

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUIMICA

ATOMIZAÇÃO ELETROTERMICA DE CADMIO,
CHUMBO E NIQUEL EM FILAMENTO DE
TUNGSTENIO

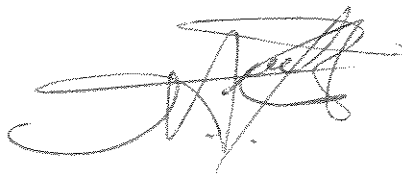
Joaquim de Araújo Nóbrega ⁶⁶⁹

TESE DE DOUTORADO

Orientador: Dr. Nivaldo Bacchan [†]

Co-Orientador: Dr. Francisco José Krug ^{n/ocalis}

Este exemplar corresponde a redação final da
tese defendida por Joaquim de Araújo Nóbrega
e aprovado pela comissão julgadora.



CAMPINAS - 1992

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

9212286

A Vera

pelo que vivemos e por

tudo que me ensinou

Agradecimentos

- Ao Dr. Nivaldo Baccan e ao Dr. Francisco José Krug pela orientação, amizade e paciência;
- 'A Dra. Maria Fernanda Giné e ao Dr. Boaventura Freire dos Reis pelas discussões e pelo apoio experimental;
- Ao Dr. Henrique Bergamin Filho pela avaliação do plano de trabalho e pelas discussões;
- Ao Dr. Harald Berndt (Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada - Dortmund) pela construção dos fornos com filamento de tungstênio e pelas discussões na fase inicial desta tese;
- 'A Márcia M. da Silva, Sheila R. W. P. Rubini, Roseli B. Silva, Iolanda A. Rufini, Aparecida de F. Patreze e Valdemir A. F. de Barros pelo apoio experimental;
- Aos pesquisadores, alunos de pós-graduação e estagiários da Seção de Química Analítica (CENA/USP) pelo convívio fraterno;
- 'A Silvana P. Maziero pelo trabalho de arte das figuras;
- 'A Cláudia M. de F. Corrêa pelos trabalhos de secretaria sempre eficientemente executados;
- 'A Secretaria de Pós-Graduação do IQ/UNICAMP pela agilidade no encaminhamento de questões burocráticas;
- Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo pelo afastamento parcial concedido para conclusão desta tese;
- Ao Dr. Koshun Iha, Dr. Mauro Bertotti, Dr. Ivano G. R. Gutz e Dra. Elisabeth de Oliveira (IQ/USP) por suprirem minha ausência ocasional em atividades didáticas;
- 'A Fundação de Amparo 'a Pesquisa do Estado de São Paulo pela bolsa de estudo (processo 89/2937-9) e pelo financiamento

concedidos para execução do projeto (Coordenação: Dra. Maria F. Giné);

- 'A Seção de Química Analítica (CENA/USP) e ao Instituto de Química (UNICAMP) pelas facilidades proporcionadas para execução desta tese;

- Ao Dr. Fred Y. Fujiwara (IQ/UNICAMP) pela correção do resumo em inglês;

- 'A Dra. Marina Menezes Santos Filha (Universidade Federal de Sergipe) pelas informações sobre o "funcionamento do sistema";

- Ao Laurindo (IQ/Unicamp) pelo cuidadoso trabalho de impressão;

- Aos amigos e familiares pelo apoio emocional.

INDICE

Resumo.....	i
Abstract.....	iii
I. Introdução.....	1
I.1. Atomização eletrotérmica em molibdênio.....	5
I.2. Atomização eletrotérmica em platina.....	8
I.3. Atomização eletrotérmica em tântalo.....	10
I.4. Atomização eletrotérmica em tungstênio.....	12
II. Material e Metodologia.....	21
II.1. Forno com filamento de tungstênio e fonte elétrica.....	21
II.2. Reagentes e soluções.....	24
II.3. Introdução de amostras, programa de aquecimento, gás de purga e medida do sinal de absorbância.....	25
II.4. Efeito da tensão aplicada no filamento de tungstênio sobre os sinais de absorbância de cádmio, chumbo e níquel.....	27
II.5. Efeito da vazão e da composição do gás de purga.....	28
II.6. Efeito da acidez das soluções sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel.....	29
II.7. Efeito de cátions e ânions sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel.....	30
II.8. Investigação preliminar sobre o uso de modificadores químicos.....	31
II.9. Influência da velocidade de aquecimento sobre o perfil do sinal analítico.....	31
II.10. Determinação de cádmio em materiais biológicos.....	32

III. Resultados e Discussão.....	34
III.1. Efeito da tensão aplicada no filamento de tungstênio sobre os sinais de absorbância de cádmio, chumbo e níquel.....	34
III.2. Efeito da vazão e da composição do gás de purga.....	42
III.3. Efeito da acidez das soluções sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel.....	47
III.4. Efeito de cátions e ânions sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel.....	52
III.5. Investigação preliminar sobre o uso de modificadores químicos.....	61
III.6. Influência da velocidade de aquecimento sobre o perfil do sinal analítico.....	65
III.7. Cádmio, chumbo e níquel: precisão, curvas analíticas e massas características.....	76
III.8. Mecanismos de atomização em filamento de tungstênio.....	84
III.9. Aplicação analítica: determinação de cádmio em materiais biológicos.....	92
IV. Conclusões.....	95
V. Referências bibliográficas.....	98

TABELAS

I.1. Atomizadores metálicos: levantamento dos artigos publicados entre 1969 e 1991.....	3
I.2. Propriedades físicas dos elementos carbono, molibdênio, platina, tântalo e tungstênio.....	4
III.1. Efeito da concentração ácida sobre a atomização eletrotérmica de cádmio.....	48
III.2. Efeito da concentração ácida sobre a atomização eletrotérmica de chumbo.....	48
III.3. Efeito da concentração ácida sobre a atomização eletrotérmica de níquel.....	49
III.4. Efeito de sódio, potássio, cálcio e magnésio sobre a atomização eletrotérmica de cádmio.....	55
III.5. Efeito de sódio, potássio, cálcio e magnésio sobre a atomização eletrotérmica de chumbo.....	55
III.6. Efeito de sódio, potássio, cálcio e magnésio sobre a atomização eletrotérmica de níquel.....	56
III.7. Massas características (pg/1%) para cádmio, chumbo e níquel em diferentes atomizadores eletrotérmicos.....	83
III.8. Teores de cádmio determinados em materiais de referência certificados.....	93

FIGURAS

II.1. Forno com filamento de tungstênio.....	22
III.1. Efeito da tensão aplicada na primeira etapa de aquecimento do filamento de tungstênio: cádmio e níquel.....	36
III.2. Efeito da tensão aplicada na segunda etapa de aquecimento do filamento de tungstênio: cádmio e níquel.....	37
III.3. Programa de aquecimento em três etapas para níquel.....	39
III.4. Efeito da tensão aplicada na primeira etapa de aquecimento do filamento de tungstênio: chumbo.....	41
III.5. Sinal de absorção não-atômica causado pela volatilização de partículas sólidas de carbono.....	64
III.6. Efeito da tensão aplicada sobre os perfis dos sinais de absorção atômica e não-atômica.....	67
III.7. Sinais de absorção atômica para chumbo.....	70
III.8. Efeito de cloreto de sódio sobre o sinal de absorção atômica do chumbo.....	71
III.9. Sinais de absorção atômica e não-atômica.....	72
III.10. Curvas analíticas para chumbo.....	74
III.11. Sinais de absorbância para cádmio.....	78
III.12. Curva analítica para cádmio.....	79
III.13. Curva analítica para níquel.....	80
III.14. Curva analítica para chumbo.....	81

RESUMO

Atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel em filamento de tungstênio

Autor: Joaquim de Araújo Nóbrega

Orientador: Dr. Nivaldo Baccan

Co-orientador: Dr. Francisco José Krug

Instituto de Química - Unicamp

Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas - SP

Avaliou-se o desempenho de um forno com filamento de tungstênio (150 W) para a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel. Esse forno com filamento se caracterizou pelo baixo custo de construção e foi acoplado a um espectrômetro de absorção atômica (Varian Spectra AA40).

Para aquecimento do filamento, utilizou-se uma fonte elétrica projetada para manter a tensão constante em cada etapa do programa de aquecimento. A aplicação de 9,00 V foi suficiente para gerar a nuvem atômica de cádmio, chumbo ou níquel. A adição de 10% de hidrogênio ao gás de purga (argônio) foi fundamental para prolongar a vida útil do filamento (220 ciclos de aquecimento em meio 0,014 M de ácido nítrico) e para aumentar a eficiência de atomização de chumbo e níquel.

Entre os elementos investigados, o comportamento do chumbo foi o mais afetado pela presença de espécies concomitantes (ácidos inorgânicos ou orgânicos, cátions e ânions).

Determinou-se cádmio em materiais de referência certificados (farinha de arroz - NIES 10b e 10c e rim de porco

BCR-186) por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio.

O forno com filamento de tungstênio também se caracterizou pela elevada velocidade de aquecimento, que possibilitou a resolução dos sinais de absorção atômica e não-atômica para o chumbo em meio 2,0% m/v NaCl.

Uma característica desfavorável observada para o forno com filamento foi a elevada interferência causada por sódio, potássio, cálcio e magnésio sobre a atomização eletrotérmica de chumbo e níquel. Provavelmente, esse efeito está relacionado com o ambiente não isotérmico desse atomizador.

As massas características determinadas para cádmio, chumbo e níquel foram 0,5 pg 1%, 15 pg 1% e 14 pg 1%, respectivamente. Esses valores são similares aos descritos na literatura para a atomização eletrotérmica desses elementos em tubo de tungstênio ou em tubo de grafite.

ABSTRACT

CADMIUM, LEAD AND NICKEL ELECTROTHERMAL ATOMIZATION ON A TUNGSTEN COIL

Author: Joaquim de Araújo Nóbrega

Adviser: Dr. Nivaldo Baccan

Co-Adviser: Dr. Francisco José Krug

Address: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154, 13081 - Campinas - SP

The performance of a tungsten coil (150 W) furnace was evaluated for cadmium, lead, and nickel atomization. This low cost furnace was coupled to a Varian Spectra AA40 spectrometer.

A constant-voltage power was used to heat the coil and the gaseous atomic cloud of cadmium, lead, and nickel was generated by applying 9.00 V. The coil lifetime and the atomization efficiency of lead and nickel were improved by using a mixture containing 10% hydrogen plus 90% argon as the purge gas. The coil lifetime was 220 firings for 0.014 M nitric acid solutions.

The presence of concomitants (such as inorganic or organic acids, anions and cations) mainly affected the lead atomization.

Cadmium was determined in certified reference materials (rice flour - NIES 10b and 10c and pig kidney BCR-186) by tungsten coil furnace atomic absorption spectrometry.

For aqueous lead solutions prepared in 2.0% w/v sodium chloride, the fast heating rate of the tungsten coil permitted

the temporal resolution of atomic and non-atomic signals.

Sodium, potassium, calcium, and magnesium interfered strongly with lead and nickel atomization. The non-isothermal ambient of the tungsten coil furnace probably caused this effect.

The characteristic masses were 0.5 pg Cd 1%, 15 pg Pb 1%, and 14 pg Ni 1%. These sensitivities are similar to those previously described for graphite and tungsten tubes.

I. Introdução

"Carbon or not carbon - that is the question."

H.M.Ortner et alii; Fresenius Z. Anal. Chem.
323, 681-688 (1986).

Recentemente, L'vov¹, Walsh², Koirttyohann³ e Slavin⁴ apresentaram discussões sobre a evolução histórica da espectroscopia de absorção atômica como metodologia analítica. A leitura desses trabalhos oferece um excelente panorama sobre o emprego de chamas e tubos de grafite como atomizadores. Entretanto, um capítulo novo sobre atomização eletrotérmica poderá ser escrito envolvendo o uso de superfícies metálicas como atomizadores.

Suzuki & Ohta⁵, em artigo de revisão enfocando atomizadores metálicos, destacaram as seguintes características favoráveis desses atomizadores:

- não ocorrência da formação de carbetos;
- elevada vida útil;
- rápido aquecimento através de uma fonte elétrica de baixa potência.

Além disso, medidas experimentais demonstraram que o gradiente de temperatura, que se desenvolve durante o aquecimento, na superfície metálica é menor do que aquele observado em superfícies grafiticas.

Contudo, mesmo apresentando essas vantagens, as pesquisas empregando atomizadores metálicos começaram 12 anos após o trabalho pioneiro de L'vov com fornos de grafite. Assim, somente a partir da década de 70 iniciaram-se estudos sobre a

viabilidade do uso de superfícies metálicas para atomização eletrotérmica. Um quadro geral dos artigos envolvendo atomizadores eletrotérmicos metálicos publicados nos principais periódicos de química analítica entre 1969 e 1991 é apresentado na Tabela I.1.

Uma limitação inicial dos trabalhos envolvendo fornos com superfícies metálicas foi a inexistência de equipamentos com eletrônica adequada para a medida de rápidos sinais transientes. Assim, no início da década de 70, Dipierro & Tessari⁶ não obtiveram resultados satisfatórios para atomização eletrotérmica de soluções contendo níquel em filamentos metálicos (platina, tungstênio e molibdênio) devido ao tempo de resposta do detector empregado (500 ms). Esses autores relacionaram o mal desempenho desses atomizadores metálicos com o baixo ponto de fusão (platina) e com a oxidação da superfície metálica (tungstênio e molibdênio) provocada por traços de oxigênio presentes no gás de purga. A medida do sinal transiente é menos crítica para os equipamentos atualmente disponíveis.

Algumas propriedades físicas de molibdênio, platina, tântalo e tungstênio que possibilitam seu emprego como atomizadores são mostradas na Tabela I.2. Para comparação, apresentam-se também os dados referentes ao carbono.

Tabela I.1. Atomizadores metálicos: levantamento dos artigos publicados entre 1969 e 1991

Período	1969-75	1976-80	1981-85	1986-91
Metal*				
molibdênio	3	11	11	7
platina	6	2	0	1
tântalo	12	1	4	0
tungstênio**	9	7	7	16
total do período	30	21	22	24

* quando um trabalho envolveu mais de um metal, a classificação foi realizada segundo o metal mais extensivamente utilizado pelos autores

** cinco artigos envolveram o uso de uma liga metálica 97% tungstênio mais 3% rênio

Nota. Para um total de 97 artigos, 45% foram publicados por grupos de pesquisa atuando no Japão

Tabela I.2. Propriedades físicas dos elementos carbono, molibdênio, platina, tântalo e tungstênio^{7,8}

Elemento	Ponto de Fusão (K)	Calor específico [#] (J/g K)	Densidade (g/cm ³)	Resistividade elétrica [#] (10 ⁻³ Ω m)
C	3820	0,711	2,25	13750
Mo	2890	0,251	10,2	52
Pt	2045	0,133	21,45	106
Ta	3269	0,140	16,6	124,5
W	3680	0,133	19,35	174

[#] em uma temperatura de 298 K

I.1. Atomização eletrotérmica em molibdênio

A maioria dos trabalhos enfocando o emprego de molibdênio como atomizador eletrotérmico foram realizados no Japão.

Empregando como atomizador eletrotérmico um tubo com comprimento de 17 mm e diâmetro de 0,5 mm, Ohta & Suzuki⁹ investigaram a determinação de cobalto e cobre em rochas. Apesar de empregar um sistema fechado de atomização, que segundo os autores forneceu resultados mais precisos e apresentou efeitos matriciais menos severos que sistemas de atomização abertos, foi necessário realizar uma extração por solvente previamente à determinação das espécies de interesse.

Posteriormente, Ohta & Suzuki apresentaram uma série de trabalhos enfocando a determinação de selênio¹⁰⁻¹¹, gálio¹², chumbo¹³, magnésio¹⁴, arsênio¹⁵, bismuto¹⁶, telúrio¹⁷, antimônio¹⁸ e estanho¹⁹ por atomização eletrotérmica em tubo de molibdênio.

No trabalho desenvolvido para a determinação de selênio em amostras metalúrgicas¹⁰ e em amostras de águas¹¹, Ohta & Suzuki demonstraram que a sensibilidade obtida para a atomização em tubos de molibdênio foi maior que a obtida em tubos de tântalo. Para gálio¹², esses autores também demonstraram que a sensibilidade para a atomização eletrotérmica em um tubo de molibdênio (comprimento: 25 mm e diâmetro: 1,5 mm) foi superior àquela obtida para um atomizador de tira de molibdênio. Esse resultado foi justificado pelo maior tempo de residência da nuvem atômica no atomizador tubular. No estudo relacionado com a determinação de bismuto¹⁶, tubos construídos com tântalo ou

tungstênio foram empregados para comparação de desempenho com o tubo de molibdênio. Para o tubo de tântalo, a reprodutibilidade dos sinais de absorbância foi inadequada. Essa irreprodutibilidade pode ter sido causada por alterações da superfície metálica após consecutivos ciclos de aquecimento. Após dez queimas, o tubo de tântalo perdeu o brilho metálico e a condutividade elétrica foi diminuída. Para o tubo de tungstênio, a precisão foi similar àquela obtida com molibdênio, porém, a sensibilidade foi inferior.

McIntyre et alii²⁰ também realizaram estudo comparativo entre tântalo e molibdênio como superfícies para atomização eletrotérmica de cobalto, níquel e cobre. Em acordo com os resultados apresentados por Ohta & Suzuki¹⁶, esses autores também observaram uma pior reprodutibilidade para filamentos de tântalo.

No início da década de 80, Suzuki et alii²¹ e Suzuki & Ohta^{22,23} apresentaram estudos relacionados com a determinação de metais alcalino-terrosos por emissão atômica em tubo de molibdênio. Simultaneamente, Suzuki et alii propuseram o uso de um microcomputador para aperfeiçoar o sistema de aquisição de dados²⁴ e apresentaram abrangente estudo sobre os mecanismos de atomização em tubo de molibdênio, usando como gás de purga argônio ou a mistura de argônio com hidrogênio para a determinação de alumínio, cobalto, cobre, manganês, chumbo, antimônio, selênio, estanho e telúrio²⁵. Experimentalmente demonstrou-se que o mecanismo de atomização pode diferir conforme a composição do gás de purga, e que a formação de átomos ocorreu através de dois processos: (I) redução do óxido metálico seguida

pela atomização do metal; (II) dissociação térmica do óxido metálico. Além disso, os autores ressaltaram que a redução de óxidos de cobre, selênio, telúrio, estanho e antimônio por molibdênio também é termodinamicamente possível. O efeito redutor do molibdênio foi anteriormente proposto por Hasegawa et alii²⁶ durante investigação dos processos de atomização dos óxidos de cálcio, alumínio e manganês em filamento de molibdênio.

O uso de tiouréia como modificador químico para a atomização eletrotérmica em tubo de molibdênio também foi investigado²⁷⁻³². Utilizando esse modificador, cádmio foi determinado em materiais biológicos²⁹; cobre e chumbo, em alimentos³⁰. Em meio de tiouréia, sulfeto de hidrogênio foi gerado como um dos produtos de decomposição térmica, ocorrendo a formação de sulfeto de cádmio. Esse sal sublimava e o vapor gerado dissociava-se originando átomos de cádmio³¹. A atomização eletrotérmica de tálio também foi investigada utilizando-se tiouréia como modificador químico³². Observou-se que, sob elevadas velocidades de aquecimento e em presença do modificador, ocorreu uma redução de interferências. Posteriormente, Ohta et alii³³ demonstraram que o uso de enxofre como modificador químico levou a resultados mais satisfatórios para a determinação de cádmio em materiais biológicos.

Ohta & Mizuno³⁴ mostraram que o emprego de mistura contendo hidrogênio como gás de purga aumentou a vida útil do tubo de molibdênio, gerando maiores sinais de absorbância e picos mais estreitos para ferro, níquel e cobalto. Em trabalho anterior³⁵, esses mesmos autores mostraram que a presença de hidrogênio no gás de purga causou um decréscimo do sinal de

absorbância para chumbo. A influência desse gás sobre os sinais de emissão atômica de sódio também foi estudada³⁶. Nesse caso, quanto maior a concentração de hidrogênio na mistura gasosa argônio/hidrogênio, tanto menor o sinal de emissão.

Em estudos mais recentes, Ohta et alii empregaram o tubo de molibdênio para a determinação de fósforo³⁷ e cádmio³⁸ em materiais biológicos. Ressalte-se que a determinação de cádmio foi conduzida após dispersão da amostra em água e introdução dessa suspensão no tubo. Os resultados obtidos apresentaram boa exatidão e demonstraram a aplicabilidade do atomizador metálico para a determinação de cádmio em suspensões. Esse mesmo grupo de pesquisa também investigou o mecanismo de atomização eletrotérmica de cádmio em um tubo de molibdênio na presença de enxofre³⁹. Segundo esses autores, a nuvem atômica metálica foi gerada por decomposição térmica do sulfeto de cádmio sublimado, conforme anteriormente observado em meio de tiouréia³¹.

1.2. Atomização eletrotérmica em platina

Entre os atomizadores metálicos englobados nesta revisão, os construídos com platina são menos utilizados. Provavelmente, isso se deve ao ponto de fusão comparativamente baixo desse metal, que restringe sua aplicabilidade para a atomização de elementos mais voláteis.

Winefordner et alii⁴⁰ foram pioneiros no uso de filamento de platina para a atomização de cádmio, gálio e mercúrio. Corroborando a hipótese acima apresentada, esses autores ressaltaram que em estudos subseqüentes seria empregado um filamento de tungstênio para atomização em temperaturas mais

elevadas. Assim, em trabalho posterior, a atomização eletrotérmica de prata, berílio, bismuto, cádmio, cobre, gálio, mercúrio, magnésio, chumbo, tálio e zinco foi realizada empregando um filamento de platina ou tungstênio⁴¹. Em seguida, Winefordner et alii⁴² utilizaram um forno tubular de platina para atomização eletrotérmica de cádmio, zinco, cobre, mercúrio e ferro. Todos esses trabalhos relacionaram-se com o uso de atomizadores metálicos em espectrometria de fluorescência atômica.

Crouch et alii⁴³ também pesquisaram o emprego de atomizadores metálicos em espectrometria de fluorescência atômica. Utilizou-se como filamento uma liga contendo 90% platina e 10% ródio, que tolerava maiores temperaturas de trabalho do que um filamento de platina pura. Em estudo posterior, Crouch & Montaser⁴⁴ investigaram diferentes formas para programação do ciclo de aquecimento de um filamento metálico de platina ou de grafite.

Lund et alii⁴⁵ empregaram um filamento de platina como eletrodo para eletrodeposição de cádmio sob potencial constante e, posteriormente, o metal depositado foi atomizado eletrotermicamente. Empregou-se esse procedimento para determinação de cádmio em urina.

Um atomizador eletrotérmico de dois estágios foi proposto por Robinson et alii⁴⁶ e Robinson & Weiss⁴⁷. No primeiro estágio, que se consistia em um filamento de platina, ocorriam a secagem da solução e a vaporização eletrotérmica. No segundo estágio, um leito de carbono mantido sob elevadas temperaturas,

ocorria a atomização dos compostos metálicos anteriormente volatilizados.

Cedergren et alii⁴⁸ também propuseram um atomizador eletrotérmico de dois estágios. Esses autores empregaram como primeiro estágio um filamento de tungstênio aquecido para promover as etapas de secagem e vaporização eletrotérmica. No segundo estágio, atomizavam-se as espécies previamente vaporizadas através do controle da temperatura e da atmosfera gasosa no interior de um tubo de quartzo. Para evitar a cristalização desse tubo, a máxima temperatura de aquecimento empregada foi de 1500 K.

Recentemente Ohta et alii⁴⁹ empregaram um tubo de platina para a determinação de cádmio em amostras biológicas por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica. Apesar dos resultados obtidos serem exatos e reprodutíveis, o atomizador teve que ser imerso em uma solução ácida para remoção do resíduo da amostra após cada medida. Essa limitação operacional foi causada pelo baixo ponto de fusão da platina.

1.3. Atomização eletrotérmica em tântalo

Hwang et alii e Roques & Mathieu empregaram atomizadores eletrotérmicos construídos com tântalo para a determinação de chumbo em sangue^{50,51} e em aerossóis atmosféricos⁵².

Takeuchi et alii⁵³ empregaram tiras de tântalo como superfície metálica para atomização eletrotérmica de alumínio, crômio, cobre, ferro, magnésio ou manganês. Segundo esses autores, o uso de atomizadores construídos com níquel e platina

foi limitado pela baixa temperatura de fusão destes metais.

Em estudo mais abrangente, Hwang et alii⁵⁴ investigaram os efeitos da temperatura, altura de observação, vazão e composição do gás de purga sobre a atomização eletrotérmica de 37 elementos. Demonstrou-se que a sensibilidade para alguns elementos podia ser melhorada empregando-se hidrogênio como gás de purga.

Maruta & Takeuchi apresentaram estudos enfocando a interferência de ácidos (clorídrico, perclórico, nítrico e fosfórico) sobre a determinação de cobre, cromo e ferro por atomização eletrotérmica em tira de tântalo⁵⁵ e a determinação de cromo em aços⁵⁶.

Rattonetti⁵⁷ determinou cádmio, chumbo, prata e índio em amostras de águas de chuvas e rios utilizando uma tira de tântalo como atomizador eletrotérmico. Um procedimento de duas etapas foi proposto envolvendo extração por solvente e, posterior, determinação dos metais extraídos por espectrometria de absorção atômica.

Schrenk & Everson⁵⁸ mostraram que cálcio, sulfato e fosfato causaram uma depressão no sinal de absorção atômica de zinco, cobre e manganês em tira de tântalo. Goleb & Midkiff⁵⁹ empregaram esse atomizador para a determinação de antimônio e bário em resíduos de armas de fogo.

Sensmeier et alii⁶⁰ realizaram a determinação de prata, cádmio, chumbo e zinco em águas para uso doméstico através de procedimento de atomização eletrotérmica em superfície de tântalo. A ocorrência de interferências foi reduzida posicionando-se o feixe de radiação incidente tangencialmente

acima da superfície atomizadora.

Em um esforço inicial de investigação dos mecanismos de atomização, Aggett & Sprott⁶¹ apresentaram trabalho utilizando superfícies grafiticas e de tântalo. Segundo esses autores, em tiras de tântalo a nuvem atômica gasosa é formada por dissociação térmica dos óxidos metálicos gerados durante aquecimento. Posteriormente, Aggett⁶² apresentou uma discussão sobre o desempenho de um atomizador eletrotérmico construído com tântalo e ressaltou que a maior limitação foi a dificuldade para atomizar elementos refratários.

Alguns estudos realizados na década de 80 forneceram subsídios para uma melhor compreensão dos processos de atomização envolvidos em superfícies de tântalo. Nesse sentido, Sturgeon et alii⁶³ determinaram a concentração de elétrons em tubos de tântalo; Styris & Kaye acoplaram um espectrômetro de massa a um atomizador eletrotérmico de tântalo ou de carbono vítreo e investigaram o mecanismo de atomização do rubídio⁶⁴ e do pentóxido de vanádio⁶⁵. Posteriormente, Styris⁶⁶ empregou esse mesmo arranjo experimental para a investigação do mecanismo de atomização do bário.

1.4. Atomização eletrotérmica em tungstênio

Donega & Burgess⁶⁷ foram precursores no emprego de superfícies de tungstênio e de tântalo como atomizadores eletrotérmicos. O forno construído possibilitou o controle da pressão e da composição do gás de purga. Esses autores ressaltaram que em presença da atmosfera gasosa ocorreu uma diminuição da velocidade de difusão das espécies absorventes e,

conseqüentemente, um incremento do sinal de absorbância.

Piepmeyer & Williams⁶⁸ empregaram filamentos de tungstênio de lâmpadas elétricas (24 W) comercializadas pela General Electric como sistema de atomização eletrotérmica. Introduziu-se um volume de 3 μ l da amostra sobre o filamento e executaram-se as etapas de secagem e atomização aplicando 0,45 V e 4,0 V, respectivamente. A irregularidade de alguns sinais analíticos obtidos -formação de picos duplos- foi justificada pelo aquecimento não-uniforme do filamento. Posteriormente, Piepmeyer & Reid⁶⁹ aperfeiçoaram o sistema de detecção e a integração do sinal transiente de absorbância resultou em melhores limites de detecção e maior região de linearidade para as curvas analíticas.

Lund & Larsen⁷⁰ também empregaram filamentos de tungstênio de lâmpadas elétricas (Osram 6 V, 5 A) como sistema de atomização eletrotérmica. Esses autores estudaram a determinação de cádmio após eletrodeposição do metal no filamento. O forno foi construído com vidro e janelas laterais de quartzo (diâmetro: 30 mm). A aplicação de 5 V foi suficiente para gerar uma temperatura de 1940°C no filamento. Observou-se reduzido incremento de sinal de absorbância para temperaturas de atomização superiores a 1430°C (voltagem aplicada: 3,5 V). Na seqüência desse trabalho, Lund & Larsen⁷¹ empregaram o forno com filamento de tungstênio para a determinação de cádmio em águas marinhas. Esse metal foi eletrodepositado sobre o filamento e atomizado aplicando-se 4 V durante 5 s. Foi possível realizar 200 medidas com um único filamento de tungstênio.

Newton et alii⁷², Newton & Davis^{73,75}, Chauvin et alii⁷⁴ e West et alii⁷⁶ utilizaram a liga metálica 97% tungstênio mais 3% rênio para a confecção de filamentos para atomização eletrotérmica. Esses autores argumentaram que essa liga (ponto de fusão: 3300°C) é mais dútil e mais resistente à oxidação que filamentos de tungstênio puro. No primeiro trabalho⁷², os autores destacaram a deposição espontânea de cádmio e chumbo na superfície do filamento que ocorreu após imersão do metal em solução contendo as espécies de interesse. Os autores justificaram a ocorrência da deposição espontânea através de um mecanismo de troca iônica entre a superfície metálica e os ions presentes em solução. Wolff et alii⁷⁷ também investigaram a pré-concentração de cádmio, cobre, chumbo e zinco em um filamento de tungstênio e propuseram um mecanismo de troca iônica para explicar a adsorção desses ions na superfície metálica. Em artigo afim, Newton & Davis⁷³ estudaram a determinação indireta de cianeto, lantânio e zircônio. No artigo seguinte⁷⁴, investigou-se a determinação de chumbo e níquel empregando o forno de filamento desenvolvido. Dados sobre interferências foram apresentados e comparou-se o desempenho dos sistemas de atomização fechado e aberto. O sistema fechado foi construído inserindo-se o filamento em tubo de vidro borossilicato de 30 mm de comprimento e 4 mm de diâmetro interno. Um orifício de 6 mm de diâmetro no centro do tubo (face superior) possibilitava a introdução de amostras. A sensibilidade obtida empregando-se o sistema fechado foi superior àquela obtida para o sistema aberto. Na sequência desses estudos, Newton & Davis⁷⁵ mostraram que a adição de 20% de hidrogênio ao gás de purga (nitrogênio ou argônio) possibilitou

ampliar a vida útil do filamento, reduzir a absorção não-atômica e atenuar interferências químicas. Alterações da rampa de aquecimento também foram adotadas para minimizar interferências químicas. Nesse mesmo artigo, avaliou-se a ocorrência de interferências de cátions e ânions sobre o sinal analítico de chumbo. Os dados foram obtidos para distintos programas de aquecimento e a porcentagem de interferência observada para a maioria dos concomitantes foi elevada. Esse resultado parece confirmar a afirmação de Van Loon⁷⁸; os atomizadores eletrotérmicos metálicos são mais sujeitos às interferências que fornos de grafite. Concluindo essa série de trabalhos, West et alii⁷⁶ determinaram ferro, zinco, crômio, manganês, prata, cádmio, cobre e chumbo em amostras de água potável (material de referência certificado). Resultados exatos foram obtidos. Para amostras contendo um teor elevado de matéria orgânica, a pequena área de contato entre a amostra e o filamento não possibilitou uma efetiva destruição da matriz orgânica, recomendando-se uma digestão prévia à atomização.

Em discordância com o nível de interferências observado por Newton & Davis⁷⁵ para a determinação de chumbo e com o comentário de Van Loon⁷⁸ acima exposto, Cantle & West⁷⁹ investigaram a determinação de zinco, chumbo, cobre e prata por atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio e concluíram que esse atomizador foi mais sensível e menos suscetível a interferências que atomizadores eletrotérmicos de grafite. Provavelmente, esse conflito de resultados esteja relacionado com diferentes condições experimentais, tais como: altura de

observação, vazão e composição do gás de purga, velocidade de leitura do sinal transiente e velocidade de aquecimento do filamento.

Sychra et alii⁸⁰⁻⁸² utilizaram um tubo de tungstênio como sistema de atomização eletrotérmica. Esses autores apresentaram o primeiro estudo sistemático sobre o mecanismo de atomização em superfície de tungstênio. Concluiu-se que os principais processos para a formação de átomos gasosos foram a dissociação térmica de óxidos metálicos (ou hidróxidos) e a redução dos óxidos metálicos formados seguida da atomização do metal. O mecanismo de atomização foi influenciado pela atmosfera gasosa introduzida no tubo de tungstênio (argônio ou mistura argônio-hidrogênio).

Czobik & Matousek⁸³ estudaram a eletrodeposição de cádmio, zinco, prata, chumbo e cobre em um fio de tungstênio e, posteriormente, o metal foi atomizado eletrotermicamente através da inserção desse fio em um tubo de grafite pré-aquecido. Segundo os autores, a vantagem do procedimento proposto é a geração da nuvem atômica em um ambiente isotérmico. Entretanto, a aplicabilidade do procedimento restringe-se a elementos voláteis, pois o fio de tungstênio funde-se a aproximadamente 2750 K em uma atmosfera contendo carbono.

As características analíticas de um espectrômetro de absorção atômica com atomizador eletrotérmico de tungstênio e corretor Zeeman foram avaliadas por Gregoire & Hall⁸⁴. Demonstrou-se que, quando se aumentou a velocidade de aquecimento do filamento, ocorreu uma diminuição do tempo de atomização e do tempo de residência. Lam & Zinger⁸⁵ empregaram esse equipamento

para análise de águas. Utilizando um único filamento de tungstênio, realizaram-se 2461 determinações de níquel (gás de purga: 92% argônio + 8% hidrogênio).

Suzuki & Ohta⁸⁶⁻⁸⁹, Ohta et alii⁹⁰⁻⁹², Ohta & Mizuno⁹³ e Ohta & Yang Su⁹⁴ apresentaram uma série de trabalhos empregando um atomizador tubular de tungstênio. Avaliou-se a determinação de vanádio⁸⁶ e germânio⁸⁷ em rochas e o comportamento eletrotérmico de platina, paládio, ródio e rutênio⁸⁸. Suzuki & Ohta⁸⁹ e Ohta et alii⁹⁰ foram precursores na avaliação da espectrometria de emissão atômica para a determinação de césio, potássio, lítio, rubídio, crômio, cobre, gálio, índio, manganês e itérbio em atomizador tubular de tungstênio. O emprego de tiocianato de amônio como modificador químico em atomizador eletrotérmico de tungstênio também foi investigado^{91,93-94}. Segundo Ohta & Mizuno⁹³, a volatilização de alumínio, bismuto, cádmio, crômio, ferro, níquel e telúrio como sulfetos incrementou a sensibilidade devido à maior volatilidade e mais fácil dissociação desses sulfetos comparativamente aos respectivos óxidos metálicos. Ohta et alii⁹² também investigaram o uso de uma mistura contendo criptônio e hidrogênio como gás de purga. Essa mistura gasosa levou a um incremento de sensibilidade em comparação com resultados obtidos em meio contendo argônio e hidrogênio. Ohta & Yang Su⁹⁴ demonstraram que a sensibilidade obtida com o atomizador tubular de tungstênio foi superior àquela estabelecida para atomizadores de grafite ou molibdênio.

Chakrabarti et alii⁹⁵ realizaram estudo experimental e teórico sobre a distribuição de temperatura na superfície de um

atomizador tubular de tungstênio (WETA-82). Os resultados obtidos evidenciaram que a geometria do atomizador deveria ser modificada para possibilitar uma distribuição de temperatura mais uniforme na superfície do atomizador. Posteriormente, Chakrabarti et alii⁹⁷ apresentaram estudo sobre a temperatura da fase gasosa em atomizador tubular de tungstênio e concluíram que a diferença de temperatura entre a superfície do atomizador e o gás circundante foi menor no atomizador tubular de tungstênio do que no tubo de grafite. Para o atomizador utilizado (WETA-82), essa diferença de temperatura foi inversamente proporcional à velocidade de aquecimento empregada. Esse resultado favoreceu a obtenção de um ambiente isotérmico durante a etapa de atomização e pode ser interpretado como um indicio de que interferências na fase gasosa serão menos severas para o atomizador tubular de tungstênio. Medidas da temperatura da superfície de atomizadores eletrotérmicos de tungstênio também foram realizadas por Nakamura et alii⁹⁶. O modelo matemático desenvolvido apresentou resultados concordantes com as medições efetuadas com um pirômetro ótico. Os autores recomendaram a realização de estudos relacionados com a temperatura e a velocidade de aquecimento do forno para uma melhor compreensão dos efeitos matriciais em atomizadores eletrotérmicos metálicos.

Berndt & Schaldach⁹⁸ projetaram um sistema aberto com filamento de tungstênio que se caracterizava pelo baixo custo de construção. Resultados preliminares obtidos a partir de soluções contendo apenas a espécie de interesse evidenciaram a potencialidade desse atomizador. Previamente, Berndt et alii⁹⁹ empregaram filamentos de tungstênio para a geração de um

aerossol. Esse aerossol foi introduzido em um tubo de quartzo eletricamente aquecido, onde os elementos mais voláteis (i.é. cádmio, bismuto, chumbo, tálio e zinco) foram atomizados. Analisando-se esse arranjo experimental, percebe-se que não havia qualquer fator limitante para o emprego do filamento de tungstênio como atomizador e, dessa forma, o uso do tubo de quartzo aquecido parece desnecessário.

O sistema aberto com filamento de tungstênio também foi utilizado por Ivanova et alii para a determinação de traços de arsênio, antimônio e estanho em ouro¹⁰⁰ e para a determinação de metais alcalinos e alcalino-terrosos¹⁰¹. Bruhn et alii¹⁰² estão investigando algumas características desse atomizador metálico. Esses autores apresentaram resultados preliminares enfocando a influência da altura de observação sobre a sensibilidade.

Krakovská¹⁰³ empregou um atomizador tubular de tungstênio (WETA-82) para a determinação de lantanídeos. Os efeitos da velocidade de aquecimento do atomizador metálico e da composição do gás de purga sobre o sinal de absorbância foram avaliados. Para os elementos investigados (lântanio, praseodímio, ítrio, neodímio, itérbio e térbio), o aquecimento do atomizador metálico em velocidade inferior a 3 K / ms causou deformações dos sinais de absorbância e retardou o início do processo de atomização. Sinais sem deformações foram obtidos para velocidades de aquecimento entre 7 e 10 K / ms.

Komárek & Gánóczy¹⁰⁴ utilizaram um atomizador eletrotérmico de tungstênio (WETA-80) para a determinação de európio. A massa característica obtida para a atomização desse

elemento foi de 4,0 pg 1% ou 1,9 pg 1% em ausência e em presença de lântanio, respectivamente.

Sychra et alii¹⁰⁵ publicaram o primeiro artigo de uma série sobre o uso de um tubo de tungstênio com aquecimento transversal como atomizador eletrotérmico (WETA-90). Segundo os autores, o valor desse atomizador provavelmente será reconhecido quando estiverem comercialmente disponíveis equipamentos que possibilitem uma simples substituição de tubos de grafite por tubos de tungstênio.

No trabalho de tese, investigou-se o comportamento dos elementos cádmio, chumbo e níquel quando submetidos a aquecimento eletrotérmico em forno com filamento de tungstênio (atomizador fechado).

O objetivo básico foi realizar uma avaliação do desempenho de um atomizador eletrotérmico de baixo custo para a determinação de metais com alta e média volatilidade. Os resultados obtidos foram comparados com estudos apresentados na literatura, enfocando diferentes modelos de fornos com superfícies metálicas ou grafiticas.

II. Material e Metodologia

II.1. Forno com filamento de tungstênio e fonte elétrica

A principal característica do forno utilizado para atomização eletrotérmica é o emprego de filamento de tungstênio como superfície atomizadora. Esses filamentos são fabricados para a construção de lâmpadas de projetores de diapositivos e o custo de mil unidades na Alemanha é de US\$ 18,00 ¹⁰⁶.

Tungstênio apresenta o maior ponto de fusão (3680 K) e a menor pressão de vapor entre todos os metais ^{7,8}. Além disso, esse metal se caracteriza por elevada resistência química, sendo atacado significativamente apenas pela mistura de HF e HNO₃ ou através de fusão alcalina oxidante ¹⁰⁷.

Os filamentos de tungstênio utilizados nesta tese foram produzidos pela Osram (Alemanha) e suportavam uma potência máxima de 150 W. Nessa condição, temperaturas de ca. 3300 K podem ser atingidas ⁹⁸. A massa do filamento é de 0,1084 g (desvio padrão: 0,0004 g, n = 6), comprimento de 8,6 cm e diâmetro de 0,3 mm.

O forno com filamento de tungstênio está representado na Figura II.1 e é similar àquele previamente proposto por Lund & Larsen ⁷⁰. O tubo de quartzo mede 10 cm de comprimento e 1,9 cm de diâmetro externo. A geometria do tubo de quartzo possibilitou uma introdução simétrica do gás de purga. O filamento de tungstênio foi posicionado em eletrodos de cobre (comprimento: 5,0 cm e diâmetro: 0,2 cm) fixos em um cone de cerâmica. As extremidades laterais do tubo de quartzo foram vedadas com janelas de quartzo (diâmetro: 2,5 cm). No centro da face superior do tubo de quartzo, um orifício circular (diâmetro: 2 mm) permitia a introdução de amostras e o escape do gás de purga.

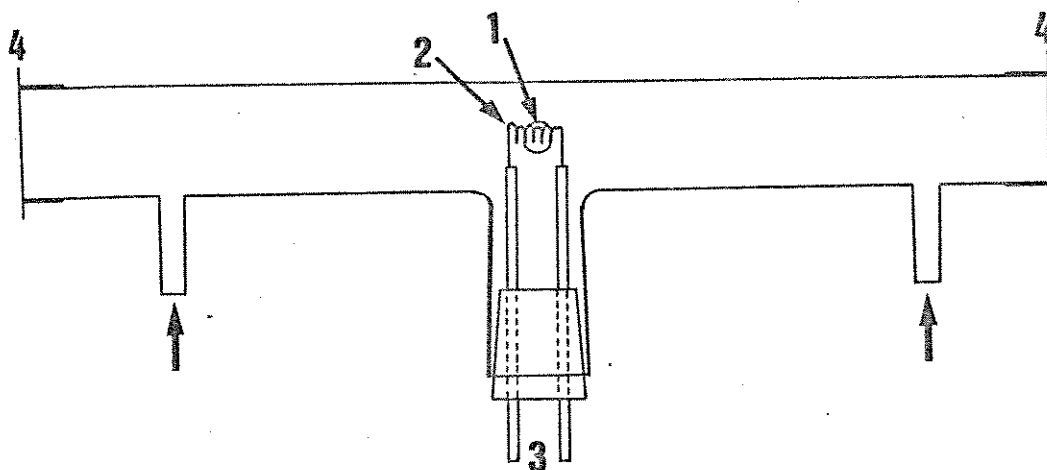


Figura II.1. Forno com filamento de tungstênio

1. orifício para introdução da amostra
2. filamento de tungstênio
3. eletrodos de cobre
4. janela de quartzo

Para posicionamento desse conjunto no espectrômetro de absorção atômica (Varian Spectra AA40), fixou-se o forno com filamento de tungstênio sobre uma placa de acrílico e encaixou-se essa placa sobre o suporte originalmente utilizado para sustentação do forno de grafite. A placa de acrílico foi encaixada de tal forma que o ajuste de posicionamento horizontal e vertical pudesse ser executado com o mecanismo original do espectrômetro. Todos sinais de absorbância foram medidos alinhando-se o filamento tangencialmente abaixo do feixe de radiação incidente.

A primeira fase do trabalho experimental foi realizada empregando-se para aquecimento do filamento uma fonte elétrica construída a partir de um transformador comercial com duas saídas de 12 V e corrente de 7,5 A. Desenrolou-se o secundário do transformador e enrolou-se novamente para tensões de saída de 3, 6, 9 e 12 V para uma tensão de alimentação de 110 V. Para reduzir a tensão aplicada na etapa de secagem, utilizou-se um Variac alimentado pela menor tensão de saída do transformador. Cada saída do transformador foi conectada a um relê e o acionamento do relê foi controlado por um microcomputador. Esse microcomputador é baseado no microprocessador 8085 (Intel) e foi desenvolvido na Seção de Química Analítica do CENA/USP (SACI - Sistema de aquisição de dados e controle de instrumentação - Dr. Boaventura Freire dos Reis). Escreveu-se um programa em linguagem Assembler para seleção da tensão aplicada e controle do tempo de duração de cada etapa de aquecimento.

Posteriormente, empregou-se para aquecimento do filamento metálico uma fonte elétrica com controle de tensão,

projetada e construída pela Anacom Equipamentos e Sistemas. Essa fonte possibilitava a programação de quatro etapas de aquecimento com seleção de tensão entre 0,02 e 15,0 V (incrementos de 0,02 V) durante intervalos de tempo entre 1 e 9999 s (incrementos de 1 s). Através da realimentação de um circuito eletrônico com a tensão real resultante no filamento de tungstênio, a fonte se auto-ajustava para manter constante a tensão resultante no filamento, independente da contínua variação da resistência do filamento metálico com o aumento de temperatura.

Para a fonte elétrica com tensão aplicada variável, a reprodutibilidade das medidas foi inadequada (desvios-padrão relativos de até 15%). Essa fonte foi empregada apenas nos estudos preliminares e os resultados obtidos não estão apresentados nesta tese.

II.2 Reagentes e soluções

Para avaliar o desempenho do filamento de tungstênio, as seguintes soluções foram preparadas em água destilada e deionizada:

- (1) cádmio: 0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 e 10,0 ng Cd / ml;
- (2) chumbo: 0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0 e 200,0 ng Pb / ml;
- (3) níquel: 0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0 e 150,0 ng Ni / ml.

Essas soluções foram preparadas em meio 0,014 M de ácido nítrico diluindo-se uma solução estoque contendo 1000 mg/l do respectivo metal. As soluções estoque de cádmio, chumbo e níquel foram preparadas a partir de CdO (Johnson Matthey), Pb(NO₃)₂ (Merck) e Ni metálico (Merck), respectivamente.

A armazenagem das soluções diluídas é crítica.

Struempler¹⁰⁸ realizou experimentos sobre a estabilidade de soluções contendo ions prata, chumbo, cádmio, zinco e níquel armazenadas em frascos de polietileno, polipropileno e borossilicato. Soluções contendo 1 ng Cd / ml permaneceram estáveis em frascos de polietileno durante 36 dias (pH 2 e 6). Segundo Wai et alii¹⁰⁹, a perda de cádmio por adsorção somente ocorre em recipientes vítreos contendo soluções básicas. A partir dos resultados apresentados por Struempler¹⁰⁸, optou-se por manter as soluções contendo Pb^{2+} em frascos de vidro borossilicato e o tempo máximo aceitável para armazenamento foi de 5 dias. Para as soluções contendo cádmio e níquel, a armazenagem é menos crítica. Essas soluções foram conservadas em frascos de polipropileno (Nalgene) e utilizadas durante 30 dias.

II.3. Introdução de amostras, programa de aquecimento, gás de purga e medida do sinal de absorbância

Neste item, apresentam-se as condições experimentais usualmente adotadas para atomização de cádmio, chumbo e níquel em filamento de tungstênio. Estudos que exigiram modificações desses parâmetros serão posteriormente enfocados, ressaltando-se apenas quais as condições experimentais que foram alteradas.

Aliquotas de 10 μ l das soluções diluídas foram introduzidas sobre o filamento de tungstênio empregando-se uma micropipeta Finn timer (volume variável 5 a 50 μ l) munida com ponteiros Eppendorf (isentas de cádmio).

Após a introdução da solução, promovia-se um aquecimento gradativo do filamento de tungstênio. A duração e a seleção da tensão aplicada em cada etapa de aquecimento foram

estabelecidas programando-se os dados de entrada da fonte elétrica. Realizada essa operação, ativava-se o programa de aquecimento por acionamento de uma tecla de inicialização. Exceto quando ressalvado, o seguinte programa de aquecimento foi empregado:

1. tensão aplicada: 0,70 V; tempo: 40 s;
2. tensão aplicada: 9,00 V; tempo: 1 s.

Esse programa permanecia gravado em memória volátil e podia ser alterado modificando-se os dados de entrada.

Como gás de purga utilizou-se uma mistura contendo 90% de argônio e 10% de hidrogênio preparada pela Oxigênio do Brasil (Piracicaba). Durante todo o ciclo de aquecimento, fixou-se a vazão da mistura gasosa em 0,80 l / min. Para ajuste dessa vazão, empregaram-se dois rotâmetros em série. No primeiro, um rotâmetro com escala mínima de 0,5 l / min e vazão máxima de 3,0 l / min, fazia-se um ajuste grosseiro da vazão. No segundo, um rotâmetro Platon com vazão máxima de 1,0 l / min e graduação mínima de 0,10 l / min, fazia-se o ajuste fino da vazão. A linha de gases foi montada de tal forma a permitir uma rápida substituição da mistura gasosa de argônio com hidrogênio por argônio puro, sendo que esse recurso foi utilizado na avaliação do efeito da composição do gás de purga sobre a eficiência de atomização.

Na maioria dos experimentos, a leitura do sinal de absorbância foi realizada durante os 10 s finais do programa de aquecimento. Esse procedimento foi programado no sistema de aquisição de dados do espectrômetro Varian Spectra AA40 (Data Station DS15) sincronizando o momento de leitura do sinal

analítico com a a etapa de atomização (no read and read time). O Data Station foi acoplado a uma impressora Grafix.

Para cádmio, chumbo e níquel, os comprimentos de onda usados para medida dos sinais de absorbância foram 228,8; 283,3 e 232,0 nm, respectivamente (lâmpadas de catodo oco Varian Techtron). Para cádmio e níquel, aplicou-se uma corrente de 4 mA na lâmpada de catodo oco; para chumbo, aplicou-se 5 mA. Para cádmio e chumbo, utilizou-se uma fenda de 0,5 nm e para níquel, usou-se a fenda de 0,2 nm. Esses parâmetros foram recomendados pelo manual do fabricante¹¹⁰.

Todos os sinais foram medidos em altura de pico e uma lâmpada contínua de arco de deutério foi empregada para correção do sinal de fundo. Exceto quando ressaltado, os sinais de absorbância de cádmio e chumbo foram medidos usando-se uma constante de tempo de 0,05 s e os sinais de níquel foram medidos fixando-se a constante de tempo em 0,10 s.

II.4. Efeito da tensão aplicada no filamento de tungstênio sobre os sinais de absorbância de cádmio, chumbo e níquel

Para avaliar o efeito da tensão aplicada em cada etapa de aquecimento recorreu-se ao procedimento de curvas de pirólise e atomização descrito por Welz¹¹¹. Saliente-se que dependendo da magnitude da tensão aplicada no filamento de tungstênio na primeira etapa, seria mais adequado denominá-las curvas de secagem e atomização.

O efeito da tensão aplicada na primeira etapa de aquecimento foi avaliado no intervalo entre 0,60 e 1,70 V ($t = 40$ s). Nessa situação, fixou-se a tensão aplicada na etapa de

atomização em 9,00 V ($t = 1$ s).

O efeito da tensão aplicada na etapa de atomização foi investigado no intervalo entre 6,00 e 12,0 V ($t = 1$ s), fixando-se a tensão aplicada na primeira etapa em 0,70 V ($t = 40$ s).

Esse estudo foi realizado com soluções preparadas em meio 0,014 M de ácido nítrico. Para chumbo, investigou-se também o efeito da tensão aplicada na primeira etapa em meio 0,014 M de ácido clorídrico ou 0,014 M de ácido sulfúrico.

Para níquel, também foi utilizado um programa de aquecimento em três etapas:

1. tensão aplicada: 0,70 V; tempo: 35 s;
2. tensão aplicada: 0,70 a 4,50 V; tempo: 5 s;
3. tensão aplicada: 9,00 V; tempo: 1s.

II.5. Efeito da vazão e da composição do gás de purga

Em geral, utilizou-se a mistura gasosa contendo 90% de argônio e 10% de hidrogênio como gás de purga.

O efeito da vazão foi investigado fixando-se a vazão da mistura gasosa em 0,20; 0,40; 0,60 ou 0,80 l / min.

Em seguida, fixou-se a vazão em 0,80 l / min e avaliou-se o efeito da composição do gás de purga. Esse estudo foi realizado em três diferentes arranjos:

1. 90% de argônio e 10% de hidrogênio nas duas etapas de aquecimento;
2. 100% argônio nas duas etapas de aquecimento;
3. troca do gás de purga em cada etapa de aquecimento.

Esse último arranjo foi executado utilizando o seguinte programa de aquecimento:

1. tensão aplicada: 0,70 V; tempo: 40 s;
2. tensão aplicada: 0 V; tempo: 60 s;
3. tensão aplicada: 9,00 V; tempo: 1 s.

Dessa forma, na segunda etapa (tensão aplicada = 0 V) trocava-se o gás de purga (i.é. substituiu-se a mistura gasosa redutora por argônio ou vice-versa). O tempo de 60 s foi suficiente para execução dessa operação e para remoção do gás (ou da mistura gasosa) utilizado na primeira etapa.

II.6. Efeito da acidez das soluções sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel

Esse estudo foi executado preparando-se soluções contendo 8,0 ng Cd / ml + 150,0 ng Pb / ml + 100,0 ng Ni / ml nos seguintes meios:

- (1) 0,014; 0,14 e 1,4 M de ácido clorídrico;
- (2) 0,014; 0,14 e 1,4 M de ácido nítrico;
- (3) 0,014; 0,14 e 1,4 M de ácido sulfúrico;
- (4) 0,014; 0,14 e 1,4 M de ácido perclórico.

Esses ácidos (Merck - P.A.) foram empregados uma vez que são comumente recomendados para a remoção de matéria orgânica¹¹² e para a preservação de amostras de águas^{113,114}. A concentração de cada íon metálico foi escolhida considerando-se a magnitude do sinal de absorbância que seria obtido. A concentração de 0,014 M de ácido nítrico foi adotada considerando-se as condições recomendadas para a preservação de amostras de águas^{113,114}; enquanto que soluções mais concentradas se constituem em múltiplos dessa concentração inferior. Visando comparação, as outras soluções continham idênticas concentrações

ácidas (HCl, H₂SO₄ ou HClO₄).

Em cada concentração ácida, o sinal do branco foi avaliado para uma solução isenta de quaisquer dos cátions.

II.7. Efeito de cátions e ânions sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel

Para o estudo do efeito de concomitantes prepararam-se soluções contendo 8,0 ng Cd / ml + 150,0 ng Pb / ml + 100,0 ng Ni / ml em meio 0,014 M de ácido nítrico e adicionaram-se diferentes concentrações de metais alcalinos ou alcalino-terrosos:

- (1) 1,0; 10,0 e 100,0 mg Na / l (como NaNO₃ - Merck);
- (2) 1,0; 10,0 e 100,0 mg K / l (como KNO₃ - Merck);
- (3) 1,0; 10,0 e 100,0 mg Mg / l (como Mg(NO₃)₂·6 H₂O - Baker);
- (4) 1,0; 10,0 e 100,0 mg Ca / l (como CaCO₃ em HNO₃ - Merck).

Apenas o efeito desses ions foi investigado uma vez que esses são os principais cátions presentes em amostras de águas continentais¹¹⁵ e tecidos vegetais¹¹⁶.

O sinal do branco foi medido para soluções contendo o interferente e isenta de cádmio, chumbo e níquel.

O efeito de cloreto, nitrato, sulfato e fosfato sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel pode ser avaliado a partir de outros experimentos realizados nesta tese.

Todas as medidas foram executadas usando-se a mistura gasosa redutora como gás de purga (vazão: 0,80 l / min) e posicionando-se o filamento tangencialmente abaixo do feixe de radiação incidente. Utilizou-se um programa de aquecimento em duas etapas (item II.3.). Para níquel, a ocorrência de

interferências também foi avaliada usando-se um programa de aquecimento em três etapas:

1. tensão aplicada: 0,70 V; tempo: 35 s;
2. tensão aplicada: 2,50 V; tempo: 5 s;
3. tensão aplicada: 9,00 V; tempo: 1 s.

II.8. Investigação preliminar sobre o uso de modificadores químicos

Prepararam-se soluções contendo 8,0 ng Cd / ml + 150,0 ng Pb / ml + 100,0 ng Ni / ml em meio 0,014 M de ácido nítrico e adicionaram-se os seguintes modificadores químicos:

- (1) 0,1% m / v Pd (como $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ - Johnson Matthey);
- (2) 0,1% m / v PO_4^{3-} (como $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - Merck);
- (3) 0,1% m / v F^- (como NH_4F - Merck);
- (4) 0,1% m / v EDTA (como Na_2EDTA - Merck);
- (5) 0,1% m / v ácido ascórbico (Merck);
- (6) 1,0% m / v ácido ascórbico (Merck).

Os sinais de absorbância obtidos foram comparados com aqueles medidos para soluções contendo idênticas concentrações de cádmio, chumbo e níquel, porém, sem a adição do modificador químico.

O sinal do branco foi avaliado para soluções contendo o modificador e isenta dos cátions metálicos.

II.9. Influência da velocidade de aquecimento sobre o perfil do sinal analítico

As seguintes concentrações de cloreto de sódio (Merck) foram adicionadas a uma solução aquosa contendo 150,0 ng Pb / ml: 0,5%; 1,0%; 1,5%; 2,0% e 3,0% m/v NaCl. Soluções aquosas contendo

concentrações crescentes de chumbo (0,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0 e 200,0 ng Pb / ml) foram preparadas em meio 2,0% m/v NaCl.

Para níquel, preparou-se uma solução contendo 100,0 ng Ni / ml em meio 2,0% m/v NaCl.

O estudo foi executado aplicando-se 0,70 V durante 40 s na primeira etapa de aquecimento e tensões entre 5,00 e 9,00 V na etapa de atomização (1 s).

Utilizando recursos de programação do Data Station DS15, os sinais de absorção atômica e não-atômica foram medidos durante os 3 s finais da etapa de atomização.

II.10. Determinação de cádmio em materiais biológicos

Determinou-se cádmio nos seguintes materiais de referência certificados:

- farinha de arroz (National Institute for Environmental Studies / Japan Environment Agency - NIES-10b);
- farinha de arroz (NIES-10c);
- rim de porco (Community Bureau of Reference / BCR-186).

Esses materiais foram desidratados a 85°C durante 24 h.

Em uma balança Mettler AE100, pesaram-se 0,2500 g de farinha de arroz (10b e 10c) e 0,2000 g de rim de porco. Esses materiais foram transferidos para tubos de digestão e, em cada um desses, adicionou-se 10 ml de ácido nítrico (1 + 1 v / v). A decomposição foi conduzida em uma chapa aquecida (155 + 5°C), levando-se a mistura quase à secura. Em seguida, resfriou-se à temperatura ambiente e transferiram-se os digeridos de farinha de arroz para balões volumétricos de 25,00 ml e o digerido de rim de porco para um balão volumétrico de 50,00 ml. Completou-se o

volume com solução 0,042 M de ácido nítrico. Posteriormente, utilizando-se essa mesma solução ácida, diluiu-se a solução do digerido 10c (1 + 3 v/v) e a solução do digerido de rim de porco (1 + 1 v/v). Cada material de referência foi digerido em quadruplicata.

Essa decomposição em condições brandas foi adotada considerando-se que cádmio é um elemento facilmente solubilizado em matrizes biológicas¹¹².

Soluções de referência contendo cádmio (0,0; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 e 6,0 ng Cd / ml) foram preparadas em meio 0,042 M de ácido nítrico.

Para a determinação de cádmio por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica no filamento de tungstênio usou-se um programa de aquecimento em duas etapas:

1. tensão aplicada: 0,70 V; tempo: 40 s;
2. tensão aplicada: 9,00 V ; tempo: 1 s.

III. Resultados e Discussão

III.1. Efeito da tensão aplicada no filamento de tungstênio sobre os sinais de absorbância de cádmio, chumbo e níquel

"For cadmium, little improvement in signal was obtained above 3.5 V. Too high voltages should be avoided, as this will lead to premature ageing of the tungsten filament."

W. Lund & B.V. Larsen; Anal. Chim. Acta 70, 311-317 (1974).

Na maioria dos experimentos, o aquecimento do filamento de tungstênio foi realizado em duas etapas e utilizou-se a mistura 90% de argônio com 10% de hidrogênio como gás de purga. Na primeira etapa, ajustou-se a tensão para promover a remoção do solvente durante um intervalo de tempo máximo de 40 s. Durante essa primeira etapa também deve-se evitar perdas do elemento de interesse, que poderiam ser causadas por excessivo aquecimento do filamento metálico, notadamente para cádmio e chumbo. Em seguida, aplicou-se durante 1 s um pulso de tensão suficientemente elevado para aquecer rapidamente o filamento e, conseqüentemente, promover a vaporização do elemento de interesse como átomo ou composto metálico.

Nas condições experimentais estabelecidas, onde a tensão aplicada mantinha-se constante independentemente da variação da resistência do filamento durante o aquecimento, tem-se que a temperatura do filamento não é constante durante a primeira etapa de aquecimento. Esse efeito pode ser explicado considerando-se que inicialmente ocorreu evaporação do solvente e

esse processo consumiu a potência elétrica aplicada e impediu uma acentuada elevação da temperatura do filamento. Após completa remoção do solvente, a potência elétrica aplicada foi consumida para aquecer o filamento metálico. Portanto, dependendo da tensão aplicada durante a primeira etapa, poderia ocorrer uma elevação da temperatura do filamento suficiente para promover a remoção parcial de componentes da matriz. Ou seja, em determinadas condições experimentais, a primeira etapa de aquecimento poderia ser considerada como sendo uma etapa seqüencial de secagem e pirólise.

A mínima tensão necessária para remoção do solvente foi 0,60 V ($t = 40$ s, meio: 0,014 M de ácido nítrico). A aplicação de tensões iguais ou superiores a 0,75 V causou perdas de cádmio durante a primeira etapa (Figura III.1). Nenhum ganho significativo de sinal foi obtido na segunda etapa aplicando-se uma tensão superior a 9,00 V (Figura III.2). A aplicação de 9,0 V durante intervalo de tempo superior a 1 s também não implicou em incremento do sinal de absorbância.

As curvas obtidas para o elemento níquel também estão representadas nas Figuras III.1 e III.2 (meio: 0,014 M de ácido nítrico). Variando-se a tensão aplicada na primeira etapa, observou-se uma depressão na curva entre 0,75 V e 0,85 V e, em seguida, o sinal de absorbância permaneceu praticamente constante entre 0,90 V e 1,30 V. Optou-se por não investigar o efeito de tensões superiores a 1,30 V na primeira etapa porque a incandescência do filamento durante essa prolongada etapa de aquecimento (40 s) causaria redução na vida útil do mesmo. O

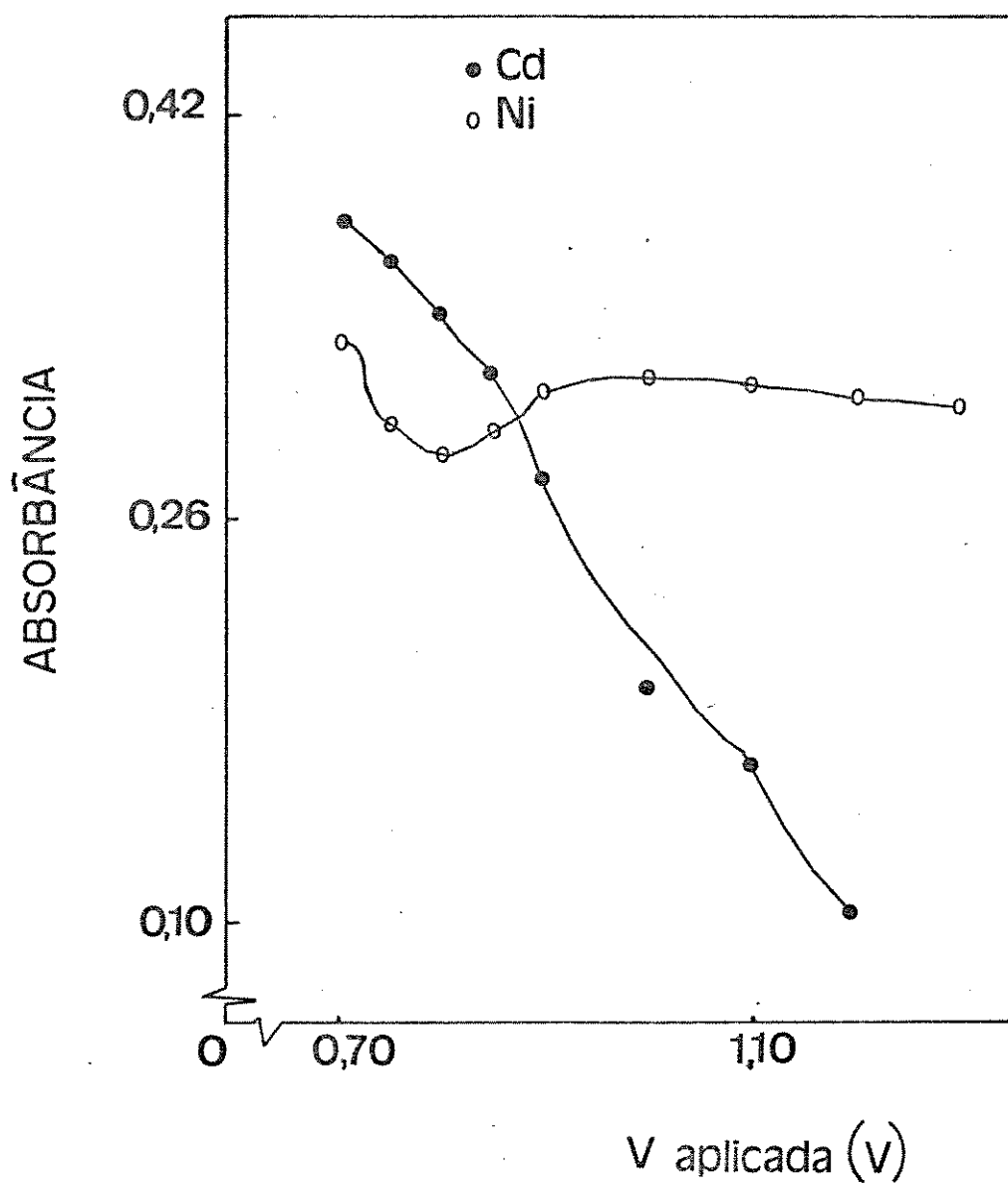


Figura III.1. Efeito da tensão aplicada na primeira etapa de aquecimento (40 s) do filamento de tungstênio sobre o sinal de absorbância de cádmio (8,0 ng/ml) e níquel (100,0 ng/ml). Meio: 0,014 M de ácido nítrico

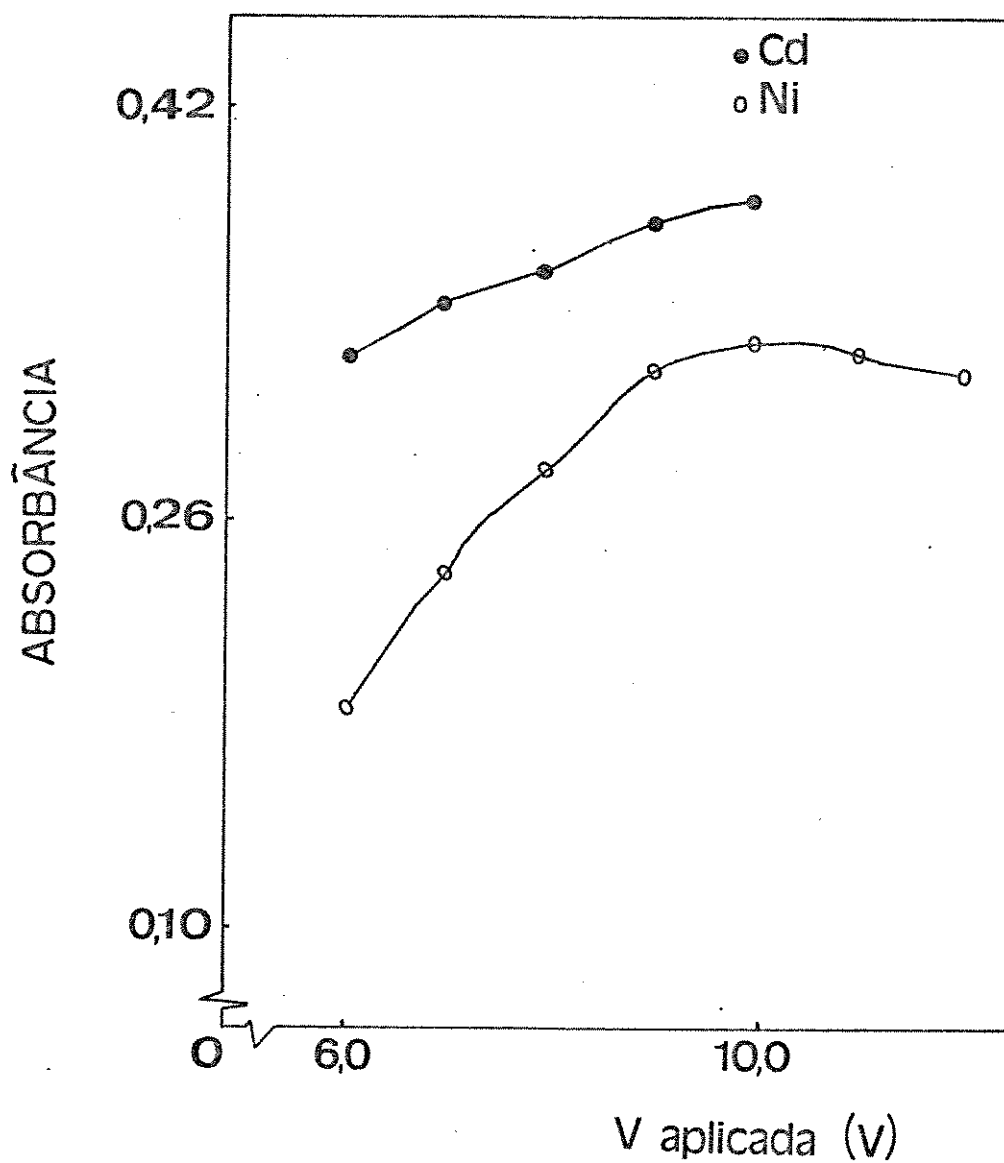


Figura III.2. Efeito da tensão aplicada na segunda etapa de aquecimento (1 s) do filamento de tungstênio sobre o sinal de absorbância de cádmio (8,0 ng/ml) e níquel (100,0 ng/ml). Meio: 0,014 M de ácido nítrico

comportamento observado para níquel pode ser explicado considerando-se a menor volatilidade desse elemento. A possibilidade da aplicação de tensões elevadas (e.g. 1,20 V) na primeira etapa, sem perdas significativas de níquel, resultou em dois aspectos analiticamente relevantes:

- (I) a remoção do solvente pode ser feita rapidamente e, assim, ciclos curtos de aquecimento e medida podem ser implementados;
- (II) o processo de pirólise pode ocorrer na primeira etapa e, dessa forma, a atomização de níquel pode ser efetuada em ausência de uma concentração elevada de espécies concomitantes.

Na segunda etapa, novamente não se observou nenhum ganho significativo de sinal quando se aplicou uma tensão superior a 9,00 V (Figura III.2).

A influência de tensões mais elevadas sobre a atomização eletrotérmica de níquel foi avaliada utilizando-se um programa em três etapas (p. 31). Nessa condição, o filamento se tornava incandescente somente durante as duas últimas etapas (6 s) e, portanto, não ocorria acentuado desgaste da superfície metálica. Empregando-se esse programa de aquecimento foi possível obter a curva de pirólise para níquel aplicando-se tensões entre 0,70 e 4,50 V na segunda etapa. Os resultados estão representados na Figura III.3. Perdas de níquel somente foram observadas quando tensões superiores a 2,50 V foram empregadas na etapa de pirólise. A possibilidade de aplicar tensões elevadas na etapa de pirólise torna mais fácil a separação entre a matriz e níquel. Essa possibilidade de separação poderá causar uma diminuição dos níveis de interferência durante o processo de atomização.

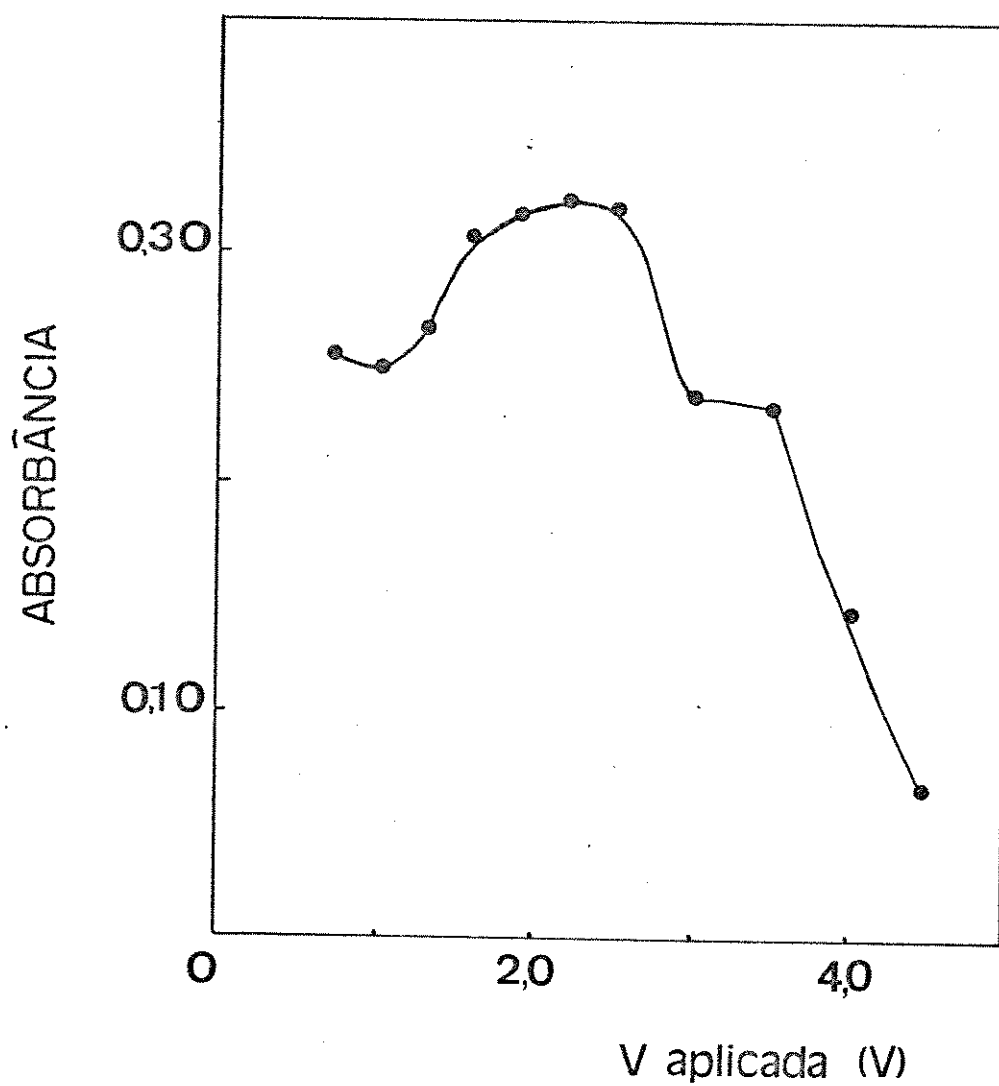


Figura III.3. Programa de aquecimento em três etapas: efeito da tensão aplicada na segunda etapa de aquecimento (5 s) do filamento de tungstênio sobre o sinal de absorbância de níquel (100,0 ng/ml). Meio: 0,014 M de ácido nítrico

Para chumbo, a influência da tensão aplicada na primeira etapa foi investigada para soluções contendo 0,014 M de ácido nítrico, 0,014 M de ácido clorídrico ou 0,014 M de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos estão representados na Figura III.4. Em meio de ácido clorídrico, o sinal de absorbância decresceu para tensões aplicadas entre 0,70 e 0,90 V e, em seguida, apresentou um patamar até 1,10 V. Para tensões superiores, o sinal decresceu continuamente. Em meio de ácido nítrico, observou-se um comportamento distinto provavelmente causado por alterações no processo de atomização. Para baixas e altas tensões, o sinal de absorbância obtido para chumbo em meio nítrico foi inferior ao obtido em meio clorídrico. Esse efeito é oposto ao observado em tubos de grafite onde, dependendo das condições experimentais, a perda de cloreto de chumbo durante a etapa de pirólise provocou acentuada redução do sinal de absorbância em meio contendo cloreto¹¹⁷. Posteriormente, serão apresentadas hipóteses sobre os prováveis mecanismos de atomização do elemento chumbo no filamento de tungstênio. A partir da Figura III.4 também se observa que, em meio nítrico, o sinal decresceu até 0,90 V e, em seguida, aumentou significativamente até 1,10 V. Em meio de ácido sulfúrico, o efeito da tensão aplicada na primeira etapa de aquecimento resultou numa curva similar àquela obtida em meio nítrico. Provavelmente, esse comportamento observado em meio nítrico e em meio sulfúrico seja causado pela formação e decomposição de diferentes óxidos metálicos de chumbo. Essa hipótese será posteriormente discutida apresentando-se dados termoquímicos relacionados com as possíveis espécies formadas.

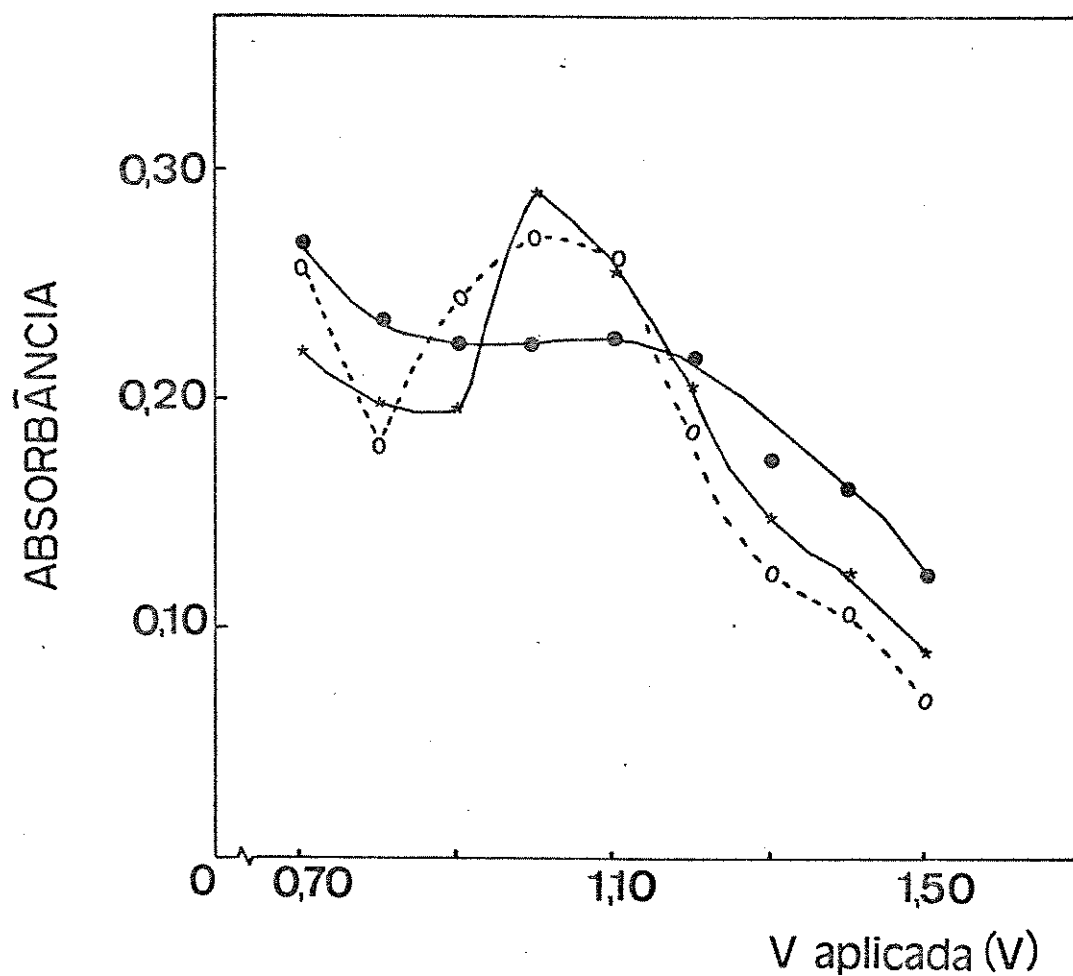


Figura III.4. Efeito da tensão aplicada na primeira etapa de aquecimento (40 s) do filamento de tungstênio sobre o sinal de absorbância de chumbo (150,0 ng/ml)

- —● 0,014 M de ácido clorídrico
- × —× 0,014 M de ácido nítrico
- ---○ 0,014 M de ácido sulfúrico

A curva de atomização para chumbo em meio 0,014 M de ácido nítrico foi similar àquela apresentada para níquel. A aplicação de 9,00 V durante 1 s foi suficiente para a atomização de chumbo.

Em meio nítrico (0,014 M), o seguinte programa de aquecimento pode ser empregado para a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel:

1. tensão aplicada: 0,70 V, tempo: 40 s;
2. tensão aplicada: 9,00 V, tempo: 1 s.

Para chumbo e níquel, em meio nítrico, um programa de aquecimento mais rápido também poderia ser adotado. Resultados satisfatórios foram obtidos para chumbo quando a primeira etapa foi executada aplicando-se 1,20 V durante 20 s. Entretanto, nessa condição a vida útil do filamento foi reduzida devido ao longo intervalo de incandescência durante a primeira etapa.

III.2. Efeito da vazão e da composição do gás de purga

"The atomization processes of elements in the argon-hydrogen atmosphere differ from those in a pure argon atmosphere." M. Suzuki & K. Ohta; Prog. Analyt. Atom. Spectrosc. 6, 49-162 (1983).

Para os elementos investigados, a variação do sinal de absorbância foi inferior a 10% quando se variou a vazão do gás de purga (90% argônio + 10% hidrogênio) entre 0,20 l / min e 0,80 l / min.

A composição do gás de purga exerceu um efeito mais

pronunciado. Assim, quando se fixou a vazão em 0,80 l / min e apenas argônio foi utilizado como gás de purga, ocorreu um decréscimo de absorbância para chumbo e níquel. Comparativamente aos sinais de absorbância obtidos em presença de hidrogênio, observou-se um decréscimo de 75% para chumbo e 85% para níquel (meio: 0,014 M de ácido nítrico). Esses resultados indicaram que o hidrogênio desempenhou um papel importante no mecanismo de atomização eletrotérmica de chumbo e níquel no filamento de tungstênio. Esse resultado está parcialmente de acordo com aquele observado por Sychra et alii⁸¹ para a atomização eletrotérmica desses elementos em tubo de tungstênio. Esses autores propuseram que o mecanismo de atomização eletrotérmica do níquel envolveu a participação do gás hidrogênio presente no gás de purga, enquanto que, para o chumbo, a atmosfera redutora não exerceu nenhum efeito significativo. Provavelmente, essa discrepância de resultados observada para a atomização eletrotérmica de chumbo em tubo ou em filamento de tungstênio esteja relacionada com as diferentes temperaturas dos gases presentes nesses atomizadores. Por outro lado, Ohta & Suzuki²⁷ mostraram que, quando chumbo foi atomizado eletrotermicamente em tubo de molibdênio, o sinal de absorbância decresceu continuamente com o aumento da concentração de hidrogênio na mistura gasosa argônio + hidrogênio.

O decréscimo de absorbância para cádmio em atmosfera isenta de hidrogênio foi menos acentuado. Para uma solução contendo 8,0 ng Cd/ml em meio 0,014 M de ácido nítrico, o sinal de absorbância decresceu apenas 15% quando se excluiu hidrogênio do gás de purga.

Considerando-se a influência do gás hidrogênio na

atomização de chumbo e níquel, realizaram-se experimentos variando a composição do gás de purga durante cada etapa de aquecimento.

Conforme procedimento apresentado no item II.5, após a primeira etapa de aquecimento, não se aplicou tensão no filamento durante 60 s e no início desse intervalo de tempo trocou-se o gás de purga (i.é. substituiu-se a mistura gasosa 90% de argônio mais 10% de hidrogênio por 100% argônio, ou vice-versa). Dessa forma, foi possível executar a primeira e a segunda etapa de aquecimento em diferentes atmosferas gasosas. Os resultados foram comparados com dados obtidos utilizando-se apenas a mistura de argônio com hidrogênio. Para chumbo, observou-se um decréscimo de 20% no sinal de absorbância quando se utilizou a mistura gasosa (argônio mais hidrogênio) em qualquer etapa de aquecimento. Ou seja, mesmo quando a mistura redutora foi excluída durante a etapa de atomização (segunda etapa), o sinal de absorbância diminuiu apenas 20%. Esse resultado indicou que provavelmente ocorreu uma reação heterogênea na primeira etapa entre compostos sólidos contendo chumbo e o gás hidrogênio. Em item posterior, essa hipótese será discutida mais detalhadamente. Observou-se um comportamento diferente para níquel. Nenhuma variação significativa do sinal de absorbância foi verificada quando se utilizou a mistura de argônio com hidrogênio apenas durante a etapa de atomização. Entretanto, quando se utilizou essa mistura apenas durante a primeira etapa de aquecimento, observou-se um decréscimo de 65% no sinal de absorbância. Essa perda de sinal foi menor do que a observada quando se utilizou

apenas argônio como gás de purga (85%), o que permite sugerir que um lento processo de redução heterogênea envolvendo compostos sólidos contendo níquel e o gás hidrogênio também pode estar ocorrendo na primeira etapa. Sychra et alii⁸¹ propuseram que, em tubo de tungstênio, óxido de níquel sólido foi reduzido pelo gás hidrogênio.

Concluindo esta investigação sobre a influência do gás hidrogênio sobre a atomização eletrotérmica de chumbo e níquel em filamento de tungstênio, realizaram-se alguns experimentos utilizando-se soluções preparadas em 0,014 M de ácido nítrico e adicionando-se ácido ascórbico (0,1% ou 1,0% m/v). Considerando-se que esse ácido orgânico, além de agir como redutor, decompõe-se termicamente ($T = 192^{\circ}\text{C}$ ⁸) gerando monóxido de carbono e hidrogênio¹¹⁸, supõe-se que, mesmo utilizando-se apenas argônio como gás de purga, a eficiência de atomização de chumbo e níquel deveria ser elevada na presença de ácido ascórbico. A confirmação dessa hipótese seria mais uma evidência do papel desempenhado pelo hidrogênio na atomização de chumbo e níquel.

Os resultados experimentais obtidos para chumbo comprovaram a hipótese realizada. Para uma solução contendo chumbo e 1,0% m/v de ácido ascórbico atomizada em presença apenas de argônio como gás de purga, o sinal de absorbância do chumbo foi idêntico ao sinal de absorbância obtido para esse elemento atomizado em atmosfera contendo a mistura de argônio mais hidrogênio. Uma diminuição de 25% do sinal de absorbância foi observada para a solução de chumbo contendo 0,1% m/v de ácido ascórbico. Os resultados obtidos para níquel foram

distintos, sendo que 60% de decréscimo de absorvância foi observado em meio 1,0% m/v de ácido ascórbico. Para a solução contendo níquel e 0,1% m/v de ácido ascórbico, o sinal de absorvância diminuiu 85%. Portanto, para chumbo ficou comprovada a necessidade de um redutor, em fase condensada ou em fase gasosa, para promover a formação da nuvem atômica.

Finalmente, deve-se ressaltar que, mesmo não sendo sempre necessário para promover a redução de óxidos metálicos, a presença de hidrogênio no gás de purga foi essencial para garantir longa vida útil para o filamento de tungstênio. Kubota & Tsukahara¹¹⁹ realizaram experimentos com um ICP-MS (espectrômetro de massa com plasma de acoplamento indutivo) equipado com um vaporizador eletrotérmico construído com tungstênio e demonstraram que a diminuição da vazão de hidrogênio causou um aumento da evaporação de tungstênio.

Adotou-se como condição de trabalho o emprego da mistura gasosa 90% de argônio mais 10% de hidrogênio em uma vazão de 0,80 l/min. Nessas condições, a vida útil média do filamento de tungstênio foi de 220 ciclos de aquecimento para soluções preparadas em meio 0,014 M de ácido nítrico.

III.3. Efeito da acidez das soluções sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel

"The acid interferences are complex in nature, and at present cannot be explained by a simple coherent theory." T. Maruta & T. Takeuchi; Anal. Chim. Acta 62, 253-259 (1972).

A concentração ácida e as características químicas do ácido empregado podem influenciar o processo de atomização e a durabilidade do filamento de tungstênio. Maruta & Takeuchi⁵⁵ investigaram a influência da acidez sobre a atomização eletrotérmica de cobre, crômio e ferro em filamento de tântalo. As interferências mais severas foram observadas para cobre.

Para o filamento de tungstênio, esse efeito foi avaliado preparando-se soluções dos elementos de interesse em ácido nítrico, clorídrico, perclórico ou sulfúrico. Os resultados obtidos estão apresentados nas tabelas III.1, III.2 e III.3.

Em meio nítrico, o sinal de absorbância do cádmio permaneceu praticamente constante, independentemente da variação da concentração ácida, e a reprodutibilidade das medidas também não foi afetada. Por outro lado, para chumbo e níquel o comportamento foi completamente diferente, observando-se um decréscimo dos sinais de absorbância com o aumento da concentração de ácido nítrico.

Em meio clorídrico, cádmio e níquel apresentaram sinais de absorbância praticamente constantes para soluções contendo concentrações crescentes do ácido. Para chumbo, observou-se

Tabela III.1. Efeito da concentração ácida sobre a atomização eletrotérmica de 8,0 ng Cd / ml. Valores entre parênteses representam os desvios-padrão relativos (n = 5)

C (M)	0,014	0,14	1,4
ácido	Absorbância		
HCl	0,322(3,4)	0,326(1,2)	0,310(3,5)
HNO ₃	0,371(4,6)	0,364(4,4)	0,398(4,8)
H ₂ SO ₄	0,360(2,9)	0,363(4,4)	0,336(3,4)
HClO ₄	0,371(3,2)	---	---

Tabela III.2. Efeito da concentração ácida sobre a atomização eletrotérmica de 150,0 ng Pb / ml. Valores entre parênteses representam os desvios-padrão relativos (n = 5)

C (M)	0,014	0,14	1,4
ácido	Absorbância		
HCl	0,236(4,7)	0,250(4,8)	0,293(5,5)
HNO ₃	0,131(4,6)	0,094(6,4)	0,080(18,7)
H ₂ SO ₄	0,147(1,2)	0,084(7,0)	0,013(28,3)
HClO ₄	0,060(10,0)	0,100(15,0)	0,032(34,4)

Tabela III.3. Efeito da concentração ácida sobre a atomização eletrotérmica de 100,0 ng Ni / ml. Valores entre parênteses representam os desvios-padrão relativos (n = 5)

C (M)	Absorbância		
	0,014	0,14	1,4
ácido			
HCl	0,248(6,8)	0,233(6,9)	0,224(2,2)
HNO ₃	0,267(3,4)	0,228(5,7)	0,165(1,8)
H ₂ SO ₄	0,231(2,5)	0,189(7,9)	0,135(6,2)
HClO ₄	0,243(5,3)	---	---

um aumento de absorvância com a elevação da concentração ácida. O efeito de concentrações crescentes de ácido perclórico foi avaliado apenas para a atomização eletrotérmica do chumbo. Comparativamente aos outros ácidos empregados, os sinais de absorvância foram acentuadamente reduzidos e a precisão também foi insatisfatória em meio perclórico.

Em meio sulfúrico, o sinal de absorvância obtido para cádmio permaneceu praticamente constante. Para chumbo e níquel, observou-se um contínuo decréscimo de sinal com o aumento da concentração ácida. Em meio 1,4 M de ácido sulfúrico, os sinais de absorvância do chumbo foram drasticamente reduzidos. Essa perda de sensibilidade pode ser justificada pela intensa evolução de fumos que ocorreu durante a primeira etapa de aquecimento. A evolução de fumos pode estar relacionada com a decomposição térmica de algum composto sólido contendo chumbo, tal como $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁸. Em tubo de grafite, Johansson et alii¹²⁰ mostraram que em presença de sulfato ocorreu a formação de sulfeto de chumbo e a perda desse composto não dissociado durante a etapa de atomização pode explicar a diminuição de sinal observada.

Analisando-se os resultados obtidos para um mesmo elemento nos diferentes ácidos, nota-se que, para chumbo, os maiores sinais de absorvância foram gerados em meio clorídrico, sendo que em meio perclórico a sensibilidade diminuiu em até 70%. Chauvin et alii⁷⁴ investigaram o efeito dos ácidos clorídrico, nítrico, fosfórico e sulfúrico sobre a atomização eletrotérmica de chumbo em filamento de tungstênio/rênio. Quando a concentração ácida foi 1000 vezes maior que a concentração de chumbo observou-

se que os maiores sinais de absorvância foram obtidos em meio nítrico, enquanto que em meio fosfórico ocorreu uma depressão de 30% do sinal. Esses autores argumentaram que a perda de sinal, que também ocorreu em meio clorídrico, pode ter sido causada pela limitação do detector em medir o rápido sinal transiente observado em meio contendo cloreto. Resultados distintos foram obtidos por Sensmeier et alii⁶⁰ empregando um atomizador de tântalo. Nesse caso, os maiores sinais de absorvância para a atomização eletrotérmica de chumbo foram obtidos em meio 0,1 M de ácido sulfúrico, sendo que concentração idêntica de ácido perclórico reduziu em 20% o sinal de absorvância.

Para cádmio, os sinais de absorvância permaneceram praticamente constantes para as diferentes soluções ácidas introduzidas no filamento de tungstênio. Esse resultado é similar àquele apresentado por Sensmeier et alii⁶⁰ para a atomização eletrotérmica de cádmio em superfície de tântalo.

Para níquel, somente soluções mais concentradas de ácido sulfúrico causaram um decréscimo do sinal de absorvância.

Conforme discussão que será apresentada em item posterior, a influência da acidez sobre a atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio, notadamente para o chumbo, parece estar relacionada com alterações nas vias de atomização.

Além disso, observou-se que soluções relativamente concentradas contendo ácidos oxidantes reduziram a vida útil do filamento de tungstênio. Em meio 1,4 M de ácido perclórico, a durabilidade do filamento foi reduzida em até 80%.

III.4. Efeito de cátions e ânions sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel

"Metallic strip atomizers were formerly commercially available. But for many elements, detection limits were poorer and interference worse." J.C. Van Loon ed.; Chemical analysis of inorganic constituents of water; (1982).

Os dados disponíveis na literatura enfocando o efeito de espécies concomitantes sobre a atomização eletrotérmica em atomizadores metálicos são conflitantes. Alguns confirmam totalmente a afirmação apresentada por Van Loon. Outros, como Cantle & West⁷⁹ compararam o desempenho de um filamento de tungstênio com um filamento de carbono e afirmaram literalmente que: "Pelo menos para os elementos investigados, o filamento de tungstênio apresentou todas as características favoráveis do filamento de carbono e, adicionalmente, teve uma maior vida útil, uma sensibilidade ligeiramente maior e uma tendência muito menor para a ocorrência de efeitos matriciais.". McIntyre et alii²⁰ apresentaram conclusão similar: "Quando um filamento de molibdênio foi usado como superfície de evaporação, os efeitos de interferência observados para os elementos estudados (i.é. cobalto, cobre e níquel) foram substancialmente menores que aqueles encontrados quando se utilizou um filamento de grafite.". Essa discrepância de resultados pode estar sendo causada por diferentes condições experimentais empregadas. Entre essas condições, a altura de observação e o gradiente de temperatura

existente entre a superfície metálica e a fase gasosa exercem uma influência crítica. O primeiro desses fatores, além de influir na ocorrência de interferências, também afeta a magnitude do sinal transiente. Já em 1971, Hwang et alii⁵⁰ mostraram que quanto mais elevada a altura de observação com relação à superfície atomizadora, tanto menor o sinal de absorbância medido para chumbo. Nesse mesmo ano, Alger et alii¹²¹ demonstraram a relação entre a altura de observação e o nível de interferências para a atomização eletrotérmica em filamento de carbono. Esses autores mostraram que quanto mais elevada a altura de observação, tanto menor o sinal de absorbância de chumbo em presença de sódio. Entretanto, quando a medida foi feita com o feixe de radiação incidindo tangencialmente sobre a superfície metálica, essa interferência foi totalmente eliminada. Segundo esses autores, a supressão de sinal ocorreu devido a interações na fase gasosa entre o elemento de interesse e as espécies concomitantes e, conseqüentemente, se a medida do sinal transiente for realizada antes da ocorrência dessas reações em fase gasosa, i.é. imediatamente acima da superfície atomizadora, a ocorrência de interferências será praticamente eliminada. Se esse comentário estiver correto, pode-se supor que um forno metálico com ambiente isotérmico também deverá minimizar a ocorrência de interferências.

Para o filamento de tungstênio, o estudo de interferências foi realizado com soluções contendo os elementos de interesse e diferentes concentrações dos possíveis cátions ou ânions interferentes.

As porcentagens de interferência foram calculadas considerando-se os sinais obtidos para o elemento metálico em ausência e presença do possível interferente. Se a variação de sinal em presença de um dado íon coincidiu com o resultado médio - considerando também o desvio-padrão - obtido para soluções contendo apenas os elementos de interesse, concluiu-se que não ocorreu nenhum processo significativo de interferência. Caso contrário, uma interferência positiva indica que ocorreu um aumento de sinal em presença do elemento interferente, ou uma interferência negativa indica a ocorrência de uma diminuição de sinal.

A influência de concentrações crescentes de sódio, potássio, cálcio e magnésio sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel foi investigada e os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas III.4, III.5 e III.6, respectivamente.

As interferências menos intensas foram observadas para cádmio, sendo que apenas sódio e potássio em concentrações mais elevadas causaram uma diminuição de sinal. Em estudo realizado por Ohta et alii⁴⁹ sobre a atomização eletrotérmica de cádmio em tubo de platina, também se observou uma reduzida ocorrência de interferências. Contudo, nesse caso, nenhum efeito foi causado por metais alcalinos e magnésio, enquanto que cálcio (2,5 pg Cd / 2500 ng Ca) reduziu em 20% o sinal de absorbância.

As interferências mais intensas ocorreram para chumbo. Para esse elemento, quaisquer dos metais alcalinos ou alcalino-terrosos investigados causaram acentuado aumento no sinal de absorbância. Provavelmente, esse efeito esteja relacionado com a

Tabela III.4. Efeito de sódio, potássio, cálcio e magnésio sobre a atomização eletrotérmica de 8,0 ng Cd / ml

Interferente	C (mg/l)		
	1,0	10,0	100,0
% interferência			
Na	0	-23,4	-43,9
K	0	-24,2	-40,1
Ca	0	0	0
Mg	0	0	0

Tabela III.5. Efeito de sódio, potássio, cálcio e magnésio sobre a atomização eletrotérmica de 150,0 ng Pb / ml

Interferente	C (mg/l)		
	1,0	10,0	100,0
% interferência			
Na	+58,0	+132,0	+136,0
K	+30,6	+ 30,6	+ 79,3
Ca	+45,8	+ 94,5	+102,1
Mg	+44,4	+ 94,9	+ 82,8

Tabela III.6. Efeito de sódio, potássio, cálcio e magnésio sobre a atomização eletrotérmica de 100,0 ng Ni / ml

Interferente	C (mg/l)			
	1,0	10,0	100,0	
% interferência				
Na	0	0	-25,5	
K	0	0	-19,2	
Ca	-45,7	-67,2	-75,2	
Mg	-19,6	-44,7	-68,8	

formação preferencial de óxidos do elemento interferente, possibilitando uma formação mais eficiente da nuvem atômica de chumbo metálico. Ou seja, supõe-se que estejam ocorrendo equilíbrios competitivos para formação de óxidos metálicos e, nessa situação, a formação de chumbo metálico está favorecida. Esse efeito causado por metais alcalinos e alcalino-terrosos sobre a atomização eletrotérmica de chumbo no filamento de tungstênio difere significativamente de outros estudos previamente realizados. Assim, de acordo com os resultados apresentados por Newton & Davis⁷⁵, cálcio e magnésio não afetaram o sinal de absorbância do chumbo, e sódio e potássio causaram um aumento de sinal de 30% e 10%, respectivamente. Esse estudo foi realizado em atmosfera gasosa isenta de hidrogênio e para concentrações de interferente 1000 vezes maior que a concentração de chumbo. Para essa mesma razão entre a espécie de interesse e o elemento interferente, Alger et alii¹²¹ observaram que sódio, cálcio e magnésio não interferiram no sinal de chumbo atomizado eletrotermicamente em filamento de carbono. A presença de potássio causou um decréscimo de 30% no sinal de absorbância. Conforme discussão prévia, provavelmente essa discrepância de resultados esteja relacionada com as diferentes condições experimentais adotadas.

A ocorrência de interferências sobre um dado elemento atomizado eletrotermicamente depende das características matriciais da amostra, do programa de aquecimento, da altura de observação, da velocidade de aquecimento do atomizador, da composição do gás de purga, da composição da atmosfera circundante, da temperatura da superfície do atomizador, do

corretor de fundo empregado e da temperatura dos gases presentes no atomizador. A influência desse último fator foi investigada por Amos et alii¹²² e por Aggett & West¹²³. Utilizando uma chama de difusão de hidrogênio sobre um atomizador eletrotérmico de tira de carbono, Amos et alii¹²² mostraram que o nível de interferências sobre o sinal de chumbo foi menor do que o observado quando somente o atomizador eletrotérmico foi empregado. Esses autores argumentaram que provavelmente a redução de interferências tenha sido causada pelo ambiente redutor proporcionado pela chama de difusão de hidrogênio. Contudo, parece provável que o aumento de temperatura da fase gasosa seja o principal responsável pela atenuação de interferências. Aggett & West¹²³ utilizaram um forno com dois filamentos de carbono para demonstrar que a interferência de espécies concomitantes sobre a atomização eletrotérmica de ouro ocorreu na fase gasosa e quando o gás de purga - argônio - foi pré-aquecido observou-se uma redução do nível de interferências. Esse gradiente de temperatura entre a superfície metálica e a fase gasosa poderá afetar o desempenho do forno com filamento de tungstênio, uma vez que esse se constitui em um forno tipicamente não isotérmico.

Para níquel, os metais alcalinos e alcalino-terrosos causaram uma diminuição do sinal, i.é. ocorreu um processo de interferência negativa.

Uma avaliação preliminar deste efeito foi realizada para níquel usando um programa de aquecimento em três etapas. Nessa situação, o filamento permaneceu incandescente durante toda a segunda etapa quando se aplicou uma tensão de 2,50 V. Nessa

condição de trabalho, a temperatura da fase gasosa é superior àquela resultante do emprego de um programa de aquecimento em duas etapas com baixa tensão aplicada na primeira etapa (i.é. 0,70 V). Assim, utilizando-se o programa de aquecimento em três etapas, que supostamente possibilita minimizar o gradiente de temperatura no forno com filamento de tungstênio, investigou-se a interferência de sódio (100,0 mg/l), potássio (10,0 mg/l), cálcio (10,0 mg/l) e magnésio (10,0 mg/l) sobre a atomização eletrotérmica de níquel. Nenhuma interferência foi causada pelo potássio. Os demais cátions causaram uma interferência negativa de 40% sobre o sinal de níquel. Comparando-se com os dados apresentados na tabela III.6, conclui-se que, para o programa de aquecimento em três etapas, a interferência causada pelo sódio foi mais severa, enquanto que para o cálcio ocorreu uma atenuação da interferência e para o magnésio nenhuma alteração significativa ocorreu. Como não se observou nenhuma tendência clara no sentido de agravar ou atenuar o processo de interferência, tornou-se difícil racionalizar algum possível efeito causado pela atomização eletrotérmica de níquel em ambiente com menor gradiente de temperatura. Além disso, considerando-se que as temperaturas envolvidas não foram medidas experimentalmente, nenhuma afirmação concreta pode ser feita sobre a magnitude dos gradientes de temperatura envolvidos e eventuais efeitos sobre os processos de interferência. Esse estudo preliminar visou apenas subsidiar futuros experimentos relacionados com o gradiente de temperatura no forno com filamento de tungstênio e a ocorrência de interferências. Ressalte-se ainda que a tentativa de realizar medidas com dois

filamentos de tungstênio para avaliar se o processo de interferência ocorria em fase gasosa ou condensada não foi bem sucedida.

O efeito de ânions sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel pode ser deduzido a partir do estudo realizado enfocando a influência da acidez sobre o processo de atomização eletrotérmica.

Para cádmio, os ânions cloreto, nitrato e sulfato, mesmo em elevadas concentrações, não exerceram nenhum efeito sobre os sinais de absorbância (ca. 50000 mg Cl^- / l, ca. 85000 mg NO_3^- / l e ca. 135000 mg SO_4^{2-} / l).

Para chumbo, ocorreu um aumento de sinal de absorbância com a elevação da concentração de cloreto, enquanto que concentrações elevadas de nitrato e sulfato causaram uma diminuição do sinal de absorbância. Ohta & Suzuki¹³ também mostraram que, em um atomizador tubular de molibdênio, sulfato causou uma redução de 60% no sinal de absorbância. A atomização eletrotérmica de níquel em filamento de tungstênio, em meio contendo nitrato ou sulfato, gerou resultados similares aqueles observados para chumbo. Porém, para esse elemento o sinal de absorbância não foi afetado pela presença de cloreto.

O efeito de fosfato sobre a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel será discutido no item relacionado com modificadores químicos.

III.5. Investigação preliminar sobre o uso de modificadores químicos

"...the atomization of lead is attained more satisfactorily from organic complexes than from inorganic compounds." K. Ohta & M. Suzuki; Anal. Chim. Acta 83, 381-384 (1976).

Distintamente do que ocorre para a atomização eletrotérmica em fornos de grafite, modificadores químicos vêm sendo pouco utilizados com atomizadores eletrotérmicos metálicos. Além dos trabalhos efetuados com tiouréia²⁷⁻³², enxofre^{33,38-39} e tiocianato de amônio^{91,93}, apenas Ohta et alii⁹⁰ e Komárek & Gánóczy¹⁰⁴ realizaram estudos utilizando lântanio e Ivanova et alii¹⁰⁰ empregaram cloreto de paládio.

No estudo realizado com o filamento de tungstênio, a presença de paládio causou uma diminuição do sinal de absorbância para os três elementos investigados. Assim, para cádmio, chumbo e níquel observou-se um decréscimo de 45%, 70% e 90% respectivamente, dos sinais de absorbância. O uso de fosfato também causou perda de sinal para esses elementos. Nesse caso, a maior atenuação de sinal ocorreu para cádmio (40%), enquanto que para chumbo e níquel o decréscimo de sinal foi de 20%. Supõe-se que esse efeito seja causado pela formação de sais refratários (e.g. $Pb_3(PO_4)_2$) ou de compostos intermetálicos (e.g. Pd_3Pb) que dificultam o processo de atomização. Para chumbo, a formação desses compostos refratários em tubo de grafite foi comprovada por Wendl & Müller-Vogt¹²⁴. Pode-se supor ainda que a baixa eficiência de atomização em filamento de tungstênio seja causada

pela baixa temperatura da fase vapor e pelo reduzido tempo de residência das espécies vaporizadas no interior do forno com filamento. Esse reduzido tempo de residência foi causado pela elevada velocidade de aquecimento do filamento de tungstênio e pela não interrupção do gás de purga durante a etapa de atomização (vazão: 0,80 l/min).

Em meio de fluoreto de amônio, os sinais de absorbância para cádmio e chumbo não foram afetados e o sinal para níquel foi reduzido em 50%. Essa perda de sinal pode estar relacionada com a sublimação de fluoreto de níquel a 1000°C ⁸.

Os efeitos mais interessantes foram causados por modificadores orgânicos sobre a atomização eletrotérmica de chumbo. Para soluções contendo esse elemento e 0,1% ou 1,0% m/v de ácido ascórbico, o sinal de absorbância praticamente duplicou. Como o ácido ascórbico em solução é um redutor e seus produtos de pirólise também têm caráter redutor¹¹⁸, não foi possível estabelecer se esse modificador atuou em fase condensada ou em fase gasosa. Contudo, em meio 0,1% m/v de Na_2EDTA , que em solução não apresenta caráter redutor, o sinal de absorbância para o chumbo aumentou em 50%. Porém, como produtos de pirólise não gasosos com caráter redutor também podiam estar sendo formados, o experimento em meio de Na_2EDTA também não elucidou o mecanismo de ação desses modificadores orgânicos. Nesse sentido, deve-se ressaltar que em alguns experimentos observou-se visualmente a deposição de partículas sólidas de carbono sobre o filamento de tungstênio. Essas partículas se desprendiam aleatoriamente durante a etapa de atomização e causavam sinais anômalos de

absorção não-atômica (Figura III.5). Em tubo de grafite, a formação de carbono sólido através da pirólise do ácido ascórbico foi experimentalmente demonstrada por Imai & Hayashi¹²⁵.

O efeito dos modificadores orgânicos sobre a atomização eletrotérmica de cádmio e níquel foi completamente diferente daquele acima apresentado para chumbo. Assim, enquanto que para níquel não ocorreu nenhuma variação de sinal em meio de ácido ascórbico e um decréscimo de 20% de sinal para uma solução contendo Na_2EDTA , para cádmio ambos modificadores reduziram acentuadamente o sinal de absorbância (i.é. 40% em meio de ácido ascórbico e 75% em meio de Na_2EDTA).

Saliente-se que pelo procedimento adotado nesse estudo, os dados também podem ser interpretados como efeito de espécies concomitantes sobre a atomização eletrotérmica do elemento metálico. Como, em geral, o modificador químico adicionado causou acentuada variação do sinal de absorbância para um dado elemento, considerou-se que a investigação do efeito da tensão aplicada sobre a atomização eletrotérmica na presença do modificador químico não seria relevante. Esse efeito foi avaliado apenas para soluções contendo chumbo e ácido ascórbico, sendo que a presença desse modificador não aumentou a estabilidade térmica do chumbo. Esse resultado não foi surpreendente considerando-se que, para a atomização eletrotérmica de chumbo em tubo de grafite, o uso de ácido ascórbico como modificador causou uma redução na temperatura de atomização de chumbo¹²⁶. Esse mesmo efeito foi observado por Guevremont et alii¹²⁷ para a atomização de cádmio em tubo de grafite em presença do sal tetrassódico de EDTA.

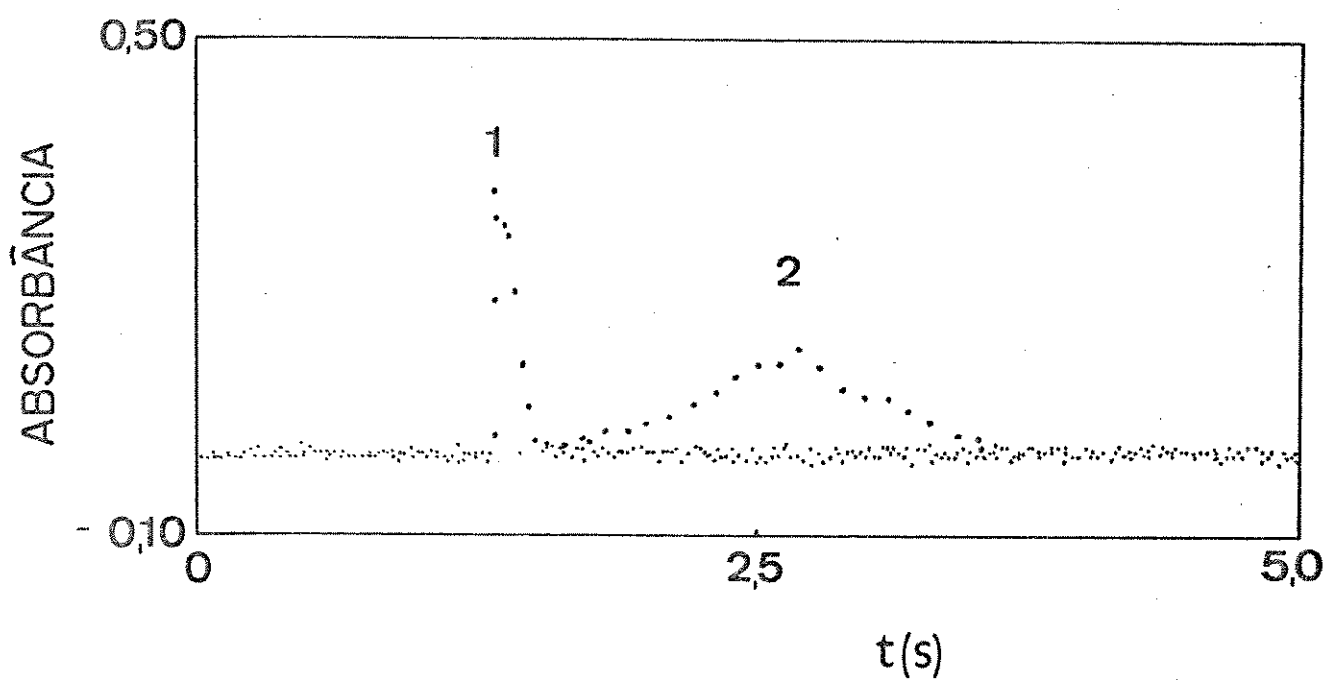


Figura III.5. Sinal de absorção não-atômica (2) causado pela volatilização de partículas sólidas de carbono. O sinal (1) é o sinal de absorção atômica de 150,0 ng Pb / ml em meio 0,014 M de ácido nítrico + 1,0% m / v ácido ascórbico

Por outro lado, o maior obstáculo para empregar analiticamente o ganho de sensibilidade para chumbo em meio contendo modificadores orgânicos foi a alteração da superfície metálica por partículas de carbono que se depositaram aleatoriamente após consecutivos ciclos de aquecimento. Essas partículas afetaram a reprodutibilidade das medidas e reduziram a resistência mecânica do filamento de tungstênio. Segundo Komárek & Gánóczy¹⁰⁴, tungstênio tornou-se quebradiço após 40 ciclos de aquecimento em uma atmosfera contendo carbono.

III.6. Influência da velocidade de aquecimento sobre o perfil do sinal analítico

"On montre que, contrairement au chauffage normal, le chauffage rapide permet, maintenant, d'atomiser un élément volatil sans pratiquement covolatiliser sa matrice, par suite du déplacement des températures optimales d'atomisation." C. Riandey et alii; Spectrochim. Acta 35B, 765-773 (1980).

A resolução temporal dos sinais de absorção atômica e não-atômica obtidos por atomização eletrotérmica em forno de grafite é afetada pela velocidade de aquecimento. Esse efeito foi demonstrado por Riandey et alii¹²⁸ para elementos voláteis presentes em matrizes salinas.

Considerando-se que superfícies metálicas podem ser mais rapidamente aquecidas que superfícies grafiticas, o efeito da velocidade de aquecimento sobre a resolução temporal dos

sinais poderia ser melhor explorado empregando-se atomizadores metálicos. Segundo Krakovská¹⁰³, um tubo de grafite pode ser aquecido com uma fonte elétrica convencional em uma velocidade máxima de 2 K / ms, enquanto que uma superfície de tungstênio pode ser aquecida a uma velocidade de até 30 K / ms.

A separação temporal dos sinais de absorção atômica e não-atômica tornará mais exata e precisa a correção instrumental do sinal analítico. Além disso, maiores velocidades de aquecimento provavelmente aumentarão a sensibilidade e reduzirão o nível de interferências¹²⁹.

Assim, com o objetivo de avaliar o efeito da velocidade de aquecimento sobre os sinais de absorção atômica e não-atômica, prepararam-se soluções contendo o íon metálico e diferentes concentrações de cloreto de sódio (0,0 a 3,0% m/v). Essa investigação foi feita mais detalhadamente para chumbo, uma vez que, conforme dados previamente apresentados, os sinais de absorbância de cádmio e níquel decresceram em meio contendo sódio.

Para uma solução contendo apenas 150,0 ng Pb / ml, a influência da tensão aplicada sobre o perfil de sinal transiente de absorbância está representado na Figura III.6. Pode-se verificar que o tempo de atomização, definido como o intervalo de tempo transcorrido entre o início do sinal e o sinal máximo de absorbância, decresceu de 160 para 70 ms quando a tensão aplicada variou entre 5,00 e 9,00 V. Esses dados estão de acordo com os dados teóricos apresentados por Cresser & Mullins¹²⁹, podendo-se então afirmar que quanto maior a tensão aplicada, maior a velocidade de aquecimento e, conseqüentemente, menor o tempo

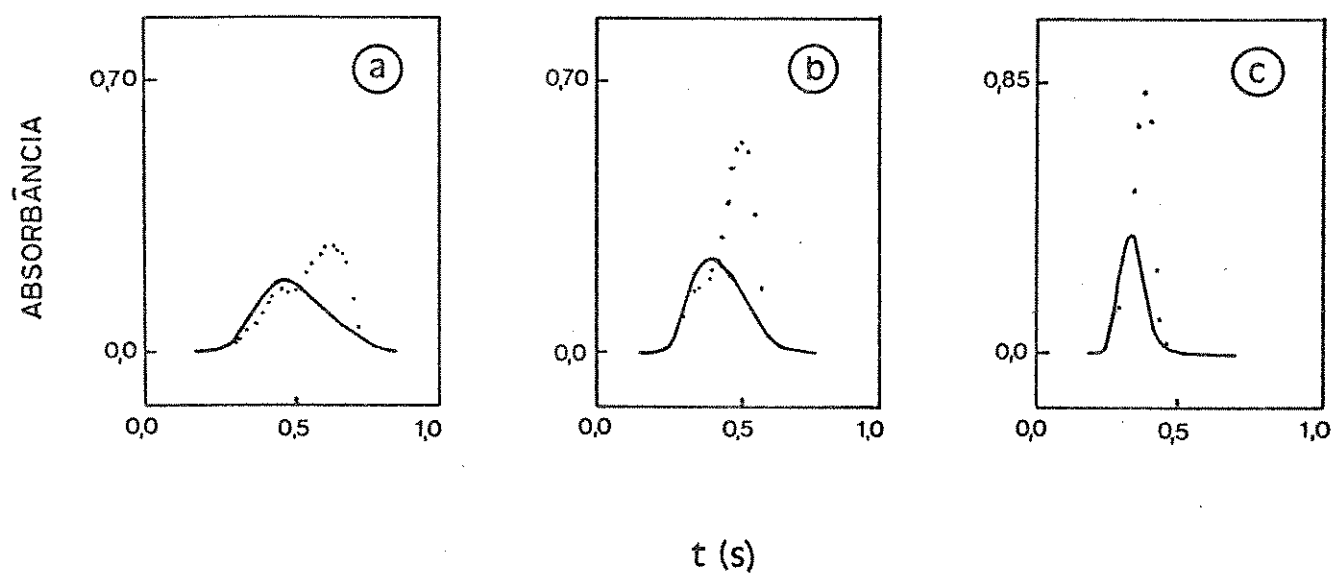


Figura III.6. Efeito da tensão aplicada sobre os perfis dos sinais de absorção atômica (AA) e não-atômica (BG). Resultados foram obtidos independentemente para soluções aquosas contendo 150,0 ng Pb / ml ou 2,0% m / v NaCl. Linhas sólidas representam o sinal de absorbância para o chumbo (AA) e linhas pontilhadas representam os sinais de absorbância para a solução salina (BG)

(a) 5,0 V

(b) 6,0 V

(c) 9,0 V

de atomização. Por outro lado, o tempo de residência, definido como o intervalo de tempo transcorrido entre o início e o término do sinal de absorbância, variou entre 500 e 240 ms quando se aumentou a tensão aplicada de 5,00 para 9,00 V. Esse efeito pode ser justificado considerando-se a temperatura da atmosfera gasosa e a difusão da nuvem metálica. Gregoire & Hall⁸⁴ também demonstraram experimentalmente que, em um atomizador eletrotérmico construído com uma tira de tungstênio, quanto maior a velocidade de aquecimento, menores os tempos de atomização e residência.

O efeito da tensão aplicada sobre o tempo de residência também foi investigado para uma solução contendo somente 2,0% m / v NaCl (Figura III.6). O tempo de residência foi igual para os sinais de absorção atômica e não-atômica, porém o intervalo de tempo entre os máximos sinais de absorbância aumentou com a diminuição da tensão aplicada. Desse modo, quando se aplicou 5,00 V na etapa de atomização a separação temporal entre esses sinais foi de 160 ms. Aplicando-se 9,00 V, esse valor decresceu para aproximadamente 50 ms. Esses resultados estão de acordo com os dados apresentados por Riandey et alii¹²⁸. Esses autores demonstraram que, em forno de grafite, uma melhor resolução de sinais foi obtida empregando-se uma menor temperatura de atomização. A partir de dados relacionando a resistividade do tungstênio e temperatura⁸, pode-se estimar que a temperatura do filamento foi de 2000 e 2500°C aplicando-se 6,00 e 9,00 V, respectivamente.

Verificou-se também que os sinais transientes obtidos para chumbo foram modificados em presença de cloreto de sódio

(Figura III.7). A influência do cloreto de sódio provavelmente está relacionada com alterações no mecanismo de atomização. Para uma mesma tensão aplicada (6,00 V), o tempo de atomização do sinal transiente do chumbo foi reduzido de 160 para 85 ms quando uma solução contendo 150,0 ng Pb / ml foi atomizada em ausência e em presença de 2,0% m / v NaCl, respectivamente. Komárek & Gánóczy¹⁰⁴ mostraram que diversos elementos (e.g. cálcio, bário, estrôncio, lântanio etc) causaram uma diminuição dos tempos de atomização e residência dos sinais transientes obtidos para a atomização eletrotérmica de európio em tubo de tungstênio. Segundo esses autores, provavelmente esse efeito foi causado por alterações na velocidade do processo de atomização.

O efeito de cloreto de sódio sobre o sinal de absorbância do chumbo está representado na Figura III.8.

A separação temporal de sinais foi parcialmente obtida quando uma solução contendo 150,0 ng Pb / ml + 2,0% m / v NaCl foi atomizada aplicando-se baixa tensão na etapa de atomização (Figura III.9). Pode-se supor que a separação dos sinais de absorção foi causada por efeitos do cloreto de sódio e da velocidade de aquecimento sobre o mecanismo de atomização do chumbo.

A separação temporal entre os sinais de absorção atômica e não-atômica possibilitou uma melhor precisão para a medida da absorção de chumbo. Assim, para uma solução contendo 200,0 ng Pb / ml + 2,0% m / v NaCl, o desvio-padrão relativo foi 2,4% (n = 10) quando os sinais foram parcialmente resolvidos, i.é. aplicando-se 6,00 V na etapa de atomização. Para sinais não

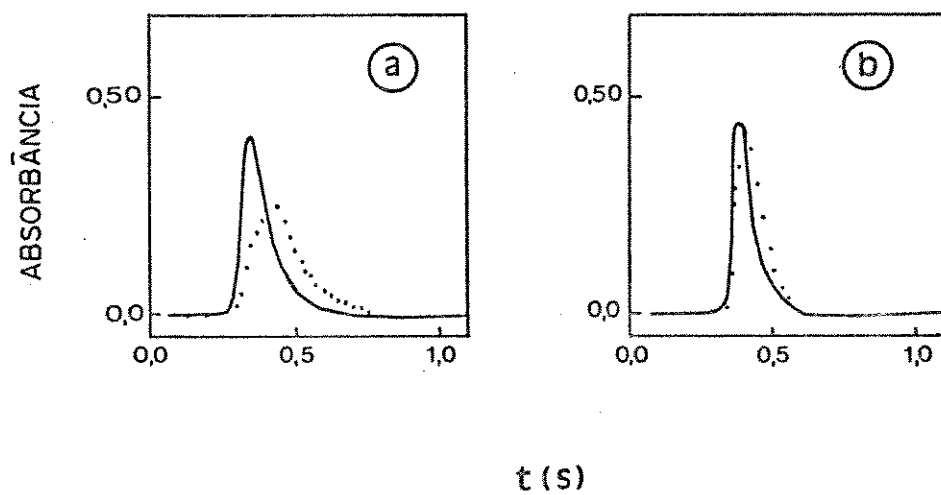


Figura III.7. Sinais de absorção atômica para uma solução contendo 150,0 ng Pb / ml. Traço contínuo representa a atomização em presença de 2,0% m / v NaCl e linha pontilhada em ausência desse sal

(a) 6,0 V

(b) 9,0 V

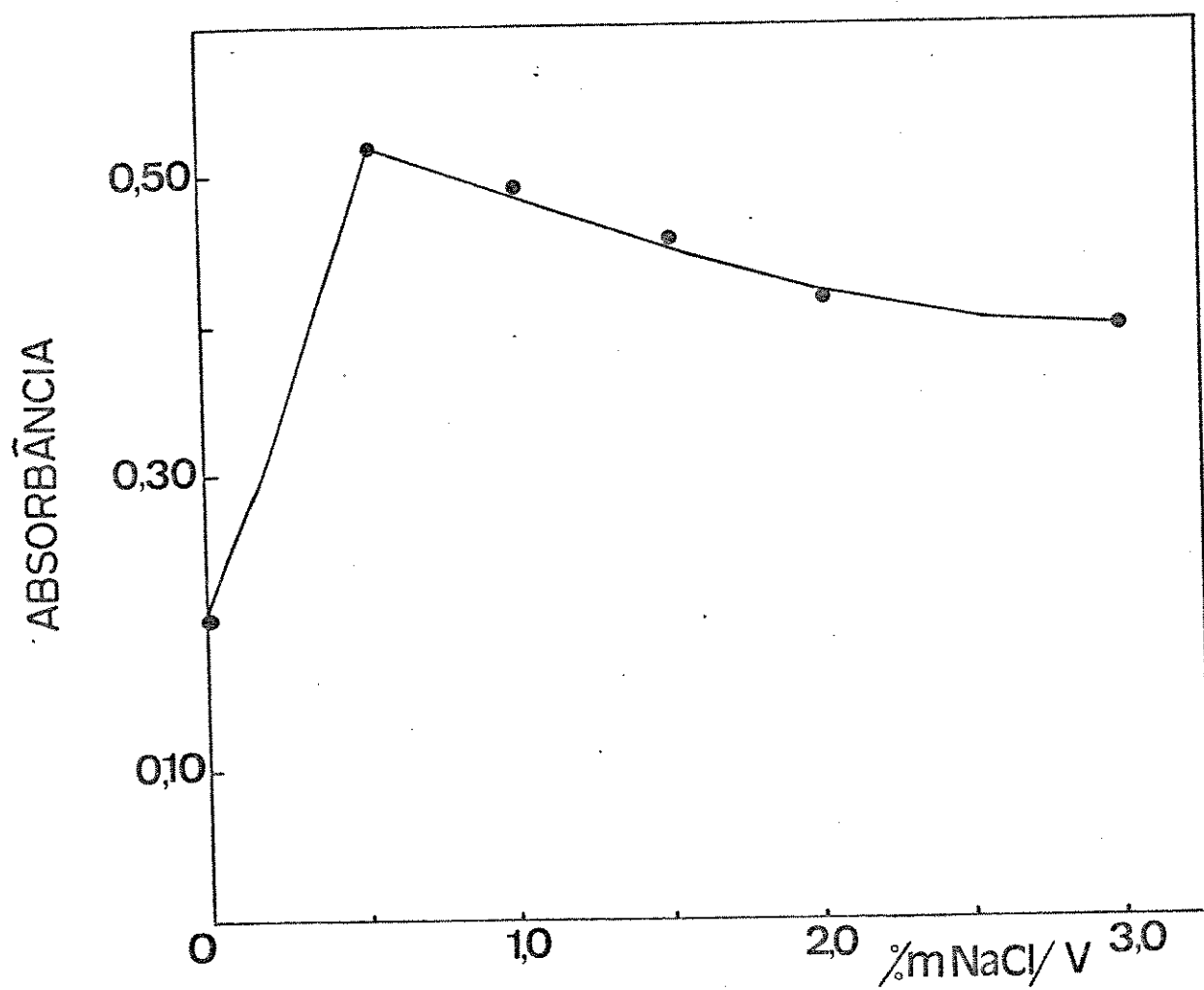


Figura III.8. Efeito de cloreto de sódio sobre o sinal de absorção atômica de 150,0 ng Pb / ml

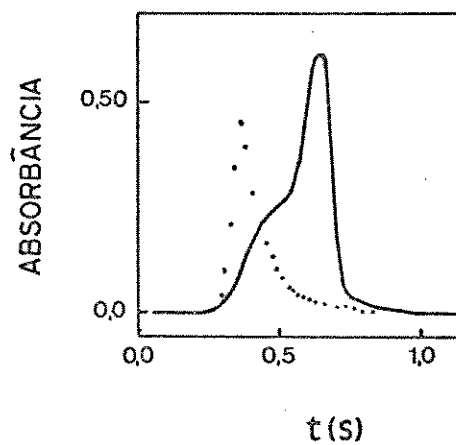


Figura III.9. Sinais de absorção atômica e não-atômica registrados simultaneamente para uma solução aquosa contendo 150,0 ng Pb / ml em 2,0% m / v NaCl. Traço contínuo representa o sinal de absorção não-atômica e linha pontilhada representa o sinal de absorção atômica

resolvidos (tensão aplicada: 9,00 V), o desvio-padrão relativo foi 5,5% ($n = 10$). Como esperado, a correção instrumental do sinal de absorção foi mais reprodutível quando o sinal de absorção atômica foi menos afetado pelo sinal de absorção não-atômica. Deve-se salientar que rápidos sinais de absorção não-atômica podem causar erros na correção instrumental do sinal¹³⁰.

As curvas analíticas para soluções aquosas contendo chumbo isentas de cloreto de sódio e contendo 2,0% m / v desse sal estão representadas na Figura III.10. Esses dados foram obtidos aplicando-se uma tensão de 6,00 V durante 1,0 s na etapa de atomização. Em meio contendo NaCl, a sensibilidade foi aumentada e obteve-se uma concentração característica de 2,9 ng Pb / ml 1%. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade de se determinar diretamente chumbo em amostras salinas por atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio. A salinidade das amostras precisa ser conhecida e as soluções de referência devem conter concentração salina idêntica às amostras. O emprego de modificadores químicos é desnecessário.

Em tubo de molibdênio, observou-se um comportamento distinto para a atomização de chumbo em presença de cloreto de sódio²⁷. Nesse caso, para uma solução contendo 0,04 ng Pb + 10 ng NaCl, observou-se a ocorrência de um pico duplo e, aumentando-se para 100 ng a massa do sal, obteve-se um único pico. Comparando-se esse sinal com o sinal de chumbo em ausência de cloreto de sódio, pode-se notar que o sal causou um aumento do tempo de residência e da altura do sinal de absorbância. Esses efeitos foram eliminados introduzindo-se 5000 ng de tiouréia.

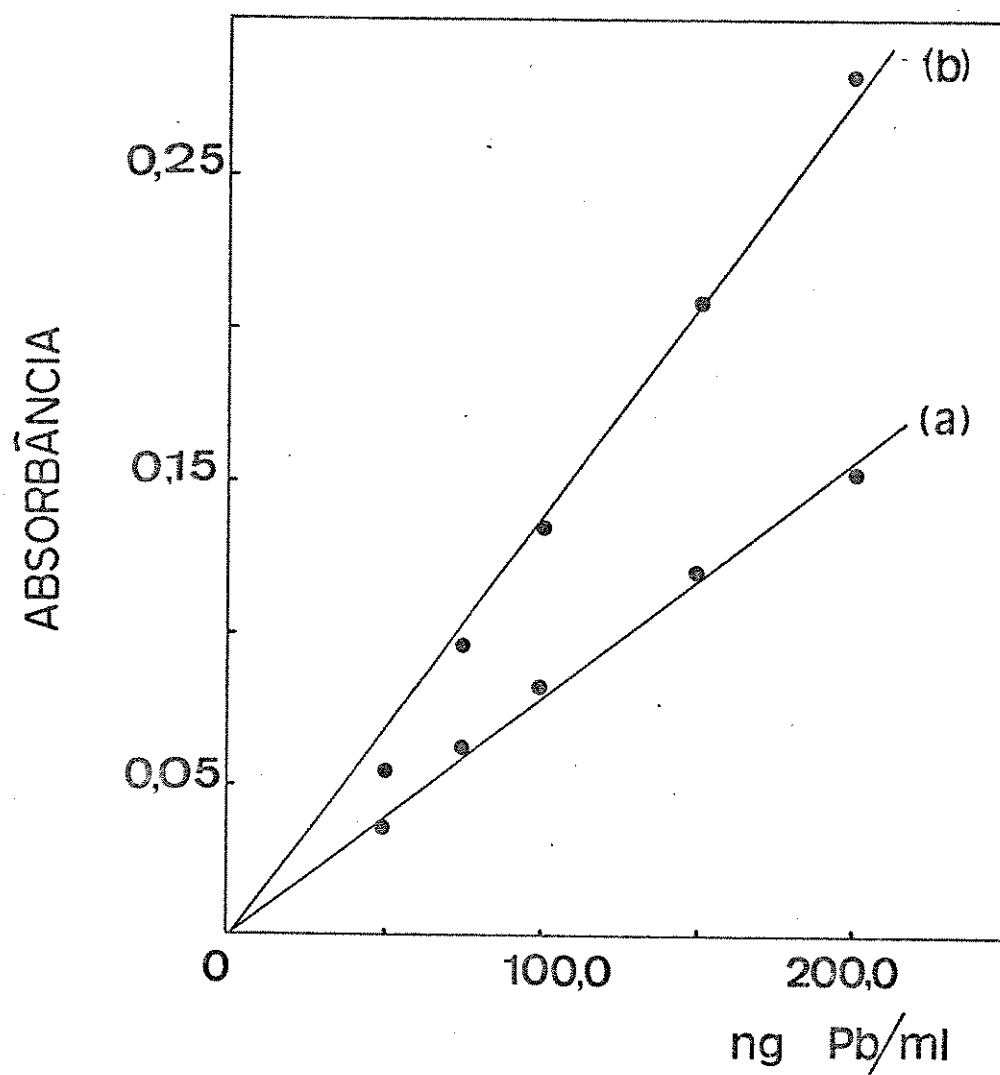


Figura III.10. Curvas analíticas para chumbo

(a) em H₂O (coeficiente correlacional: 0,9976)

(b) em 2,0% m / v NaCl (coeficiente correlacional: 0,9998)

Para cádmio e níquel, o efeito da velocidade de aquecimento sobre a resolução temporal dos sinais de absorção atômica e não-atômica é de pouca relevância analítica uma vez que a presença de sódio causou um decréscimo dos sinais de absorção atômica (conforme tabelas III.1 e III.3). Assim, realizou-se um estudo preliminar apenas para níquel. Para uma solução aquosa desse elemento preparada em meio 2,0% m/v NaCl, o sinal de absorção não-atômica antecedeu o sinal de absorção atômica quando se aplicou uma tensão de 6,00 V na etapa de atomização, porém, essa baixa tensão aplicada não foi suficiente para uma atomização eficiente de níquel. Além disso, o sinal de absorção atômica obtido em presença de cloreto de sódio foi a metade daquele obtido para a solução isenta do sal.

Considerando-se a menor volatilidade do níquel, também pode-se empregar um programa de aquecimento em três etapas para remoção de componentes mais voláteis presentes na matriz. Provavelmente, esse procedimento seria mais vantajoso que a tentativa de explorar efeitos causados pela velocidade de aquecimento sobre o mecanismo de atomização.

III.7. Cádmio, chumbo e níquel: precisão, curvas analíticas e massas características

"To permit comparison of the sensitivity, i.e. the slope of the calibration curve for an element under given conditions, the terms characteristic concentration and characteristic mass are used. This is the concentration c_0 or the mass m_0 of the analyte element corresponding to a net absorption of 1% or an absorbance of 0.0044." B. Welz; Atomic absorption spectrometry, (1985).

O desvio-padrão relativo para quaisquer dos elementos investigados variou entre 0,5% e 6,0% ($n = 10$) para a faixa de concentrações das soluções de referência. Os sinais de absorbância representados na Figura III.11 também demonstram a reprodutibilidade obtida para a atomização eletrotérmica no forno com filamento de tungstênio.

As curvas analíticas obtidas para soluções de referência contendo o elemento metálico em meio 0,014 M de ácido nítrico estão representadas nas Figuras III.12, III.13 e III.14.

As massas características foram calculadas empregando-se a equação¹¹⁰:

$$M = \frac{C \cdot V \cdot 0,0044}{A}$$

onde:

- M - massa característica (pg/1%);
C - concentração do íon metálico em solução (ng / ml);
V - volume de solução introduzido no atomizador (μ l);
A - absorbância (altura de pico).

Os resultados foram calculados para a solução de referência contendo a menor concentração de cada um dos elementos metálicos, ou seja 2,0 ng Cd / ml, 50,0 ng Pb / ml ou 25,0 ng Ni / ml, e os dados obtidos estão apresentados na Tabela III.7, juntamente com dados de literatura para atomização eletrotérmica em tubo de tungstênio e em tubo de grafite. Esses resultados evidenciam que a sensibilidade obtida para a atomização eletrotérmica de cádmio, chumbo e níquel em filamento de tungstênio foi similar àquela obtida com outros atomizadores.

Considerando-se que a sensibilidade obtida foi satisfatória, pode-se supor que provavelmente a maior limitação para o uso do filamento de tungstênio como um sistema de baixo custo para atomização eletrotérmica reside no ambiente tipicamente não isotérmico desse atomizador. Bruhn et alii¹⁰² mostraram que a temperatura da fase gasosa - medida 1,0 mm acima da superfície metálica - foi 500°C inferior à temperatura da fase gasosa medida 0,2 mm acima da superfície metálica para um atomizador eletrotérmico aberto com filamento de tungstênio⁹⁸. Esse intenso gradiente de temperatura pode agravar processos de interferências em fase gasosa. Entretanto, não se pode descartar a possibilidade de que a elevada velocidade de aquecimento do filamento metálico cause uma modificação do mecanismo de atomização tornando menos significativo o gradiente de

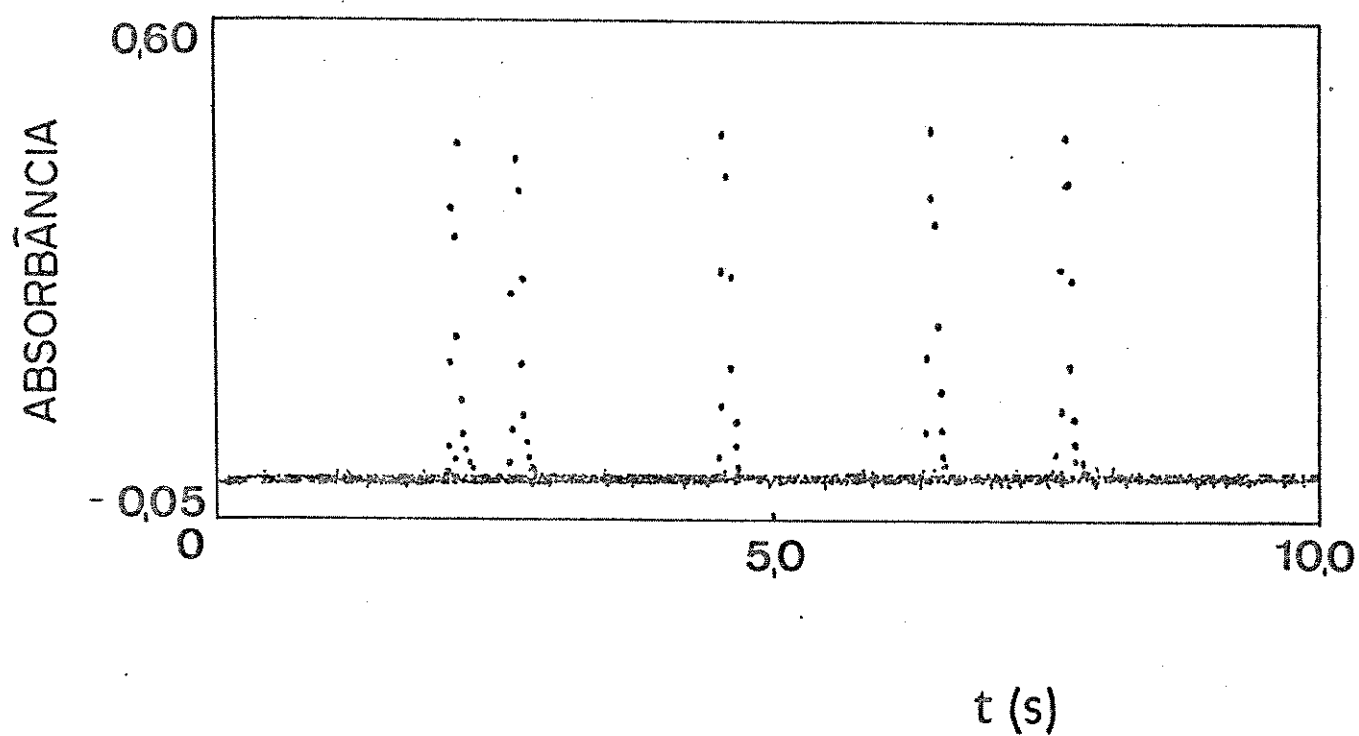


Figura III.11. Sinais de absorbância para uma solução contendo 10,0 ng Cd / ml (meio: 0,014 M de ácido nítrico)

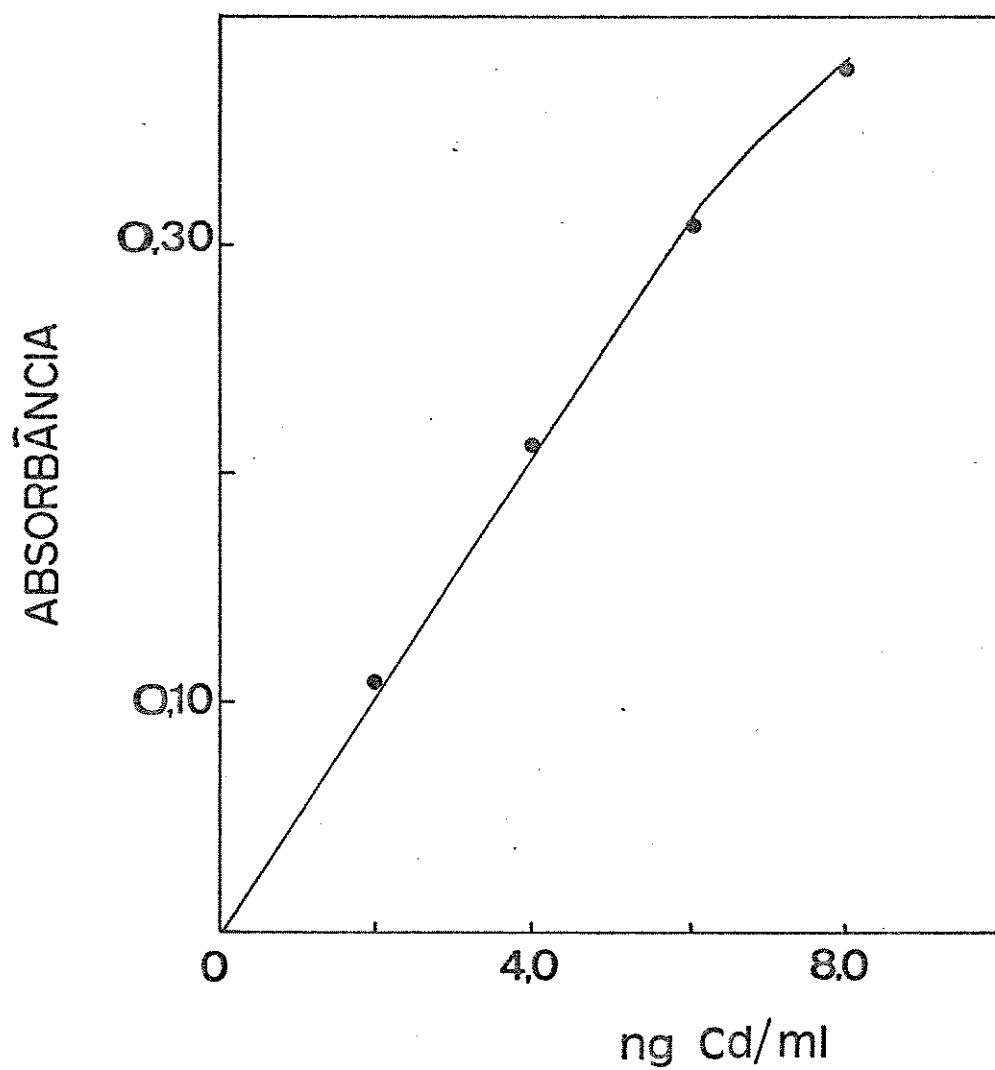


Figura III.12. Curva analítica para cádmio: soluções aquosas preparadas em meio 0,014 M de ácido nítrico (coeficiente correlacional: 0,9964)

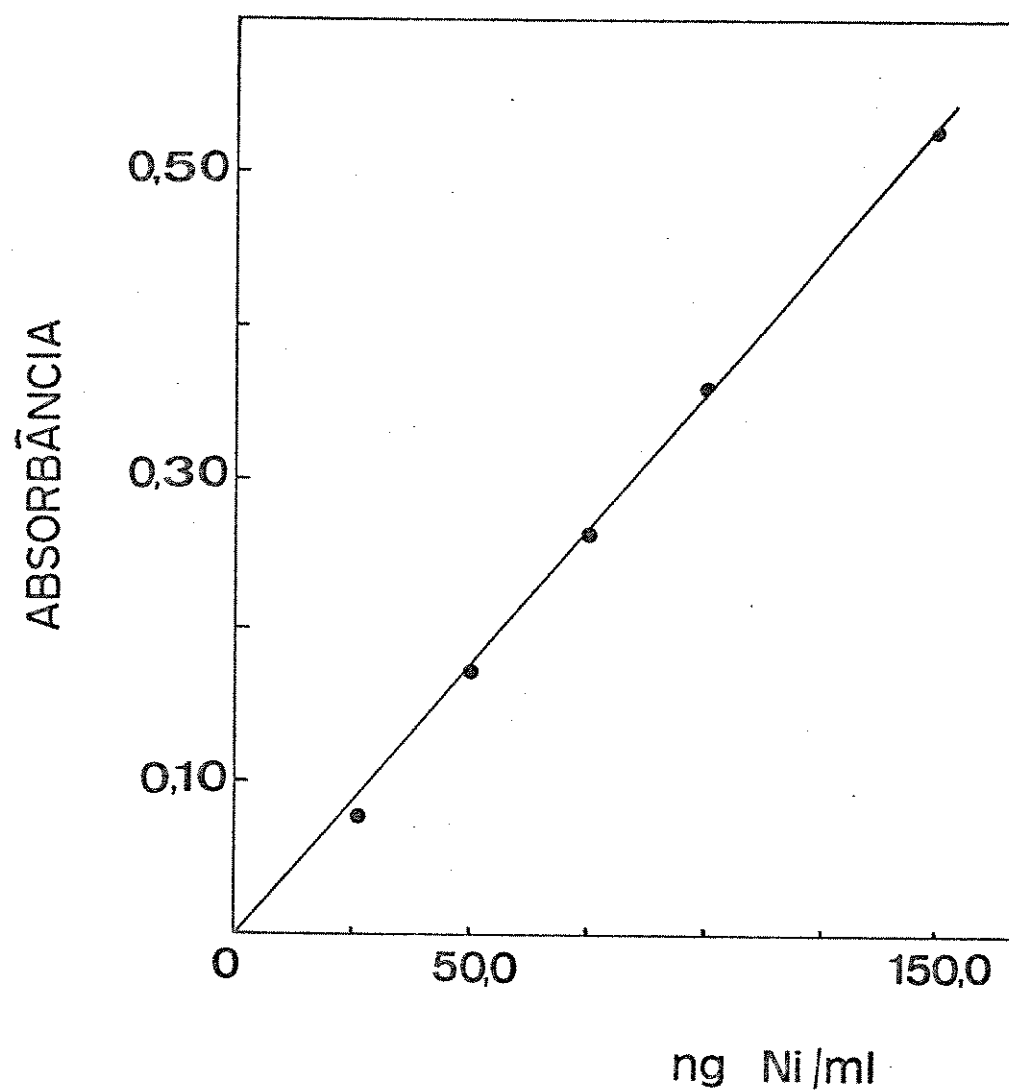


Figura III.13. Curva analítica para níquel: soluções aquosas preparadas em meio 0,014 M de ácido nítrico (coeficiente correlacional: 0,9995)

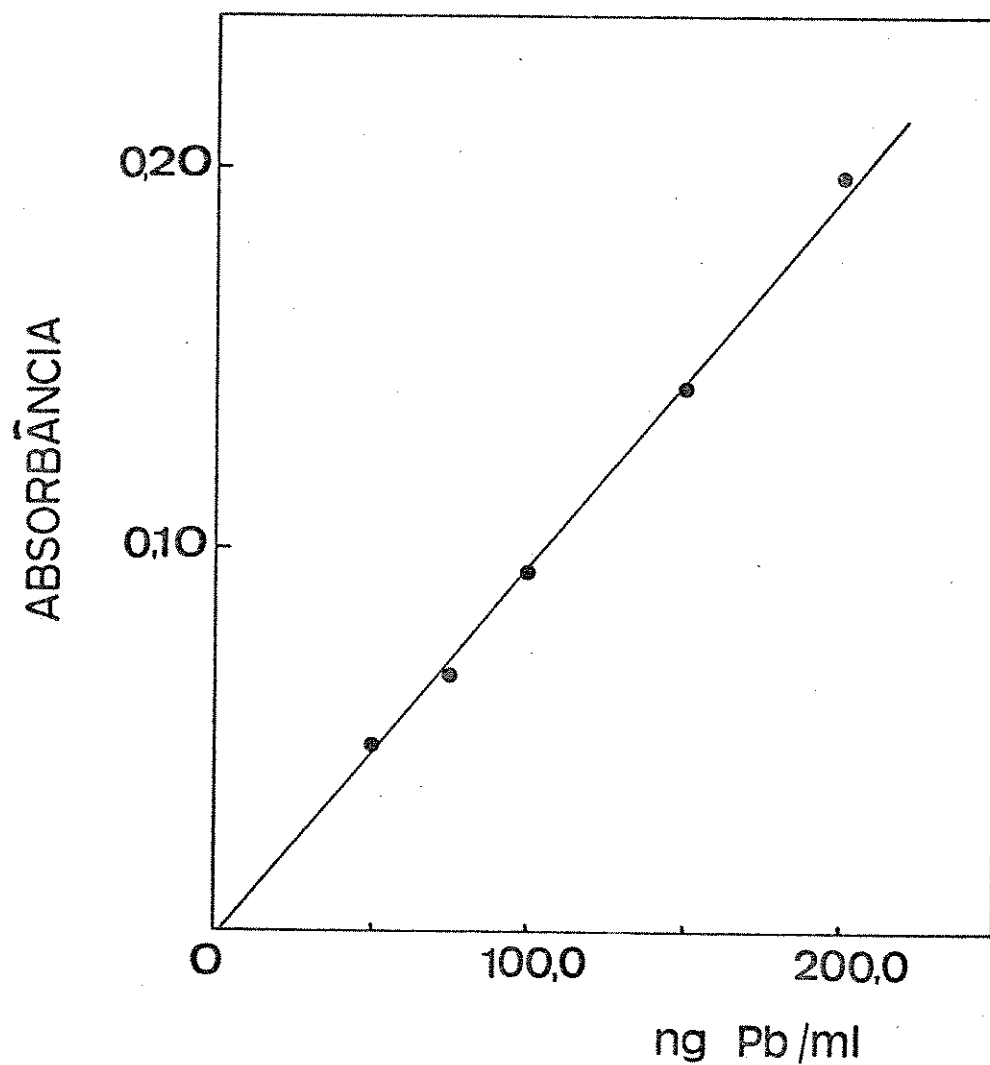


Figura III.14. Curva analítica para chumbo: soluções aquosas preparadas em meio 0,014 M de ácido nítrico (coeficiente correlacional: 0,9989)

temperatura entre a superfície metálica e a fase gasosa⁷⁹. Além disso, um rígido controle da altura de observação poderá atenuar significativamente a ocorrência de interferências¹²¹.

Na Tabela III.7, estão apresentadas as massas características obtidas em duas distintas velocidades de leitura do sinal transiente (constante de tempo: 0,00 e 0,05 s). Para os elementos mais voláteis (Cd e Pb), os sinais de absorbância se caracterizaram por um tempo de residência de aproximadamente 200 ms quando se aplicou 9,00 V na etapa de atomização. Nesse caso, a máxima sensibilidade foi obtida programando-se a constante de tempo para 0,00 s. Provavelmente, quando se empregou a constante de tempo de 0,05 s, a velocidade de formação e difusão da nuvem atômica foi superior à velocidade de leitura do sinal transiente e, conseqüentemente, uma fração de sinal foi perdida. Para níquel, o tempo de residência do sinal de absorbância foi de aproximadamente 550 ms e a velocidade de leitura do sinal transiente tornou-se um fator menos crítico. Considerando-se a magnitude do sinal de absorbância e o desvio padrão das medidas, geralmente selecionou-se uma constante de tempo de 0,05 s para medida dos sinais transientes de cádmio e chumbo, e 0,10 s para medida dos sinais transientes de níquel. Portanto, uma vez que o tempo de residência obtidos por atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio variaram entre 200 e 550 ms, torna-se essencial que o espectrômetro utilizado apresente um sistema de detecção eletronicamente apto para a leitura de rápidos sinais transientes.

TABELA III.7. Massas características (pg/1%) para cádmio, chumbo e níquel em diferentes atomizadores eletrotérmicos

elemento	filamento de tungstênio*		tubo de tungstênio ¹⁰⁵	tubo de grafite ¹¹⁰
	0,00 s	0,05 s		
Cd	0,5	0,8	0,2	0,3
Pb	15	46	3,1	6
Ni	14	15	2,8	10

* 0,00 e 0,05 s foram as constantes de tempo programadas no Data Station (DS15) para leitura dos sinais transientes de absorbância

III.8. Mecanismos de atomização em filamento de tungstênio

"Thus, lead is an element which passes into the gas phase with formation of complicated vapors." E.M. Sedykh et alii; J. Anal. Chem. USSR 30, 1540-1546 (1979).

Baseando-se em resultados experimentais obtidos, podem-se sugerir algumas possíveis reações envolvidas no processo de atomização de cádmio, chumbo e níquel no filamento de tungstênio. Os comentários apresentados fundamentam-se em observações empíricas e dados de literatura, constituindo-se apenas em uma abordagem introdutória da questão. Uma consulta à literatura demonstra que poucos estudos foram realizados enfocando o mecanismo de atomização em superfícies metálicas. Aggett & Sprott⁶¹ apresentaram um estudo precursor sobre processos de atomização em um atomizador de tântalo. Estudos mais abrangentes foram realizados por Sychra et alii⁸¹ para atomização eletrotérmica em tubo de tungstênio e por Suzuki et alii²⁵ para atomização eletrotérmica em tubo de molibdênio. Segundo esses últimos, os processos de formação de átomos dividem-se em dois grupos:

- (I) redução do óxido metálico seguida pela atomização do metal;
- (II) dissociação térmica do óxido metálico.

Sychra et alii⁸¹ também propuseram essas vias como as principais rotas de atomização em tubos de tungstênio. Entretanto, esses dois trabalhos diferem sobre o papel desempenhado pela superfície metálica. Para Suzuki et alii²⁵, a superfície de molibdênio exerceu efeito redutor no processo de

atomização de cobre, selênio, telúrio, estanho e antimônio; por outro lado, para Sychra et alii⁸¹, nenhum efeito redutor foi causado pela superfície de tungstênio sobre a atomização de alumínio, cobalto, chumbo, bário, níquel e vanádio. Desses elementos, a atomização dos três primeiros também foi investigada pelos autores japoneses e nenhum efeito redutor causado pelo molibdênio foi observado. Contudo, o papel da superfície metálica como redutor ainda permanece como uma questão pendente na literatura.

A partir dos resultados obtidos em diferentes condições experimentais, tais como composição do gás de purga, atomização eletrotérmica na presença de modificadores, variação da acidez da solução contendo o elemento metálico, variação da tensão aplicada nas etapas de pirólise e atomização e efeito de elementos concomitantes, tornou-se possível formular algumas hipóteses sobre o mecanismo de atomização de cádmio, chumbo e níquel em filamento de tungstênio.

Assim, para chumbo, observou-se que:

- a presença de hidrogênio no gás de purga foi essencial para uma atomização eficiente. A ação favorável do gás hidrogênio sobre a formação da nuvem atômica ocorreu quando esse gás foi usado na primeira etapa de aquecimento e/ou na segunda etapa de aquecimento;
- a mistura gasosa redutora pode ser substituída por modificadores químicos que se decomponham termicamente originando produtos com caráter redutor (e.g. ácido ascórbico). Esse efeito confirmou a necessidade do ambiente redutor para a atomização

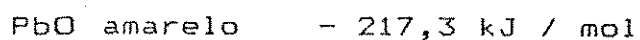
eletrotérmica de chumbo em filamento de tungstênio;

- quando a mistura gasosa redutora foi empregada como gás de purga e adicionou-se ácido ascórbico à solução contendo chumbo, o sinal de absorbância duplicou;
- ácidos oxidantes prejudicaram a formação da nuvem atômica, sendo que esse efeito foi tanto mais intenso quanto maior a concentração ácida (Tabela III.2). Em meio de ácido clorídrico a atomização foi mais eficiente e o sinal aumentou com a elevação da concentração ácida;
- as curvas de pirólise em meio nítrico e em meio sulfúrico (Figura III.4) apresentaram um perfil atípico, observando-se um aumento de absorbância quando se aplicou uma tensão de 1,00 V;
- metais alcalinos e alcalino-terrosos causaram uma interferência positiva no sinal de absorbância do chumbo.

Esses resultados experimentais possibilitam sugerir algumas prováveis reações envolvidas no processo de atomização de chumbo em filamento de tungstênio.

Em meio nítrico ou sulfúrico, provavelmente a atomização esteja ocorrendo via uma redução dissociativa de óxidos de chumbo. Essa hipótese está de acordo com o papel essencial desempenhado pelo hidrogênio ou outros redutores gerados por modificadores. Por outro lado, a variação do sinal de absorbância observada para a curva de pirólise em meio nítrico ou sulfúrico, provavelmente esteja relacionada com a formação de distintos óxidos metálicos de chumbo sob diferentes condições de aquecimento. Assim, quando a primeira etapa de aquecimento foi conduzida aplicando-se uma tensão inferior a 1,00 V, pode ter ocorrido a formação de Pb_3O_4 . Para tensões mais elevadas pode ter

se formado PbO. As entalpias padrão de formação desses óxidos são ⁸:

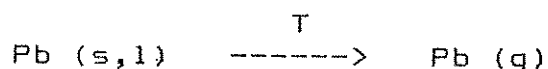
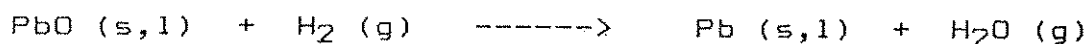


Sturgeon et alii¹³¹ mostraram que Pb (g) e PbO (g) foram formados durante a atomização de chumbo em grafite e apresentaram a hipótese de que PbO (g) pode ser gerado pela decomposição de óxidos poliméricos (PbO)_n em fase gasosa.

Dessa forma, considerando-se os dados termoquímicos apresentados e o aumento da ação oxidante do ácido nítrico com a elevação da temperatura, pode-se supor que sob condições menos drásticas de aquecimento formou-se tetróxido de chumbo. Por outro lado, sob maiores tensões aplicadas, formou-se monóxido de chumbo. Esse último é mais facilmente dissociado e, dessa forma, a formação da nuvem atômica foi mais eficiente quando a reação de redução dissociativa ocorreu via monóxido:

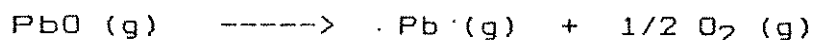


A reação de redução heterogênea envolvendo PbO (s,l) e H₂ (g) parece ocorrer de forma significativa uma vez que o sinal de absorbância diminuiu apenas 20% quando a mistura gasosa redutora foi usada apenas na primeira etapa de aquecimento e argônio puro foi usado na etapa de atomização. Nessa situação, as seguintes reações podem estar ocorrendo:



Em ausência de hidrogênio nas duas etapas de

aquecimento, pode-se supor que a formação de Pb (g) ocorreria via dissociação térmica em fase gasosa:



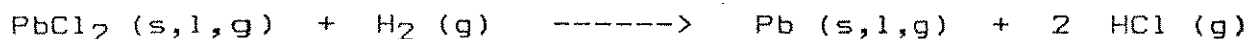
Nesse caso, o baixo sinal de absorbância observado indica que essa via de atomização foi pouco eficiente para a atomização de chumbo no forno com filamento de tungstênio. Além disso, pode-se concluir que a superfície de tungstênio também não atuou na redução dos óxidos metálicos formados. Provavelmente, a formação de trióxido de tungstênio sobre a superfície metálica cause uma desativação da superfície⁸¹.

Sychra et alii⁸¹ investigaram o mecanismo de atomização eletrotérmica de chumbo em tubo de tungstênio e descartaram a via de atomização através da redução com hidrogênio. Esses autores propuseram que a atomização de chumbo ocorre via dissociação térmica do monóxido de chumbo em fase gasosa. Suzuki et alii²⁵ também propuseram esse mecanismo para a atomização de chumbo em tubo de molibdênio.

A discrepância entre os dados de literatura e a proposta aqui apresentada para a atomização de chumbo pode estar relacionada com os tipos de atomizadores empregados. Enquanto que o forno com filamento de tungstênio é um atomizador tipicamente não isotérmico, o forno com tubo de tungstênio é praticamente isotérmico⁹⁷ e, dessa forma, o gás de purga está suficientemente aquecido para promover a dissociação térmica do monóxido de chumbo. Para o forno com filamento, o gás de purga está em temperatura mais baixa que a temperatura do filamento e, conseqüentemente, a temperatura de fase gasosa não é suficiente

para promover a dissociação térmica do óxido formado.

Ainda com relação ao chumbo pode-se supor que em meio de ácido clorídrico a atomização ocorreu via dissociação do haleto na presença de hidrogênio:



Zhe-ming Ni et alii¹³² apresentaram evidências da formação de HCl a partir de cloreto de chumbo (II) e do gás hidrogênio. A entalpia padrão de formação do cloreto de chumbo (II) é de - 359,4 kJ / mol⁸. Esse valor é semelhante àquele apresentado para a formação do monóxido de chumbo. Por outro lado, analisando-se as curvas de pirólise em meio nítrico e em meio clorídrico, observa-se que a eficiência de atomização foi praticamente idêntica para uma tensão aplicada de 1,20 V. Esse resultado pode estar relacionado com a formação do elemento metálico via compostos que apresentam valores semelhantes de energia de dissociação.

Concluindo a avaliação sobre o mecanismo de atomização do chumbo, discute-se brevemente a interferência positiva causada por metais alcalinos e alcalino-terrosos. Conforme hipótese anteriormente apresentada, supõe-se que esses metais causem um decréscimo da pressão parcial de oxigênio presente no interior do atomizador e, dessa forma, diminuem a ocorrência de recombinação entre Pb (g) e O₂ (g). Segundo Sedykh et alii¹³³, a ocorrência dessa reação de oxidação foi significativa em tubos de grafite em temperaturas inferiores a 2000°C. Acima dessa temperatura, ocorreu a formação de CO e não se observou a oxidação de chumbo em fase gasosa.

Considerando todos os efeitos observados

experimentalmente sobre a atomização eletrotérmica de chumbo em filamento de tungstênio, pode-se considerar que, em um ambiente redutor, a atomização foi mais eficiente. Por outro lado, quanto mais oxidante o meio, menor a eficiência de atomização de chumbo.

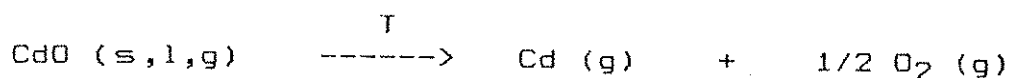
Para níquel, a presença de hidrogênio no gás de purga também foi essencial para a formação de Ni (g). Observou-se que o processo de atomização foi eficiente utilizando-se o gás hidrogênio apenas na etapa de atomização ou em ambas as etapas de aquecimento. Entretanto, quando esse gás foi usado apenas na primeira etapa de aquecimento ocorreu uma perda de 65% do sinal de absorbância. Deve-se ainda salientar que, conforme discussão previamente apresentada, o sinal de absorbância decresceu 85% quando se utilizou apenas argônio como gás de purga. Considerando-se esses resultados, as seguintes vias de atomização podem estar ocorrendo:



Ou seja, supõe-se que a atomização eletrotérmica de níquel no filamento de tungstênio ocorreu via redução química em fase gasosa ou via redução química em fase condensada. O baixo sinal de absorbância obtido quando se excluiu o gás hidrogênio na etapa de atomização é um indicio de que a dissociação térmica do óxido formado não desempenhou um efeito significativo. O mecanismo via redução do óxido em fase condensada (reação 2a) e posterior volatilização do metal formado (reação 2b) está de acordo com a proposta apresentada por Sychra et alii⁸¹ para a

atomização de níquel em tubo de tungstênio. Entretanto, dada a baixa volatilidade do níquel metálico (ponto de ebulição: 2730°C), é provável que a volatilização do metal como um óxido e posterior redução química em fase gasosa também esteja ocorrendo (reação 1). Além disso, ocorreu acentuada perda de sinal quando se utilizou H₂ (g) apenas na primeira etapa de aquecimento, o que parece indicar que a reação de redução química do óxido em fase gasosa é o processo preferencial.

Para cádmio, cuja eficiência de atomização foi praticamente independente da presença de hidrogênio no gás de purga, pode-se supor que a nuvem atômica seja formada a partir de dissociação térmica de óxido de cádmio em fase condensada ou em fase gasosa:



Esse também é o mecanismo proposto para a atomização de cádmio em tubo de grafite¹¹¹.

III.9. Aplicação analítica: determinação de cádmio em materiais biológicos

"The "non-effect" and lethal levels of cadmium administered in a single oral dose to adults have been estimated at 3 and 350-500 mg, respectively. The lethal concentration of cadmium oxide fumes for man has been estimated to be about 5 mg / m³ for an 8 h exposure time." K. Robards & P. Worsfold; Analyst 116, 549-568 (1991).

Materiais de referência certificados foram empregados para a avaliação do desempenho do filamento de tungstênio como atomizador eletrotérmico para a determinação de cádmio em matrizes complexas. Chumbo e níquel não foram determinados porque se apresentavam em concentração inferior ao limite de detecção ou porque o certificado de análise não continha os teores desses elementos. Ressalte-se que, de acordo com os resultados obtidos, os limites de detecção para cádmio, chumbo e níquel são praticamente iguais às concentrações características desses elementos, i.é. 0,05 ng Cd / ml; 1,5 ng Pb / ml e 1,4 ng Ni / ml.

Os resultados obtidos para cádmio estão apresentados na Tabela III.8.

O desempenho do forno com filamento de tungstênio foi mais satisfatório do que o forno com tubo de platina⁴⁹. Esse último, que também representa uma tecnologia de baixo custo, teve seu desempenho limitado pela elevada volatilidade da platina. Esse fator impediu a remoção da matriz por simples aquecimento

Tabela III.8. Teores de cádmio (ng Cd / mg $\pm$ desvio-padrão, n = 4) determinados em materiais de referência certificados por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno com filamento de tungstênio (WFAAS)

Material de Referência	WFAAS	Teor Certificado
Farinha de arroz (NIES*-10b)	0,32 $\pm$ 0,02	0,32 $\pm$ 0,02
Farinha de arroz (NIES*-10c)	1,97 $\pm$ 0,12	1,82 $\pm$ 0,06
Rim de porco (BCR**-186)	2,66 $\pm$ 0,12	2,71 $\pm$ 0,15

* National Institute for Environmental Studies

** Community Bureau of Reference

sob tensões mais elevadas. Nesse caso, após a atomização de cádmio, removeu-se a matriz imergindo-se o tubo de platina em solução 6 M de ácido clorídrico.

Assim, considerando-se os resultados obtidos, conclui-se que cádmio pode ser determinado com exatidão e precisão por atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio em amostras contendo elevadas concentrações de cálcio, magnésio, potássio e fósforo. Deve-se apenas evitar uma elevada concentração ácida no digerido para que a vida útil do filamento metálico não seja reduzida.

Provavelmente, para determinar chumbo, pode se tornar necessário o uso de soluções de referência com composição química similar à amostra, uma vez que, conforme os dados apresentados na Tabela III.5, cálcio, potássio e magnésio causaram uma interferência positiva sobre a atomização eletrotérmica de chumbo. Por sua vez, para a determinação de níquel pode se tornar necessária uma etapa prévia de separação entre a matriz e níquel, uma vez que se observou a ocorrência de uma interferência negativa (Tabela III.6).

IV. Conclusões

"In some countries, pyrolytic graphite coated are not readily available or too expensive for routine applications." H.M. Ortner et alii; Fresenius Z. Anal. Chem. 323, 681-688 (1986).

O principal aspecto do atomizador eletrotérmico com filamento de tungstênio está no baixo custo de implantação e operação. Comparativamente ao tubo de grafite, que é o sistema mais difundido comercialmente, um filamento de tungstênio tem um custo 300 vezes menor e, dependendo da matriz, apresenta uma maior vida útil.

Além disso, entre outras características do filamento de tungstênio, destacam-se:

- elevada velocidade de aquecimento empregando-se uma fonte elétrica de baixa potência;
- elevado gradiente de temperatura entre a superfície metálica e a atmosfera gasosa.

A elevada velocidade de aquecimento se constitui em uma característica vantajosa, pois possibilita gerar uma nuvem atômica densa e, em certas situações, possibilita obter uma separação temporal entre os sinais de absorção atômica e não-atômica. Entretanto, o sinal transiente tem um curto tempo de residência - geralmente inferior a 500 ms - e, conseqüentemente, exige o uso de um equipamento com elevada velocidade de aquisição de sinais.

Por outro lado, o ambiente não isotérmico do forno com filamento de tungstênio é a principal desvantagem desse

atomizador e poderá limitar a aplicabilidade do forno com filamento metálico. Conforme recente trabalho histórico apresentado por L'vov¹, parece indubitável que fornos de grafite somente superaram a fase de estagnação observada na década de 70 com a evolução em direção a um ambiente isotérmico¹³⁴. Essa tendência foi posteriormente ratificada pela proposta de um forno de grafite com aquecimento transversal por Frech et alii¹³⁵. Dessa forma, qualquer proposta que envolva um atomizador eletrotérmico com ambiente não isotérmico se constitui em um movimento contrário à corrente histórica de desenvolvimento e aperfeiçoamento de atomizadores eletrotérmicos.

Com relação ao forno com filamento de tungstênio, as consequências do ambiente não isotérmico foram observadas principalmente para chumbo. Para esse elemento, ocorreram severos processos de interferências e, provavelmente, alterações no mecanismo de atomização devido à baixa temperatura da fase gasosa.

Portanto, o emprego do forno com filamento de tungstênio provavelmente poderia ser ampliado realizando-se modificações que diminuíssem o gradiente de temperatura entre a superfície metálica e a fase gasosa. Contudo, essas modificações não devem implicar apreciável aumento do custo do forno. Entre as alternativas que se pretende avaliar em trabalhos futuros, destacam-se:

- aquecimento da mistura gasosa previamente à introdução no atomizador;
- uso de resistência níquel-crômio para envolver o corpo do

atomizador possibilitando um aquecimento da fase gasosa anteriormente ao processo de atomização;

- emprego de uma mistura gasosa contendo 65% de argônio mais 35% de hidrogênio gerando uma chama de difusão durante a etapa de atomização. Essa possibilidade será estudada para o forno aberto com filamento de tungstênio⁹⁸.

Confirmando a tendência para atomizadores com ambiente isotérmico, Sychra et alii¹⁰⁵ recentemente propuseram um forno construído com tubo de tungstênio com aquecimento transversal. Considerando-se o apoio proporcionado pela Perkin-Elmer a esse grupo de pesquisadores e a tradição dessa companhia como vanguarda na área^{3,4}, é provável que uma nova fase esteja se iniciando sobre o uso de superfícies metálicas como atomizadores. Parodiando a citação de abertura da introdução desta tese, pode-se prever que: "Carbon and not carbon - that is the way".

V. Referências bibliográficas

1. L'VOV, B.; A personal view of the evolution of graphite furnace atomic absorption spectrometry; *Anal. Chem.* **63**, 924A-931A (1991).
2. WALSH, A.; The development of atomic absorption methods of elemental analysis 1952-1962; *Anal. Chem.* **63**, 933A-941A (1991).
3. KOIRTYOHANN, S.R.; A history of atomic absorption spectrometry from an academic perspective; *Anal. Chem.* **63**, 1025A-1032A (1991).
4. SLAVIN, W.; Atomic absorption spectroscopy: why has it become successful?; *Anal. Chem.* **63**, 1033A-1038A (1991).
5. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Electrothermal atomic absorption spectrometry with metal atomizers; *Prog. Analyt. Atom. Spectrosc.* **6**, 49-162 (1983).
6. DIPIERRO, S. & TESSARI, G.; Determination of nanogram amounts of nickel by flameless atomic-absorption spectroscopy; *Talanta* **18**, 707-716 (1971).
7. EMSLEY, J.; *The elements*; 1st ed., Oxford, Clarendon Press, (1989).
8. WEAST, R.C. ed.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 64th ed., Boca Raton, CRC Press, (1984).
9. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Trace metal analysis of rocks by flameless atomic-absorption spectrometry with a metal micro-tube atomizer; *Talanta* **22**, 465-469 (1975).
10. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Determination of selenium in metallurgical samples by flameless atomic absorption spectrometry; *Anal. Chim. Acta* **77**, 288-292 (1975).

11. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Determination of selenium in water by electrothermal atomic absorption spectrometry; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 302, 177-180 (1980).
12. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Flameless atomic absorption spectrometry of gallium with a metal atomizer; *Anal. Chim. Acta* 85, 83-88 (1976).
13. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Some observations on the atomization of lead with a metal micro-tube atomizer; *Anal. Chim. Acta* 83, 381-384 (1976).
14. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Some observations on the interferences in flameless atomic-absorption spectrometry of magnesium; *Talanta* 23, 560-561 (1976).
15. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Electrothermal atomic-absorption spectrometry of arsenic and its application to environmental samples. *Talanta* 25, 160-162 (1978).
16. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Atomic absorption spectrometry of bismuth with electrothermal atomization from metal atomizers; *Anal. Chim. Acta* 96, 77-82 (1978).
17. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Atomic absorption spectrometry of tellurium with electrothermal atomization in a molybdenum microtube; *Anal. Chim. Acta* 110, 49-54 (1979).
18. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Electrothermal atomic-absorption spectrometry of antimony by use of a molybdenum micro-tube atomizer; *Talanta* 26, 207-210 (1979).
19. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Atomic absorption spectrometry of tin with electrothermal atomization in a molybdenum microtube; *Anal. Chim. Acta* 107, 245-251 (1979).

20. MCINTYRE, N.S.; COOK, M.G. & BOASE, D.G.; Flameless atomic absorption determination of cobalt, nickel, and copper - A comparison of tantalum and molybdenum evaporation surfaces; *Anal. Chem.* 46, 1983-1987 (1974).
21. SUZUKI, M.; OHTA, K. & YAMAKITA, T.; Atomic emission spectrometry of barium with a metal electrothermal atomizer; *Anal. Chem.* 53, 1796-1798 (1981).
22. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Electrothermal atomization of calcium and strontium in a molybdenum micro-tube; *Talanta* 28, 177-181 (1981).
23. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Determination of strontium in biological samples by atomic emission spectrometry with electrothermal atomization; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 313, 34-37 (1982).
24. SUZUKI, M.; OHTA, K. & YAMAKITA, T.; Improved sensitivity using a microcomputer for electrothermal atomic absorption spectrometry with a metal microtube; *Anal. Chim. Acta* 133, 209-213 (1981).
25. SUZUKI, M.; OHTA, K.; YAMAKITA, T. & KATSUNO, T.; Electrothermal atomization with a metal micro-tube in atomic absorption spectrometry; *Spectrochim. Acta* 36B, 679-686 (1981).
26. HASEGAWA, T.; YANAGISAWA, M. & TAKEUCHI, T.; The atomization processes of calcium, aluminum and manganese oxides on a molybdenum filament; *Anal. Chim. Acta* 89, 217-219 (1977).
27. OHTA, K. & SUZUKI, M.; Determination of lead in waters by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 298, 140-143 (1979).

28. SUZUKI, M.; OHTA, K. & YAMAKITA, T.; Elimination of alkali chloride interference with thiourea in electrothermal atomic absorption spectrometry of copper and manganese; *Anal. Chem.* 53, 9-13 (1981).
29. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Reduction of interferences with thiourea in the determination of cadmium by electrothermal atomic absorption spectrometry; *Anal. Chem.* 54, 1686-1689 (1982).
30. SUZUKI, M.; OHTA, K. & KATSUNO, T.; Determination of traces of lead and copper in foods by electrothermal atomic absorption spectrometry with metal atomizer; *Mikrochim. Acta* II, 225-230 (1982).
31. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Atom formation processes in the presence of thiourea in electrothermal atomic absorption spectrometry with a molybdenum microtube atomizer; *Anal. Chim. Acta* 151, 401-407 (1983).
32. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Determination of thallium by electrothermal atomic absorption spectrometry with a metal atomizer; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 322, 480-485 (1985).
33. OHTA, K.; AOKI, W. & MIZUNO, T.; Elimination of interferences in electrothermal-atomization atomic absorption spectrometry of cadmium; *Talanta* 35, 831-836 (1988).
34. OHTA, K. & MIZUNO, T.; Effect of hydrogen on atomic absorption of iron, cobalt and nickel; *Anal. Chim. Acta* 217, 377-382 (1989).
35. OHTA, K. & MIZUNO, T.; The effect of purge gas in electrothermal atomic absorption spectrophotometry with a

- metal tube atomizer; *Microchem. J.* 37, 203-211 (1988).
36. OHTA, K.; Atomic emission spectrometry of sodium with electrothermal metal microtube; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 326, 132-134 (1987).
37. OHTA, K.; SUGIYAMA, T. & MIZUNO, T.; Determination of phosphorus in biological material using electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry with a molybdenum tube atomiser; *Analyst* 115, 279-282 (1990).
38. OHTA, K.; AOKI, W. & MIZUNO, T.; Direct determination of cadmium in biological material using electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with a metal tube atomizer and a matrix modifier; *Mikrochim. Acta* I, 81-86 (1990).
39. OHTA, K.; SUGIYAMA, T. & MIZUNO, T.; Atom formation processes for cadmium in the presence of sulphur in electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with a molybdenum tube atomizer; *Anal. Chim. Acta* 236, 479-482 (1990).
40. WINEFORDNER, J.D.; BRATZEL, M.P. & DAGNALL, R.M.; A new, simple atom reservoir for atomic fluorescence spectrometry; *Anal. Chim. Acta* 48, 197-203 (1969).
41. WINEFORDNER, J.D.; BRATZEL, M.P. & DAGNALL, R.M.; A hot wire loop atomizer for atomic fluorescence spectrometry; *Appl. Spectrosc.* 24, 518-521 (1970).
42. WINEFORDNER, J.D.; BLACK, M.S.; GLENN, T.H. & BRATZEL, M.P.; Atomic fluorescence spectrometry with continuous nebulization into a platinum furnace; *Anal. Chem.* 43,

1769-1774 (1971).

43. CROUCH, S.R.; GOODE, S.R. & MONTASER, A.; Optimization of instrumental parameters in an automated nonflame atomic fluorescence spectrometer; *Appl. Spectrosc.* 27, 355-361 (1973).
44. CROUCH, S.R. & MONTASER, A.; New methods for programmed heating of electrically heated nonflame atomic vapor cells; *Anal. Chem.* 47, 38-45 (1975).
45. LUND, W.; LARSEN, B.V. & GUNDERSEN, N.; The application of electrodeposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry. Part III. The determination of cadmium in urine; *Anal. Chim. Acta* 81, 319-324 (1976).
46. ROBINSON, J.W.; WOLCOTT, D.K.; SLEVIN, P.J. & HINDMAN, G.D.; The determination of cadmium by atomic absorption in air, water, sea water and urine with a R.F. carbon bed atomizer; *Anal. Chim. Acta* 66, 13-21 (1973).
47. ROBINSON, J.W. & WEISS, S.; Speciation analyses by differential atomization using a platinum loop-carbon bed dual stage atomizer; *Spec. Lett.* 13, 685-718 (1980).
48. CEDERGREN, A.; FRECH, W.; LUNDBERG, E. & PERSSON, J.; Investigations of reactions involved in electrothermal atomic absorption procedures. Part 9. An atomization system with controlled atmosphere and temperature for the determination of volatile elements in complex matrices; *Anal. Chim. Acta* 128, 1-8 (1981).
49. OHTA, K.; ITOH, S.I. & MIZUNO, T.; Electrothermal atomization atomic absorption spectrometry of cadmium with a platinum tube atomizer; *Talanta* 38, 871-874 (1991).

50. HWANG, J.Y.; ULLUCCI, P.A.; SMITH, Jr., S.B. & MALENFANT, A.L.; Microdetermination of lead in blood by flameless atomic absorption spectrometry; *Anal. Chem.* 43, 1319-1321 (1971).
51. HWANG, J.Y.; ULLUCCI, P.A. & MOKELER, C.J.; Direct flameless atomic absorption determination of lead in blood; *Anal. Chem.* 45, 795-798 (1973).
52. ROQUES, Y. & MATHIEU, J.; Determination rapide d'ultratraces de plomb dans les aérosols atmosphériques par spectrophotométrie d'absorption atomique sans flamme; *Analusis* 2, 481-484 (1973).
53. TAKEUCHI, T.; YANAGISAWA, M. & SUZUKI, M.; Trace analysis by flameless atomic-absorption spectrometry; *Talanta* 19, 465-472 (1972).
54. HWANG, J.Y.; MOKELER, C.J. & ULLUCCI, P.A.; Maximization of sensitivities in tantalum ribbon flameless atomic absorption spectrometry; *Anal. Chem.* 44, 2018-2021 (1972).
55. MARUTA, T. & TAKEUCHI, T.; Interferences of acids in atomic absorption spectrometry with a tantalum filament atomizer; *Anal. Chim. Acta* 62, 253-259 (1972).
56. MARUTA, T. & TAKEUCHI, T.; Determination of trace amounts of chromium by atomic absorption spectrometry with a tantalum filament atomizer; *Anal. Chim. Acta* 66, 5-11 (1973).
57. RATTONETTI, A.; Determination of soluble cadmium, lead, silver, and indium in rainwater and stream water with the use of flameless atomic absorption; *Anal. Chem.* 46, 739-742 (1974).

58. SCHRENK, W.G. & EVERSON, R.T.; Atomic absorption interferences using a tantalum boat atomizing system; *Appl. Spectrosc.* 29, 41-44 (1975).
59. GOLEB, J.A. & MIDKIFF, Jr., C.R.; The determination of barium and antimony in gunshot residue by flameless atomic absorption spectroscopy using a tantalum strip atomizer; *Appl. Spectrosc.* 29, 44-48 (1975).
50. SENSMEIER, M.R.; WAGNER, W.F. & CHRISTIAN, G.D.; A simple tantalum strip atomizer for the flameless atomic absorption determination of trace metals in water; *Fresenius Z. Anal. Chem.* 277, 19-24 (1975).
61. AGGETT, J. & SPROTT, A.J.; Non-flame atomization in atomic absorption spectrometry; *Anal. Chim. Acta* 72, 49-56 (1974).
62. AGGETT, J.; Design and performance of an unenclosed tantalum atomiser for atomic absorption spectroscopy; *Analyst* 108, 808-813 (1983).
63. STURGEON, R.E.; BERMAN, S.S. & KASHYAP, S.; Microwave attenuation determination of electron concentrations in graphite and tantalum tube electrothermal atomizers; *Anal. Chem.* 52, 1049-1053 (1980).
64. STYRIS, D.L. & KAYE, J.H.; Experimental evaluation of analyte-furnace interactions using combined atomic absorption mass spectrometric techniques; *Spectrochim. Acta* 36B, 41-47 (1981).
65. STYRIS, D.L. & KAYE, J.H.; Mechanisms of vaporization of vanadium pentaoxide from vitreous carbon and tantalum furnaces by combined atomic absorption/mass spectrometry;

Anal. Chem. 54, 864-869 (1982).

66. STYRIS, D.L.; Atomization mechanisms for barium in furnace atomic absorption spectrometry; Anal. Chem. 56, 1070-1076 (1984).
67. DONEGA, M. & BURGESS, T.E.; Atomic absorption analysis by flameless atomization in a controlled atmosphere; Anal. Chem. 42, 1521-1524 (1970).
68. PIEPMEIER, E.H. & WILLIAMS, M.; Commercial tungsten filament atomizer for analytical atomic spectrometry; Anal. Chem. 44, 1342-1344 (1972).
69. PIEPMEIER, E.H. & REID, R.D.; Horizontal tungsten coil atomizer and integrated absorbance readout for atomic absorption spectrometry; Anal. Chem. 48, 338-341 (1976).
70. LUND, W. & LARSEN, B.V.; The application of electrodeposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry. Part I. The determination of cadmium with a tungsten filament; Anal. Chim. Acta 70, 311-317 (1974).
71. LUND, W. & LARSEN, B.V.; The application of electrodeposition techniques to flameless atomic absorption spectrometry. Part II. Determination of cadmium in sea water; Anal. Chim. Acta 72, 57-62 (1974).
72. NEWTON, M.P.; CHAUVIN, J.V. & DAVIS, D.G.; A new highly sensitive preconcentrating sampling technique for flameless atomic absorption spectroscopy; Anal. Letters 6, 89-100 (1973).
73. NEWTON, M.P. & DAVIS, D.G.; An indirect determination of

some ions by flameless atomic absorption using a wire loop atomizer; *Anal. Letters* 6, 923-932 (1973).

74. CHAUVIN, J.V.; NEWTON, M.P. & DAVIS, D.G.; The determination of lead and nickel by atomic absorption spectrometry with a flameless wire loop atomizer; *Anal. Chim. Acta* 65, 291-302 (1973).

75. NEWTON, M.P. & DAVIS, D.G.; Flameless atomic absorption spectrometry employing a wire loop atomizer; *Anal. Chem.* 47, 2003-2009 (1975).

76. WEST, M.H.; MOLINA, J.F.; YUAN, C.L.; DAVIS, D.G. & CHAUVIN, J.V.; Determination of metals in waters and organic materials by flameless atomic absorption spectrometry with a wire loop atomizer; *Anal. Chem.* 51, 2370-2375 (1979).

77. WOLFF, E.W.; LANDY, M.P. & PEEL, D.A.; Preconcentration of cadmium, copper, lead, and zinc in water at the 10^{-12} g/g level by adsorption onto tungsten wire followed by flameless atomic absorption spectrometry; *Anal. Chem.* 53, 1566-1570 (1981).

78. VAN LOON, J.C.; Trace metals; In: VAN LOON, J.C. ed.; *Chemical analysis of inorganic constituents of water*; Boca Raton, CRC Press, (1982).

79. CANTLE, J.E. & WEST, T.S.; Ultramicro atomic-absorption spectroscopy with a tungsten-filament atom-reservoir; *Talanta* 20, 459-467 (1973).

80. SYCHRA, V.; KOLIHova, D.; VYSKOCILOVA, O.; HLAVAC, R. & PUSCHEL, P.; Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 1. Design and performance of a tungsten-tube atomizer; *Anal. Chim. Acta* 105, 263-270 (1979).

81. SYCHRA, V.; VYSKOCILOVA, O.; KOLIHova, D. & PUSCHEL, P.;
Electrothermal atomization from metallic surfaces. Part 2.
Atom formation processes in the tungsten-tube atomizer;
Anal. Chim. Acta 105, 271-279 (1979).
82. SYCHRA, V.; PUSCHEL, P.; FORMANEK, Z.; HLAVAC, R.; &
KOLIHova, D.; Electrothermal atomization from metallic
surfaces. Part 3. Some new developments in design and
performance of a tungsten-tube atomizer; Anal. Chim. Acta
127, 109-120 (1981).
83. CZOBÍK, E.J. & MATOUSEK, J.P.; The application of
electrodeposition on a tungsten wire to furnace atomic
absorption spectrometry; Spectrochim. Acta 35B, 741-751
(1980).
84. GREGOIRE, D.C. & HALL, G.E.M.; Evaluation and
characterization of a commercial zeeman-modulated tungsten
strip electrothermal atomic absorption spectrometer; Anal.
Chim. Acta 158, 257-265 (1984).
85. LAM, B. & ZINGER, M.; Use flameless AA for trace metals with
no sample work-up; Research & Development, 150-153 (1985).
86. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Atomic absorption spectrometry of
vanadium with a tungsten electrothermal atomizer; Anal.
Chim. Acta 108, 69-74 (1979).
87. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Atomic absorption spectrometry of
germanium with a tungsten electrothermal atomizer; Anal.
Chim. Acta 104, 293-297 (1979).
88. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Atomization of platinum metals from a
metal surface; Spectrochim. Acta 39B, 473-479 (1984).

39. SUZUKI, M. & OHTA, K.; Atomic emission spectrometry with metal microtube atomization; *Anal. Chem.* 57, 26-29 (1985).
40. OHTA, K.; ITOH, S.I. & MIZUNO, T.; Electrothermal atomic-emission spectrometric determination of lithium with a metal-tube atomizer and a matrix modifier; *Talanta* 38, 325-328 (1991).
41. OHTA, K.; YANG SU, S. & MIZUNO, T.; Atomic absorption spectrometry with thin-wall tungsten tube atomizer in the presence of ammonium thiocyanate; *Anal. Letters* 20, 1399-1405 (1987).
42. OHTA, K.; AOKI, W. & MIZUNO, T.; Electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry with a metal tube atomiser using krypton gas containing hydrogen; *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 1027-1030 (1988).
43. OHTA, K. & MIZUNO, T.; Atom formation processes in the presence of ammonium thiocyanate in a thin-wall tungsten tube atomizer for atomic absorption spectrometry; *Spectrochim. Acta* 44B, 95-100 (1989).
44. OHTA, K. & YANG SU, S.; Electrothermal atomic absorption spectrometry with improved tungsten tube atomizer; *Anal. Chem.* 59, 539-540 (1987).
45. CHAKRABARTI, C.L.; DELGADO, A.H.; CHANG, S.B.; FALK, H.; HUTTON, T.J.; RUNDE, G.; SYCHRA, V. & DOLEZAL, J.; Temperature distribution in a tungsten electrothermal atomizer; *Spectrochim. Acta* 41B, 1075-1087 (1986).
46. NAKAMURA, S.; KOBAYASHI, Y. & KUBOTA, M.; Temperature of a W ribbon furnace in electrothermal atomic absorption spectrometry; *Spectrochim. Acta* 41B, 817-823 (1986).

77. CHAKRABARTI, C.L.; DELGADO, A.H.; CHANG, S.B.; FALK, H.; SYCHRA, V. & DOLEZAL, J.; The gas temperature in a tungsten electrothermal atomizer; *Spectrochim. Acta* 44B, 209-217 (1989).
98. BERNDT, H. & SCHALDACH, G.; Simple low-cost tungsten-coil atomiser for electrothermal atomic absorption spectrometry; *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 709-712 (1988).
99. BERNDT, H.; BRUHN, C. & TRISTAO, M.L.; Low-temperature hydride furnace modified for the atomic absorption spectrometric determination of metals with low appearance temperatures; *Anal. Chim. Acta* 193, 361-365 (1987).
100. IVANOVA, E.; HAVESOV, I.; BERNDT, H. & SCHALDACH, G.; ET-AAS determination of traces of As, Sb and Sn in pure gold after matrix separation with hydrazine; *Fresenius J. Anal. Chem.* 336, 320-321 (1990).
101. IVANOVA, E.; HAVESOV, I.; BERNDT, H. & SCHALDACH, G.; Improved ET-AAS determination of alkaline and earth alkaline elements with a simple "low-cost" tungsten coil atomizer; *Fresenius J. Anal. Chem.* 336, 484-485 (1990).
102. BRUHN F., C.G.; AMBIADO V., F. & WOERNER V., R.; A low-cost vaporisation-atomisation system for atomic absorption spectrometry; *First Buenos Aires Workshop on Analytical Chemistry*, 53-55 (1990).
103. KRAKOVSKA, E.; Utilisation of WETA-82 tungsten atomiser for the determination of rare earth elements; *J. Anal. At. Spectrom.* 5, 205-207 (1990).
104. KOMAREK, J. & GANOCZY, M.; Determination of europium by AAS

with electrothermal atomization; Collect. Czech. Chem. Commun. 56, 764-773 (1991).

105. SYCHRA, V.; DOLEZAL, J.; HLAVAC, R.; PETROS, L.; VYSKOČILOVA, O.; KOLÍHOVA, D. & PUSCHEL, P.; Tungsten-tube electrothermal atomizer, WETA-90. Part 1. Design and performance of the atomizer; J. Anal. At. Spectrom. 6, 521-526 (1991).
106. BERNDT, H. - Comunicação pessoal.
107. COTTON, F.A. & WILKINSON, G.; Química Inorgânica; tradução: Horácio Macedo, Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, (1982).
108. STRUEMLER, A.W.; Adsorption characteristics of silver, lead, cadmium, zinc, and nickel on borosilicate glass; Anal. Chem. 45, 2251-2254 (1973).
109. WAI, C.M.; KING, W.G. & RODRIGUEZ, J.M.; Losses of trace concentrations of cadmium from aqueous solution during storage in glass containers; Anal. Chem. 46, 771-773 (1974).
110. ROTHERY, E. ed.; Analytical methods for graphite furnace atomizers; Australia, Varian, (1982).
111. WELZ, B.; Atomic absorption spectrometry; 2nd ed., Weinheim, Verlagsgesellschaft, (1985).
112. GORSUCH, T.T.; The destruction of organic matter; Oxford, Pergamon Press, (1970).
113. CHAKRABARTI, C.L.; SUBRAMANIAN, K.S.; SUEIRAS, J.E. & MAINES, I.S.; Preservation of some trace metals in samples of natural waters; Anal. Chem. 50, 444-448 (1978).

114. STURGEON, R. & BERMAN, S.S.; Sampling and storage of natural water for trace metals; *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 18, 209-244 (1987).
115. ESTEVES, F. de A.; *Fundamentos de limnologia*; Rio de Janeiro, Interciência/FINEP, (1988).
116. LAPORTE, J.; KOVACSIK, G. & BELLANGER, J.; Vegetable matter; In: Pinta, M. ed., *Atomic absorption spectrometry*; London, Adam Hilger, (1975).
117. FRECH, W. & CEDERGREN, A.; Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part I. Application of high-temperature equilibrium calculations to a multicomponent system with special reference to the interference from chlorine in the flameless atomic absorption method for lead in steel; *Anal. Chim. Acta* 82, 83-92 (1976).
118. GILCHRIST, G.F.R.; CHAKRABARTI, C.L. & BYRNE, J.P.; Effect of ascorbic acid on the appearance temperature of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry; *J. Anal. At. Spectrom.* 4, 533-538 (1989).
119. KUBOTA, M. & TSUKAHARA, R.; Some characteristics of inductively coupled plasma-mass spectrometry with sample introduction by tungsten furnace electrothermal vaporization; *Spectrochim. Acta* 45B, 779-787 (1990).
120. JOHANSSON, K.; FRECH, W. & CEDERGREN, A.; Investigations of reactions involved in flameless atomic absorption procedures. Part VI. A study of some factors influencing the determination of lead in sulphate matrices; *Anal.*

Chim. Acta 94, 245-256 (1977).

21. ALGER, D.; ANDERSON, R.G.; MAINES, I.S. & WEST, T.S.; Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom reservoir. Part VI. A study of some matrix effects; *Anal. Chim. Acta* 57, 271-280 (1971).
22. AMOS, M.D.; BENNETT, P.A.; BRODIE, K.G.; LUNG, P.W.Y. & MATOUSEK, J.P.; Carbon rod atomizer in atomic absorption and fluorescence spectrometry and its clinical application; *Anal. Chem.* 43, 211-215 (1971).
123. AGGETT, J. & WEST, T.S.; Atomic absorption and fluorescence spectroscopy with a carbon filament atom reservoir. Part IV. The determination of gold by atomic fluorescence and atomic absorption spectroscopy with an unenclosed atom reservoir; *Anal. Chim. Acta* 55, 349-357 (1971).
124. WENDL, W. & MÜLLER-VOGT, G.; Chemical reactions of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry; *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 63-66 (1988).
125. IMAI, S. & HAYASHI, Y.; Effect of ascorbic acid on graphite furnace atomic absorption signals for lead; *Anal. Chem.* 63, 772-775 (1991).
126. GILCHRIST, G.F.R.; CHAKRABARTI, C.L.; BYRNE, J.P. & LAMOUREUX, M.; Gas-phase thermodynamic equilibrium model and chemical modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry; *J. Anal. At. Spectrom.* 5, 175-181 (1990).
127. GUEVREMONT, R.; STURGEON, R.E. & BERMAN, S.S.; Application of EDTA to direct graphite-furnace atomic absorption analysis for cadmium in sea water; *Anal. Chim. Acta* 115,

163-170 (1980).

28. RIANDEY, C.; GAVINELLI, R. & PINTA, M.; Influence de la vitesse de chauffage sur l'atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. Applications aux éléments volatils, cadmium et plomb; *Spectrochim. Acta* 35B, 765-773 (1980).

129. CRESSER, M.S. & MULLINS, C.E.; Theoretical temperature-time curves for electrically heated filament atom reservoirs - Their significance in analytical spectrometry; *Anal. Chim. Acta* 68, 377-385 (1974).

130. SLAVIN, W.; MANNING, D.C.; CARNRICK, G. & PRUSZKOWSKA, E.; Properties of the cadmium determination with the platform furnace and Zeeman background correction; *Spectrochim. Acta* 38B, 1157-1170 (1983).

131. STURGEON, R.E.; MITCHELL, D.F. & BERMAN, S.S.; Atomization of lead in graphite furnace atomic absorption spectrometry; *Anal. Chem.* 55, 1059-1064 (1983).

132. NI, ZHE-MING; HAN, HENG-BIN & LE, XIAO-CHUN; Determination of lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry with argon-hydrogen as the purge gas using low-temperature atomisation; *J. Anal. At. Spectrom.* 1, 131-134 (1986).

133. SEDYKH, E.M.; BELYAEV, YU. I. & OZHEGOV, P.I.; Atomization mechanism of lead compounds during its atomic-absorption determination in a graphite furnace; *J. Anal. Chem. USSR* 30, 1540-1546 (1979).

134. SLAVIN, W.; MANNING, D.C. & CARNRICK, G.R.; The stabilized

temperature platform furnace; At. Spectrosc. 2, 137-145 (1981).

135. FRECH, W.; BAXTER, D.C. & HUTSCH, B.; Spatially isothermal graphite furnace for atomic absorption spectrometry using side-heated cuvettes with integrated contacts; Anal. Chem. 58, 1973-1977 (1986).