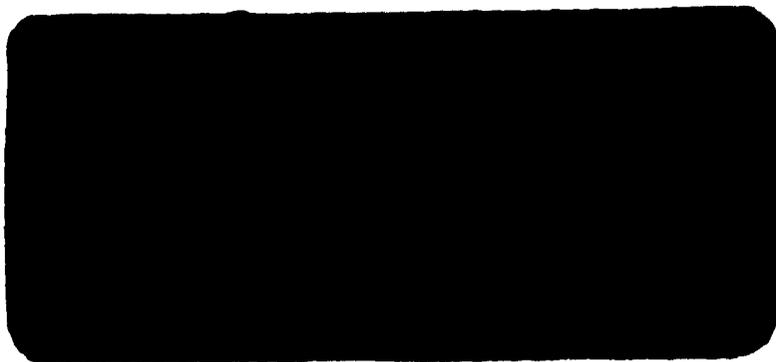
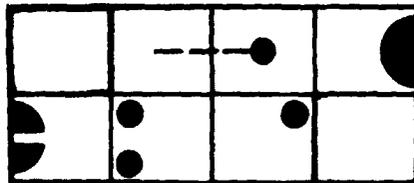


BR8714068

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

ESCOLA DE ENGENHARIA

INIS-BR--572



DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA NUCLEAR

**Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais,  
como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre no Curso  
de Pós-Graduação em Ciências e Técnicas Nucleares.**

**USO DA ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA PARA A  
DETERMINAÇÃO DE IMPUREZAS METÁLICAS EM  
COMPOSTOS DE URÂNIO NUCLEARMENTE PURO**

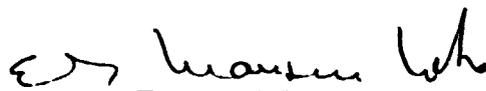
**Milton Batista Franco**

**Fevereiro/85**

**TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: Uso da Atomização Eletrotérmica para a Determinação de Impurezas Metálicas em Compostos de Urânio Nuclearmente Puro.**

**NOME DO AUTOR : Milton Batista Franco**

Dissertação defendida e aprovada pela banca examinadora, constituída dos Senhores:



\_\_\_\_\_  
Elias Mansur Netto, Dr.



\_\_\_\_\_  
Moema Gonçalves de Alvaranga, Dra.

Orientador:



\_\_\_\_\_  
Harry Gomes, M.Sc.

Belo Horizonte, 29 de novembro de 1985  
(Data defesa dissertação)

**Este trabalho constitui uma  
tarefa do programa de atividad  
dades do Departamento de  
Apoio Técnico do Centro de  
Desenvolvimento da Tecnolo-  
gia Nuclear da Nuclebrás.**

A Glória Maria, minha esposa, e aos meus  
filhos Carlos Guilherme e José Alberto.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professor Harry Gomes, pela orientação, pela paciência e boa vontade.

Ao Sr. Virgílio Mattos de Andrade e Silva - Superintendente do CDTN, Dr. Paulo de Carvalho Tófani - Chefe do Departamento de Apoio Técnico e ao Bel. Max Passos Ferreira - Chefe da Divisão de Química, por haverem permitido a realização desta dissertação dentro do programa de trabalho do CDTN.

A Cláudia de Vilhena Schayer Sabino, pela colaboração na parte de cálculos e estatística.

A Maria das Graças Braga de Souza, pela datilografia cuidadosa e pelo esforço em fazer o melhor.

Ao pessoal da Seção de Documentação Técnica do CDTN, pelo pronto atendimento às solicitações.

Ao pessoal da Seção de Comunicação e Reprografia, pelo xerox e composição deste trabalho.

A todos os colegas e amigos que, de algum modo, contribuíram.

## RESUMO

A espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica foi usada para a determinação de Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Mo e Ni presentes como impurezas em amostras de óxido de urânio.

As determinações foram feitas nas amostras solubilizadas com e sem separação de urânio e também no estado sólido.

Não foi possível a determinação quantitativa do molibdênio, provavelmente porque a temperatura máxima de atomização usada não foi suficiente para decompor compostos químicos intermediários do elemento. Para os elementos mencionados acima, os resultados foram bastante satisfatórios, mostrando que a técnica atende perfeitamente as especificações nucleares para qualificação do urânio nuclearmente puro.

## ABSTRACT

Atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization has been used for the determination of Al, Cd, Cr, Fe, Mn, Mo and Ni as impurities in uranium oxide samples.

The determinations were performed in solubilized samples both with and without uranium separation as well as in solid samples.

A quantitative determination of molybdenum was not possible probably because the temperature needed for the decomposition of its intermediate compounds was not attained.

Good results were obtained with the above mentioned elements, showing that this technique is adequate for the qualification of nuclearly pure uranium according to the standard specifications.

## SUMÁRIO

CAPÍTULO		PÁGINA
1	- INTRODUÇÃO	6
2	- ABSORÇÃO ATÔMICA	12
	2.1 <u>Introdução</u>	13
	2.2 <u>Aspectos Teóricos</u>	14
	2.2.1 Emissão e absorção de luz	14
	2.2.2 Perfil de linhas de absorção	17
	2.2.3 Perfil e meia largura de uma linha de absorção	19
	2.2.4 Alargamento natural	19
	2.2.5 Alargamento Doppler	21
	2.2.6 Alargamento Lorentz	22
	2.3 <u>Métodos de medida de absorção</u>	24
	2.4 <u>Interferências</u>	30
	2.4.1 Interferências espectrais	30
	2.4.2 Interferências não espectrais	31
3	- ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA	33
	3.1 <u>Introdução</u>	34
	3.2 <u>O HGA-70</u>	36
	3.3 <u>Interrupção do fluxo gasoso</u>	38
	3.4 <u>Plataforma de L'vov</u>	39
	3.5 <u>Condições ideais de trabalho para análise de ultra-traços</u>	44

3.5.1	Análise de amostras sólidas	46
3.5.2	Análise de amostras líquidas	47
3.5.3	Análise de amostras gasosas	48
4	- MEDIDAS DA ABSORÇÃO EM ATOMIZADORES ELETROTÉRMICOS	50
4.1	<u>Introdução</u>	51
4.2	<u>Caracterização e medida do sinal analítico</u>	51
5	- MECANISMOS DE ATOMIZAÇÃO	61
5.1	<u>Introdução</u>	62
5.2	<u>Formação de átomos livres</u>	62
6	- MECANISMOS DE PERDAS DE VAPOR ATÔMICO	83
6.1	<u>Introdução</u>	84
6.2	<u>Perdas por difusão</u>	84
6.3	<u>Revestimento metálico e pirolítico da superfície interna do forno</u>	86
7	- INTERFERÊNCIAS EM ATOMIZADORES ELETROTÉRMICOS	91
7.1	<u>Introdução</u>	92
7.2	<u>Interferências espectrais</u>	93
7.2.1	Correção do ruído de fundo	95
7.2.2	Procedimentos clássicos	95
7.2.3	Volatilização seletiva	96

	7.2.4	Tratamento químico	96
	7.2.5	Eletrodeposição	97
	7.2.6	Aumento da temperatura de atomização	97
	7.3	<u>Interferências de volatilização do soluto</u>	97
	7.4	<u>Interferências da fase de vapor</u>	99
8	-	PARTE EXPERIMENTAL	101
	8.1	<u>Introdução</u>	102
	8.2	<u>Reagentes usados</u>	102
	8.3	<u>Solubilização das amostras</u>	103
		8.3.1 Solubilização normal	103
		8.3.2 Solubilização e extração de urânio	103
	8.4	<u>Condições instrumentais</u>	104
	8.5	<u>Procedimentos e resultados</u>	106
9	-	CONCLUSÕES	112
		BIBLIOGRAFIA	114

**CAPÍTULO 1**

**INTRODUÇÃO**

Já se passou um quarto de século desde a publicação em 1955 do trabalho clássico de Alan Walsh, "O uso do espectro de absorção atômica para análise química", que significou o surgimento de um novo método no campo analítico, isto é, Espectrometria de Absorção Atômica (EAA) [28]. Esta técnica evoluiu bastante e é hoje um dos instrumentos mais dinâmicos da análise química. A demanda por maior sensibilidade e limites de detecção, a necessidade do uso mais econômico de amostras e as limitações que ocorrem com os processos de atomização através da chama, levaram ao desenvolvimento de uma variedade de atomizadores eletrotérmicos nos últimos 10 anos como alternativa mais eficaz. Estes atomizadores têm sido amplamente usados para determinação de traços de elementos metálicos nas mais diversas matrizes.

Além do aumento de sensibilidade que reduz a necessidade de concentração prévia de amostras, e também os baixos limites de detecção, outras vantagens significativas dos atomizadores eletrotérmicos são:

- capacidade de dosagem com pequenos volumes de amostras (1 - 50  $\mu$ l);
- produção de baixo nível do ruído de fundo;
- análise de líquidos viscosos difíceis de serem nebulizados na chama e
- possibilidade de análise direta de amostras sólidas.

As especificações do urânio nuclearmente puro estão vinculadas a aspectos de física de nêutrons, processamento, corrosão, etc. De modo especial são determinadas cuidadosamente as impurezas que possuem grande seção de choque para absorção de nêutrons térmicos e também outros elementos de seção de choque menor, que estejam presentes em maior quantidade.

Em geral é considerado nuclearmente puro o urânio ou seus compostos, cuja absorção de nêutrons térmicos pelas impurezas seja inferior a 0,087% da absorção pelo urânio, isto é: cujo equivalente em boro seja inferior a 4 ppm (partes por milhão) em relação ao urânio, Tabela 1, 2 e 3 [01].

Quando o urânio nuclearmente puro e seus compostos são analisados, a dosagem do elemento principal (urânio no metal ou compostos) deve ser feita com precisão determinada pelas condições econômicas, técnicas e de segurança. A determinação das impurezas serve para indicar se o material segue as especificações técnicas em relação aos limites impostos; visando evitar que suas propriedades físicas e químicas possam ser prejudicadas.

Além de outras recomendações quanto a amostragem, para análises de rotina outros cuidados especiais também são tomados com respeito ao manuseio da amostra, para evitar contaminação, superaquecimento, etc.

O método de absorção atômica através da atomização eletrotérmica é uma técnica que se ajusta perfeitamente as especificações rígidas da indústria nuclear, não só na análise do combustível como também do rejeito, controle ambiental, materiais estruturais e materiais refrigerantes.

TABELA 1

EQUIVALENTE EM BORO PARA IMPUREZAS EM URÂNIO [01]

Impurezas	$\sigma_a$ ( $10^{-24} \text{cm}^2$ )	Massa atômica	EB (ppm)
Alumínio	0,230	26,98	0,000122
Bário	1,170	137,34	0,000122
Berílio	0,010	9,01	0,000015
Boro	755	10,81	1,000000
Cálcio	0,43	40,08	0,000153
Cádmio	2550	112,40	0,325
Carbono	0,00373	12,01	0,000004
Chumbo	0,170	207,19	0,000011
Cobalto	38,00	58,93	0,00924
Cobre	3,85	63,54	0,000868
Cromo	2,90	52,00	0,000799
Dísprosio	1100	162,51	0,0971
Estanho	0,60	118,70	0,000072
Európio	4600	152,00	0,434
Ferro	2,62	55,85	0,000672
Fósforo	0,19	30,97	0,000087
Gadolínio	46000	157,26	4,19
Magnésio	0,069	24,32	0,000040
Manganês	13,20	54,93	0,00344
Molibdênio	2,70	95,94	0,000403
Níquel	4,60	58,71	0,00112
Nitrogênio	1,88	14,00	0,00192
Oxigênio	0,0002	16,00	-
Prata	62,0	107,87	0,00824
Silício	0,13	28,09	0,000066
Samário	5500	150,35	0,525
Tungstênio	19,20	183,85	0,00150
Vanádio	5,00	50,94	0,00141
Zinco	1,10	65,37	0,000241
Zircônio	0,185	91,22	0,000029

 $\sigma_a$  - Seção de choque de absorção

EB - Equivalente em boro

TABELA 2

## ABSORÇÃO DE NÊUTRONS TÊRMICOS POR IMPUREZAS [01]

Elemento	K(U) <sup>a</sup>	ppm/0,01% <sup>b</sup>	Elemento	K(U) <sup>a</sup>	ppm/0,01% <sup>b</sup>
Gd	9090	0,011	Cs	6,8	15
B	2160	0,046	Se	4,6	22
Sm	1830	0,05	H	4,2	24
Eu	1100	0,1	Ta	3,6	27
Cd	703	0,14	Tl	3,6	28
Lf	310	0,3	W	3,2	31
Dy	210	0,48	Y	3,1	32
Ir	69	1	Hf	2,6	39
Hg	59	2	Br	2,6	34
In	51	2	Os	2,4	42
Rh	45	2	Pd	2,3	43
Cl	27	4	Cu	1,8	56
Co	19	5	Cr	1,7	58
Ag	18	6	As	1,7	59
Hf	18	6	Fe	1,4	71
Sc	17	6	Th	0,94	107
Au	15	6	Mo	0,81	124
Re	14	7	S	0,47	211
H	10	10	P	0,19	530
Mn	7,4	14	Si	0,14	700
			C	0,01	1100

a - Número de nêutrons têrmicos absorvidos pela impureza relativa à absorção por mol de urânio.

b - Concentração em partes por milhão (base de urânio) que dá uma absorção de nêutrons têrmicos de 0,01% em relação ao urânio.

**TABELA 3****TEOR MÁXIMO DE IMPUREZA EM UO<sub>2</sub> [01]**

<b>Elemento</b>	<b>máximo (ppm)</b>
Ag	1
Al	50
B	0,3
C	100
Ca	50
Cd	0,2
Cr	25
Cu	20
Dy	0,15
F	10
Fe	100
Gd	0,10
Hg	50
Mn	10
Mo	4
Ni	30
Si	60

**CAPÍTULO 2**

**ABSORÇÃO ATÔMICA**

## 2.1 Introdução

A absorção atômica é uma técnica analítica que consiste na absorção seletiva da radiação eletromagnética proveniente de uma lâmpada especial (que produz o espectro puro do elemento a ser determinado) pela amostra atomizada por chama ou por indução elétrica.

As bases da espectrofotometria de absorção atômica surgiram no século XIX nas observações de Fraunhofer sobre espectro solar e posteriormente na identificação do espectro de emissão de vários elementos por Bunsen e Kirchhoff [28], que são considerados os fundadores da análise espectroquímica. Em 1861, Kirchhoff [28] publicou um trabalho sobre análise espectral da composição química da atmosfera do sol. Em seu estudo, estabeleceu a presença de certos elementos, pois as linhas emitidas por eles, coincidiram com as linhas de Fraunhofer [28] do espectro solar. Os primeiros anos do século XX foram marcados por considerável progresso na teoria de absorção atômica. Neste período a relação fundamental entre absorção e as constantes atômicas foi estabelecida; métodos de medidas de absorção foram desenvolvidos e grande parte dos resultados teóricos foram obtidos com base na teoria eletrônica clássica de Lorentz [28].

O desenvolvimento da teoria quântica, em particular a teoria de EINSTEIN [28], tornou possível estabelecer o significado físico e a conexão entre as diferentes radiações e os processos de absorção que ocorrem em sistemas atômicos. Como resultado, certos conceitos introduzidos na teoria clássica de maneira extremamente arbitrária puderam ser interpretados.

O uso da absorção atômica na química analítica começou na década de 40, mas ficou por um determinado tempo desativada.

Como ponto de partida definitivo em aplicações independentes, de pesquisadores como Walsh, Alkemade e Milatz [28] relataram vantagens substanciais do método para análise espectroquímica quantitativa e demonstraram o potencial da absorção

como um novo método analítico no campo instrumental. Walsh [28] em 1955 desenvolveu o projeto de um aparelho para efetuar análises. Nos 15 anos que se seguiram, mais de 2000 trabalhos foram publicados sobre a absorção atômica. A partir daí, houve muito interesse com a pesquisa do novo método, aperfeiçoamento da técnica e o processo tornou-se amplamente usado; en contrando-se, agora, incluído em uma seção separada em revistas, simpósios, etc.

Muitos fatores contribuíram para este desenvolvimento:

- equipamentos de análise tornaram-se comercialmente disponíveis logo que os primeiros desenvolvimentos foram publicados na literatura científica;

- a EAA, resolveu problemas quantitativos que eram difíceis ou quase impossíveis de serem resolvidos pelos métodos clássicos e

- a alta sensibilidade do método e a facilidade de se atingir uma precisão e exatidão adequadas.

## 2.2 Aspectos teóricos

### 2.2.1 Emissão e absorção de luz

A emissão e absorção de luz estão associadas com os processos de transição dos elétrons de um estado estável para outro. Considerando por exemplo, dois estados estáveis  $i$  e  $j$ , com energias  $E_i$  e  $E_j$  respectivamente; quando  $E_j > E_i$  a transição de  $i$  para  $j$  resultará na absorção de energia e a transição de  $j$  para  $i$  resultará na emissão de energia com frequência:

$$\nu_{ji} = \frac{E_j - E_i}{h} \quad (2.2.1)$$

De acordo com a teoria quântica da radiação de Einstein, pode haver três transições entre os níveis  $i$  e  $j$  :

- emissão ( $j \rightarrow i$ ), transição do estado excitado para um estado de menor energia, ocorrendo espontaneamente;

- absorção ( $i \rightarrow j$ ), transição de um estado de baixa energia para outro de energia mais alta, ocorrendo devido à ação de radiação externa com frequência  $\nu_{ji}$ ;

- emissão ( $j \rightarrow i$ ), transição de um estado excitado para outro de menor energia, estimulado por radiação externa de mesma frequência  $\nu_{ji}$ .

A origem da espectroscopia de emissão ótica se baseia numa propriedade fundamental da matéria, ou seja, na passagem de um ou mais elétrons de um nível para outro de energia superior, através de uma energia externa. Quando o elétron volta à sua órbita original, há uma emissão de energia absorvida sob a forma de uma raia característica do elemento.

Por outro lado, tendo-se um determinado elemento, sob a forma de vapor atômico, no estado fundamental, ele pode absorver energia característica idêntica àquela emitida quando excitado e seus elétrons são levados a um nível superior de energia:

$$E_j = E_i + h\nu \quad (2.2.2)$$

O método da absorção atômica é baseado justamente nessa propriedade de absorção pelo átomo, de fótons de energia de comprimentos de onda bem determinados.

A absorção de radiação pelos átomos de um elemento pode ser observada pela passagem de um feixe de luz de uma fonte contínua através de um meio no qual existam átomos livres do elemento de interesse. Quando se usa um aparelho com alto poder de resolução, é fácil localizar regiões de mais baixa intensidade no espectro contínuo, correspondendo a energia de transição dos átomos do estado mais baixo para o estado de mais alta energia de acordo com a equação:

$$\nu_{ji} = \frac{E_j - E_i}{h} \quad (2.2.3)$$

A absorção de energia pelos átomos tem lugar dentro de uma região espectral limitada da ordem de centésimos de nanômetros. Essa absorção segue uma lei exponencial, para a intensidade ( $I$ ) de luz transmitida versus absorvida em um comprimento " $l$ ". Esta lei é similar a lei de Lambert [28] na espectroscopia molecular:

$$I = I_0 \exp(-k_\nu l), \quad (2.2.4)$$

onde  $I_0$  é a intensidade do feixe incidente e  $k_\nu$  é o coeficiente de absorção na frequência  $\nu$ .

Para fins de medidas, um parâmetro usado é a absorbância ( $A$ ), definida como:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (2.2.5)$$

e, levando 2.2.4 em conta,

$$A = k_\nu \cdot l \cdot \log e \quad (2.2.6)$$

A absorbância é diretamente proporcional ao coeficiente de absorção.

O grau de absorção depende do grau da população de átomos do nível de baixa energia de uma transição particular. O nível populacional é determinado pela lei de Boltzmann.

$$N_i = N_0 \frac{g_i}{g_0} \exp(-E_i/kT) \quad (2.2.7)$$

onde:

- $N_i$  é o número de átomos no nível com energia  $E_i$  ;
- $N_0$  é o número de átomos no estado fundamental

$$E_0 = 0;$$

-  $g_i$  e  $g_0$  são os pesos estatísticos dos estados  $i$  e fundamental, respectivamente.

A razão  $N_i/N_0$  é pequena e torna-se apreciável apenas em altas temperaturas e em transições resultantes de linhas de ressonância de comprimento de onda elevado. As linhas de ressonância na maioria dos elementos estão abaixo de 600nm, e como, normalmente, se trabalha com temperaturas menores que 3000 K, a relação  $N_i/N_0$  será sempre pequena ou seja  $N_j$  é desprezível em relação a  $N_0$  e  $N_0$  será igual a  $N$  (número total de átomos presentes). Apesar de  $N_j$  variar exponencialmente com a temperatura,  $N_0$  permanece praticamente constante, Tabela 4.

A absorção é, portanto, maior nas linhas resultantes da transição do estado fundamental. Estas são chamadas linhas de ressonância em análise de absorção atômica; cada elemento pode apresentar várias com sensibilidade variável, mas raramente coincidentes. Além disso as linhas de ressonância, são bem definidas, estreitas e com comprimento de onda bem característico para cada elemento.

### 2.2.2 Perfil de linhas de absorção

Nos trabalhos práticos, o aparelho é colocado em condições de medir a variação de intensidade da linha emitida pela fonte.

As leituras são expressas em porcentagem de absorção. Estas são transformadas em absorbância e, posteriormente, é feito um gráfico de absorbância versus concentração que constitui a curva de dosagens. Quando a largura da linha proveniente da fonte for muito grande, o decréscimo na intensidade será pouco observável. Por isso a meia largura da linha de emissão proveniente da fonte deve ser bem menor que a meia lar

TABELA 4

VALORES DE  $N_3/N_0$  PARA DIFERENTES LINHAS DE RESSONÂNCIA

Linhas (nm)	Energia de Exita ção (eV)	T=2000 K	T=3000 K	T=4000 K	T=5000 K
Cs 852,1	1,46	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$	$6,82 \times 10^{-2}$
Na 589,0	2,11	$9,86 \times 10^{-6}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-2}$	$1,51 \times 10^{-2}$
Ca 422,7	2,93	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,03 \times 10^{-4}$	$3,33 \times 10^{-3}$
Zn 213,9	5,80	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,58 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$	$4,32 \times 10^{-6}$

gura da linha de absorção. Por meia largura de uma linha de absorção entende-se a largura do perfil no ponto onde o coeficiente de absorção ( $k_y$ ) é reduzido à metade, FIGURA 1.

### 2.2.3 Perfil e meia largura de uma linha de absorção

É fácil estabelecer uma relação entre a meia largura expressa em unidade de comprimento de onda e a meia largura expressa como frequência.

$$\text{Das relações conhecidas: } \nu \text{ ( s}^{-1}\text{ )} = \frac{c}{\lambda}$$

$$\nu \text{ ( cm}^{-1}\text{ )} = \frac{1}{\lambda}$$

onde  $c$  é a velocidade da luz, por diferenciação, chega-se às seguintes equações para intervalos finitos:

$$\left| \Delta \nu \text{ ( s}^{-1}\text{ )} \right| = \frac{c}{\lambda^2} \Delta \lambda \quad (2.2.8)$$

$$\left| \Delta \nu \text{ ( cm}^{-1}\text{ )} \right| = \frac{1}{\lambda^2} \Delta \lambda \quad (2.2.9)$$

Um perfil de linha é influenciado quase inteiramente pelo efeito combinado dos seguintes fatores:

- alargamento natural
- alargamento Doppler
- variação devido aos gases na chama (alargamento Lorentz).

### 2.2.4 Alargamento natural

O alargamento natural está associado, do ponto de vista eletrodinâmico, com o grau de alargamento dos níveis de energia. O alargamento é o resultado de um tempo de vida fini

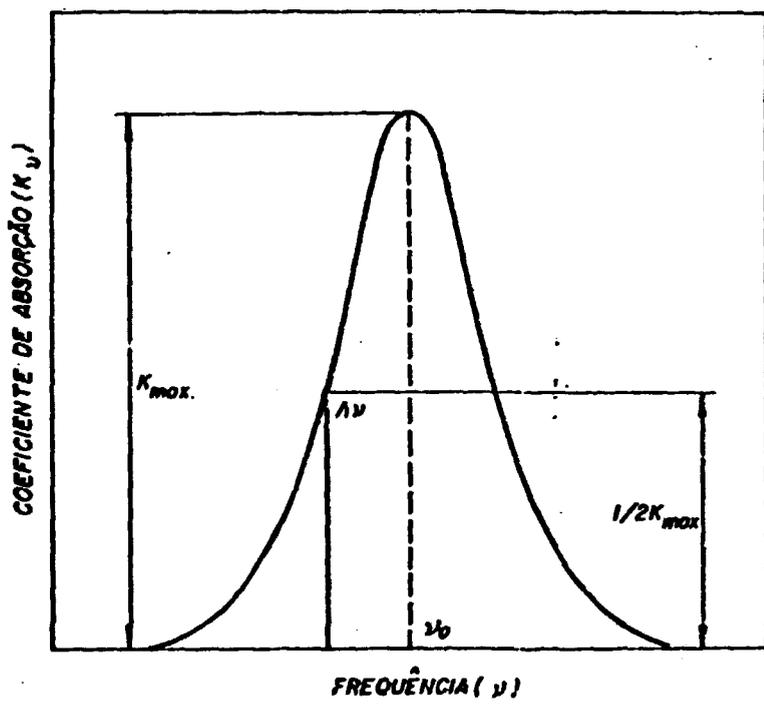


FIGURA 1 - PERFIL E MEIA LARGURA DE UMA LINHA DE ABSORÇÃO. [28]

to ( $t$ ) dos níveis entre os quais a transição ocorre. O estado fundamental é estável ( $t = \infty$ ), e a do nível superior é portanto, somente a largura da transição de ressonância. Deste modo a largura natural de uma linha de ressonância pode ser definida como:

$$\Delta\nu_N = \frac{1}{2\pi t} \quad (2.2.10)$$

Em muitos casos o alargamento natural não excede  $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Este alargamento em comparação com outras causas pode ser ignorado.

### 2.2.5 Alargamento Doppler

É o alargamento da linha resultante de átomos com diferentes componentes de velocidade ao longo da linha de observação; para uma determinada velocidade do átomo  $V_x$  a frequência de absorção pelo átomo é:

$$\Delta\nu = \frac{V_x}{c} \nu_0 \quad (2.2.11)$$

Quando o movimento dos átomos em um vapor atômico está sujeito à distribuição de Maxwell [28] como é sempre válido para sistemas em equilíbrio termodinâmico, a distribuição do coeficiente de absorção  $K_\nu$  segue a equação:

$$K_\nu = K_0^{(D)} \exp \left[ - \frac{Ac^2}{2RT} \left( \frac{\nu - \nu_0}{\nu_0} \right)^2 \right] \quad (2.2.12)$$

onde:

- A = peso atômico
- R = constante dos gases

T = temperatura

$K_0^{(D)}$  = coeficiente de absorção no centro da linha

$K_0^{(D)}$  é determinado pela equação:

$$K_0^{(D)} = \frac{2 (\pi \ln 2) e^2}{mc} \cdot \frac{Nf}{\Delta \nu_D} \quad (2.2.13)$$

c = velocidade da luz

e = carga do elétron

f = eficiência do oscilador

m = massa do elétron

N = população de átomos

Substituindo as constantes nas equações acima por valores numéricos, tem-se então que a meia largura Doppler é representada pela equação:

$$\Delta \nu_D = 0,716 \times 10^{-6} \nu_0 \frac{T}{A} \quad (2.2.14)$$

A Tabela 5, mostra valores de  $\Delta \nu_D$  para algumas linhas de ressonância a diferentes temperaturas. A Tabela mostra que, mesmo a baixas temperaturas, o efeito de alargamento Doppler é muito maior que o alargamento natural.

### 2.2.6 Alargamento Lorentz

O alargamento Lorentz é causado pela interação entre os átomos absorventes e as moléculas de um gás estranho. Este junto com o efeito Doppler são os que mais contribuem para a forma, largura e posição das linhas de absorção [28].

Os dados experimentais obtidos nas observações deste tipo de alargamento levaram a concluir que [28]:

- aumento na pressão do gás causa alargamento, deslocamento do máximo em relação à posição inicial e assimetria

TABELA 5

MEIA-LARGURA DOPPLER DE ALGUMAS LINHAS DE RESSONÂNCIA

Linha de ressonância (nm)	Peso atômico	$\Delta\nu_D$ (cm <sup>-1</sup> )		
		T=200 K	T=500 K	T=3000 K
Cs 852,1	132,91	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-2}$
Li 670,8	6,94	$5,7 \times 10^{-2}$	$9,1 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$
B 249,8	10,82	$1,2 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$4,2 \times 10^{-1}$

no perfil das linhas;

- a mudança na meia largura e o deslocamento de uma linha são proporcionais à mudança na pressão do gás;
- diferentes gases apresentam diferentes efeitos sobre o alargamento e alteração das linhas e
- a razão entre a meia largura e o deslocamento do ponto máximo da linha de diferentes elementos para gases pesados é uma constante entre 2 e 3.

### 2.3 Métodos de medida de absorção

Os métodos usados para medida da absorção do feixe luminoso são baseados na determinação de uma das seguintes quantidades:

- coeficiente de absorção integrada da linha de ressonância;
- energia total absorvida pela linha de ressonância;
- absorção relativa de luz da fonte e
- medida do coeficiente de absorção no centro da linha.

Um desses métodos baseia-se na medida do coeficiente de absorção para cada linha de ressonância em função da frequência. O coeficiente de absorção  $K$ , depende dela porque a linha de absorção tem largura definida conforme a frequência.

Do ponto de vista da eletrodinâmica clássica a absorção integrada é:

$$\int_0^{\infty} K_{\nu} d\nu = \frac{\pi e^2}{mc} N_{\nu} f \quad (2.3.1)$$

onde,

$N_{\nu}$  = número de átomos por  $\text{cm}^3$  que absorvem energia radiante entre  $\nu$  e  $\nu + d\nu$ .

$f$  = força osciladora (nº médio de elétrons por átomos que podem ser excitados pela radiação incidente.

$m$  = massa do elétron.

$e$  = carga do elétron.

$c$  = velocidade da luz.

Outro método trata da medida da energia total absorvida pela linha de ressonância. Por definição:

$$A_{\nu} = \int_0^{\infty} \left[ 1 - \exp(-K_{\nu} \ell) \right] d\nu \quad (2.3.2)$$

A vantagem do método é que a absorção total depende do poder de resolução do instrumento. Quando uma linha de absorção, FIGURA 2, não está completamente determinada, a curva fotométrica segue o caminho mostrado pela linha tracejada. Neste caso a área acima da curva pontilhada é igual a área acima da contínua.

Com baixos valores de  $K_{\nu} \ell$

$$1 - \exp(-K_{\nu} \ell) \approx K_{\nu} \ell$$

donde,

$$A_{\nu} = \ell \int_0^{\infty} K_{\nu} d\nu \quad (2.3.3)$$

Com baixos valores de absorvância, entretanto, o método de absorção total demonstra ser tão bom quanto o método de absorção integrada.

Outro método consiste na medida da quantidade relativa de luz absorvida da fonte de uma linha (raia) do espectro.

Representando a distribuição de energia espectral na radiação incidente por  $E_{\nu}$  e o coeficiente de absorção do vapor atômico por  $K_{\nu}$ , a linha de absorção será expressa pela equação:

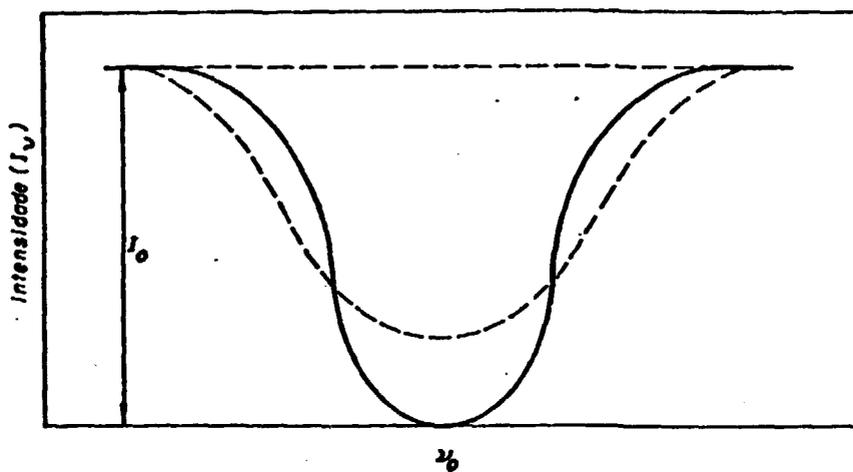


FIGURA 2 - ABSORÇÃO TOTAL COM O CONTORNO NÃO TOTALMENTE RESOLVIDO [28].

$$\begin{aligned}
 A_L &= \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{\int E_\nu d\nu - \int E_\nu \exp(-K_\nu l) d\nu}{\int E_\nu d\nu} \\
 &= \frac{\int E_\nu [1 - \exp(-K_\nu l)] d\nu}{\int E_\nu d\nu} \quad (2.3.4)
 \end{aligned}$$

Por fim um outro método sugerido por Walsh consiste na medida do coeficiente de absorção no centro da linha. O aspecto característico deste é o tipo diferente de medida; ao invés de fazer a medida da linha de absorção:

$$A_L = 1 - \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (2.3.5)$$

Walsh sugeriu a medida da absorbância por

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (2.3.6)$$

A FIGURA 3 dá a relação entre  $A_L$  e  $A$  para  $k_0 l$  (para a concentração de átomos no vapor atômico). A dependência linear para a concentração é muito importante na prática; sendo esta uma vantagem de medidas de absorbância. Com relação a estes métodos de medida de absorção, pode-se concluir:

- o método de Walsh é mais simples e sensível que os demais;
- em geral cálculos teóricos de coeficientes de absorção são complicados devido à estrutura muito fina das linhas e à auto-absorção na fonte;
- quando são usadas fontes contínuas, as medidas são menos sensíveis que com a fonte monocromática. As curvas de calibração não são lineares, mesmo para baixas absorbâncias.

Os componentes básicos de um espectrofotômetro de absorção atômica são mostrados na FIGURA 4.

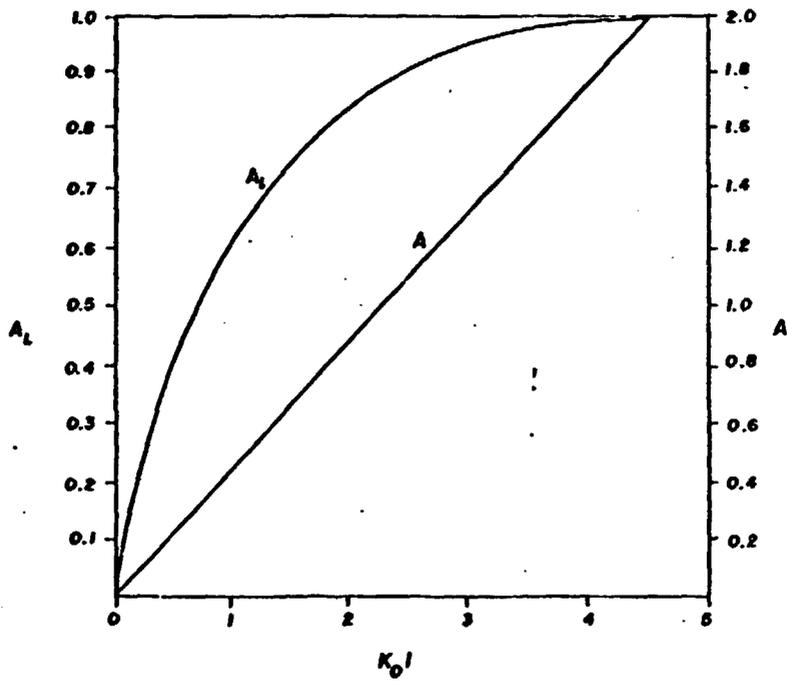
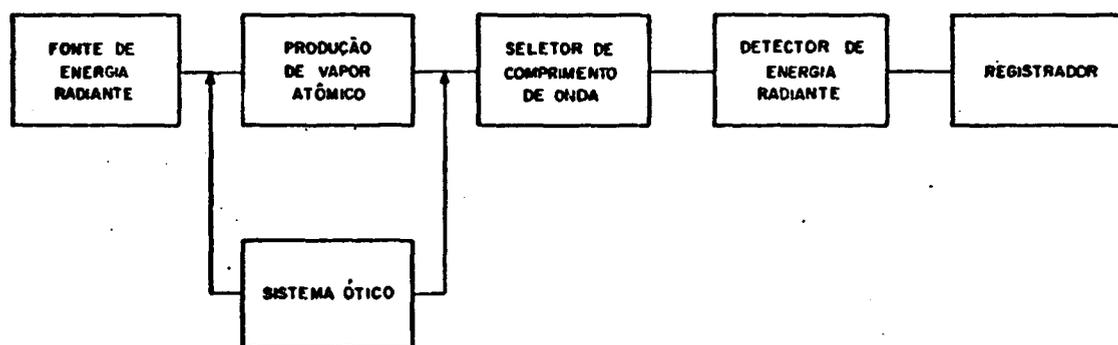


FIGURA 3-RELAÇÃO ENTRE A LINHA DE ABSORÇÃO  $A_L$  E A ABSORBÂNCIA  $A$  PARA  $K_0 l$ . [28]



**FIGURA 4 - COMPONENTES BÁSICOS DE UM ESPECTROFOTÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA.**

## 2.4 Interferências

Na espectrometria de chama e na análise espectroquímica em geral, a quantidade física diretamente medida é o fluxo de radiação.

Este pode ou não ser transformado em um sinal (absorbância ou intensidade de radiação emitida) que esteja relacionado com a quantidade do elemento analisado. Qualquer mudança sistemática do sinal causada por outras espécies presentes na chama, que não sejam os gases desta chama é então chamada de uma interferência [48].

Uma interferência só pode ser caracterizada em comparação com uma solução de referência, e assim sendo sua definição requer o preenchimento das seguintes condições:

- igual composição do solvente para todas as soluções;
- soluções com o mesmo ânion do sal analisado e
- desvio sistemático do sinal.

Segundo a IUPAC [20] as interferências verificadas na análise espectroquímica são:

- interferências espectrais e
- não espectrais.

### 2.4.1 Interferências espectrais

As interferências espectrais resultam de incompleta isolamento da radiação emitida ou absorvida pelo analisado de outras radiações detectadas pelo instrumento. Sua ocorrência pode ficar caracterizada com o aparecimento de sinal na leitura de solução branco, já que essas interferências aparecem na completa ausência de analisado [48]. Desse modo parece fácil discernir se um acompanhante particular causa interferência espectral ou não.

Na prática entretanto é difícil garantir que a interferência não contém o analisado como impureza. Em todos os casos se a interferência sobre diferentes linhas analisadas for diferente, esta será muito provavelmente uma interferência espectral.

Na absorção atômica com chama as interferências espectrais podem ocorrer por um dos seguintes motivos:

- emissão térmica do interferente, transmitida pelo monocromador, ou recebida pelo fotodetector como luz extraviada, quando a fonte não é modulada;
- absorção ou espalhamento de radiação por partículas não vaporizadas do interferente;
- pelo efeito indireto do interferente sobre a absorção do ruído de fundo (incluindo espalhamento de luz);
- absorção da linha analítica através de superposição de linhas atômicas ou bandas moleculares do interferente;
- absorção de uma linha do elemento estranho emitida dentro da banda espectral pela fonte primária pelo elemento particular presente como interferente.

As interferências espectrais são aditivas, ou seja, sua contribuição é adicionada ao sinal do analisado. Baseado nisto estão todos os métodos para correção deste tipo de interferência. Entre os procedimentos para correção incluem-se estreitamento da fenda do monocromador, o uso de comprimento de onda alternativo e evitar o uso de lâmpadas mistas, para evitar linhas de emissão próximas.

#### 2.4.2 Interferências não espectrais

As interferências não espectrais são as que influenciam na formação de átomos livres, ou seja, as que afetam a concentração do analisado, afetando diretamente o sinal. Elas são classificadas de acordo com a sua natureza ou origem [20]:

- pelo local ou estágio no qual a interferência particular ocorre, isto é, interferências de transporte, de volatilização do soluto, de fase de vapor e de distribuição espacial;

- pelos efeitos sobre diferentes elementos, isto é interferências específicas e não específicas e

- pelas propriedades decisivas para o mecanismo de interferência, isto é, interferências físicas e químicas.

Estas diferentes classificações não excluem uma à outra. Se a interferência não pode ser especificada, o termo efeito pode ser usado. Assim o efeito de matriz é o conjunto de interferências que aparecem na matriz.

## **CAPÍTULO 3**

### **ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

### 3.1 Introdução

A chama é o meio mais comumente usado na produção de vapor atômico para a EAA e certamente permanecerá para um futuro próximo [46].

A demanda por melhor sensibilidade, a necessidade de uso mais econômico das amostras e as limitações da técnica de chama levaram ao desenvolvimento de diversos atomizadores eletrotérmicos (AE) como alternativa.

Esses atomizadores usam forno de grafita, barras de carbono, filamento de metal, etc. São mais difíceis de serem construídos, mais caros e também fisicamente mais volumosos que os nebulizadores/queimadores usados na técnica de chama; além disso requerem também bastante energia e um equipamento sofisticado para registrar o sinal analítico.

O atomizador eletrotérmico mais usado é o forno de grafita; ele apresenta grandes vantagens analíticas e um potencial para desenvolvimento bem maior que a técnica de atomização pela chama. Por exemplo:

- os atomizadores eletrotérmicos requerem apenas pequenas quantidades de amostras;
- líquidos viscosos, que apresentam dificuldade de nebulização na chama, são facilmente manuseados em atomizadores eletrotérmicos;
- a análise de amostras no ultravioleta sob vácuo é possível através de atomização eletrotérmica (usando um sistema purificador de ar). Tal medida com a chama é impedida pela intensa absorção de oxigênio;
- os atomizadores eletrotérmicos produzem um baixo sinal do ruído de fundo, resultando em uma melhor relação sinal-ruído (melhor limite de detecção) do que aquela dada pela chama;
- a eficiência da vaporização e da atomização nos atomizadores eletrotérmicos são normalmente superiores às conseguidas no método da chama e em especial nos casos dos elementos que tendem a formar óxidos estáveis. Isto se deve ao

fato de que nos AE o volume é pequeno, não é necessária a diluição da amostra, o meio é altamente redutor no interior do tubo de grafita e a dissociação e vaporização são mais completas;

- nesses atomizadores, consegue-se um aumento de  $10^4$  a  $10^5$  vezes na sensibilidade em relação às técnicas de chama; isto não só devido as características descritas acima como ao aumento do tempo de permanência do vapor atômico dentro do volume analítico e

- nesses atomizadores é possível a introdução direta de amostras sólidas, sendo esta uma de suas grandes vantagens.

O primeiro tipo de forno de grafita foi proposto por King [15] e amplamente usado em pesquisas espectroscópicas para estudo e interpretação de espectros atômicos. Ele consiste de um tubo de grafita com uma câmara de vácuo aquecida até 3000 K. O elemento que está sendo investigado é colocado dentro do forno em um recipiente em forma de barco. A amostra atomizada passa através de um orifício no tubo e é depositada sobre a parte fria da câmara. Quando o forno atinge uma temperatura uniforme, uma concentração constante do elemento é estabelecida dentro dele e mantida por um longo tempo.

L'vov [47], foi o primeiro a propor um dispositivo eletrotérmico para medidas de absorção atômica.

Em seu primeiro trabalho a solução foi colocada na extremidade de um eletrodo de carbono e aquecida até secar, a amostra foi posteriormente vaporizada por um arco C-C dentro do forno de carbono. Com este dispositivo foram atingidos limites de detecção absolutos de  $10^{-12}$  a  $10^{-14}$  g do analisado. Entretanto as capacidades analíticas desses dispositivos eram limitadas por causa da energia exigida e da baixa precisão.

Masmann [15], construiu um forno de grafita mais simples. Nesse seu aparelho a amostra era colocada dentro do forno através de uma fenda na extremidade e posteriormente este era aquecido para vaporizar a amostra.

A sensibilidade e os limites de detecção nestes atomizadores são expressos em massa absoluta em vez de concentração, já que o solvente é evaporado antes da atomização.

Têm sido testadas modificações nos fornos de grafita e hoje em dia dois tipos desses atomizadores (forno ou barra de grafita) são facilmente encontrados. Estes instrumentos são melhoramentos dos originais de Masmann e West [47]. No dispositivo proposto por West [47] foi usado um filamento de carbono (ou barra de grafita) eletricamente aquecido como atomizador. Foram colocados de 1 a 5ml de amostra sobre o filamento de carbono, montado horizontalmente entre dois suportes de metal. Para evitar sua oxidação ele foi colocado em um recipiente de vidro através do qual fluía o argônio. O filamento foi aquecido lentamente para vaporizar o solvente, e uma corrente de 100 A a 7 V foi então passada para vaporizar o analisado e produzir o vapor atômico. A absorção foi então medida pela passagem da radiação sobre o filamento.

Esses dispositivos, tanto o de Masmann quanto o de West são bastante sensíveis para grande número de elementos.

### 3.2 O HGA-70

O forno de grafita HGA-70, usado neste trabalho, é o primeiro da série lançado pela PERKIN-ELMER em 1970, tem o projeto baseado principalmente no atomizador de Masmann.

O HGA-70 mostrado na FIGURA 5 consiste de um cilindro de grafita de 51 mm de comprimento e 8,6 mm de diâmetro interno. Este cilindro é apoiado nas extremidades por cones também de grafita, os quais estão conectados a um invólucro metálico refrigerado a água.

A potência elétrica máxima (10 V e 500 mA) é fornecida ao atomizador através de cabos que saem do módulo de programação do sistema. Ela permite que sejam alcançadas temperaturas de 2500°C em apenas 5 segundos. Um fluxo de argônio ou nitrogênio fluindo em volta e através do tubo protege-o da oxidação.

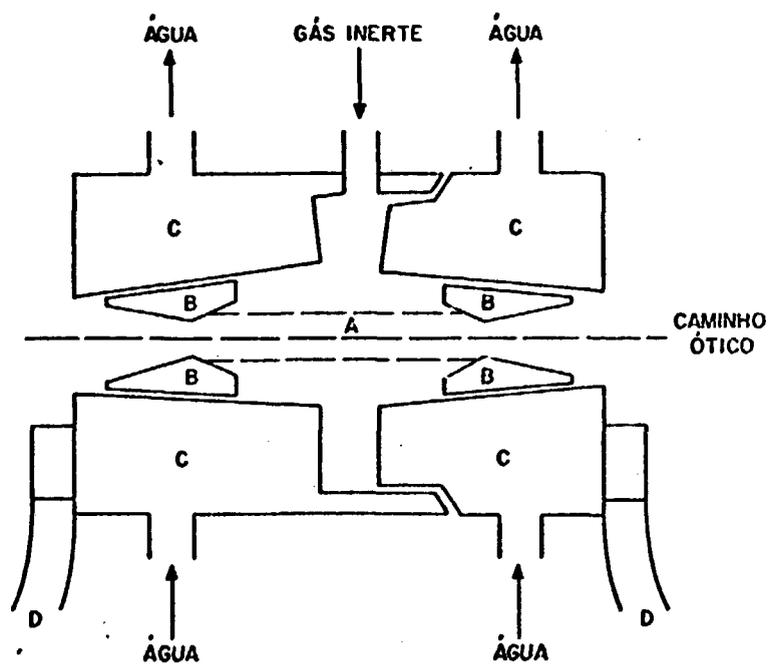


FIGURA 5 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DO HGA - 70, PERKIN - ELMER.

- A - CILINDRO DE GRAFITA
- B - CONES DE GRAFITA
- C - INVÓLUCRO METÁLICO
- D - CABOS DE ALIMENTAÇÃO

dação atmosférica de maneira que a entrada de ar no atomizador seja bastante reduzida. Esse conjunto atomizador é posicionado no espectrofotômetro de absorção atômica no lugar do queimador que é usado para atomização com chama.

O posicionamento do conjunto é feito de maneira que o feixe de luz (lâmpada de cátodo oco - LCO) passe pelo centro do tubo de grafita.

As amostras líquidas (100  $\mu$ l no máximo) são introduzidas através de um orifício no centro do tubo de grafita e as amostras sólidas através das aberturas nas extremidades.

O comando do sistema atomizador é feito por um módulo de programação, contendo 7 programas que estabelecem de acordo com as necessidades do analista, as melhores condições de temperatura e tempo para os estágios de secagem, calcinação e atomização da amostra. O projeto original do sistema HGA tem sido modificado ao longo do tempo, no sentido de melhorar o seu desempenho. Os modelos mais novos apresentam mudanças no tamanho do atomizador e do tubo de grafita, nos estágios da temperatura de pirólise, no sistema de purgação do atomizador, no tempo para se chegar a temperatura máxima de atomização e atomização sob condições térmicas mais constantes, etc.

No equipamento utilizado, foram feitas modificações no sistema de purgação do atomizador, foram utilizados tubos de grafita pirolíticos e plataforma de L'vov. Nas experiências feitas, foram observadas melhoras sensíveis no desempenho do mesmo.

### 3.3 Interrupção do fluxo gasoso

O forno de grafita HGA-70 é operado com um fluxo contínuo de gás nobre ou nitrogênio, cuja função é impedir a entrada de oxigênio no interior do tubo e também varrer do interior do mesmo o vapor de amostra entre uma dosagem e outra. A presença do oxigênio além de comprometer a vida do cilindro devido à oxidação, propicia a formação de compostos com o ana-

lisado. O corte no gás de purgação por outro lado vai permitir a permanência do vapor atômico por mais tempo dentro do forno, aumentando com isso o sinal de absorção do elemento. Para minimizar os problemas ligados ao corte na alimentação do gás e ao mesmo tempo concorrer com uma melhora na sensibilidade, a interrupção foi feita apenas na etapa de atomização da amostra.

Essa operação foi possível através da adaptação ao módulo de programação de uma válvula solenóide de três vias, de comando manual. Essa adaptação foi feita nos nossos laboratórios, FIGURA 6.

Experiências feitas com As, Se, Pb e Al, mostraram um desempenho 2 a 3 vezes melhor que a operação em condições normais, FIGURA 7.

#### 3.4 Plataforma de L'vov

Fornos de grafita como o HGA-70 e os modelos mais novos estão sujeitos a interferências de matriz, por causa do aquecimento gradual da superfície do tubo. A amostra é depositada sobre as paredes frias do atomizador, que é então aquecido, e o analisado é volatilizado em um ambiente termicamente não uniforme, o qual pode não estar quente o bastante para controlar interferências. Estas interferências são mais significativas no caso de análises de elementos voláteis.

L'vov [13,34], sugeriu uma maneira de se conseguir a atomização da amostra em um meio em equilíbrio térmico, através do uso de uma plataforma que leva o seu nome. Trata-se de uma pequena peça, também de grafita de forma retangular ou uma seção do próprio tubo FIGURA 8, colocada dentro do forno. Ela é projetada de maneira a que o seu contato seja estabelecido com o tubo somente nas extremidades sendo então aquecida principalmente pelo calor irradiado do tubo. Durante a atomização, a temperatura da plataforma aumenta mais lentamente que a das paredes atingindo portanto a temperatura de atomização depois que o forno atingiu o equilíbrio térmico, FIGURA 9.

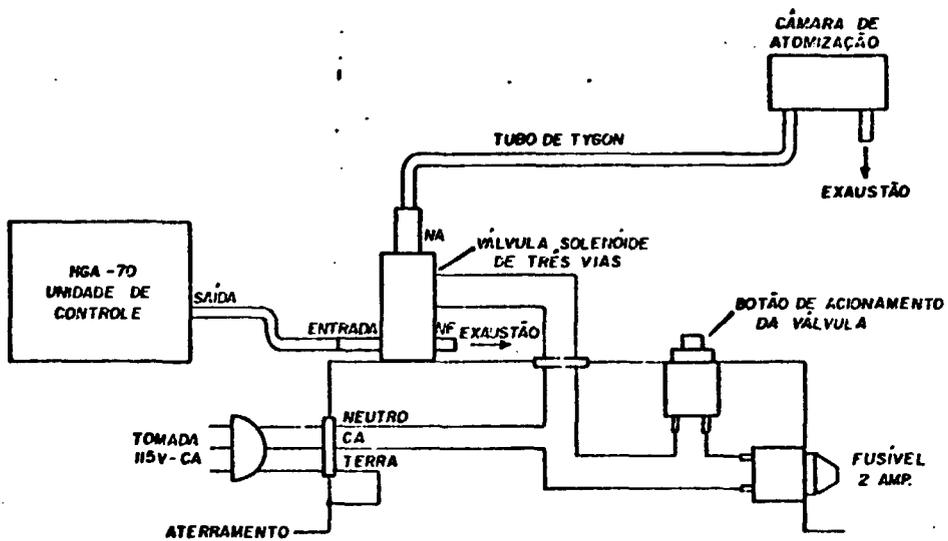


FIGURA 6 - ESQUEMA DO SISTEMA DE INTERRUÇÃO DO FLUXO. NA, SIGNIFICA NORMALMENTE ABERTO E NF, NORMALMENTE FECHADO. [21]

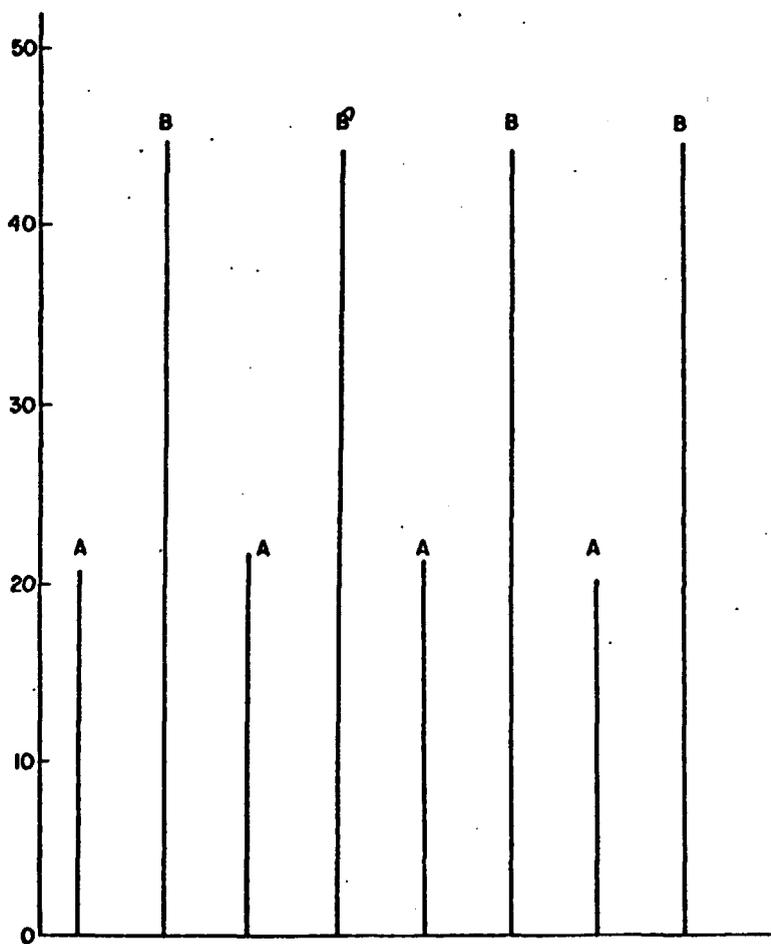


FIGURA 7 - 8 REGISTROS DE 8 NANOGRAMAS DE CHUMBO  
A - FLUXO NORMAL  
B - FLUXO INTERROMPIDO

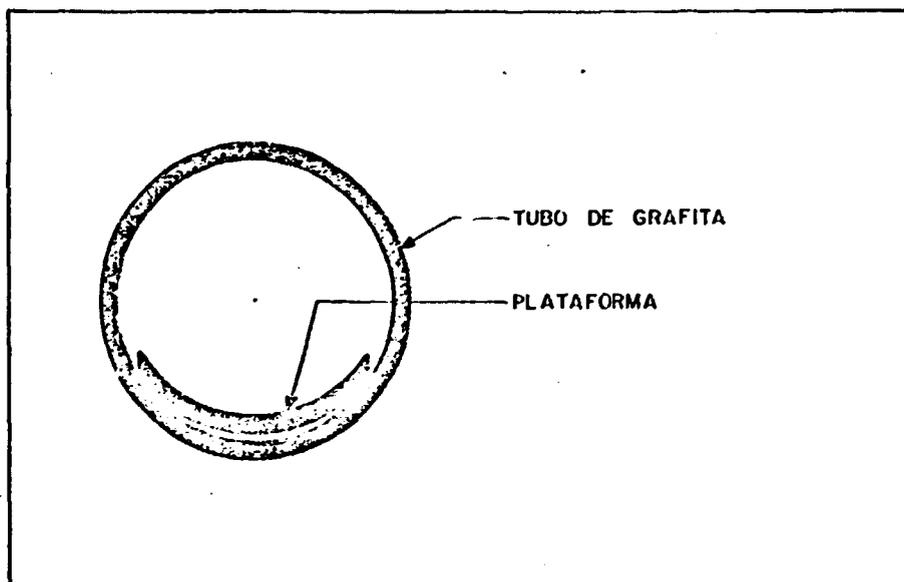


FIGURA 8-VISTA LATERAL DE UMA PLATAFORMA CÔNCAVA,  
DENTRO DO TUBO DE GRAFITA. |18|

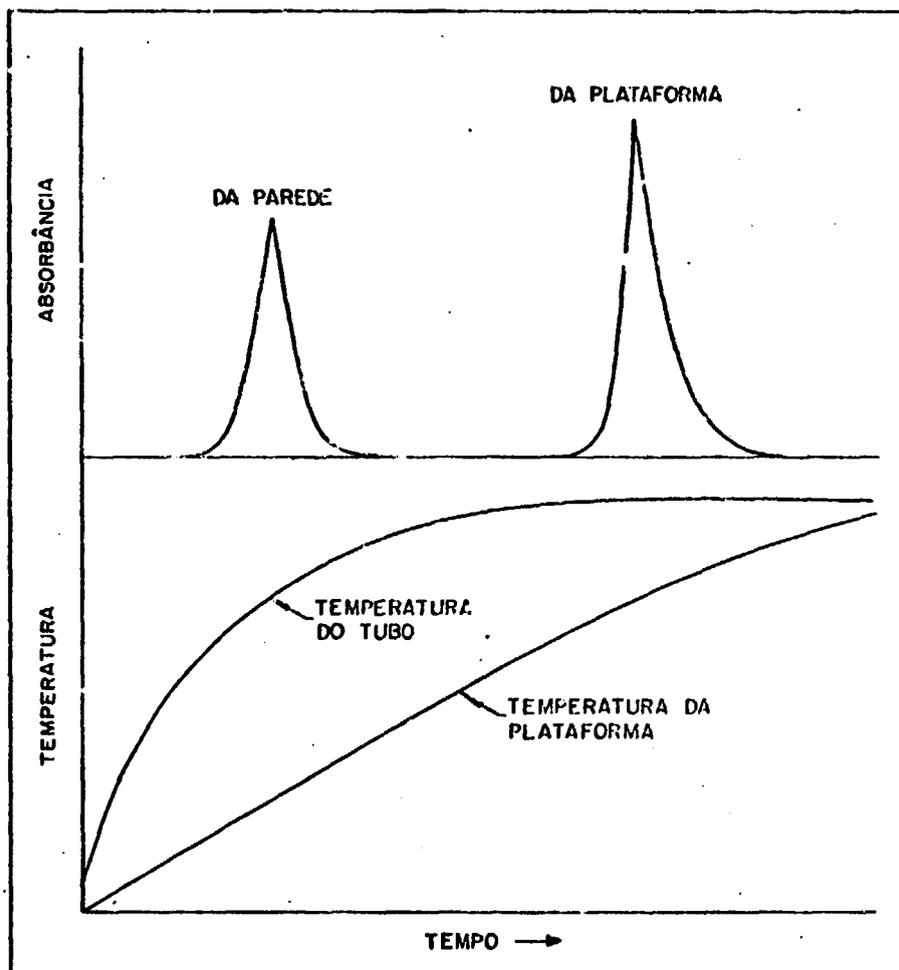


FIGURA 9 - EFEITO DA TEMPERATURA DO TUBO  
SOBRE O SINAL ANALÍTICO. [13]

Os átomos e moléculas são então liberados em um meio que já atingiu uma temperatura constante. Nessas condições a dissociação molecular é mais completa, diminuindo inclusive interferências devido a espalhamento e absorção molecular. Outra vantagem da plataforma é quanto ao aumento do tempo de residência dos átomos dentro do forno, já que este tempo é uma função da temperatura.

A plataforma usada neste trabalho foi feita no laboratório através do corte de uma seção do tubo de grafite pirolisado, sendo todo o comprimento do mesmo (51 mm) e metade do seu diâmetro. As experiências feitas com a plataforma mostraram um bom desempenho principalmente quanto a estabilidade e reprodutibilidade.

### 3.5 Condições ideais de trabalho para análise de ultra-traços

Nos atomizadores eletrotérmicos o aumento na sensibilidade pode ser capaz de resolver muitos problemas dos analistas químicos já que através deles se poderá chegar à análise em níveis bastante baixos. Em contrapartida uma nova faixa de problemas associados com o manuseio das amostras será criada [15].

Para a análise de ultra-traços os riscos de contaminação principalmente para a determinação de elementos mais comuns como Fe, Cu, Ca, Na, K e mesmo os menos comuns como Cd, Zn e Pb são fáceis de ocorrer, exigindo assim cuidados especiais com ambientes, reagentes e aparelhagem tais como:

- trabalhar com água, ácidos e demais reagentes ultra-puros para preparação da amostra;
- trabalhar em ambientes isentos de contaminação, poeira, materiais, etc.

Algumas recomendações básicas são feitas na construção de laboratórios para atender estes requisitos:

- todas as entradas de ar do ambiente serão equipadas com filtros de alta eficiência;
- janelas e quaisquer aberturas de paredes impermeáveis ao ar;
- assoalhos deverão ter cobertura vinílica;
- usar no laboratório somente o estritamente necessário para as operações do mesmo;
- sistema de capelas de alta eficiência;
- ambiente sob pressão positiva constante de pelo menos 1,5 mm Hg acima da pressão ambiente e
- bēqueres, balões, pipetas, etc. separadas para uso exclusivo neste tipo de trabalho.

Trabalhando então dentro desses padrões ter-se-ão resultados analíticos aceitáveis.

Certas precauções devem ser observadas com relação ao tratamento da amostra no forno de grafita:

- o tempo de secagem varia para as diferentes amostras, sendo importante que ele seja suficiente para secagem completa da mesma e
- quando houver na amostra compostos voláteis orgânicos ou inorgânicos ela deve ser aquecida a uma temperatura suficientemente alta para que haja remoção completa dos mesmos. A seleção dos parâmetros temperatura e tempo para o estágio de calcinação é muito importante para uma boa precisão.

Quando se trabalha a temperaturas muito baixas ou tempos curtos, algumas matrizes não serão removidas e irão causar espalhamento de luz durante o processo de atomização. Em contrapartida a temperaturas de calcinação muito altas, corre-se o risco de perda dos metais voláteis. A calcinação pode e deve ser repetida quantas vezes for necessária para completa remoção da matriz volátil. A temperatura do forno, assim como o tempo necessário para a completa vaporização da amostra dependem principalmente do analisado.

Normalmente temperaturas mais baixas (desde que possível) são recomendáveis para preservar o tubo de grafita. Outro dispositivo normalmente usado e que também visa o aumento

da vida desses tubos é a adição de metano (1 a 10%) ao gás de purgação do sistema.

### 3.5.1 Análise de amostras sólidas

A determinação direta de impurezas em amostras sólidas é mais adequada visto que elimina o consumo de tempo com a decomposição da amostra, evita manuseio da mesma e problemas de impureza dos reagentes. Esta capacidade dos atomizadores e letrotérmicos é uma das principais vantagens da técnica sobre o processo de chama convencional. Com o forno de grafita as amostras sólidas são normalmente pesadas dentro de uma barqueta de tântalo a qual é inserida no forno através de um instrumento (carregador) especial que leva a barqueta até o centro do forno onde a amostra é depositada. O fator crítico na determinação de traços dos elementos tanto em análise direta do material sólido quanto em solução é a razão traço do elemento para a quantidade de matriz. Não se pode aumentar demasiadamente o peso de amostra a ser introduzida no forno de maneira a obter limites de detecção mais baixos.

No caso de amostras que consistem de matriz volátil ou facilmente pirolisadas (Ex.: matrizes orgânicas) ou também matrizes que possam ser convertidas em compostos voláteis (Ex: sílica -  $\text{SiF}_4$ ); maiores quantidades de amostras podem ser introduzidas no atomizador já que a matriz será removida durante o estágio de pirólise. Por este caminho limites de detecção mais baixos serão atingidos. Há alguns fatores a serem considerados do ponto de vista analítico que podem limitar as aplicações da amostragem sólida:

- peso de amostra a ser introduzida no atomizador limitado a faixa de 0,1 a 10 mg;
- no trabalho com pesos de amostras muito pequenos corre-se o risco de amostragem inadequada. O problema pode ser minimizado pela pulverização bastante fina das amostras;
- na análise de muitos elementos, cada determinação

requer uma tomada de amostra, o que não acontece com a solução onde numerosas determinações podem ser feitas com uma única pesagem;

- com o método de introdução da amostra sólida pela barqueta de tântalo, para o caso de muitas matrizes que não se transferem quantitativamente para o forno é necessária a pesagem antes e após a transferência da amostra e

- a precisão da amostragem sólida é geralmente menor que a amostragem líquida.

Em resumo a amostragem sólida tem diversas vantagens; mas é um procedimento para casos especiais.

### 3.5.2 Análise de amostras líquidas

A amostragem líquida é um método mais prático de introdução de amostras nos fornos de grafita. Elas são introduzidas usando-se micropipetas (5 a 100  $\mu\text{l}$ ) e ponteiros de plástico descartáveis que são bastante convenientes, já que reduzem consideravelmente a possibilidade de contaminação. As ponteiros metálicas que são também usadas, são mais susceptíveis de contaminação, além de causarem também adsorção de certos elementos da amostra. As micropipetas de volume fixo, são de manuseio fácil e de boa precisão (0,5%). Por causa do gradiente de temperatura existente ao longo do atomizador durante a atomização da amostra, é muito importante a posição da amostra dentro do forno.

Alguns problemas adicionais são produzidos quando da dissolução das amostras para análise em atomizadores eletrotérmicos. Muito cuidado deve ser tomado com a qualidade e quantidade dos reagentes usados para evitar altas leituras nos brancos.

As bombas de decomposição sob pressão, feitas de PTFE (politetrafluoretileno) e aço facilitam os procedimentos de dissolução, permitindo que se ataquem matrizes orgânicas e inorgânicas, sólidas ou líquidas, usando pequenas quantidades

de reagentes e evitando quaisquer perdas de elementos voláteis devido a ação da temperatura. Essas bombas podem ser aquecidas a temperaturas acima de 200°C e consistem de um vaso de teflon (25 ml o mais comum) com tampa, contido em um recipiente de aço inoxidável e que se fecha com tampa de rosca.

A parte externa pode ser feita de duralumínio ou outra liga. Deve-se ter cuidado no uso desses dispositivos quando se atacam materiais orgânicos em ácido nítrico ou perclórico ou a mistura deles, porque altas pressões serão geradas dentro da bomba, com possibilidade de explosões.

A análise de suspensões e emulsões é um método promissor de amostragem, combinando as vantagens da amostragem líquida e sólida. Proporcionando um meio conveniente, pode-se dispersar a amostra finamente pulverizada. O método requer somente uma pesagem de amostra, permitindo que se façam diluições e que diversas determinações possam ser feitas em cada suspensão. Os principais problemas da técnica são possíveis contaminações durante a pulverização da amostra e a dificuldade de se deter uma alíquota representativa da suspensão para transferir para o atomizador.

### 3.5.3 Análise de amostras gasosas

A análise de traços de elementos na atmosfera é uma área de bastante interesse; e possível de se fazer através dos atomizadores eletrotérmicos. Em uma das técnicas de amostragem, as amostras de ar são passadas através de filtros de papel de porosidade conhecida, os quais são dissolvidos antes da análise ou são introduzidos diretamente dentro do atomizador.

Nos projetos que usam o cadinho de grafita, ele é usado como filtro, sendo depois inserido dentro do atomizador. Em princípio esta última técnica é mais atrativa, pois evita manuseios com a amostra na sua dissolução. Mas sofre das desvantagens da amostragem sólida direta como a determinação de um único elemento em cada amostragem e o problema da pouca re-

presentatividade, devido ao pequeno volume de ar requerido para análise (0,1 a 10 l,).

## **CAPÍTULO 4**

### **MEDIDAS DA ABSORÇÃO EM ATOMIZADORES ELETROTÉRMICOS**

#### 4.1 Introdução

O sinal analítico obtido com os atomizadores eletro-térmicos são picos cuja forma é determinada pelas propriedades físicas e químicas da matriz, pela geometria e material de construção da célula, pela taxa de aquecimento do atomizador e também pelo tempo de resposta do sistema amplificador/registrator usado.

O método mais usado para medida do sinal gerado por esses atomizadores é a medida da altura do pico de absorbância verificado na leitura [46]. Usa-se também a medida da absorbância integrada, obtida através da soma dos valores de absorbância no período de tempo de residência dos átomos livres dentro do volume analítico (definido pelo feixe de radiação da fonte de emissão).

#### 4.2 Caracterização e medida do sinal analítico

L'vov et alii [46] delinearão um modelo matemático para descrever as características de dependência de tempo da população atômica dentro de uma barqueta isotérmica.

Por simplicidade, nenhum dos estágios intermediários na transformação da amostra no volume analítico foi levado em consideração. Somente os processos de transferência do vapor através desse volume é que foram considerados.

Algumas suposições foram feitas no desenvolvimento desse modelo matemático:

- o elemento a ser determinado está completamente atomizado;
- todos os átomos do elemento entraram no volume analítico e
- a remoção do vapor atômico é determinada somente por difusão, sob um gradiente de concentração.

As seguintes variáveis foram introduzidas:

- $N_0$  é o número de átomos do elemento na amostra;
- $N$  é o número total de átomos do elemento dentro do volume analítico no instante de tempo  $t$ ;
- $t_1$  é o tempo de atomização;
- $t_2$  é o tempo de residência dos átomos dentro do volume analítico e
- $t_3$ , que é o tempo de duração do registro do sinal.

O balanço entre o número de átomos entrando no volume analítico  $n_1(t)$  e o número de átomos saindo dele  $n_2(t)$  na unidade de tempo é dado por:

$$\frac{dN}{dt} = n_1(t) - n_2(t) \quad (4.1)$$

A forma das funções  $n_1(t)$  e  $n_2(t)$  depende do método de atomização usado.

Com o mecanismo de perdas de vapor por difusão, a função  $n_2(t)$  pode ser aproximada por:

$$n_2(t) = \frac{N}{t_2} \quad (4.2)$$

A introdução de amostra no volume analítico se verifica via um processo de vaporização acelerada, devido a elevação contínua da temperatura da superfície do atomizador. Assim  $n_1(t)$  pode ser aproximado por:

$$n_1(t) = At \quad (4.3)$$

Da condição de normalização  $A$  pode ser determinado:

$$\int_0^{t_1} n_1(t) dt = N_0 \quad (4.4)$$

então,

$$n_1(t) = (2N_0/t_1^2)t \quad (4.5)$$

e a equação (4.1) torna-se:

$$\frac{dN}{dt} = (2N_0/t_1^2)t - N/t_2 \quad (4.6)$$

esta é uma equação diferencial de primeira ordem que pode ser resolvida com o auxílio do fator de integração  $\exp(-\frac{t}{t_2})$ , para dar a seguinte integral:

$$N(t \leq t_1) \exp\left(\frac{t}{t_2}\right) = (2N_0/t_1^2) \int t \exp\left(\frac{t}{t_2}\right) dt + C \quad (4.7)$$

integrando e avaliando C para as condições de contorno  $N = 0$  e  $t = 0$  tem-se:

$$N(t \leq t_1) = 2N_0 \frac{t_2^2}{t_1^2} \left| \frac{t}{t_2} - 1 + \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \right| \quad (4.8)$$

quando a amostra tiver sido totalmente atomizada ( $t = t_1$ ),  $N_t$  atinge um máximo:

$$N(t \leq t_1) = 2N_0 \frac{t_2^2}{t_1^2} \left| \frac{t_1}{t_2} - 1 + \exp\left(-\frac{t_1}{t_2}\right) \right| \quad (4.9)$$

para  $t \geq t_1$  a equação (4.1), deve ser modificada para justificar o fato de que o passo de introdução da amostra foi completado e somente perdas difusionais ocorrem, isto é:

$$\frac{dN}{dt} = -N/t_2 \quad (4.10)$$

$$\int_{N_{t_1}}^{N_t} \frac{dN}{N} = \int_{t_1}^t -\frac{dt}{t_2} \quad (4.11)$$

$$N(t \geq t_1) = N_{t_1} \exp\left(\frac{t_1 - t}{t_2}\right) \quad (4.12)$$

substituindo o valor de  $N_{t_1}$  da equação (4.9), tem-se:

$$N(t \geq t_1) = 2N_0 \frac{t_2^2}{t_1^2} \left| \frac{t_1}{t_2} - 1 + \exp\left(\frac{-t_1}{t_2}\right) \right| \exp\left(\frac{t_1 - t}{t_2}\right) \quad (4.13)$$

As equações (4.8) e (4.13) descrevem a cinética de variação do número de átomos no volume analítico em função do tempo. A FIGURA 10, mostra a forma de pulsos para várias relações  $t_1/t_2$ .

Feito isso pode se dirigir ao problema de maior interesse, que é o de encontrar as condições de atomização e os métodos de registrar o sinal analítico, estabelecendo a relação entre a grandeza do sinal e a concentração do elemento na amostra.

Os pulsos mostrados na FIGURA 10 podem ser caracterizados por duas quantidades: a altura do pico e a área, sob o pulso dados por  $N_p$  e  $Q_N$  respectivamente.

Uma expressão simplificada que descreve o pico do pulso pode ser obtida da equação (4.9), supondo que  $t_1/t_2 \ll 1$ . Nessas condições uma série de expansões do termo exponencial dá em uma primeira aproximação:

$$N(t = t_1) = N_p = N_0 \quad (4.14)$$

A área do pulso  $Q_N$  é obtida pela medida (integral) da região sob o pulso, correspondendo a soma da população de átomos durante todo o período no qual os átomos foram produzidos e permaneceram no volume analítico, isto é:

$$Q_N = \int_0^{t_3} N(t) dt \quad (4.15)$$

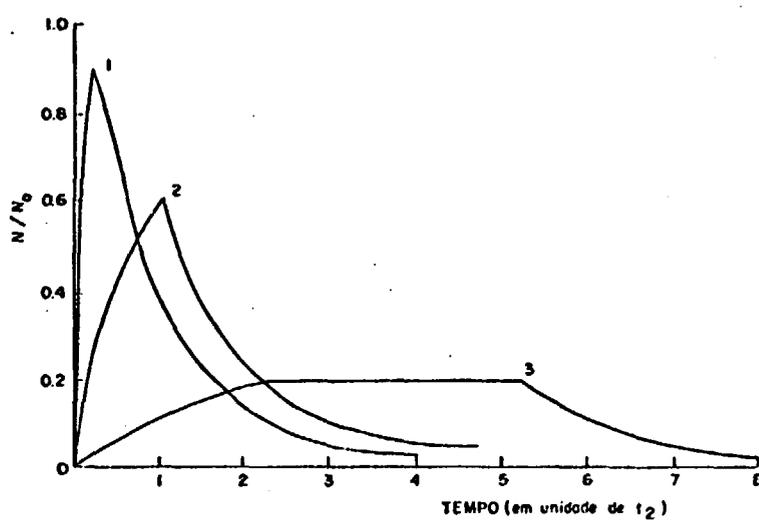


FIGURA 10 - VARIACÃO NO NÚMERO DE ÁTOMOS EM UM VOLUME ANALÍTICO PARA DIFERENTES RELAÇÕES  $t_1/t_2$ . [46]

substituindo (4.8) e (4.13) em (4.15) e integrando tem-se:

$$Q_N = N_0 t_2 \quad (4.16)$$

o pico medido e a absorvância integrada estão diretamente relacionados pelas expressões de  $N_p$  e  $Q_N$

$$A(t = t_1) = A_p = K_A N_0 = A_0 \quad (4.17)$$

$$\int_0^{t_3} A_t dt = K_A N_0 t_2 = A_0 t_2 \quad (4.18)$$

onde  $K_A$  é a constante de proporcionalidade relacionando a absorvância medida e a população atômica e  $A_0$  é a absorvância que resultaria se todos os átomos do analisado fossem confinados no volume analítico num instante de tempo  $t$ .

Se a amostra for completamente atomizada num tempo  $t \ll t_2$ , o pico de absorvância deve corresponder ao número total de átomos na amostra. Se  $t_1/t_2 \ll 1$ , pequenas variações em  $t_1$  e  $t_2$  ou em ambos, que possam se verificar durante as medidas tem apenas um pequeno efeito sobre a relação que é dada pela equação (4.17). Se por outro lado  $t_1 > t_2$ , o pico de absorvância depende tanto de  $t_1$  como de  $t_2$ , tal que a relação entre o pico de absorvância e o número de átomos a ser determinados na amostra, só é possível se  $t_1/t_2$  for constante.

A absorvância integrada não depende da taxa  $n_1(t)$ , nem do tempo  $t_1$ , de entrada do vapor dentro do volume analítico. Este fato é bastante significativo, já que a medida  $A_t dt$  previne os resultados analíticos da variação na composição da amostra. Além disso a quantidade de amostra a ser usada pode ser aumentada é lógico, dentro de determinados limites.

A absorvância é proporcional ao comprimento efetivo do volume absorvente:

$$\int_0^L N(x) dx \quad (4.19)$$

e não ao número total de átomos presentes dentro do forno. Considerando um volume absorvente de comprimento "L" e uma concentração  $N(x)$  de átomos no ponto "x" e admitindo ainda que os átomos estão uniformemente distribuídos sobre a seção transversal  $S$  do forno, o número total de átomos dentro do forno no tempo  $t$  é dado por:

$$N_t = S \int_0^L N_t(x) dx \quad (4.20)$$

O comprimento efetivo do volume absorvente ao longo do eixo ótico é então:

$$\int_0^L N_t(x) dx = N_t / S \quad (4.21)$$

supondo que  $t_1/t_2 \ll 1$ , o número de átomos no forno, no pico de absorbância é dado por:

$$N_{\text{pico}} = N_0 \quad (4.22)$$

substituindo esta equação em (4.21) ter-se-á o comprimento efetivo do volume absorvente.

$$\left( \int_0^L N_t(x) dx \right)_{\text{pico}} = \frac{N_{\text{pico}}}{S} = \frac{N_0}{S} \quad (4.23)$$

o valor integral do número de átomos depende só de  $t_2$  como representado pela equação:

$$Q_H = \int_0^{\infty} N_t dt = N_0 t_2 \quad (4.24)$$

o valor integral do comprimento efetivo do volume absorvente é

obtido por substituição da equação 4.24 na 4.21 ou seja:

$$O_{N\ell} = \int_0^{\infty} dt \int_0^{\ell} N_t(x) dx = \frac{t_2}{2} N_0 \quad (4.25)$$

Como se sabe o tempo de residência dos átomos no volume analítico depende da taxa de perda. Se o vapor é perdido somente por difusão, esta pode ser determinada pela equação abaixo:

$$\frac{dM}{dt} = -D \left( \frac{d\rho}{dx} \right) S \quad (4.26)$$

onde  $\frac{dM}{dt}$  é a taxa de difusão por massa,  $\frac{d\rho}{dx}$

é o gradiente de densidade na direção da difusão,  $D$  é o coeficiente de difusão e  $S$  é a área de uma seção transversal imaginária de um plano através do qual a difusão ocorre. Admitindo que o vapor é perdido através de difusão para as extremidades do forno onde ele se condensa e que a densidade do vapor cai linearmente de  $\rho$  no centro do forno onde a amostra é atomizada, para zero onde ele é perdido, a uma distância " $\ell$ ", pode-se deduzir a seguinte equação:

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{\rho}{\ell/2} = \frac{M}{(\ell/2)(V/2)} = \frac{4M}{S\ell^2} \quad (4.27)$$

substituindo 4.27 em 4.26 e integrando, admitindo a difusão para ambos os lados tem-se:

$$M_t = M_0 \exp\left(-\frac{8Dt}{\ell^2}\right) \quad (4.28)$$

onde  $M_0$  é a massa do vapor no instante inicial de tempo. O tempo médio gasto pelos átomos no volume analítico pode ser calculado da equação (4.28):

$$t_2 = l^2/8D \quad (4.29)$$

por substituição de 4.29 em 4.25 surge o valor integral do comprimento efetivo do volume absorvente:

$$Q_{Nl} = (l^2/8DS) N_0 \quad (4.30)$$

Para a comparação do desempenho de diferentes atomizadores, a relação entre o comprimento efetivo do volume absorvente e o número total de átomos de um elemento é importante.

Com o método de medida de pico tem-se:

$$\frac{\left( \int_0^l N_t(x) dx \right)_{\text{Pico}}}{N_0} = \frac{1}{S} \quad (4.31)$$

e para o método de integração:

$$\frac{Q_{Nl}}{N_0} = \frac{l^2}{8DS} \quad (4.32)$$

Com o método de medida da altura de pico, as medidas de  $A_p$  são restritas pela estreita proporcionalidade entre a quantidade de átomos do analisado e a absorbância medida. Uma comparação da relação sinal-ruído para ambos os métodos de medida, indica que em princípio podem ser atingidos limites de detecção idênticos para ambos os métodos, com a condição de que os sinais sejam registrados sob ótimas condições.

Quando se comparam os métodos considerados para medir o sinal analítico, conclui-se que o método de integração é o mais vantajoso, principalmente nos fornos a temperatura constante.

As condições para sua aplicação são a atomização total do elemento determinado e a constância no tempo gasto pelos átomos no volume analítico. Por causa da natureza aberta

(pequenos tempos de residência) e principalmente a não isoter-  
malidade dos atomizadores comerciais como o projeto HGA, o mē-  
todo de integração não é normalmente usado.

**CAPÍTULO 5**

**MECANISMOS DE ATOMIZAÇÃO**

## 5.1 Introdução

A compreensão dos mecanismos de atomização nos atomizadores eletrotérmicos é bastante importante, pois permitiria prever as melhores condições analíticas bem como propor e solucionar mecanismos de interferências.

Em situação de equilíbrio dos processos físicos e químicos, seria mais fácil descrever as ocorrências nesses atomizadores. Entretanto os altos gradientes térmicos, as rápidas taxas de elevação da temperatura e o sinal gerado nesses fornos, podem não permitir um tempo adequado para esse equilíbrio antes que as espécies atômicas abandonem o ambiente analítico.

Teorias cinéticas e termodinâmicas foram propostas, procurando elucidar principalmente os estágios intermediários das reações que ocorrem nesses atomizadores, mas apesar dos esforços que tem sido feitos por vários pesquisadores [01 - 07], ainda não se chegou a um consenso sobre o assunto.

O método cinético amplamente usado no processo, consiste na determinação experimental da constante de velocidade de atomização de um elemento sobre uma ampla faixa de temperatura, e com esses dados traçar o gráfico de Arrhenius [30],  $\log(x) = f(t)$ ; e determinar a energia de ativação ( $E_a$ ) da inclinação da curva. O valor encontrado para  $E_a$  é comparado a entalpia ( $\Delta H_T$ ) do processo mais provável de transferência do elemento para a fase gasosa. Uma concordância entre o valor experimental de  $E_a$  e um dos valores calculados de  $\Delta H_T$  é tomado como critério para escolha de um ou outro mecanismo para o processo de atomização [31].

## 5.2 Formação de átomos livres

O processo termodinâmico defendido por alguns, pressupõe a existência de equilíbrio termodinâmico dentro do forno.

Acontece que nos atomizadores eletrotérmicos um meio isotérmico não é atingido no tempo requerido para a produção do sinal, e esses sinais são definidos por parâmetros cinéticos (taxas de produção e dissipação de átomos).

Desses estudos, há somente evidências indiretas das possíveis reações dominantes para formação de átomos. As reações postuladas são de dissociação de óxidos metálicos e outras espécies, e a redução de óxidos.

É inevitável que um completo entendimento da atomização em atomizadores eletrotérmicos virá de uma combinação de ambas as pesquisas, cinética e termodinâmica. Um esboço de algumas idéias a respeito é dado aqui, mas para um tratamento mais completo as publicações originais deverão ser consultadas.

L'VOV et alii [26,30,31] propuseram uma teoria macrocinética associada com os efeitos do material do forno e as estruturas das paredes, bem como da distribuição de amostra influenciando no processo de vaporização, na sensibilidade e nas interferências de matriz.

Essa teoria considera o processo de vaporização de uma camada de amostra não uniforme, consistindo de micropartículas individuais separadas por áreas livres.

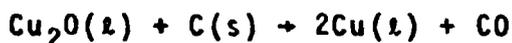
Dois modelos foram propostos. A atomização em fornos de grafita poroso, onde a solução por ação de forças capilares penetra nos poros e atomização em fornos de grafita revestidos piroliticamente onde o resíduo seco da amostra é distribuído sobre a superfície do tubo. Dependendo do modelo de distribuição da amostra (sobre a superfície ou poro) e da relação entre as constantes de velocidade de atomização e de difusão, a variação de temperatura induzida na superfície pode comportar-se em diferentes caminhos e isto é precisamente o que determina a diversidade de possíveis regimes de vaporização.

Eles mostram como exemplo o caso da vaporização do cobre nesses atomizadores, onde alguns pesquisadores obtiveram valores para  $E_a$  que evidenciam a existência de pelo menos duas diferentes regiões de vaporização para esse elemento. Uma região de baixa temperatura onde o valor de  $E_a$  do processo (310-

340 kJ/mol) corresponde ao calor de vaporização do cobre ( $\Delta H_{1200} = 327$  kJ/mol) e uma região de alta temperatura com valores consideravelmente mais baixos (50 - 184 kJ/mol).

Pesquisadores sugerem diferentes explicações para esse baixo valor de  $E_a$ .

FULLER [15], atribui ao calor envolvido na reação,



STURGEON e CHAKRABARTI [46] atribuem a vaporização do cobre na forma de dímero ( $\text{Cu}_2$ ) e SMETS [52] propõe para essa diminuição de  $E_a$ , um retardamento da vaporização resultante do transporte difusional da amostra nos poros da grafita.

A essência da teoria de L'vov et alii [02, 03, 05] consiste em considerar, não somente, a dependência da temperatura da constante de velocidade de vaporização, mas também a superfície efetiva de vaporização.

Os modelos matemáticos foram propostos para os dois casos baseados nas teorias macrocinéticas de reações químicas heterogêneas sobre catalizadores porosos, resultados de microscopia eletrônica de distribuição de amostras sobre a superfície da grafita, fenômenos termodinâmicos que indicam a formação de resíduos cristalinos após evaporação da solução e teoria de difusão de metais em grafita porosa.

Concluíram, desta teoria, que é possível conseguir diferentes valores de  $E_a$  da curva de Arrhenius [30] para o mesmo processo de vaporização, dependendo da estrutura da grafita e da faixa de temperatura.

Três diferentes regiões podem ser observadas no caso de uma superfície pirolítica:

- cinética, onde a velocidade de volatilização é determinada somente pela constante de velocidade de volatilização;

- difusão, onde a velocidade depende só do coeficiente de difusão da amostra e

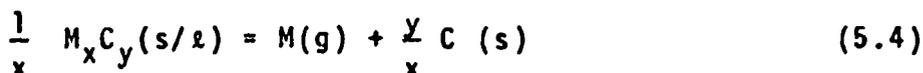
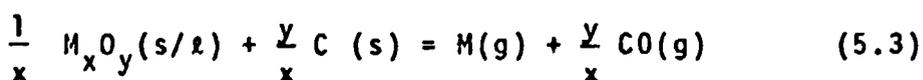
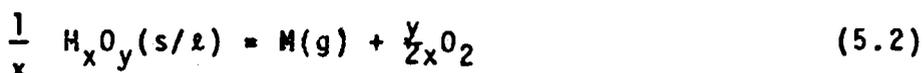
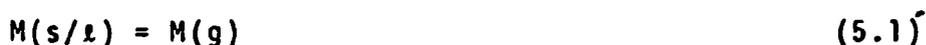
- quase cinética, onde a velocidade de volatilização é uma função da constante de velocidade de volatilização e das dimensões das micropartículas.

No caso de superfícies porosas, duas regiões são observadas:

- cinética de difusão e
- cinética de efusão.

A Tabela 6 mostra a classificação desses mecanismos.

Desta teoria, surgem segundo os autores, os seguintes processos mais prováveis de atomização dos elementos:



cujos mecanismos para a fase de vapor são:

- sublimação;
- dissociação térmica do óxido mais baixo;
- dissociação térmica do óxido  $M_2O_3$  ou sua redução pelo carbono e
- dissociação térmica do carboneto ( $M_x C_y$ ).

Para se calcular teoricamente os valores absolutos de K (constante de velocidade de vaporização) para os esquemas de (5.1) a (5.4), usa-se a equação de Langmuir [31] que expressa K de um material em um determinado gás:

$$K = \frac{D_g P}{k_B \lambda q T} \quad (5.5)$$

onde  $D_g$  é o coeficiente de difusão do material evaporante ( $\lambda$  o



mos ou moléculas) em um gás qualquer;  $P$  é a pressão de vapor saturado do material a temperatura  $T$ ;  $k$  é a constante de Boltzman;  $\lambda$  é a espessura da camada de difusão e  $q$  é o número de átomos ou moléculas por unidade de superfície. Para calcular  $P$  usa-se a terceira lei da termodinâmica [31]:

$$\lambda n K^0 = \frac{\Delta S^0_T}{R} - \frac{\Delta H^0_T}{RT} \quad (5.6)$$

onde  $\Delta S^0_T$  e  $\Delta H^0_T$  são as mudanças na entropia e entalpia para o processo caracterizado por uma constante de equilíbrio  $K^0$  e  $R$  é a constante dos gases.

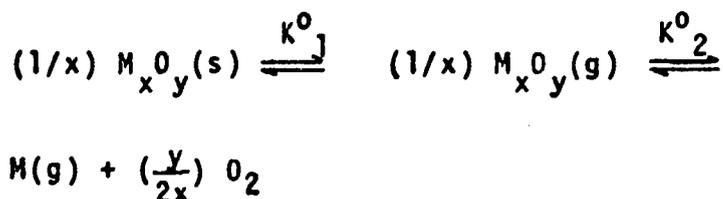
A atomização de um elemento de acordo com o esquema (5.1), envolve somente vaporização; neste caso  $K^0 = P(M)$ .

Substituindo a equação (5.6) na equação (5.5) tem-se:

$$K(M) = \frac{\gamma Dg}{k_B \lambda q T} \text{Exp}(\Delta S^0_T/R) \text{exp}(-\Delta H^0_T/RT) \quad (5.7)$$

onde  $\gamma$  é o fator de conversão de  $K^0$  (atmosferas em Pascal).

Para os esquemas (5.2) e (5.3) cujos processos de dissociação são a dissociação térmica de óxidos, a equação para  $K$  torna-se um pouco mais complicada; no esquema (5.2), tem-se por exemplo dois estágios de equilíbrio:



a equação para a constante de velocidade de vaporização de um óxido é:

$$K(M_x O_y) = \frac{D_g P(M_x O_y)}{k_B \lambda q T} = \frac{D_g K^0_1}{k_B \lambda q T} \quad (5.8)$$

e para a constante de velocidade de atomização do óxido:

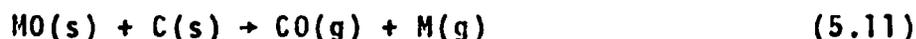
$$K(M) = \frac{K_2^0}{|P(O_2)|^{y/2x}} K(M_x O_y) \quad (5.9)$$

substituindo a equação 5.8 na equação 5.9, tem-se:

$$K(M) = \frac{Dg K^0}{k_B 1qT |P(O_2)|^{y/2x}} \quad (5.10)$$

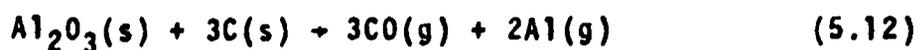
onde  $K^0 = K_1^0 \cdot K_2^0$  é a constante de equilíbrio para o processo total; resta agora expressar  $K^0$  pela função termodinâmica. Para o esquema (5.3) o caminho é similar ao esquema (5.2) e para o caso dos elementos que atomizam de acordo com o esquema (5.4), a equação final para  $K$  é a mesma da equação (5.7).

CAMPBELL e OTTAWAY [06], propuseram um modelo para processos de atomização baseado em redução pelo carbono, ou seja:



admitindo que a energia liberada na formação de monóxido de carbono seja suficiente para produzir átomos metálicos diretamente no estado gasoso sem passar por estado intermediário sólido ou líquido.

Se a reação (5.11) tiver alcançado equilíbrio termodinâmico próximo da superfície do tubo de grafita, então é possível usar dados de energia livre para calcular a mudança total de energia da reação. Essa mudança de energia livre variará com a temperatura e tornará negativa a uma certa temperatura particular acima do qual a reação é termodinamicamente possível. O modelo de redução prediz que átomos de alumínio serão liberados através da reação:



A mudança de energia livre total ( $\Delta G^0$ ) para esta reação será dada pela soma das energias livres de formação dos produtos, menos a soma das energias livres de formação dos reagentes, isto é:

$$\Delta G^0_{\text{reação}} = 2\Delta G^0_f \text{ Al}(g) + 3 \Delta G^0_f \text{ CO}(g) - \Delta G^0_f \text{ Al}_2\text{O}_3(s) - 3\Delta G^0_f \text{ C}(s) \quad (5.13)$$

Na Tabela 7, são dadas as energias livres de formação de todas estas espécies à temperatura entre 2300 e 2600K e valores calculados de  $\Delta G^0_{\text{reação}}$ . Fazendo os cálculos, verifica-se que a liberação de átomos de alumínio, torna-se termodinamicamente favorável entre 2400 e 2500K.

A temperatura na qual a mudança de energia livre torna-se negativa para cada óxido corresponderá à temperatura mais baixa no qual uma população substancial de átomos do elemento aparece no forno. Esta temperatura é a temperatura inicial de atomização. CAMPBELL e OTTAWAY [06] mediram estas temperaturas, aumentando a voltagem de atomização com pequenos incrementos de 0,25 V até que um pequeno sinal aparecesse (3- 5% da deflexão completa da escala) e a temperatura correspondente sob estas condições foi tomada como temperatura inicial de atomização.

Usando dados termodinâmicos, eles calcularam as temperaturas de redução de 27 elementos. Esses cálculos, as temperaturas iniciais de atomização e os pontos de fusão e ebulição dos elementos estão na Tabela 8.

Segundo os defensores deste modelo o carbono tem papel importante na produção de átomos por este processo, pois ele tem alta afinidade por oxigênio, o qual é removido como uma espécie gasosa produzindo atomização eficiente de óxidos e deixando a superfície limpa para amostras subsequentes.

Outros materiais de fornos que também apresentam alta afinidade por oxigênio apresentam uma atomização eficiente, podem sofrer da desvantagem de que os óxidos correspondentes

TABELA 7

CÁLCULO DE ENERGIA LIVRE DE REAÇÃO DO ÓXIDO DE Al COM GRAFITA [06]

Temperatura K	$\Delta G_f^0$ Al(g) Kj/mol	$\Delta G_f^0$ CO(g) Kj/mol	$\Delta G_f^0$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) Kj/mol	$\Delta G_f^0$ C(s) Kj/mol	$\Delta G^0$ reação Kj/mol
2300	47,4	- 310,9	- 940,86	0	+ 103,1
2400	36,5	- 319,1	- 913,62	0	+ 29,4
2500	25,6	- 327,4	- 887,38	0	- 43,60
2600	14,7	- 335,6	- 861,19	0	- 116,1

TABELA 8

TEMPERATURAS DE REDUÇÃO TERMODINÂMICA E TEMPERATURAS INICIAL DE ATOMIZAÇÃO PARA 27 ELEMENTOS SOFRENDO ATOMIZAÇÃO EM FORNO DE GRAFITA. OS PONTOS DE FUSÃO E EBULIÇÃO DOS ELEMENTOS SÃO INCLuíDOS PARA COMPARAÇÃO [06]

Óxido	Ponto de fusão do elemento (K)	Ponto de ebulição (K)	Temp. no qual $\Delta G$ reação tor na-se negativa (K)	Temp. inicial de atomização do elemento (K)
PbO	600	2042	1000-1100	1000
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	932	2720	2400-2500	2300
Cu <sub>2</sub> O	1356	2855	1800-1900	1730
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1812	3160	1700-1800	1750
Na <sub>2</sub> O	371	1163	1200-1300	1230
NiO	1728	3110	1700-1800	1800
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2176	2915	1800-1900	1800
ZnO	693	1181	1200	1100
CoO	1768	3150	1800	1720
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1673	2750	2400-2500	2450
CdO	594	1038	> 800	850
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2190	3650	2400-2500	2350
SiO <sub>2</sub>	1683	2950	2300	2300
BaO	983	1910	2300	2200
TiO <sub>2</sub>	1950	3550	2400-2500	2420
LiO <sub>2</sub>	454	1604	1900-2000	2100
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	1517	2314	1600-1700	1600
Ag <sub>2</sub> O	1234	2450	1200-1300	1150
SrO	1043	1640	2300	2100
HgO	234	629	abaixo da temp. amb.	-
NbO	2770	5200	> 3000	-
SnO <sub>2</sub>	505	2960	1350	1800
K <sub>2</sub> O	336	1039	1100	1550
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	903	1910	1100-1200	1550
CaO	1123	1765	2400-2500	1800
HgO	923	1390	2100-2200	1550

sejam menos voláteis, por exemplo tântalo e tungstênio.

A atomização direta de metais ou ligas, tais como ligas de Fe, Cu, nos fornos de carbono seria difícil segundo este modelo.

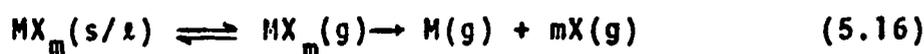
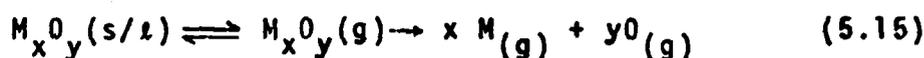
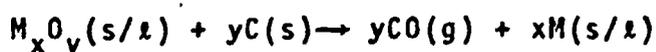
Elas ocorreriam numa alta pressão de vapor, e isto requereria temperaturas muito altas, portanto soluções ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) dessas ligas darão atomizações a mais baixas temperaturas, via a redução de óxidos.

Também soluções de cloretos seriam desvantajosas, exceto para elementos (Fe, Cr, etc.), cujos cloretos decompõem para óxidos.

STURGEON e CHAKRABARTI [46], desenvolveram um modelo onde tanto os aspectos cinéticos quanto termodinâmicos são considerados na atomização. Segundo eles, os principais caminhos na formação de átomos livres são:

- redução de óxido metálico pelo carbono, com subsequente sublimação do metal;
- dissociação térmica do óxido metálico e outras espécies e
- dissociação térmica de cloretos.

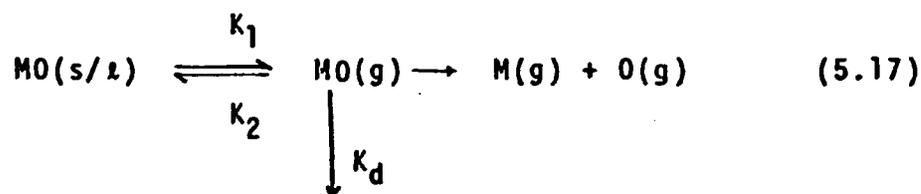
Os mecanismos abaixo ilustram esses caminhos.



Quando a amostra está na forma de sulfato ou nitrato, o óxido metálico é produzido normalmente por aquecimento. Isso pode também ser verdadeiro quando a amostra está na forma de um haleto, já que normalmente ocorre a hidrólise de espécies que contêm oxigênio. Os átomos de oxigênio e halogênio

resultantes da dissociação dos compostos nas equações (5.15) e (5.16) são mostrados na forma monoatômica, porque a pressão parcial dessas espécies bem como do metal são extremamente baixas, visto que a massa de analisado atomizada é muito pequena ( $\sim 10^{-12}$  kg); e a pressão parcial dessas espécies dentro do forno à temperatura da ordem de 1500 K é aproximadamente  $0,01 \text{ Nm}^{-2}$  ( $10^{-7}$  atm.). Nessas condições a probabilidade de colisões dos fragmentos da amostra e uma possível recombinação é desprezível.

O passo final na formação de átomos gasosos livres nas equações acima, por este motivo, não estão escritos com equilíbrio reversível. Os equilíbrios de fase gasosa condensada são estabelecidos por  $\text{M}_x\text{O}_y$ ,  $\text{MX}_m$  e entre  $\text{M}(s/l)$  e  $\text{M}_2(g)$ . Este equilíbrio é apenas um equilíbrio aparente e pode ser escrito como:



onde  $k_1$  e  $k_2$  são constantes de velocidade num e no outro sentido,  $k_1/k_2$  é a constante de equilíbrio para a fase de equilíbrio e  $k_d$  é a constante de velocidade introduzida para responder por perdas de difusão de moléculas gasosas do analisado.

A energia associada com a produção de átomos pode ser obtida diretamente de medidas de absorção atômica.

Considerando os processos mais gerais de atomização ilustrados pelas equações (5.15) e (5.16) se o passo final nesse processo é caracterizado por uma constante de velocidade unimolecular  $k_1$ , então de acordo com a equação (5.15) a taxa de produção de  $\text{M}(g)$  a uma temperatura qualquer é dada por:

$$\frac{dp_{\text{M}(g)}}{dt} = x k_1 p_{\text{M}_x\text{O}_y}(g) \quad (5.18)$$

$$= k_1 k_p A_s^x \quad (5.19)$$

onde

$$K_p = \frac{p_{M_x O_y} (g)}{a_s}$$

$a_s$  é a atividade da fase condensada sobre a superfície do forno de grafita, e  $p$  é a pressão parcial da espécie subscrita de  $p$ . A atividade da fase condensada será sempre variável, já que ela depende tanto da temperatura como da massa do analisado. Para pequenas massas a amostra pode penetrar nos poros do tubo de grafita. Em tais casos, a atividade da fase condensada sobre a superfície será diferente daquela que resultaria se suficiente quantidade fosse introduzida para penetrar nos poros da grafita e para formar numa camada superficial homogênea. Sob essas condições também se verifica variação de  $a_s$  com a temperatura. Quando a temperatura se eleva a camada superficial é destruída, expondo a subsuperfície a diferentes atividades.

O vapor metálico é perdido do volume analítico por processos de difusão. A taxa líquida de aparecimento do vapor metálico é dada pela equação:

$$\frac{dp_{M(g)}}{dt} = K_1 K_p a_s x - T_D \quad (5.20)$$

onde  $T_D$  é a taxa de perda do vapor metálico por difusão e que por sua vez é dada pela equação:

$$T_D = K_D P_{M(g)} \quad (5.21)$$

onde  $K_D$  é a constante de velocidade de perda e é dependente da temperatura. Nessas condições, o processo de atomização no forno pode ser comparado a uma reação em um sistema de fluxo, no qual reagentes ( $M_x O_y (g)$ ) entram no volume de reação continuamente, enquanto a mistura de produtos ( $M(g)$  e  $O(g)$ ) deixa o interior do mesmo.

Durante pequeno período, quando  $a_s$  é aproximadamen-

te constante, um estado constante  $\bar{e}$  atingido (a cada temperatura) no qual a densidade das espécies não sofre grandes mudanças com o tempo.

Substituindo em (5.20) o valor de  $T_D$  encontrado em (5.21) tem-se

$$\frac{dp_{M(g)}}{dt} = 0 = K_1 K_p a_s X - K_D P_{M(g)} \quad (5.22)$$

ou

$$P_{M(g)} = \frac{K_1 K_p a_s X}{K_D} \quad (5.23)$$

Em absorção atômica, a medida de absorbância  $\bar{e}$  diretamente proporcional a concentração de vapor atômico:

$$A_T = K_A P_{M(g)} = \frac{K_A K_1 K_p a_s X}{K_D} \quad (5.24)$$

onde  $A_T$  é a absorbância do vapor metálico a uma determinada temperatura  $T$  e  $K_A$  é a constante de proporcionalidade entre a absorbância e a concentração do vapor. De acordo com a teoria do estado de transição, a constante  $K_1$  pode ser formulada em termos termodinâmicos pela introdução do modelo de energia livre para a reação:

$$K_1 = \frac{kT}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) = \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^0}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^0}{RT}\right) \quad (5.25)$$

onde  $k$  e  $h$  são constantes de Boltzmann e Planck respectivamente e as quantidades  $\Delta G^0$ ,  $\Delta S^0$  e  $\Delta H^0$  são a energia livre, a entropia e a entalpia de ativação.

Para uma primeira aproximação, a entalpia de ativação pode ser igualada à energia de ativação  $E_a$  para a reação [46].

$K_1$  e  $K_p$  são funções de temperatura, sendo que a relação entre  $K_p$  e  $T$  é dada pela equação de Vant Hoff [46].

$$\left( \frac{\partial \ln K_p}{\partial \left( \frac{1}{T} \right)} \right)_p = - \frac{\Delta H^0}{R} \quad (5.26)$$

onde  $\Delta H^0$  é a mudança de entalpia acompanhando a fase de transição (reagentes e produtos de caráter transitório). Integrando esta equação e usando logarítmos base 10 tem-se:

$$\log K_p = - \Delta H^0 / 2,3 RT + C \quad (5.27)$$

Substituindo agora (5.25) e (5.27) em (5.24)

tem-se:

$$\log A_T = - \frac{E_a + \Delta H^0}{2,3 RT} + \frac{\Delta S^0}{2,3R} + \log \frac{K_A a_s KT C'}{h K_D} \quad (5.28)$$

$$= - \frac{E_a + \Delta H^0}{2,3 RT} + A_0 \quad (5.29)$$

onde  $\log C' = C$  e  $A_0$  é a soma dos últimos 2 termos da equação (5.28). A equação (5.29) expressa a relação entre absorvância medida e energia associada com a produção de vapor atômico.

Um gráfico do  $\log A_T$  como uma função do inverso da temperatura absoluta dá uma linha reta com inclinação

$$- \frac{(E_a + \Delta H^0)}{2,3 R} \text{ e interseção } A_0$$

A construção do diagrama  $\log A_T \times \frac{1}{T}$  requer que a temperatura da fase gasosa seja igual à da superfície do tubo de grafita, que a atomização seja somente de natureza térmica, que  $E_a$ ,  $\Delta H^0$  e  $\Delta S^0$  sejam aproximadamente independentes da temperatura sobre a faixa empregada.

A inclinação do gráfico  $\log A_T \times \frac{1}{T}$  dá a energia de ativação. A grandeza de  $E_a$  é uma ótima aproximação para a energia de dissociação de espécies gasosas [46].

Este modelo para produção de átomos é baseado na sequência de reação dada pela equação (5.15). As considerações são também corretas para (5.14) ou (5.16) pois levarão a um resultado idêntico.

O termo energia pode ser correlacionado para melhor concordância com um dos seguintes valores:

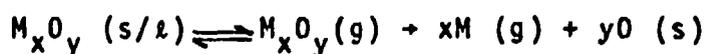
- energia de dissociação do óxido metálico;
- energia de dissociação do haleto metálico;
- calor de atomização do metal;
- energia de dissociação da ligação metal-metal e
- energia de dissociação da ligação carbono-metal.

Esse gráfico  $\text{Log } A_T \times \frac{1}{T}$  será tomado como um gráfico de  $E_a$ , e a energia associada obtida da inclinação será identificada, por conveniência, como  $E_a$ .

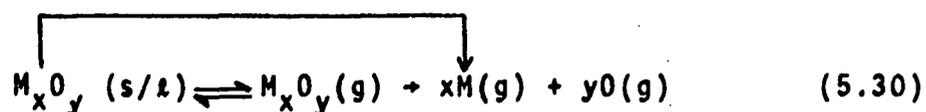
Considerando uma sequência de reação que envolva mais que numa fonte de  $M(g)$  tal como a da equação (5.14) é evidente que, quando a temperatura do sistema é aumentada, certos passos no caminho para  $M(g)$  serão substituídos por outros e portanto desaparecem do gráfico de  $E_a$ .

Como resultado o gráfico de  $E_a$  pode aparecer como uma composição de duas ou mais interseções de segmentos de retas de diferentes inclinações, refletindo a transição que ocorre quando o principal supridor de  $M(g)$  muda de uma espécie para outra.

Considerando novamente a sequência da reação (5.15)



a baixas temperaturas, quando apenas uma pequena quantidade do óxido tenha sido vaporizada e  $a_s$  pode ser considerado constante; a produção de  $M(g)$  surge pelo seguinte caminho:



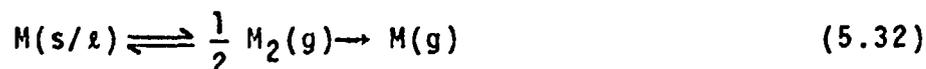
A energia associada com o aparecimento de  $M(g)$ , sendo as energias combinadas de vaporização (a contribuição do termo  $K_p$  isto é  $\Delta H^0$ ) e dissociação (a contribuição de  $K_1$ , isto é  $E_a$ ) do óxido.

A temperaturas mais altas, quando quase todo o óxido tiver sido vaporizado ( $a_s \rightarrow 0$ ),  $M_xO_y(g)$  torna-se o maior fornecedor de  $M(g)$ ;



e a energia associada com essa produção de  $M(g)$  é aquela que surge da dissociação do óxido ou seja a contribuição de  $K_1$ .

O primeiro passo na reação (5.14) a redução do óxido metálico pelo carbono, deixa o metal livre sobre a superfície do tubo de grafita em um estado físico que é determinado pela temperatura do tubo. Ao primeiro aparecimento do metal livre, a seguinte reação é estabelecida;



com a concentração das espécies na fase de vapor sendo determinadas pela temperatura.

Inicialmente a concentração de  $M_2$  é bastante baixa e a energia medida, correspondendo a produção de  $M(g)$  é o calor de atomização de  $M(s/l)$ , isto é  $M(s/l) \rightarrow M(g)$ .

Quando a temperatura for suficientemente alta, e então a maioria de  $M(s/l)$  já tenha sido evaporada, a produção de  $M(g)$  surge predominantemente da reação:



A energia medida corresponde somente à energia de dissociação do dímero. Como resultado, o gráfico de  $E_a$  aparece como uma composição de interseção de duas retas de diferentes inclinações.

A formação de dímero metálico gasoso na evaporação de metais foi bem documentada por HONIG [46] que mostrou que a formação de dímeros e grandes grupos de átomos na fase gasosa deve ocorrer durante o processo de evaporação. A FIGURA 11 mostra o diagrama de nível de energia para sublimação de um metal.

Para  $M(s/l)$ ,  $M(g)$  e  $M_2(g)$  no equilíbrio tem-se:

$$\frac{d \ln P_M}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_M}{R} \quad (5.34)$$

se  $\Delta H_D > \Delta H_M$ , o dímero pode estar presente em pequenas quantidades a baixas temperaturas, mas aumentará a temperaturas mais altas. Desse modo, moléculas instáveis com pouca probabilidade de se formarem a baixas temperaturas podem tornar-se significativas a altas [46].

Tendo obtido um valor de  $E_a$  e uma possível sequência de atomização, é necessário assegurar que o resultado intermediário satisfaça critérios físico-químicos adicionais. Por exemplo, se está implicado (dos dados de  $E_a$ ) que o metal livre foi o precursor intermediário para átomos gasosos, então a redução do óxido metálico deve ter ocorrido.

A reação de redução deve desse modo ser termodinamicamente favorável à temperatura na qual a absorção atômica é verificada. Além disso a sequência de reação selecionada deve refletir a forma física e química do analisado (ponto de fusão e de ebulição) à temperatura inicial de atomização.

O segundo parâmetro que surge do modelo é a interseção  $\log A_0$  do gráfico  $\log A_T \times \frac{1}{T}$  que, de acordo com a equação (5.28), contém diversas constantes físicas, sendo variável fator entropia para produção de vapor atômico.

Já que a interseção inclui também parâmetros dependentes de temperatura ( $K_A$ ,  $K_D$ ,  $a_s$ ,  $\Delta S^0$  e  $T$ ), sua grandeza não pode ser avaliada por uma extrapolação linear da curva  $\log A_T \times \frac{1}{T}$  (isto é  $\frac{1}{T} \rightarrow 0$ ;  $T \rightarrow \infty$ ).

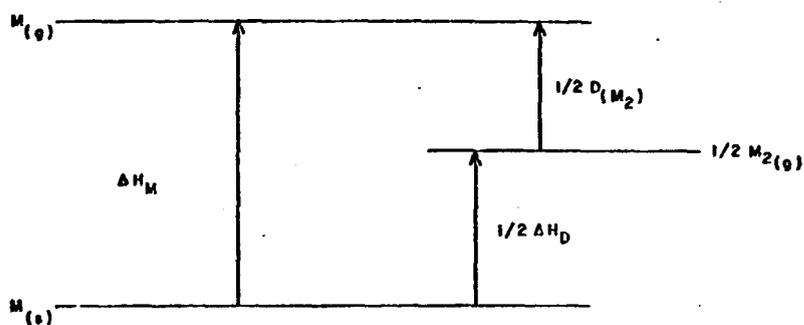


FIGURA II - DIAGRAMA DE NÍVEL DE ENERGIA PARA SUBLIMAÇÃO DE UM METAL.  $\Delta H_M$  É O CALOR DE VAPORIZAÇÃO DE ESPÉCIES MONOMÉRICAS,  $\Delta H_D$  O CALOR DE VAPORIZAÇÃO DE ESPÉCIES DIMÉRICAS E  $D_{(M_2)}$  A ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO DE  $M_{2(g)}$ . [46]

A Tabela 9 mostra os valores de  $E_a$  obtidos para os elementos em solução aquosa, a temperatura inicial de atomização para cada elemento e os correspondentes valores da literatura para a energia de dissociação. Os valores de  $E_a$  apresentam um desvio padrão da ordem de 10%, os quais representam segundo Sturgeon e Chakrabarti a soma de incertezas na medida de temperatura ( $\approx 2\%$ ), o valor de absorvância com respeito ao tempo ( $\approx 3\%$ ) e a curva de  $E_a$  pelo mínimos quadrados ( $\approx 5\%$ ).

A energia de ativação obtida nesses atomizadores, surge do fato de que uma taxa constante unimolecular governa a produção de átomos. No sistema presente pontos isotérmicos não podem serem plotados porque a temperatura eleva continuamente a altas taxas. Mesmo em condições como estas, é provável que o equilíbrio térmico seja aproximadamente estabelecido a cada temperatura. Dados obtidos de medidas em tubos de choque (colisão) [46], de tempos de relaxação vibracional e rotacional de muitas espécies moleculares, indicam que o equilíbrio pode ser estabelecido apesar das taxas extremas de elevação da temperatura que acompanham a onda de choque. Tempos de relaxação de dissociação para muitas moléculas são da ordem de  $\mu s$ , enquanto a taxa máxima de elevação da temperatura nesses atomizadores é de  $0,001 \text{ K} \cdot \mu s^{-1}$ .

TABELA 9

## ENERGIA DE ATOMIZAÇÃO DOS ELEMENTOS [46]

Elemento/Forma	Temperatura inicial de atomização K	Ea KJ/mol	Valores seleccionados da literatura	
			Intermediário <sup>a</sup>	Energia KJ/mol
Pb/HCl Pb/HNO <sub>3</sub>	1040	190/120	Pb <sub>(l)</sub> /Pb-Pb	178/100
Cu/HCl Cu/HNO <sub>3</sub>	1270	320/180	Cu <sub>(s)</sub> /Cu-Cu	338/195
Co/HCl Co/HNO <sub>3</sub>	1430	410/180	Co <sub>(s)</sub> /Co-Co	428/167
Sn/HCl Sn/NaOH	1560	310/200	Sn <sub>(s)</sub> /Sn-Sn	302/195
Ni/HCl Ni/HNO <sub>3</sub>	1590	410/210	Ni <sub>(s)</sub> /Ni-Ni	430/232
Mo/NH <sub>4</sub> OH	2100	690	Mo <sub>(s)</sub>	658
V/NaOH	2200	640/490	V-O/V <sub>(l)</sub>	644/460
Fe/HNO <sub>3</sub>	1500	410	Fe <sub>(s)</sub>	415
Cr/HNO <sub>3</sub> Cr/HCl	1660	410	Cr <sub>(s)</sub>	397
Mg/HCl Mg/HNO <sub>3</sub>	1510	380	Mg-O	393
Cd/HNO <sub>3</sub>	720	270	Cd-O	280
Zn/HNO <sub>3</sub>	1140	270	Zn-O	276
Mn/HCl Mn/HNO <sub>3</sub>	1480	390	Mn-O	402
Ca/HCl Ca/HNO <sub>3</sub>	1850	380	Ca-O	351
Al/HCl Al/HNO <sub>3</sub>	2080	980/480	-	-
Cd/HCl	670	210	Cd-Cl	209
Zn/HCl	940	200	Zn-Cl	205
Fe/HCl	1400	360	Fe-Cl	351

a: O subscrito (s), significa o calor de atomização do elemento de seu estado padrão a 298 K.

O subscrito (l), significa o calor de vaporização do elemento.

## **CAPÍTULO 6**

### **MECANISMOS DE PERDAS DE VAPOR ATÓMICO**

## 6.1 Introdução

A sensibilidade na análise de determinada espécie, tanto com o método de integração do sinal como a altura de pico em fornos de grafita, depende muito da taxa de perda do vapor atômico do volume analítico. A determinação desses vários modos de perdas e o conhecimento dos fatores que os influenciam são importantes, pois podem ser tomadas medidas no sentido de melhorar o confinamento do vapor atômico e com isso aumentar a sensibilidade da determinação.

A perda de vapor atômico nos atomizadores de forma tubular está associada com vários fatores, a saber:

- difusão e convecção através da abertura do atomizador;
- difusão através das paredes do tubo de grafita e nas extremidades frias onde a condensação pode ocorrer;
- expulsão física do excesso, se o volume ocupado pelo vapor à pressão e à temperatura de operação, excede o espaço dentro do forno e
- perda ocasionada pela reação química com a superfície quente do tubo de grafita e/ou por recombinação com outras espécies da fase gasosa, para formar espécies mais refratárias.

A perda de átomos do volume analítico pode ser convenientemente estudada examinando o decaimento do sinal absorvância-tempo. Se o atomizador for horizontal e suas aberturas forem pequenas, comparadas ao seu comprimento, a quantidade de vapor atômico que se perde por correntes de convecção será pequena comparada às perdas por difusão.

## 6.2 Perdas por difusão

A difusão através das aberturas de uma barqueta e

dos poros de suas paredes  $\bar{e}$  expressa segundo L'vov [28] por:

$$\frac{dM}{dt} = - D \left( \frac{d\rho}{dx} \right) S \quad (6.1)$$

onde  $dM/dt$   $\bar{e}$  a taxa de difus $\bar{a}$ o da massa,  $d\rho/dx$   $\bar{e}$  o gradiente de densidade na dire $\bar{c}$ o da difus $\bar{a}$ o,  $S$   $\bar{e}$  a  $\bar{a}$ rea da se $\bar{c}$ o transversal da abertura e  $D$   $\bar{e}$  o coeficiente de difus $\bar{a}$ o, que com a press $\bar{a}$ o  $P$  e a temperatura  $T$   $\bar{e}$  expresso em termos do coeficiente de difus $\bar{a}$ o  $D_0$ :

$$D = D_0 \left( \frac{T}{T_0} \right)^n \frac{P_0}{P} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (6.2)$$

O valor de  $n$  varia entre 1,5 e 2 para as diferentes combina $\bar{c}$ oes de gases.

Por simplicidade, sup $\bar{o}$ e-se que a densidade do vapor at $\bar{o}$ mico na barqueta caia linearmente do valor  $\rho$  no centro onde a amostra  $\bar{e}$  atomizada, para uma densidade zero, onde ele deixa a barqueta.

Pode se expressar  $d\rho/dx$  da seguinte forma:

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{\rho}{l/2} = \frac{M}{(l/2)(V/2)} = \frac{4M}{Sl^2},$$

onde  $l$   $\bar{e}$  o comprimento do forno, e o volume  $\bar{e}$  dado por  $V = ls$ .

Substituindo na equa $\bar{c}$ o (6.1) o valor de  $\frac{d\rho}{dx}$  e levando em conta a difus $\bar{a}$ o do centro para ambos os lados, tem-se:

$$\frac{dM}{M} = - \frac{8D}{l^2} dt \quad (6.3)$$

conclui-se desta equa $\bar{c}$ o que as perdas relativas de vapor at $\bar{o}$ mico s $\bar{a}$ o inversamente proporcionais ao quadrado do comprimento da barqueta, n $\bar{a}$ o dependendo de sua se $\bar{c}$ o transversal.

Esta equa $\bar{c}$ o integrada d $\bar{a}$ :

$$M_t = M_0 \exp \{-8 D_g t / l^2\} \quad (6.4)$$

onde  $M_0$  é a massa de vapor no instante inicial,  $M_t$  é a massa de vapor no tempo  $t$  e  $D_g$  é o coeficiente de difusão da fase gasosa.

De maneira similar a difusão que ocorre através das porosidades das paredes da barqueta é dada por:

$$M_t = M_0 \exp \{-D_p \cdot S_p \cdot t / E_p V\} \quad (6.5)$$

onde  $D_p$  é o coeficiente de difusão para transferência de massa através das paredes,  $S_p$  é a área interna das paredes,  $E_p$  é a espessura das paredes e  $V$  é o volume da barqueta.

A aplicação geral da equação (6.5) a fornos de grafita comerciais é complicada pelo fato de que tanto a temperatura do forno como do vapor atômico são dependentes do tempo e que a taxa de decaimento do sinal, pode conter uma contribuição da atomização contínua do analisado, especialmente quando espécies refratárias são analisadas.

A FIGURA 12 ilustra as várias forças atuando sobre o vapor atômico a altas pressões dentro do tubo de grafita; a difusão e a expulsão mecânica tendem a forçar a saída do vapor do volume analítico e a alta pressão atua no sentido de controlá-lo.

O mecanismo de perda do vapor atômico dos fornos de grafita, varia com as propriedades físico-químicas das espécies analisadas, a temperatura do atomizador e as propriedades físico-químicas da superfície do forno.

### 6.3 Revestimento metálico e pirolítico da superfície interna do forno

Para prevenir a difusão do vapor atômico através das paredes, bem como a combinação de determinados elementos com a grafita do forno (elementos que tendem a formar carbonetos es-

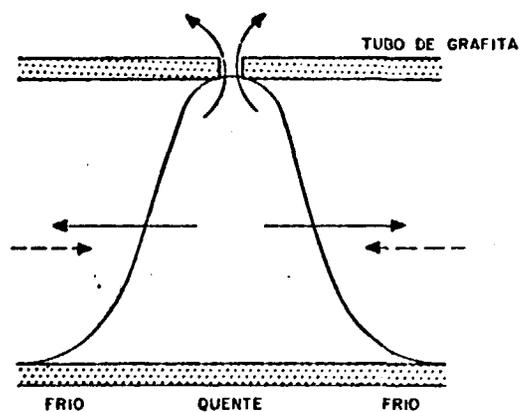


FIGURA 12 - DISTRIBUIÇÃO DO VAPOR ATÔMICO DENTRO DO FORNO E A ATUAÇÃO DA PRESSÃO PARA CONTÊ-LO CONTRA A DIFUSÃO E A EXPULSÃO MECÂNICA. AS SETAS INDICAM A DIREÇÃO DO MOVIMENTO DO VAPOR ATÔMICO : ---> PRESSÃO E ———> DIFUSÃO E EXPULSÃO MECÂNICA .  
| 46 |

táveis), tem-se adotado a técnica de revestimento do interior do tubo, com um metal (Ta, Mo, Zr, Ti, etc.) de alto ponto de fusão (Ta - ponto de fusão 3270K) ou o revestimento pirolítico através da introdução de metano ao fluxo do gás de purgação do sistema.

No caso do revestimento metálico (Ta por exemplo), uma película interna de 0,1 mm de espessura é depositada na parte interna do tubo, quando se coloca o mesmo em uma solução de Ta (6%) em meio fluorídrico/ácido oxálico, por 30s a baixa pressão [56].

No caso do revestimento pirolítico [10, 57] usa-se uma mistura (argônio com 10% de metano), como gás de purgação. Nessas condições, operando o forno a temperaturas acima de 2000°C por três minutos aproximadamente, cria-se uma camada fina na superfície interna do cilindro. Esta camada não só é bastante dura, como também é impermeável e muito resistente à oxidação.

Este procedimento, como o anterior, traz além das vantagens já ditas anteriormente, outra de fundamental importância que é, o aumento do tempo de vida do tubo (3 a 5 vezes) em relação ao tubo não revestido, FIGURAS 13 e 14.

Os tubos pirolisados usados no trabalho foram preparados no nosso laboratório de acordo com o procedimento acima [57]. Outra maneira de concorrer com estas vantagens é a purgação contínua do forno com mistura argônio/1% de metano.

Nas experiências feitas utilizando o grafita pirolítico verificou-se sensíveis melhoras no tocante a estabilidade, repetibilidade e maior durabilidade do tubo.

Outra maneira de se evitar perdas por difusão é o abaixamento da temperatura de atomização, mas isto só é possível na determinação de elementos mais voláteis. Em outros casos a redução da temperatura está limitada pela necessidade de atomizar a amostra ou a manter a temperatura para que o vapor atômico não condense.

Aumentar a pressão do gás inerte é outro método, comumente usado para reduzir difusão [28], mas pode causar diminuição do tempo de residência dos átomos no volume analítico.

FIGURA 13 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DA SUPERFÍCIE INTERNA DE TUBOS DE GRAFITA NÃO PIROLÍTICOS 500 X. ACIMA TUBO NÃO USADO, ABAIXO TUBO USADO EM  $\pm 30$  CICLOS DE ATOMIZAÇÃO A 2700 °C. [46]

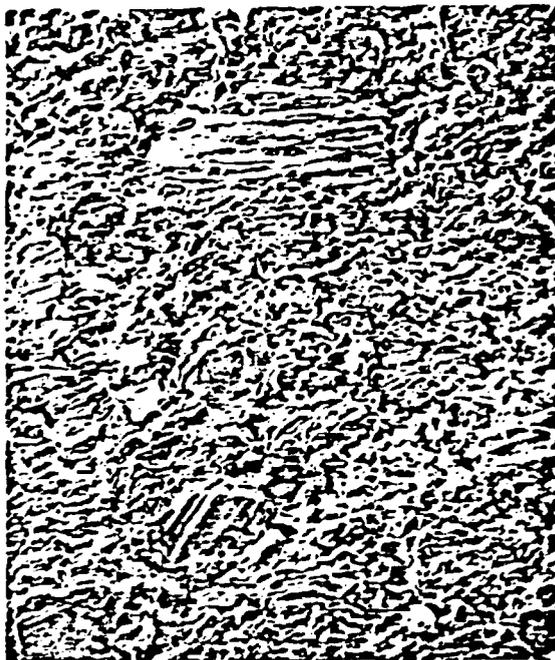


FIGURA 14 - MICROGRAFIA ELETRÔNICA DA SUPERFÍCIE INTERNA DE TUBOS DE GRAFITA PIROLÍTICOS 500 X.  
ACIMA TUBO NÃO USADO, ABAIXO TUBO USADO EM  $\pm 150$  CICLOS DE ATOMIZAÇÃO A 2700 °C. |46|



**CAPÍTULO 7**

**INTERFERENCIAS EM ATOMIZADORES ELETROTÉRMICOS**

## 7.1 Introdução

As interferências são o grande problema da atomização eletrotérmica. A produção de uma concentração atômica maior nesses atomizadores, resultando portanto em maior sensibilidade na determinação, significa também maior concentração de espécies interferentes. As interferências não são necessariamente efeitos absolutos, já que elas podem depender da instrumentação usada.

Há bastante evidências da minimização desses efeitos, quando se usam fornos à temperatura constante, o que não acontece com os de temperatura variável.

Hoje em dia com o crescimento da atomização eletrotérmica, o estudo dos processos e condições interferentes, bem como a elucidação dos mecanismos de correção, têm merecido bastante atenção por parte dos estudiosos do assunto.

Há algumas semelhanças entre os efeitos interferentes verificados na atomização por chama e, na AE em alguns casos, em outros eles diferem consideravelmente.

Em analogia com a atomização na chama, alterações no equilíbrio de dissociação e ionização que afetam a fração de analisado dissociado ou ionizado são responsáveis por interferências da fase de vapor em AE.

Enquanto monóxidos metálicos são os compostos mais comuns encontrados nas chamas, a formação de haletos voláteis do analisado são reconhecidos como a maior fonte de interferência da fase de vapor em AE; somente quando halogênios estão presentes em grande concentração nas soluções é que se observa um efeito parecido na chama, entretanto nesta o abaixamento da concentração atômica devido à formação de haletos é restrita a metais alcalinos e alcalinos terrosos, que formam monoaletois relativamente estáveis [37].

Ao contrário da ocorrência relativamente alta de interferências de ionização na chama, elas não parecem afetar tanto a AE [37]. Isto pode parecer surpreendente, já que a

temperatura máxima atingida na AE excede aquelas que são atingidas nas chamas  $\text{H}_2\text{O} - \text{C}_2\text{H}_2$ , entretanto deve-se compreender que devido à remoção muito rápida, o vapor atômico não permanece no forno tempo suficiente para experimentar as temperaturas mais altas atingidas no final da etapa de atomização.

Interferências podem também serem causadas por mudanças na cinética de alguns processos da fase de vapor. Mudanças na relação entre a taxa de suprimento de átomos e a taxa de remoção que determinam a grandeza da população atômica transitória na AE, são análogas às interferências de distribuição espacial observadas na chama.

As interferências verificadas na AE são classificadas em [37]:

- espectrais, causadas por absorção molecular e espalhamento de luz;

- volatilização do soluto, causadas por perdas devidas à formação de compostos voláteis nas etapas de secagem e calcinação; volatilização incompleta, devido à oclusão ou formação de compostos refratários e mudanças na taxa de suprimento do analisado e

- na fase de vapor causadas por alterações no equilíbrio de dissociação, devido à formação de compostos voláteis, alterações no equilíbrio de ionização e mudanças na taxa de remoção do analisado.

## 7.2 Interferências espectrais

A absorção molecular e o espalhamento de luz são as causas mais comuns deste tipo de interferências que afetam as medidas em AE. Em analogia com o sistema de chama, a superposição de linhas atômicas é bastante rara. A maior diferença entre a técnica de chama e a atomização eletrotérmica com relação a este tipo de interferências está na grandeza do efeito, já que a eficiente geração da densa população atômica na AE é acompanhada por igualmente eficiente produção de espécies in-

terferentes.

L'VOV [28], propõe que o espalhamento de luz por partículas que se condensam nas partes mais frias do forno e a absorção molecular através de haletos alcalinos são as principais causas de interferências espectrais em AE.

Além de partículas formadas por condensação da fase de vapor, outras podem ser formadas durante a decomposição de materiais orgânicos ou através da liberação de grafita das paredes do forno a altas temperaturas de atomização.

Pritchard e Reeves [45], verificaram que o espalhamento através de partículas de sais é menos incômodo que o efeito de absorção molecular. Estes estudos foram feitos com atomizadores modelo CRA (Carbon Rod Atomizer) e nesses atomizadores as medidas são afetadas pelos altos níveis de espalhamento, como consequência da liberação de amostra dentro do fluxo frio de gás de proteção.

As previsões a respeito da grandeza da absorção molecular e espalhamento de luz em AE não podem ser feitas com certeza. A grandeza de tais efeitos depende das propriedades dos atomizadores, bem como de parâmetros experimentais como: taxa de aquecimento, temperatura de atomização e do fluxo de gás de purgação.

Quando se defronta com estes efeitos em análises, o analista tem basicamente duas opções: o uso de técnicas de correção do ruído de fundo, ou a remoção das espécies interferentes da amostra.

Como os haletos metálicos e os cloretos em particular são a maior causa de interferências espectrais e também responsáveis por severas interferências não espectrais, a segunda opção é a mais interessante. Dessa forma controla-se ao mesmo tempo o nível do ruído de fundo e as interferências da fase de vapor.

### 7.2.1 Correção do ruído de fundo

Técnica óptica de correção do ruído de fundo é um dos processos usados para correção de interferências espectrais. Estes sistemas entretanto são incapazes de corrigir o ruído de fundo da banda espectral eletrônica, porque tais espectros consistem de linhas muito estreitas. A contribuição deste ruído é totalmente dependente do grau de superposição entre a linha de absorção do analisado e uma linha de absorção molecular [37].

Do ponto de vista prático, sistemas de correção baseados na fonte de radiação contínua são perfeitamente adequados para níveis baixos do ruído de fundo em medidas na chama. Entretanto os níveis mais altos, combinados com a natureza transitória do sinal gerado em AE constituem uma situação muito difícil e que está além da capacidade dos corretores convencionais.

Outro fato que deve ser comentado é quanto ao tempo de resposta do instrumento operado com corretor do ruído de fundo, cuja resposta é mais lenta. Este fato contribui entre outras coisas para a distorção do pico de absorção medido. Os últimos desenvolvimentos de sistemas de correção do ruído de fundo baseados no efeito Zeeman indicam significantes vantagens sobre a correção por fonte contínua tradicional.

### 7.2.2 Procedimentos clássicos

São procedimentos de separação e concentração prévia frequentemente usados para tentar superar as interferências espectrais em matrizes complexas nas determinações em AE. Esses procedimentos são demorados, requerem grandes volumes de amostras e são bastante propensos a contaminação.

### 7.2.3 Volatilização seletiva

Este processo é normalmente usado nos fornos pulsados, para remover interferências de amostras antes da etapa de atomização. A etapa de calcinação é empregada com este propósito e o sucesso depende tanto da volatilidade do elemento analisado como da composição da matriz. O processo de remoção de matrizes orgânicas voláteis é relativamente fácil, mas amostras inorgânicas complexas são bastante difíceis.

Sérias perdas do elemento analisado também podem ocorrer se a volatilidade do elemento de interesse e do interferente não forem diferentes; além disso outras complicações surgem do fato da volatilidade do analisado ser determinada não só pelo elemento em si, mas também pela composição da matriz. Portanto uma temperatura ótima, deve ser determinada para cada tipo de amostra.

A volatilização seletiva é muito útil mesmo com essas dificuldades, particularmente para remoção de grandes quantidades de constituintes orgânicos das amostras.

### 7.2.4 Tratamento químico

É o processo de tratamento químico de amostras através da adição de reagentes, na tentativa de se formar compostos mais estáveis do analisado. Outros termos são também encontrados na literatura como: modificação do analisado, conversão e modificação de matriz. Estes procedimentos buscam resolver problemas de similaridade de volatilidades do interferente e do analisado, evitar perdas por calcinação, baixar os níveis de absorção molecular, etc..

Entre outros pode-se citar o uso de ácido nítrico em matrizes orgânicas, para converter os cloretos de sódio, potássio e cálcio (que apresentam fortes bandas moleculares) nos respectivos nitratos que não absorvem por exemplo no comprimen

to de onda do chumbo. O uso de  $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ , para diminuir a absorção do ruído de fundo na determinação de elementos que não formam compostos muito refratários. A remoção de cloro como cloreto de hidrogênio não só reduz a absorção de ruído de fundo mas também elimina interferências da fase de vapor. O uso de gases reativos na atmosfera de proteção dos atomizadores é outro tipo de tratamento químico usado.

#### 7.2.5 Eletrodeposição

Este procedimento, baseia-se na eletrodeposição do analisado de interesse, sobre um fio e este é levado ao forno onde o analisado será atomizado. O fio normalmente usado é o de tungstênio [33]. Ele restringe os elementos que podem ser determinados por esta técnica, já que se funde no forno a  $2500^{\circ}C$ .

Esta técnica não só elimina interferências como também aumenta a sensibilidade de determinação.

#### 7.2.6 Aumento da temperatura de atomização

O aumento de temperatura na etapa de atomização da amostra é um outro caminho usado para se tentar reduzir as contribuições de absorção molecular nas interferências. Com o aumento de temperatura as moléculas interferentes se dissociarão, o que depende, é claro, da energia de dissociação dessas moléculas.

### 7.3 Interferências de volatilização do soluto

Este tipo de interferências afeta o elemento analisado, quando este está sendo liberado da superfície de atomiza-

ção para a fase gasosa, portanto essas interferências influenciam nos processos de equilíbrio subsequente. Certamente o desvendamento desses efeitos exige um conhecimento dos processos responsáveis pela formação de átomos em fornos de grafita e como se viu, anteriormente, esses processos não são ainda bem compreendidos.

Para essas interferências os AE, parecem apresentar uma ligeira vantagem em relação aos sistemas de atomização por chama, devido ao maior tempo de residência da amostra dentro do forno, havendo a possibilidade de seleção de temperaturas mais altas que aquelas verificadas na chama  $N_2O - C_2H_2$ . Mas as complicações que surgem do comportamento termoquímico de amostras no forno, bem como a dependência de tempo para liberação de átomos, sobrepujam esta vantagem.

Diversos processos da fase condensada podem ser responsáveis por mudanças no sinal analítico. Se a volatilização seletiva for usada na tentativa de remoção dos componentes interferentes antes da atomização, podem ocorrer perdas do analisado durante a calcinação, especialmente na presença de sais que aumentam sua volatilidade.

Situação oposta ocorre quando o analisado não é completamente liberado durante a etapa de atomização; neste caso tanto a formação de carbonetos de baixa volatilidade como a oclusão do analisado em matriz também de baixa volatilidade podem ser os responsáveis.

As técnicas usadas para prevenir perdas por calcinação já foram discutidas, quando se falou em tratamento químico no sentido de diminuir a volatilidade do elemento analisado. Quanto à atomização incompleta devido a oclusão, a solução é o aumento de temperatura de atomização, que se não for adequada para decompor a matriz, torna-se praticamente impossível resolver o problema, a não ser que a volatilidade da matriz possa ser aumentada por tratamento químico. Por outro lado, para se reduzir ou eliminar a formação de carbonetos refratários do analisado, a maneira mais adequada é a redução da reatividade da superfície do grafita, através de revestimento pirolítico ou metálico das paredes internas do forno. Quanto às interfe-

rências causadas por mudanças na taxa de liberação do analisado a solução seria o uso de fornos a temperatura constante.

#### 7.4 Interferências da fase de vapor

As interferências na fase de vapor nos atomizadores eletrotérmicos, são aquelas mesmas verificadas na atomização por chama, ou seja dissociação e ionização. Há entretanto diferenças entre chama e a AE com respeito ao tipo, concentração e distribuição, desses interferentes. Enquanto na espectroscopia de chama o equilíbrio de dissociação envolve principalmente componentes de chama como dissociação de óxido, hidróxidos, cianetos e hidretos cujas concentrações de O, OH, CN e H são controlada por reações entre componentes da chama e as espécies; nos atomizadores eletrotérmicos, por outro lado, a matriz é normalmente a principal fonte de contaminantes que entram no equilíbrio de dissociação, isto porque diferente da chama altas concentrações de vapor de amostras são produzidos dentro do volume absorvente do forno. A formação de haletos voláteis do elemento analisado é a principal causa de interferências na fase de vapor em AE, sendo que os mecanismos destes efeitos para o caso de haletos alcalinos parecem ser mais complexos que os dos metais de transição.

Os mecanismos pelos quais espécies interferentes são gerados, especialmente em fornos pulsados onde o analisado aparece a temperaturas relativamente baixas, necessitam ainda de maiores exames.

Quanto à ionização considerações preliminares evidenciam que em fornos a temperatura constante onde os átomos experimentam relativamente altas temperaturas de vapor deve-se esperar maior ionização do analisado que nos fornos a temperatura variável que se caracterizam por liberação de átomos a comparativamente baixas temperaturas de vapor [37]. Infelizmente pouco se sabe da ionização em AE mas, de modo geral, um baixo grau deve ser esperado nos fornos a temperatura variável pela contribuição de varios fatores. Entre eles: baixa tem-

peratura inicial de atomização, efeito de amortecimento de emissão termiônica de elétrons da superfície quente do forno [46,55], e altas concentrações atômicas geradas.

Quanto a mudanças na taxa de remoção do analisado nos fornos, Sturgeon e Chakrabarti [46], citam como fatores que mais contribuem para perdas de vapor atômico em AE comerciais a expulsão física, difusão e convecção pelas aberturas, difusão pelas paredes, difusão pelas extremidades mais frias seguida de condensação e perdas químicas através de reação do analisado com o grafita ou por recombinação com espécies da fase gasosa.

Assim, como as interferências espectrais, a principal causa das interferências da fase de vapor nos atomizadores eletrotérmicos é a formação de monoaleto gasoso. Dessa maneira, as técnicas usadas para corrigir esses efeitos são necessariamente as mesmas propostas para as interferências espectrais. As perdas devidas a calcinação, que são também importantes aqui, já foram discutidas anteriormente. O efeito benéfico do aumento de temperaturas de vapor sobre o grau de dissociação de compostos do analisado e conseqüentemente sobre a extensão de interferências da fase de vapor, é verificado. Acessórios como a plataforma de grafita, aquecimento com descarga capacitiva, atomização induzida por laser e sonda de tungstênio são usados na tentativa de minimizar os efeitos acima tornando as condições de atomização mais próximas da isoterma-  
lidade.

**CAPÍTULO 8**

**PARTE EXPERIMENTAL**

## 8.1 Introdução

A absorção atômica com chama tem sido usada na determinação de impurezas em materiais do ciclo do combustível nuclear, com separação química prévia do urânio.

A demanda sempre maior por limites de detecção mais baixos e também o perigo que se corre no trabalho com soluções radioativas justificam o uso do forno de grafita que, além de fornecer ótimos limites em suas análises, não necessita de tratamentos anteriores das soluções, possibilita a análise da amostra em estado sólido e também tem a vantagem fundamental de lidar com pequenas quantidades de amostra. Para avaliar esta técnica Al, Cd, Cr, Fe, Mn, e Ni foram determinados em compostos de urânio nuclearmente puro.

## 8.2 Reagentes usados

Os mais importantes foram:

- ácido nítrico - Química Moderna P.A.,
- fosfato de tributila - Riedel de Haënag P.A.,
- tetracloreto de carbono - Química Moderna P.A.,
- nitrato de uranila - Johnson Matthey P.A.,
- óxido de urânio ( $U_3O_8$ ), material de referência NBL-114, New Brunswick Laboratory,
- óxido de urânio ( $UO_3$ ), material de referência NBL-18, New Brunswick Laboratory,
- solução de urânio (50.000  $\mu\text{g/ml}$ ),
- água desmineralizada.

### 8.3 Solubilização das amostras

#### 8.3.1 Solubilização normal

Pesar 1,0000 g de amostra (NBL-114 e NBL-18), umedecer com 2 ml de água deionizada e adicionar 5 ml de ácido nítrico concentrado. Levar à chapa até secar. Retirar e adicionar 10 ml de ácido nítrico 0,2 N. Levar novamente à chapa e aguardar por mais ou menos 20 minutos até dissolução completa do resíduo. Retirar e, após esfriar, completar para balões aferidos de 25 ml, com ácido nítrico 0,2 N.

#### 8.3.2 Solubilização e extração do urânio

A 1,0000 g de amostra adicionar 15 ml de ácido nítrico 8 N e levar à chapa até dissolver completamente. Retirar, deixar esfriar e transferir para funil de separação de 125 ml. Adicionar à amostra 30 ml de fosfato de tributila e fazer a extração, agitando vigorosamente por 2 minutos. Deixar que as fases se separem completamente (aproximadamente 10 minutos) e transferir a fase aquosa para um segundo funil de separação. Lavar a fase orgânica com 2 porções (10 ml) de ácido nítrico 8 N e transferir as fases aquosas ao segundo funil de separação. Lavar toda a porção aquosa com 20 ml de solução 20 % de fosfato de tributila em tetracloreto de carbono. Transferir a parte aquosa para bēquer de 100 ml e evaporar até secar; dissolver o resíduo com 10 ml de ácido nítrico 0,2 N em chapa branda. Retirar e depois de esfriar, completar para balões de 25 ml com ácido nítrico 0,2 N. O branco, contendo todos os reagentes exceto a amostra acompanha todas as fases do ataque e da extração.

#### 8.4 Condições instrumentais

Foi usado um espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer, modelo 303 acoplado a um forno de grafita também Perkin-Elmer, modelo 70 (HGA-70); um registrador Texas Instruments, modelo Servo Riter II e um corretor do ruído de fundo Perkin-Elmer.

Foram usadas lâmpadas de cátodo ôco Perkin-Elmer, Varian e S. & J Juniper.

As soluções foram pipetadas com pipetas Oxford de 20 e 100  $\mu$ l.

As soluções estoque contendo 1000  $\mu$ g/ml dos elementos foram preparadas a partir de ampolas Titrisol da Merck, e estocadas em frascos adequados. A partir desses estoques foram preparadas as soluções de calibração em meio nítrico 0,2 N que era a acidez das amostras. Esses padrões foram feitos tanto em meio aquoso simples, como com a adição de urânio nas mesmas quantidades que ele se apresentava nas amostras.

Quantidades conhecidas de padrões de óxido de urânio [ $UO_3$  e  $U_3O_8$  (New Brunswick Laboratory, NBL-18 ( $UO_3$ ) e NBL-114 ( $U_3O_8$ ))], foram atacadas em duplicata. Uma delas sofreu extração do urânio e outra foi aferida para volume adequado em procedimentos descritos anteriormente. Tanto as amostras como as soluções de calibração foram testadas de maneira a obter a melhor repetibilidade e sensibilidade para determinar as melhores condições instrumentais para os elementos, Tabela 10.

As temperaturas foram obtidas da calibração temperatura-voltagem, fornecida pelo catálogo do construtor; embora em alguns dos casos se tenha fugido das condições ótimas, tanto na programação de temperatura como na seleção do comprimento de onda, para se determinarem teores mais elevados de elementos nas amostras.

O argônio foi usado como gás de purgação fluindo à taxa de 2 litros/minuto e a água de refrigeração também à taxa de 2 litros/minuto.

TABELA 10

CONDIÇÕES DE CALIBRAÇÃO DO HGA-70

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda (nm)	Corrente da LCO (mA)	Secagem		Calcinação		Atomização	
				Temp. (°C)	Tempo (s)	Temp. (°C)	Tempo (s)	Temp. (°C)	Tempo (s)
Al	309-UV	4	30	100	80	1100	90	2700	30
Fe	344-UV	3	14	100	80	1100	90	2600	20
Mn	403-UV	3	30	90	80	700	90	2000	20
Ni	352-UV	3	20	100	80	1100	90	2600	20
Cr	429-VIS	4	30	90	80	800	90	2200	20
Cd	229-UV	4	20	80	60	400	90	1900	20

Os tubos de grafita usados foram pirolíticos, preparados de acordo com o procedimento já descrito anteriormente (seq.3.3). Esses tubos apresentaram um desempenho muito bom, principalmente no tocante à durabilidade. Um mesmo tubo pode ser usado, no caso de amostras líquidas por mais de 100 vezes. Para as determinações de amostras no estado sólido a duração do tubo é bem menor. Acima de 30 leituras a reprodutibilidade já não é boa.

## 8.5 Procedimentos e resultados

Para testar o método de atomização eletrotérmica na determinação de impurezas metálicas em urânio as amostras de óxido de urânio NBL-18 e NBL-114, com certificados de impurezas foram analisadas para Fe, Al, Ni, Cr, Mn e Cd de acordo com as condições apresentadas na Tabela 10.

As determinações foram feitas nas amostras acima, em solução com e sem urânio e também em estado sólido; sendo que para cada elemento, foram feitas curvas de rotina e de adições. A extração do urânio nas amostras se fez necessária para verificação da influência deste elemento na determinação das impurezas, já que no processo de absorção por chama ele apresenta algumas interferências, exigindo então a extração. No caso da amostra em estado sólido procurou-se explorar uma das maiores vantagens dessa técnica já que com o uso dela não é necessário fazer abertura da amostra.

As soluções foram preparadas em meio nítrico 0,2N, porque foi o mais adequado para trabalho neste tipo de matriz. Para concentrações mais altas de  $\text{HNO}_3$  não só há uma diminuição progressiva da altura do pico, como instabilidade da leitura. Com exceção do alumínio, no qual até mesmo o meio nítrico 0,2N já apresenta tais problemas, os demais elementos apresentam boa reprodutibilidade e estabilidade nesse meio.

Foram feitas experiências com outros meios (HF, HCl e  $H_2SO_4$ ), com acidez diferente para todos os elementos, podendo-se concluir que o meio clorídrico é um bom meio em concentrações até 0,05 N para Al, Ni, Cd e Cr. O meio fluorídrico também em concentrações abaixo de 0,05 N apresentou bom desempenho para Ni, Cd e Cr e o meio sulfúrico (até 0,05N) se mostrou bom para Fe, ruim para Al e razoável para os demais elementos.

De um modo geral o meio nítrico foi o que mostrou melhor desempenho para todos os elementos na concentração de 0,2N. Os demais são mesmo em concentrações mais baixas e assim mesmo com algumas ressalvas, (aparecimento de fumaça durante a atomização, maior tempo de secagem e calcinação e oscilações na atomização).

Para verificação de efeitos de matriz, foram preparadas soluções contendo quantidades conhecidas de urânio e das impurezas que foram comparadas com as correspondentes soluções padrão dos elementos em meio aquoso. Os resultados estão na Tabela 11.

Com exceção do Al (onde a presença do urânio causou variações nas leituras, gerando instabilidade, pouca linearidade e resultados controvertidos as vezes para mais, outras para menos), nenhuma diferença significativa e nenhuma interferência apreciável foi notada pelo menos a níveis maiores que 10% em soluções de até 30 mg/ml de U. De qualquer maneira é aconselhável o uso de soluções padrão, contendo as mesmas quantidades de urânio das amostras.

Em se tratando de determinações mais rigorosas, é bom que se tenham compostos de urânio bastante puros, para se adicionar às soluções de calibração. Amostras e padrões de altas concentrações de urânio apresentam o inconveniente de deixar no forno quantidades grandes de resíduo após a determinação, o que exige o uso de um bastão para limpeza do tubo de cada 3 a 5 leituras. Portanto, já que o processo é bastante sensível, é razoável se fazer o uso de diluições para se trabalhar com níveis mais baixos de matriz e evitar então o aparecimento desses resíduos.

TABELA 11

EFEITOS DO URÂNIO SOBRE Fe, Cr, Mn, Ni e Cd

Elemento (ng)	Urânio ( $\mu$ g)	Absorbância média	Nº de repetições	Desvio padrão	t tabelado	t calculado
Fe - 2	0	7,61	4	0,37	$\pm 3,18$	+ 1,77
	600	8,10	4	0,41		
Cr - 2	0	7,50	4	0,29	$\pm 3,18$	+ 0,75
	3000	7,74	4	0,57		
Mn - 1	0	7,10	4	0,27	$\pm 3,18$	- 0,68
	3000	6,99	4	0,18		
Ni - 1	0	4,43	4	0,38	$\pm 3,18$	- 0,22
	3000	4,38	4	0,24		
Cd - 1	0	5,40	3	0,32	$\pm 4,30$	+ 2,24
	3000	5,96	3	0,29		

As soluções de calibração usadas nas determinações foram mistas (Fe, Ni, Mn, Cr, Fe, Al e Cd), com e sem urânio e também soluções simples (elemento por elemento). Pelo menos nos níveis que os elementos se apresentam nessas matrizes não se verificaram interferências entre eles.

As determinações na amostra em estado sólido, foram todas feitas com o peso de 0,0100 g de amostra. Também neste caso, um resíduo permanece no forno após a leitura, sendo necessário a cada 3 a 5 ciclos fazer-se a limpeza do forno para sua remoção e assim evitar efeitos de memória.

Nas determinações com a amostra em estado sólido, foi adicionada à amostra quantidade de água deionizada igual a de solução padrão usada na calibração, não só para aproximar as condições de amostras e padrões mas, também, para distribuir melhor a amostra dentro do forno, garantindo um bom contato com as paredes do tubo e, então, facilitar a transferência de calor.

Não foi possível determinar o molibdênio na matriz de urânio nem mesmo as mais altas temperaturas do HGA-70 ( $\pm 2700^{\circ}\text{C}$ ). Foram tentados alguns dispositivos de aumento de sensibilidade como a plataforma de L'vov, interrupção do fluxo gaseoso na etapa de atomização e escala, mas sem nenhum sucesso. Mesmo em concentrações mais altas como 10  $\mu\text{g}$  não se verificou a presença de picos bem discriminados.

Os resultados analíticos, bem como os resultados certificados de composição da amostra estão nas Tabelas 12 e 13.

As amostras foram analisadas com repetições, e as medidas de absorbância interpoladas nas curvas de calibração linearizadas pelo método dos mínimos quadrados, após o uso do critério de Chauvenet para eliminar pontos estatisticamente não significativos. O teste  $t$  foi aplicado a nível de significância de 5% para verificar se a quantidade encontrada para cada elemento determinado foi significativamente diferente do valor certificado.

**TABELA 12**

**PRECISÃO E EXATIDÃO DA ANÁLISE DE ÓXIDO DE URÂNIO**

Amostra	Elemento	Quantidade certificada (ppm)	Quantidade encontrada (ppm)	Desvio padrão	Nº de repetições	Nº de pontos da curva	t tabelado	t calculado
Sem extração de urânio	Fe	13,0	12,15	1,21	6	10	± 2,57	- 1,71
	Al	6,6	6,79	0,79	6	11	± 2,57	+ 0,59
	Cd	< 0,2	0,016	0,004	9	12	± 2,31	
Com extração de urânio	Fe	13,0	14,69	1,54	5	11	± 2,78	+ 2,46
	Al	6,6	6,43	0,86	3	8	± 4,30	- 0,35
	Cd	< 0,2	-	-	-	-	-	-
Em estado sólido	Fe	13,0	12,52	1,00	7	9	± 2,45	- 1,27
	Al	6,6	6,76	1,31	8	7	± 2,37	+ 0,34
	Cd	< 0,2	0,014	0,003	10	12	± 2,26	

TABELA 13

## PRECISÃO E EXATIDÃO DA ANÁLISE DE ÓXIDO DE URÂNIO

Amostra	Elemento	Quantidade certificada (ppm)	Quantidade encontrada (ppm)	Desvio padrão	Nº de repetições	Nº de pontos da curva	t tabelado	t calculado
Sem extração de urânio	Ni	3,1	3,3	0,42	6	12	± 2,57	+ 1,17
	Cr	3,0	3,2	0,30	6	9	± 2,57	+ 1,63
	Mn	1,1	1,03	0,13	4	11	± 3,18	- 1,08
Com extração de urânio	Ni	3,1	4,0	0,89	6	12	± 2,57	+ 2,47
	Cr	3,0	3,01	0,47	6	9	± 2,57	+ 0,05
	Mn	1,1	0,93	0,16	5	11	± 2,78	- 2,38
Em estado sólido	Ni	3,1	3,5	0,44	6	10	± 2,26	+ 2,23
	Cr	3,0	2,9	0,56	9	14	± 2,31	- 0,54
	Mn	1,1	1,15	0,22	10	10	± 2,26	+ 0,73

**CAPÍTULO 9**

**CONCLUSÕES**

O método analítico proposto pode ser convenientemente usado para determinações quantitativas de Al, Cd, Cr, Fe, Mn e Ni em óxidos de urânio. Os resultados encontrados concordam perfeitamente com as exigências da indústria nuclear para esses elementos (Tabelas 1, 2 e 3).

Outros metais não foram testados porque não apareciam como impurezas nas amostras.

As determinações podem ser feitas sem separação química preliminar do urânio, com e sem dissolução da amostra. Com a amostra em solução, o meio nítrico 0,2 N foi o usado por atender melhor condições de estabilidade e reproducibilidade do sinal. Nas determinações com a amostra natural (sem extração de urânio), os padrões devem conter as mesmas quantidades de urânio presente nas amostras.

As determinações foram feitas com várias leituras tanto das amostras como dos padrões e as medidas de absorbância comparadas com as curvas de calibração (linearizadas pelo método dos mínimos quadrados) para determinar os resultados encontrados. O desvio padrão calculado foi multiplicado pelo fator de Student ao nível de confiança de 68,8% para dar o intervalo de confiança de  $1\sigma$ . O teste t, foi aplicado a nível de significância de 5%, para verificar se a quantidade encontrada para cada elemento foi significativamente diferente do valor certificado.

A atomização eletrotérmica mostrou ser uma boa ferramenta, para a resolução dos problemas propostos. A técnica é relativamente nova, e com uma maior compreensão dos processos físico químicos que ocorrem dentro desses atomizadores certamente, se elucidará mecanismos de interferências, atomização, ionização, etc..

## **BIBLIOGRAFIA**

- [01] ALVARENGA, M.G. Especificações internacionais para urânio nuclearmente puro e seus compostos, Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1975. (NUCLEBRÁS/IPR/LAQ/07/75).
- [02] BAGLIANO, G. et alii. Application of graphite furnace atomic absorption to the determination of impurities in uranium oxides without preliminary chemical separation. Atomic Absorption Newsletter, 14 (3):45-8, May/June 1975.
- [03] BEATY, R.D. Concepts, instrumentation and techniques in atomic absorption spectrometry. Norwalk, Perkin-Elmer Corporation, 1978.
- [04] BEATY, R.D. The influence of furnace conditions on matrix effects in graphite furnace atomic absorption. Atomic Absorption Newsletter, 17 (3): 53-8, May/June 1978.
- [05] BEVINGTON, P.R. Data reduction and error analysis for the physical sciences. New York, Mc Graw - Hill, 1969.
- [06] CAMPBELL, W.C. & OTTAWAY, J.M. Atom - formation processes in carbon - furnace atomizers used in atomic - absorption spectrometry. Talanta, 21 (8): 837-44, Aug. 1974.
- [07] CAMPOS, M.M. Transcrição de resultados de análises químicas. Belo Horizonte, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1983. (Nota Técnica - NUCLEBRÁS-CDTN-ASPC.PD-001/83)
- [08] CAMPOS, M.M. Tratamento de dados de contagens, Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, 1974. (CDTN-IPR-PAR-T-74/11).

- |09| CHAKRABARTI, C.L. et alii. Matrix interferences in graphite furnace atomic absorption spectrometry by capacitive discharge heating. Analytical chemistry, 53 (3):444-50, Mar. 1981.
- |10| CLYBURN A. et alii. Pyrolysis treatment for graphite atomization systems. Analytical chemistry, 46 (14):2213-15, Dec. 1974.
- |11| CZOBNIK, Ed.J. & MATOUSEK, J.P. Interference effects in furnace atomic absorption spectrometry. Analytical Chemistry, 50 (1):2-12, Jan. 1978.
- |12| ELLIS, P.J. & STEELE, T.W. Five robust indicators of central value. Geostandards Newsletter, 6 (2): 207-16, Oct. 1982.
- |13| FERNANDEZ, F.J. et alii. Use of the L'vov platform for furnace atomic absorption applications. Atomic Spectroscopy, 2 (1):16-21, Jan./Feb. 1981.
- |14| FINDLAY, W.J. Temperature measurements of a graphite furnace used in flameless atomic absorption. Spectroscopy Letters, 7 (2):63-72, 1974.
- |15| FULLER, C.W. Electrothermal atomization for atomic absorption spectrometry. London, The Chemical Society, 1977. (Analytical Sciences Monographs, n-4).
- |16| GREGOIRE, D.C. Atomization from a tantalum surface in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Spectrochimica Acta, 37B (7):611-23, 1982.
- |17| HEADRIDGE, J.B. Determination of trace elements in metals by atomic absorption spectrometry with

- introduction of solid samples into furnaces: an appraisal. Spectrochimica Acta, 35B (11/12):785-93, 1980.
- |18| HINDERBERGER, E.J. et alii. Furnace atomic absorption analysis of biological samples using the L'vov platform and matrix modification. Atomic Spectroscopy, 2 (1):1-7, Jan./Feb. 1981.
- |19| HOLCOMBE, J.A. Vapor expulsion and loss from a graphite furnace atomizer. Spectrochimica Acta, 38 B (4):609-15, 1983.
- |20| INTERNATIONAL UNION OF THE PURE AND APPLIED CHEMISTRY. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis. Spectrochimica Acta, 33 B (6):219-82, 1978.
- |21| KAHN, H.L. & SLAVIN, S. Static method of analysis with graphite furnace (HGA-70). Atomic Absorption Newsletter, 10 (6):125-7, Nov./Dec. 1971.
- |22| KOSTA, L. Contamination as a limiting parameter in trace analysis. Talanta, 29 (2):985-92, 1982.
- |23| KRASOWSKI, J.A. & COPELAND, T.R. Matrix interferences in furnace atomic absorption spectrometry. Analytical chemistry, 51 (11):1843-8, Sept. 1979.
- |24| LANGMYHR, F.J. Direct analysis of solids by atomic absorption spectrophotometry. Analyst, 104 (1244): 993-1016, Nov. 1979.
- |25| LISTER, B. Evaluation of analytical data: a practical guide for geoanalysts. Geostandards Newsletter, 6 (2):175-205, Oct. 1982.

- [26] L'vov, B.V. et alii. A macrokinetic theory of sample vaporization in electrothermal atomic-absorption spectrometry. Spectrochimica Acta, 36 B (5):397-425, 1981.
- [27] L'vov, B.V. Analytical atomic-absorption spectrometry; 25 years. Journal of the Analytical Chemistry of the USSR, 35 (8):1024-39, Aug. 1980.
- [28] L'vov, B.V. Atomic absorption spectrochemical analysis. London, Adam Hilger, 1970.
- [29] L'vov, B.V. Electrothermal atomization - the way toward absolute methods of atomic absorption analysis. Spectrochimica Acta, 33 B (5):153-93, 1978.
- [30] L'vov, B.V. et alii. Macrokinetic theory of the volatilization process of substances in atomic-absorption spectrometry. Journal of Analytical Chemistry of the USSR, 36 (10):1313-23, Oct. 1981.
- [31] L'vov, B.V. & RYABCHUK, G.N. The atomization mechanism of materials in electrothermal atomic - absorption spectrometry based on an analysis of absolute process rates. Oxygen-containing compounds. Journal of Analytical Chemistry of the USSR, 36 (11):1491-9, Nov. 1981.
- [32] MANNING, D.C. et alii. Sampling at constant temperature in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Analytical Chemistry, 51 (14):2375-8, Dec. 1979.
- [33] MANNING, D.C. et alii. Sampling with the graphite furnace in an isothermal environment. Norwalk, Perkin-Elmer Corporation, s.d. (Perkin-Elmer Analytical Study 54).

- [34] MANNING, D.C. et alii. The L'vov platform provides more constant thermal conditions for furnace AA analyses. Norwalk, Perkin-Elmer Corporation, 1979. (Perkin-Elmer Analytical Studies no.33).
- [35] MANNING, D.C. & FERNANDEZ, F. Atomization for atomic absorption using a heated graphite tube- Atomic Absorption Newsletter, 9 (3):65-70, May/June 1970.
- [36] MARTINSEN, I. & LANGMYHR, F.J. Some observations on sulfuric acid reactions in electrothermal atomic absorption spectroscopy with graphite furnaces. - Analytica Chimica Acta, 135 (1):137-43, Feb.1982.
- [37] MATOUSEK, J.P. Interferences in electrothermal atomic absorption spectrometry, their elimination and control. Prog. Analyt. Atom. Spectrosc., 4: 247-310, 1981.
- [38] MATSUSAKI, K. Mechanism and removal of halide interferences in the determination of metals by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. Analytica Chimica Acta, 141:233-40, Sept.1982.
- [39] MOODY, J.R. NBS Clean laboratories for trace element analysis. Analytical Chemistry, 54 (13): 1358A - 74A - Nov. 1982.
- [40] OTTAWAY, J.M. A revolutionary development in graphite furnace atomic absorption atomic absorption - Atomic Spectroscopy, 3 (4):89-92, July/Aug. 1982.
- [41] PATEL, B.M. et alii. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium, chromium and cobalt in uranium without

- preliminary separation. Analytica Chimica Acta, 104:113-20, 1979.
- [42] PATEL, B.M. et alii. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lithium, sodium, potassium and copper in uranium without preliminary chemical separation. Analytica Chimica Acta, 118:163-8, 1980.
- [43] PERKIN-ELMER. Analytical methods for atomic absorption spectroscopy using the HGA graphite furnace. Norwalk, 1973.
- [44] PINTA, M. Atomic absorption spectrometry. London, Adam Hilger, 1975.
- [45] PRITCHARD, M.W. & REEVES, R.D. Non-atomic absorption from matrix salts volatilized from graphite atomizers in atomic absorption spectrometry. Analytica Chimica Acta, 82 (1):103-11, Mar. 1976.
- [46] PROGRESS IN ANALYTICAL ATOMIC SPECTROSCOPY. Recent advances in electrothermal atomization in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Oxford, v.1, n.1/2, 1978. Número especial.
- [47] RAINS, T.C. Atomic absorption spectrometry general considerations, for the application of experimental techniques. In: SYMPOSIUM ON SOME FUNDAMENTALS OF ANALYTICAL CHEMISTRY, Philadelphia, Pa., 24-9 June 1973. Proceedings... Philadelphia, Pa., ASTM, 1974. p. 50-67.
- [48] RUBESKA, I. & MUSIL, J. Interferences in flame spectrometry, their elimination and control. Progress in Analytical Atomic Spectroscopy, 2 (4): 309-53, 1979.

- [49] SCHWEIZER, V.B. Determination of Co, Ci, Cu, Mo, Ni, and V in carbonate rocks with the HGA-70 graphite furnace. Atomic Absorption Newsletter, 14 (6):137-41, Nov./Dec. 1975.
- [50] SLAVIN, W. & MANNING, D.C. Application of the L'vov platform for furnace AAS. Norwalk, Perkin-Elmer Corporation, s.d. (Perkin-Elmer Analytical Study 67).
- [51] SLAVIN, W. & MANNING, D.C. Graphite furnace interferences, a guide to the literature. Progress in Analytical Atomic Spectroscopy, 5 (2/3):243-340, 1982.
- [52] SMETS, B. Atom formation and dissipation in eletrothermal atomization. Spectrochimica Acta, 35 B (1): 33-42, 1980.
- [53] STURGEON, R.E. Studies on the mechanism of atom formation in graphite furnace atomic absorption spectrometry. Analytical Chemistry, 48 (12):1792-807, Oct. 1976.
- [54] STURGEON, R.E. & CHAKRABARTI, C.L. Evaluation of pyrolytic-graphite coated tubes for graphite furnace atomic absorption spectrometry - Analytical Chemistry, 49 (1):90-7, Jan. 1977.
- [55] STURGEON, R.E. & CHAKRABARTI, C.L. The temperature of atomic vapor in graphite furnace atomic absorption spectrometry - Spectrochimica Acta, 32 B (5/6):231-55, 1977.

- |56| ZATKA, V.J. Tantalum treated graphite atomizer tubes for atomic absorption spectrometry. Analytical Chemistry, 50 (3):538-41, Mar. 1978.
- |57| WALL, C.D. The use of in situ pyrolytic coating with the HGA-70 graphite furnace. Atomic Absorption Newsletter, 17 (3):61-2, May/June 1978.