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁵⁴ Uemoto, M.; Kobayashi, T.; Sasaki, Y.; Shimada, K.; Izawa, K.; Hasegawa, S.-I.; Kobayashi, J.-I.; Sakurai, F. Component analyses of silver brazing filler metals by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: a collaborative study for standardization. *Analytical Methods* **2011**, *3*, 1116. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁵ Medvedev, N. S.; Gavrilyukov, N. N.; Kukarin, V. F.; Saprykin, A. I. Use of tandem calibration for analyzing steels and alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of Analytical Chemistry* **2013**, *68*, 616. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁶ Romanova, N. B.; Pechishcheva, N. V.; Shunyaev, K. Y.; Titov, V. I.; Gundobin, N. V. Determining low concentrations of Zr, Ce, La, and Y in heat-resistant nickel alloys by inductively coupled plasma atomic emission. *Inorganic Materials* **2012**, *48*, 1315. [[CrossRef](#)]
- ⁵⁷ Becker, J. S.; Dietze, H.-J. Inorganic trace analysis by mass spectrometry.

- Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **1998**, *53*, 1475. [CrossRef]
- ⁵⁸ Hu, J.; Wang, H. Determination of Trace Elements in Super Alloy by ICP-MS. *Microchimica Acta* **2001**, *137*, 149. [CrossRef]
- ⁵⁹ Moor, C.; Devos, W.; Guecheva, M.; Kobler, J. Inductively coupled plasma mass spectrometry: a versatile tool for a variety of different tasks. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **2000**, *366*, 159. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁰ Recknagel, S.; Richter, S.; Reinholdsson, F.; Pettersson, J.; Gustavsson, I. An Intercomparison Study of Analytical Methods for the Determination of Magnesium in Low Alloy Steel. *Steel Research International* **2012**, *83*, 146. [CrossRef]
- ⁶¹ De Oliveira, E. Sample Preparation for Atomic Spectroscopy: Evolution and Future Trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2003**, *14*, 174. [CrossRef]
- ⁶² Jenkins, R.; *X-Ray Fluorescence*, 2a. ed., Wiley-Interscience: New York, 1999.
- ⁶³ Brissey, R. M. Analysis of High Temperature Alloys by X-Ray Fluorescence. *Analytical Chemistry* **1953**, *25*, 190. [CrossRef]
- ⁶⁴ Mukhamedshina, N. M.; Mirsagatova, A. A. Application of X-ray fluorescence for the analysis of some technological materials. *Applied Radiation and Isotopes* **2005**, *63*, 715. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁵ Han, X. Y.; Zhuo, S. J.; Shen, R. X.; Wang, P. L.; Ji, A. Comparison of the quantitative results corrected by fundamental parameter method and difference calibration specimens in X-ray fluorescence spectrometry. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **2006**, *97*, 68. [CrossRef]
- ⁶⁶ Belyaeva, E. E.; Ershov, A. V.; Mashin, A. I.; Mashin, N. I.; Rudnevskii, N. K. X-ray fluorescence analysis of Fe-N-Mo systems. *Journal of Analytical Chemistry* **1998**, *53*, 561.
- ⁶⁷ Zawisza, B. Determination of Beryllium by Using X-ray Fluorescence Spectrometry. *Analytical Chemistry* **2008**, *80*, 1696. [CrossRef] [PubMed]
- ⁶⁸ Zawisza, B.; Sitko, R. Indirect determination of beryllium by X-ray fluorescence spectrometry via a complex with cobalt. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2008**, *23*, 1628. [CrossRef]
- ⁶⁹ Barrea, R. A.; Mainardi, R. T. Standardless XRF analysis of stainless-steel samples. *X-Ray Spectrometry* **1998**, *27*, 111. [CrossRef]
- ⁷⁰ Tiwari, M. K.; Singh, A. K.; Sawhney, K. J. S. Analysis of stainless steel samples by energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) spectrometry. *Bulletin of Materials Science* **2001**, *24*, 633. [CrossRef]
- ⁷¹ Reisel, J.; Geyer, J.; Flock, J.; Sommer, D. Speciation of inclusions and precipitates in steel by means of XRF and LEEIXS. *X-Ray Spectrometry* **2003**, *32*, 29. [CrossRef]
- ⁷² Pitarch, A.; Queralt, I. Energy dispersive X-ray fluorescence analysis of ancient coins: The case of Greek silver drachmae from the Emporion site in Spain. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2010**, *268*, 1682. [CrossRef]
- ⁷³ Rodrigues, M.; Schreiner, M.; Melcher, M.; Guerra, M.; Salomon, J.; Radtke, M.; Alram, M.; Schindel, N. Characterization of the silver coins of the Hoard of Beçin by X-ray based methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2011**, *269*, 3041. [CrossRef]
- ⁷⁴ Pitarch, A.; Queralt, I.; Alvarez-Perez, A. Analysis of Catalonian silver coins from the Spanish War of Independence period (1808–1814) by Energy Dispersive X-ray Fluorescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2011**, *269*, 308. [CrossRef]
- ⁷⁵ Gliozzo, E.; Arletti, R.; Cartechini, L.; Imberti, S.; Kockelmann, W. A.; Memmi, I.; Rinaldi, R.; Tykot, R. H. Non-invasive chemical and phase analysis of Roman bronze artefacts from Thamusida (Morocco). *Applied Radiation and Isotopes* **2010**, *68*, 2246. [CrossRef] [PubMed]
- ⁷⁶ Tissot, I.; Tissot, M.; Manso, M.; Alves, L. C.; Barreiros, M. A.; Marcelo, T.; Carvalho, M. L.; Corregidor, V.; Guerra, M. F. The earrings of Pancas treasure: Analytical study by X-ray based techniques - A first approach. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*

Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **2013**, 306, 236. [[CrossRef](#)]

⁷⁷ Bosco, G. L. Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, 45, 121. [[CrossRef](#)]

⁷⁸ Da-Col, J. A.; Bueno, M. I. M. S.; Melquiades, F. L. Nondestructive Determination of Allergenic and Toxic Elements in Jewelry: a Comparison of Benchtop and Portable Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometers. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2014**, 25, 853. [[CrossRef](#)]

⁷⁹ Rakotondrajoa, A.; Buzanich, G.; Radtke, M.; Reinholz, U.; Riesemeier, H.; Vincze, L.; Raboanary, R. Improvement of PLS regression-based XRF spectroscopy quantification using multiple step procedure and Monte Carlo simulation. *X-Ray Spectrometry* **2013**, 42, 183. [[CrossRef](#)]

⁸⁰ Zaidi, J. H.; Waheed, S.; Ahmed, S. Determination of trace impurities in nickel-based alloy using neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **1999**, 242, 259. [[CrossRef](#)]

⁸¹ Zaidi, J. H.; Waheed, S.; Ahmed, S. Determination of trace impurities in iron-based alloy using neutron activation analysis. *Radiochimica Acta* **2000**, 88, 233. [[CrossRef](#)]

⁸² Polkowska-Motrenko, H.; Chajduk, E.; Danko, B. Instrumental neutron activation analysis (INAA) for steel analysis and certification. *Nukleonika* **2011**, 56, 311. [[Link](#)]

⁸³ Acharya, R.; Kolay, S.; Reddy, A. V. R. Determination of nickel in finished product alloys by instrumental neutron activation analysis and spectrophotometry. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2012**, 294, 309. [[CrossRef](#)]

⁸⁴ Khalid, N.; Wasim, M.; Lodhi, N. A.; Arif, M. Performance evaluation of k_0 -instrumental neutron activation analysis and flame atomic absorption spectrophotometry in the characterization of various types of alloys. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2013**, 297, 153. [[CrossRef](#)]

⁸⁵ Moreira, E. G.; Vasconcellos, M. B. A.; Saiki, M. Instrumental neutron activation analysis applied to the determination of the chemical composition of metallic materials with study

of interferences. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2005**, 264, 45. [[CrossRef](#)]

⁸⁶ Cincu, E.; Manea, I.; Manu, V.; Bardos, D.; Sima, O.; Gustavsson, I.; Vermaercke, P.; Vajda, N.; Molnar, Z.; Polkowska-Motrenko, H. Comparative performance of INAA and other spectroscopy techniques in the elemental analysis of stainless steel materials. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2007**, 274, 199. [[CrossRef](#)]

⁸⁷ Pasquini, C.; Cortez, J.; Silva, L. M. C.; Gonzaga, F. B. Laser Induced Breakdown Spectroscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2007**, 18, 463. [[CrossRef](#)]

⁸⁸ Noll, R.; Bette, H.; Brysch, A.; Kraushaar, M.; Mönch, I.; Peter, L.; Sturm, V. Laser-induced breakdown spectrometry - applications for production control and quality assurance in the steel industry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2001**, 56, 637. [[CrossRef](#)]

⁸⁹ Dong, F.-Z.; Chen, X.-L.; Wang, Q.; Sun, L.-X.; Yu, H.-B.; Liang, Y.-X.; Wang, J.-G.; Ni, Z.-B.; Du, Z.-H.; Ma, Y.-W.; Lu, J.-D. Recent progress on the application of LIBS for metallurgical online analysis in China. *Frontiers of Physics* **2012**, 7, 679. [[CrossRef](#)]

⁹⁰ Elhassan, A.; Giakoumaki, A.; Anglos, D.; Ingo, G. M.; Robbiola, L.; Harith, M. A. Nanosecond and femtosecond Laser Induced Breakdown Spectroscopic analysis of bronze alloys. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2008**, 63, 504. [[CrossRef](#)]

⁹¹ Windom, B. C.; Hahn, D. W. Laser ablation-laser induced breakdown spectroscopy (LA-LIBS): A means for overcoming matrix effects leading to improved analyte response. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2009**, 24, 1665. [[CrossRef](#)]

⁹² Sorrentino, F.; Carelli, G.; Francesconi, F.; Francesconi, M.; Marsili, P.; Cristoforetti, G.; Legnaioli, S.; Palleschi, V.; Tognoni, E. Fast analysis of complex metallic alloys by double-pulse time-integrated Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2009**, 64, 1068. [[CrossRef](#)]

⁹³ Shah, M. L.; Pulhani, A. K.; Gupta, G. P.; Suri, B. M. Quantitative elemental analysis of steel using calibration-free laser-induced

- breakdown spectroscopy. *Applied Optics* **2012**, *51*, 4612. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ⁹⁴ Gurell, J.; Bengston, A.; Falkenström, M.; Hansson, B. A. M. Laser induced breakdown spectroscopy for fast elemental analysis and sorting of metallic scrap pieces using certified reference materials. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2012**, *74-75*, 46. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁵ Ho, S. K. A Minimally Destructive Multi-Element Sensing Technique for Metal Alloys by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Japanese Journal of Applied Physics* **2012**, *51*, 082401. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁶ Khater, M. A. Laser-induced breakdown spectroscopy for light elements detection in steel: State of the art. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2013**, *81*, 1. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁷ Luo, W.; Tang, J.; Gao, C.; Wang, H.; Zhao, W. Spectroscopic analysis of element concentrations in aluminum alloy using nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy. *Physica Scripta* **2010**, *81*, 065302. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁸ Goueguel, C.; Laville, S.; Vidal, F.; Sabsabi, M.; Chaker, M. Investigation of resonance-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of aluminium alloys. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2010**, *25*, 635. [[CrossRef](#)]
- ⁹⁹ Rifai, K.; Vidal, F.; Chaker, M.; Sabsabi, M. Resonant laser-induced breakdown spectroscopy (RLIBS) analysis of traces through selective excitation of aluminum in aluminum alloys. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2013**, *28*, 388. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁰ Goueguel, C.; Laville, S.; Vidal, F.; Chaker, M.; Sabsabi, M. Resonant laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of lead traces in copper alloys. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2011**, *26*, 2452. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰¹ Shaltout, A. A.; Abdel-Aal, M. S.; Mostafa, N. Y. The validity of commercial LIBS for quantitative analysis of brass alloy - comparison of WDXRF and AAS. *Journal of Applied Spectroscopy* **2011**, *78*, 594. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰² Zhu, D.; Wang, X.; Ni, X.; Chen, J.; Lu, J. Determination of Aluminum in Nickel-Based Superalloys by Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Plasma Science and Technology* **2011**, *13*, 486. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰³ Gupta, G. P.; Suri, B. M.; Verma, A.; Sundararaman, M.; Unnikrishnan, V. K.; Alti, K.; Kartha, V. B.; Santhosh, C. Quantitative elemental analysis of nickel alloys using calibration-based laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds* **2011**, *509*, 3740. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁴ Arafat, A.; Na'as, M.; Kantarelou, V.; Haddad, N.; Giakoumaki, A.; Argyropoulos, V.; Anglos, D.; Karydas, A.-G. Combined in Situ Micro-XRF, LIBS and SEM-EDS Analysis of Base Metal and Corrosion Products for Islamic Copper Alloyed Artefacts from Umm Qais Museum, Jordan. *Journal of Cultural Heritage* **2013**, *14*, 261. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁵ Stipe, C. B.; Hensley, B. D.; Boersema, J. L.; Buckley, S. G. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Steel: A Comparison of Univariate and Multivariate Calibration Methods. *Applied Spectroscopy* **2010**, *64*, 154. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰⁶ Contreras, U.; Meneses-Nava, M. A.; Torres-Armenta, D.; Robles-Camacho, J.; Barbosa-García, O. Identificación de aceros por espectroscopia de rompimiento inducido por láser (LIBS) y análisis de componentes principales. *Revista Mexicana de Física* **2012**, *58*, 184. [[Link](#)]
- ¹⁰⁷ Goode, S. R.; Morgan, S. L.; Hoskins, R.; Oxsher, A. Identifying alloys by laser-induced breakdown spectroscopy with a time-resolved high resolution echelle spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2000**, *15*, 1133. [[CrossRef](#)]
- ¹⁰⁸ Jurado-López, A.; Luque-de-Castro, M. D. Chemometric Approach to Laser-Induced Breakdown Analysis of Gold Alloys. *Applied Spectroscopy* **2003**, *57*, 349. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹⁰⁹ Doucet, F. R.; Belliveau, T. F.; Fortier, J.-L.; Hubert, J. Use of Chemometrics and Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Quantitative Analysis of Major and Minor Elements in Aluminum Alloys. *Applied*

- Spectroscopy* **2007**, *61*, 327. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹⁰ Inakollu, P.; Philip, T.; Rai, A. K.; Yueh, F.-Y.; Singh, J. P. A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2009**, *64*, 99. [[CrossRef](#)]
- ¹¹¹ Hoffmann, E.; Lüdke, C.; Skole, J.; Stephanowitz, H.; Wollbrandt, J.; Becker, W. New methodical and instrumental developments in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **2002**, *57*, 1535. [[CrossRef](#)]
- ¹¹² Sarah, G.; Gratuze, B.; Barrandon, J.-N. Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2007**, *22*, 1163. [[CrossRef](#)]
- ¹¹³ Karasev, A. V.; Suito, H.; Inoue, R. Application of Laser Ablation ICP Mass Spectrometry for Analysis of Oxide Particles on Cross Section of Alloys and Steels. *ISIJ International* **2011**, *51*, 2042. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁴ Shibukawa, M.; Yamazaki, A.; Saito, S.; Saitoh, K. Determination of Trace Amount of Cobalt in a Steel Sample by Two-dimensional On-line Redox Derivatization Liquid Chromatography. *ISIJ International* **2012**, *52*, 1622. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁵ González, J.; Liu, C.; Mao, X.; Russo, R. E. UV-femtosecond laser ablation-ICP-MS for analysis of alloy samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2004**, *19*, 1165. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁶ Latkoczy, C.; Müller, Y.; Schmutz, P.; Güther, D. Quantitative element mapping of Mg alloys by laser ablation ICP-MS and EPMA. *Applied Surface Science* **2005**, *252*, 127. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁷ Hu, J.; Han, M.; Yuan, L.; Wang, H. Original Position Statistic Distribution Analysis of Trace Element Segregation in Nickel-base Super Alloy by LA-ICP-MS. *ISIJ International* **2012**, *52*, 2055. [[CrossRef](#)]
- ¹¹⁸ Usero, R.; Coedo, A. G.; Dorado, M. T.; Padilla, I. Influence of Different Metal Matrices on Manganese Signal Response In Laser Ablation Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Applied Spectroscopy* **2009**, *63*, 859. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
- ¹¹⁹ Latkoczy, C.; Ghislain, T. Simultaneous LIBS and LA-ICP-MS analysis of industrial samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **2006**, *21*, 1152. [[CrossRef](#)]