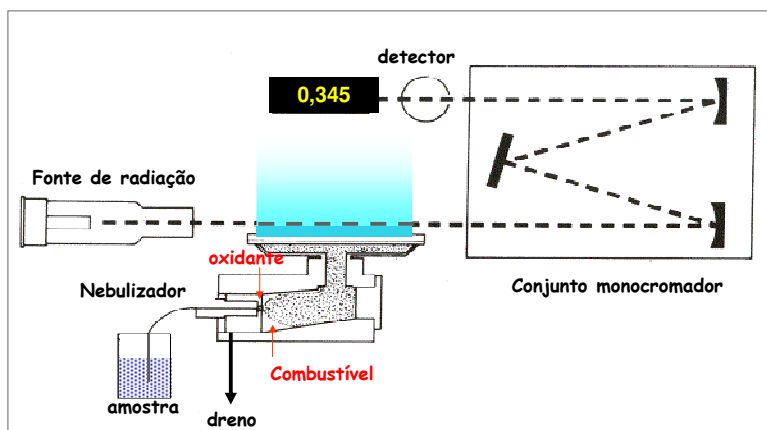


CEN 5779
Métodos espectroanalíticos

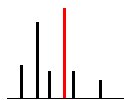
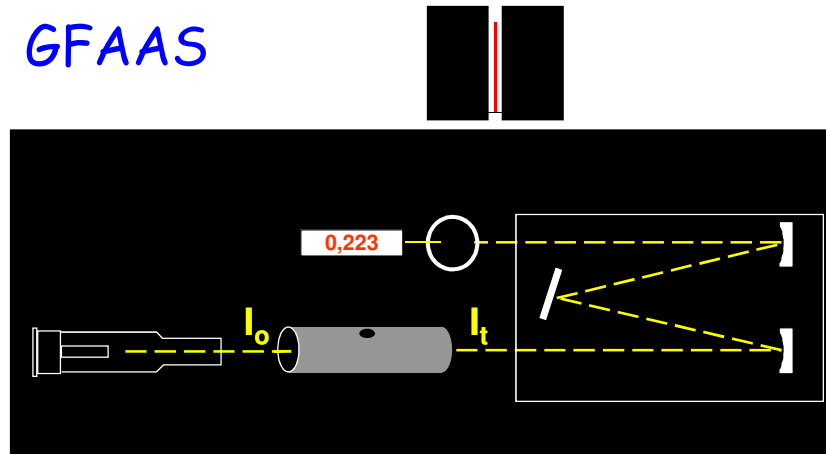
Espectrometria de absorção atômica
com atomização eletrotérmica (ETAAS)

Fábio R. P. Rocha
(frprocha@cena.usp.br)

Absorção atômica com chama



GFAAS

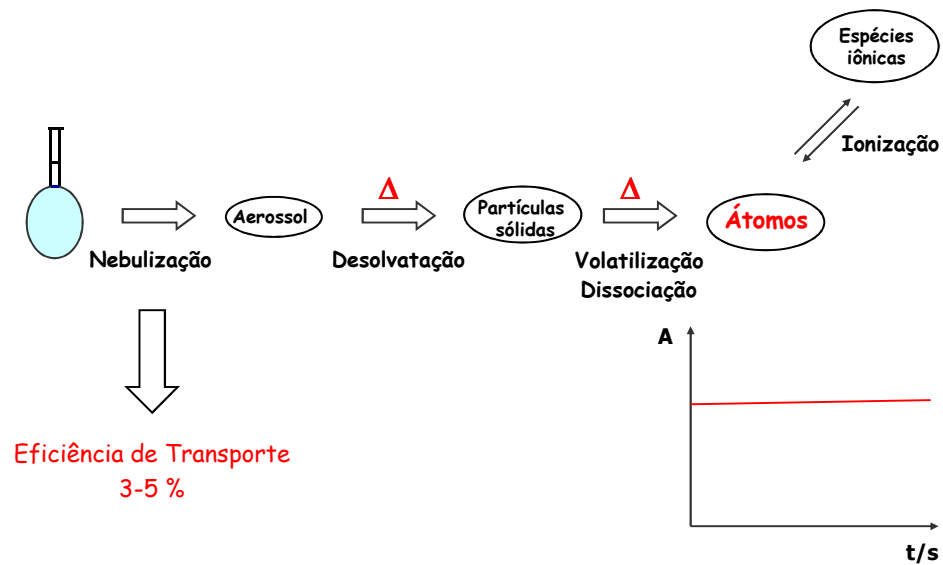


— Linha de emissão da fonte de radiação para absorção atômica

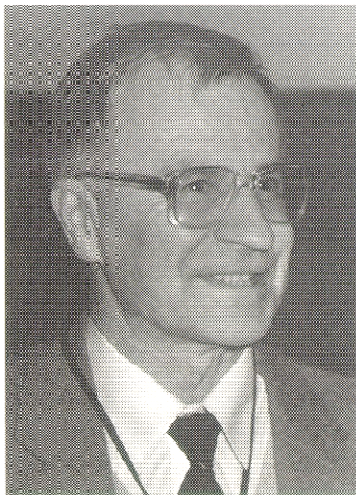
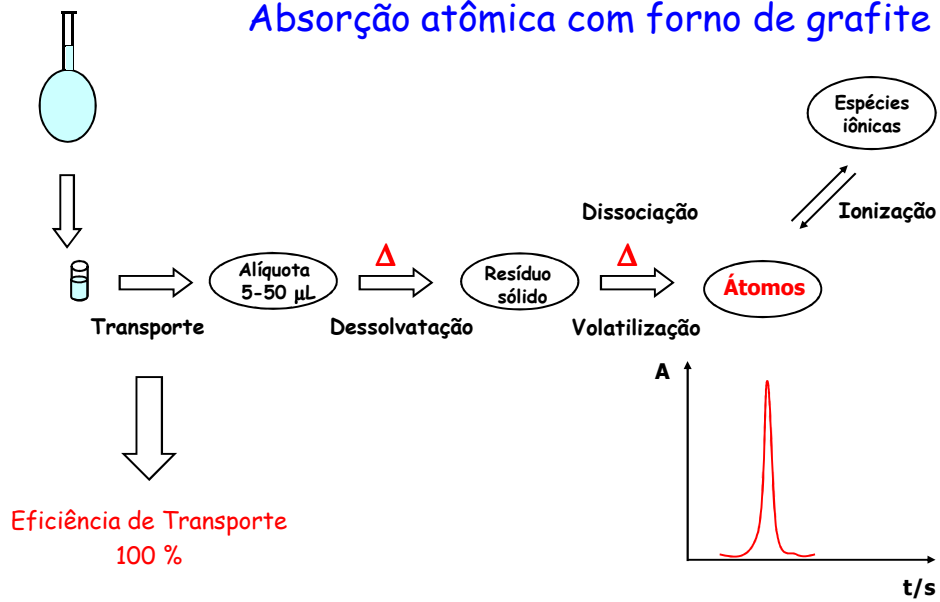
— Linhas do gás de enchimento da fonte de radiação

Cortesia **VARIAN**

Absorção atômica com chama



Absorção atômica com forno de grafite



✓ **Boris L'vov**

(1959) 1º trabalho de AA com
atomização eletrotérmica

Atomizador eletrotérmico

- ✓ Termicamente estável
- ✓ Baixa reatividade
- ✓ Resistência mecânica e fácil construção
- ✓ Baixa porosidade
- ✓ Propriedades elétricas e térmicas
- ✓ Alta pureza

Grafite pirolítico

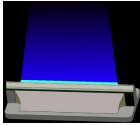


- ✓ Alta densidade
- ✓ Baixa porosidade
(x 10% grafite convencional)
- ✓ Baixa reatividade
- ✓ Adequado para elementos refratários
- ✓ Maior tempo de vida: 10-20 μm $\Rightarrow$ 120 μm

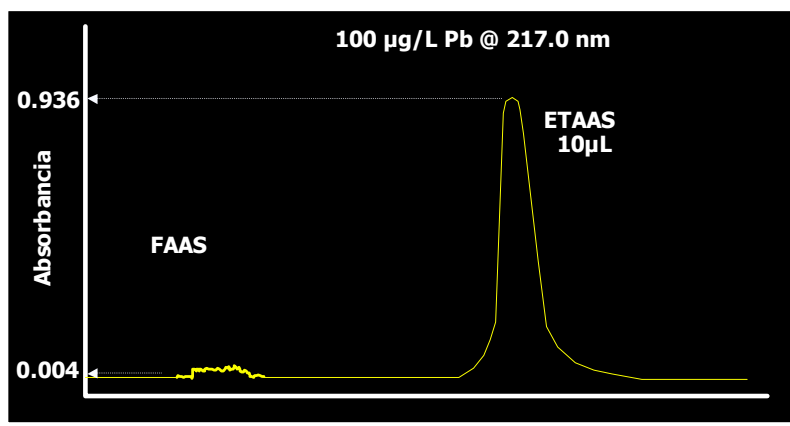
Desgaste do tubo



chama x forno de grafite átomos no volume de observação

	atomização	íons em solução	átomos no volume de observação
	chama	100	1
	forno de grafite	100	100

Sinais absorção atômica de chumbo



Cortesia VARIAN

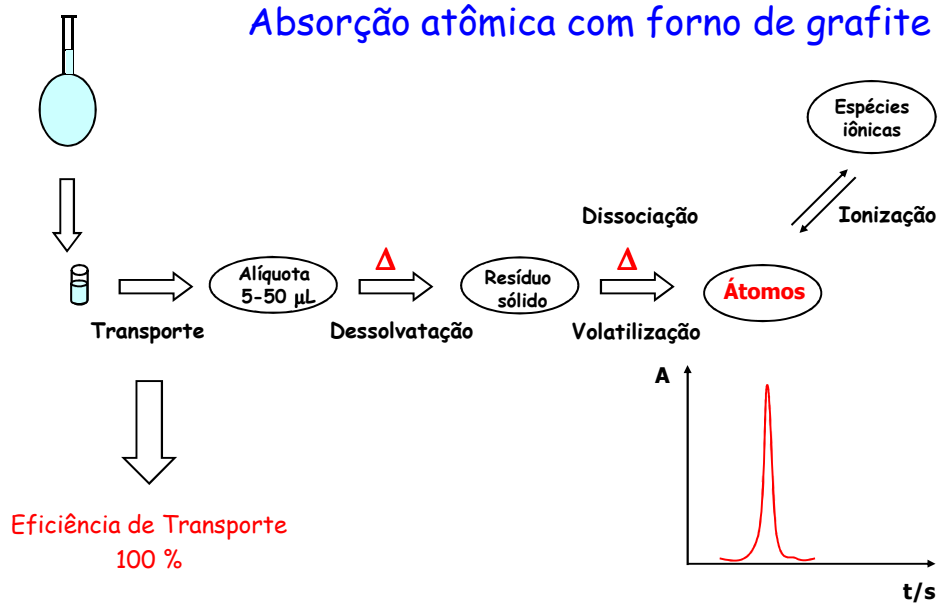
Limites de detecção em $\mu\text{g L}^{-1}$

Elemento	FAAS	ETAAS*
Ag	3	0.04
As	450	0.25
Bi	50	0.45
Cd	3	0.01
Cr	9	0.08
Pb	15	0.2
Zn	1.5	0.01

* volume injetado: 20 μL , corretor de fundo - D_2 , altura de pico

Cortesia VARIAN

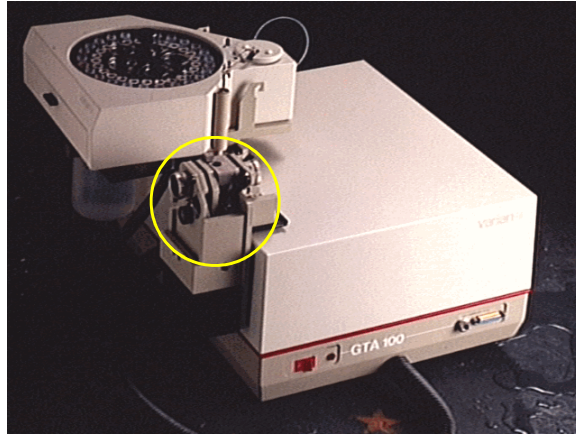
Absorção atômica com forno de grafite



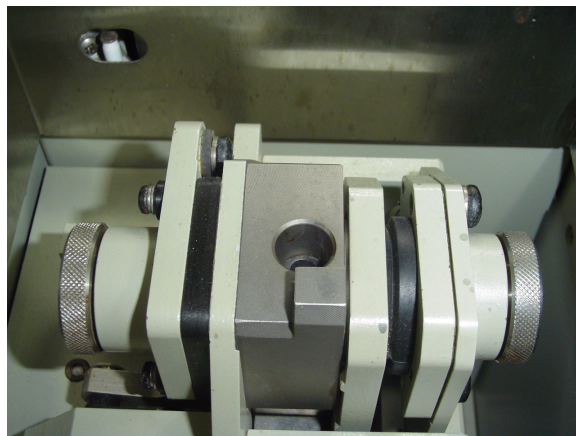
Características da ETAAS

- ✓ excelente sensibilidade
- ✓ pequenas quantidades de amostra
- ✓ baixo consumo de soluções analíticas
- ✓ amostras líquidas, sólidas, gasosas e suspensões
- ✓ pré-tratamento térmico "*in situ*"

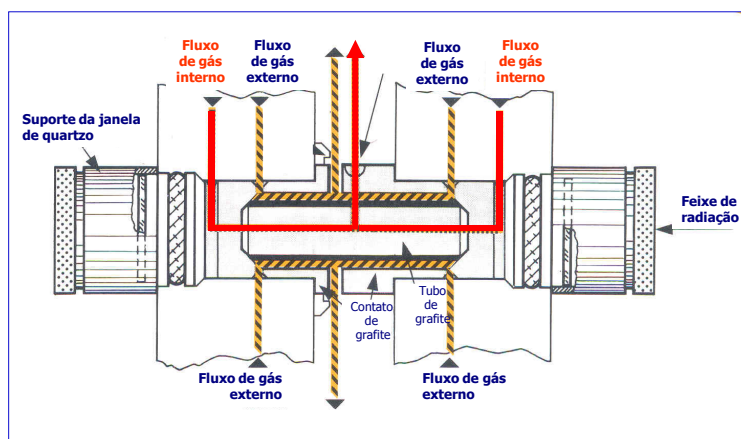
Forno de grafite Varian GTA-100



Atomização eletrotérmica



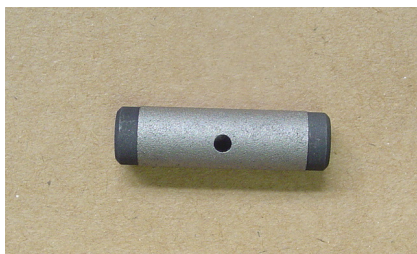
Forno de grafite com aquecimento longitudinal



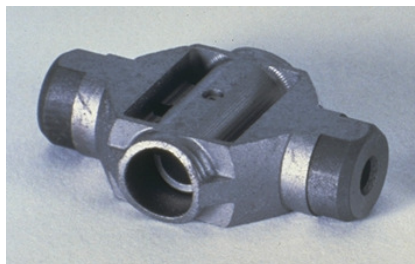
Copiado e adaptado de catálogo Perkin Elmer

Tipos de tubos de grafite

Aquecimento longitudinal

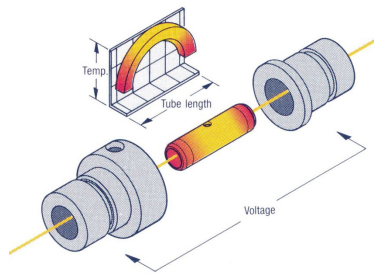


Aquecimento transversal

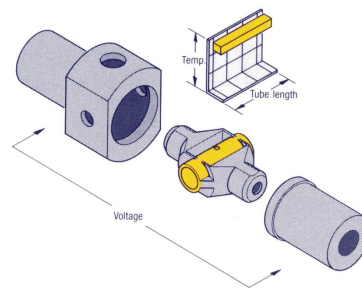


Atomizadores de grafite

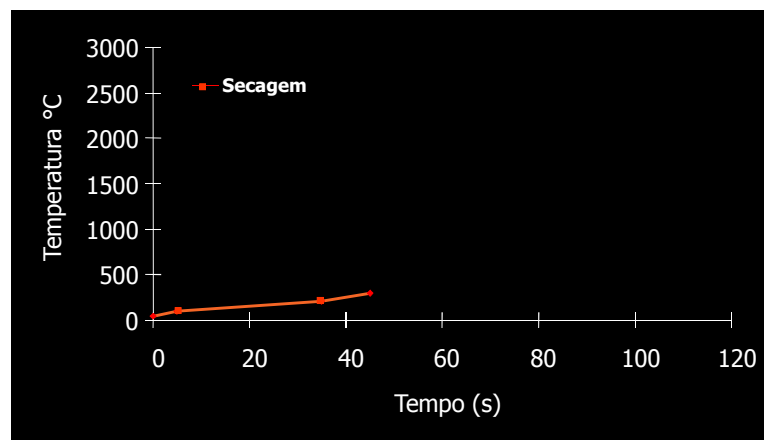
Aquecimento longitudinal



Aquecimento transversal

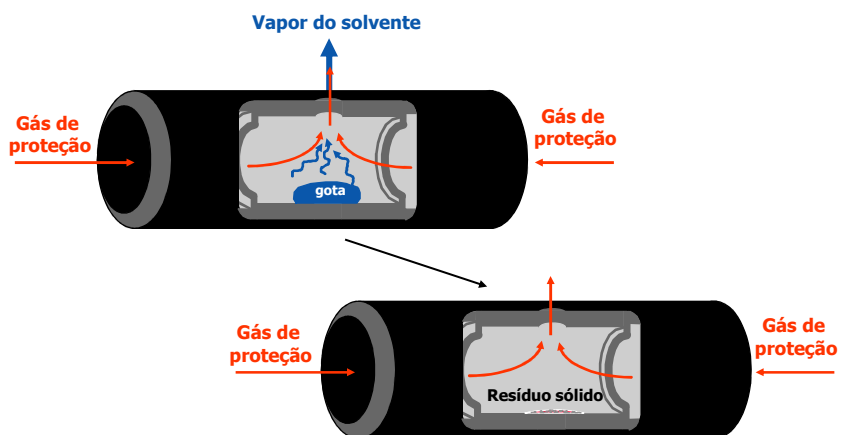


Programa de aquecimento



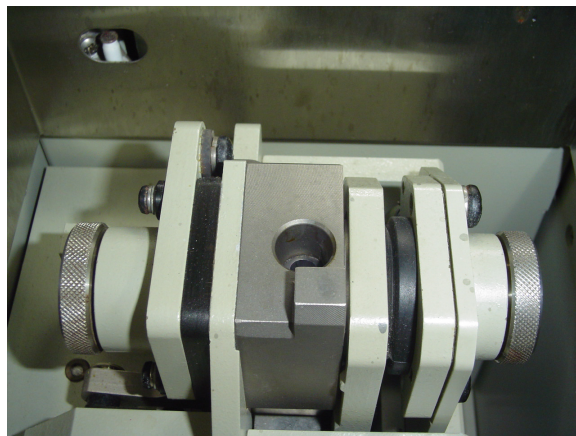
Cortesia VARIAN

Etapa de secagem

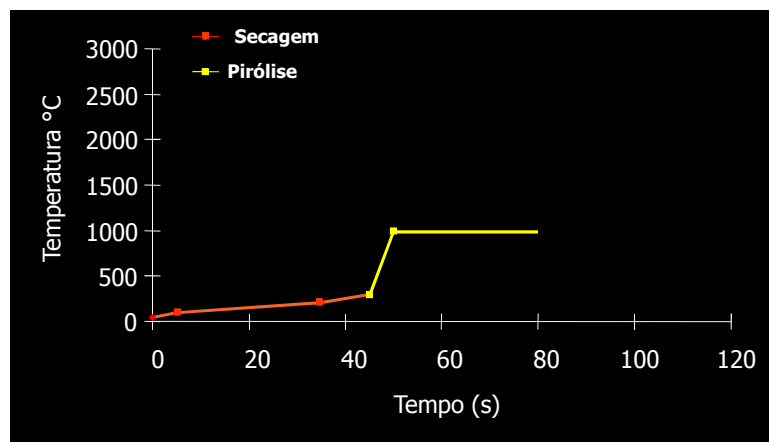


modificado a partir de
slide da VARIAN

Secagem

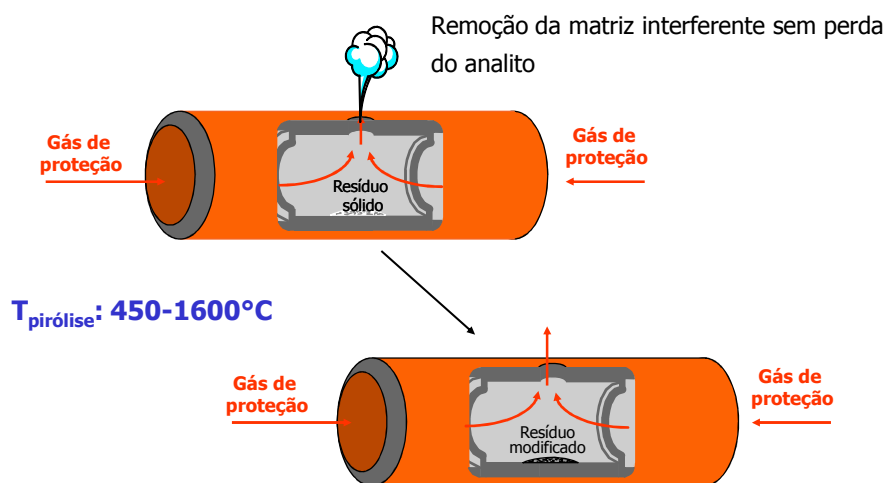


Programa de aquecimento



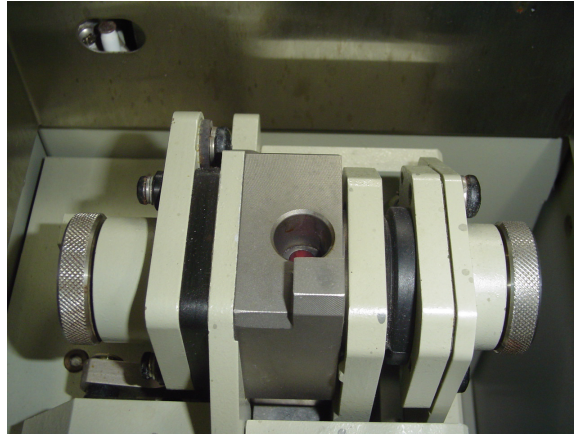
Cortesia VARIAN

Etapa de pirólise

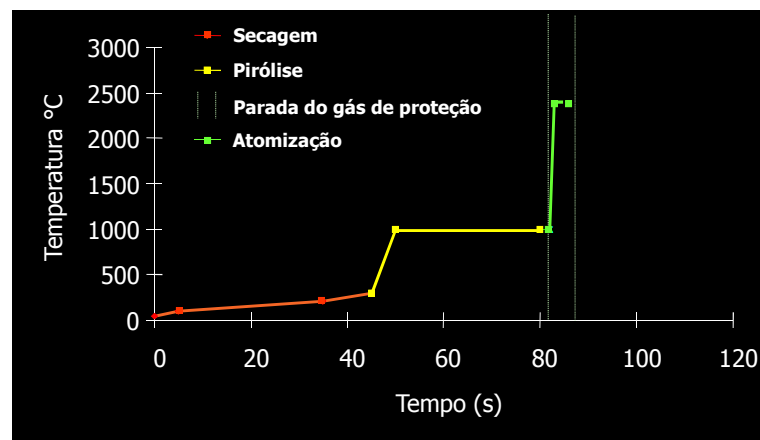


modificado a partir de slide da VARIAN

Pirólise

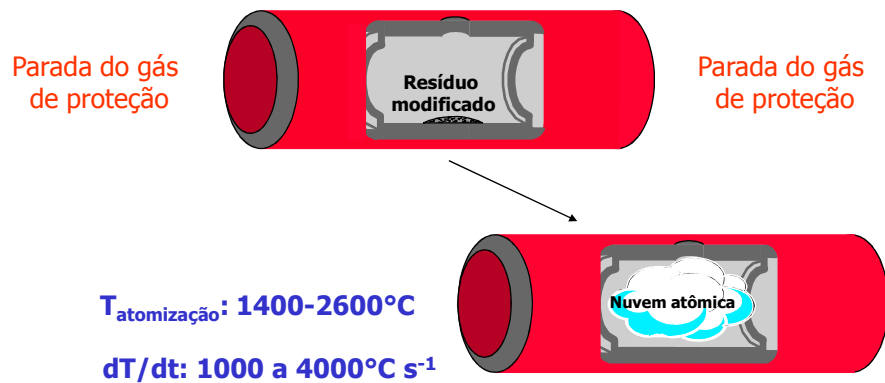


Programa de aquecimento



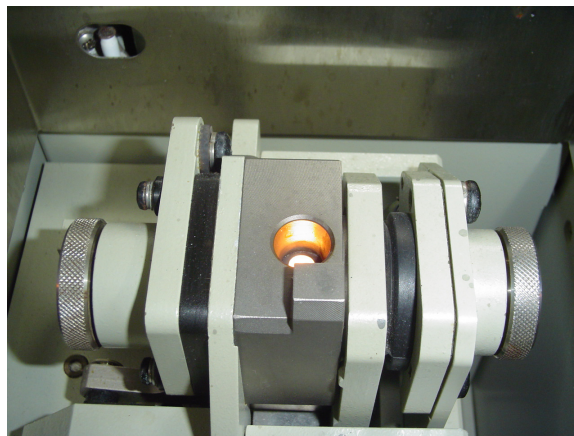
Cortesia VARIAN

Etapa de atomização

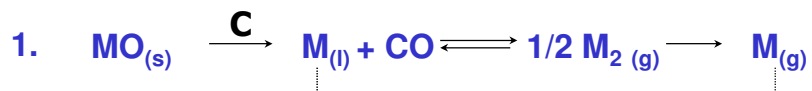


Adaptado de slide da
VARIAN

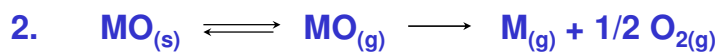
Atomização



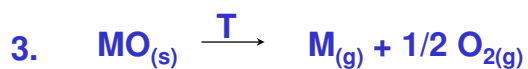
Principais vias de atomização



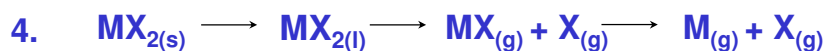
M = Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sn, V



M = Cd, Mg, Zn, Mn

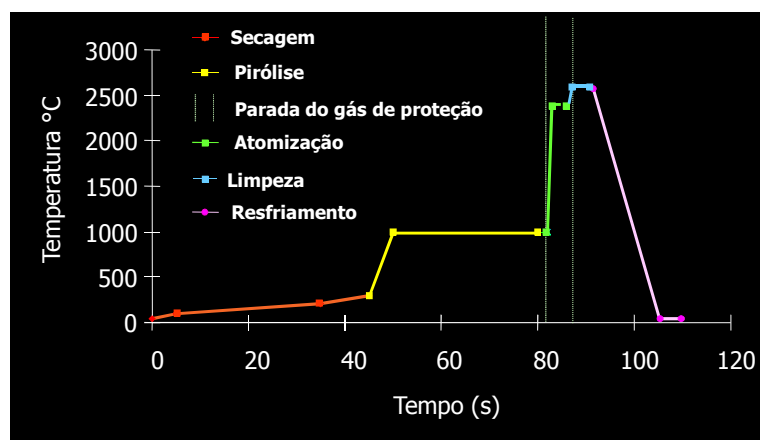


M = Al, Cd, Zn



M = Cd, Fe, Zn

Programa de aquecimento



Cortesia VARIAN

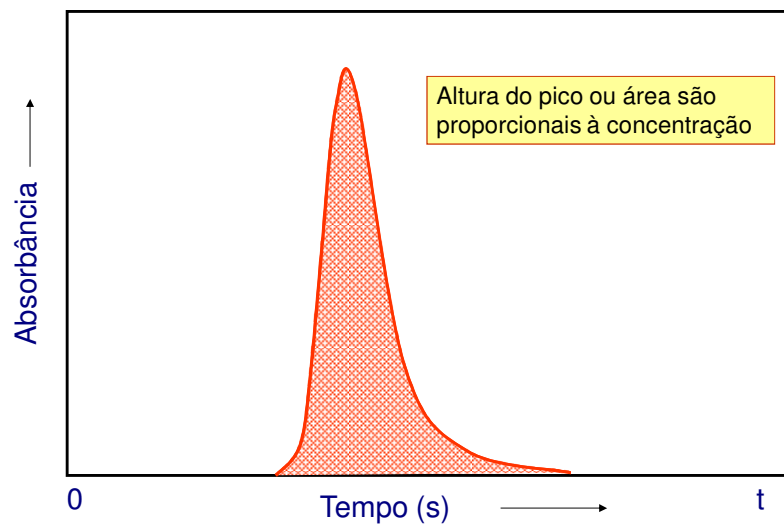
Programa de aquecimento

- ✓ **Secagem** - remoção do solvente, ácido ou azeótropo
- ✓ **Pirólise** - separação do analito de componentes da matriz
- ✓ **Atomização** - vaporização do analito e medida
- ✓ **Limpeza** - remoção de espécies remanescentes
- ✓ **Resfriamento** - adequar o forno para introdução da próxima amostra

GFAAS

- ✓ **Aquecimento resistivo (efeito Joule)**
 - ⇒ $V = 10 \text{ V}$
 - ⇒ $I = 300 \text{ A}$
 - ⇒ $P = 3 \text{ kW}$ ($T = 3000 \text{ }^{\circ}\text{C}$)
 - ⇒ Taxa de aquecimento $> 3000^{\circ}\text{C/s}$
- ✓ **Controle de temperatura (feedback)**

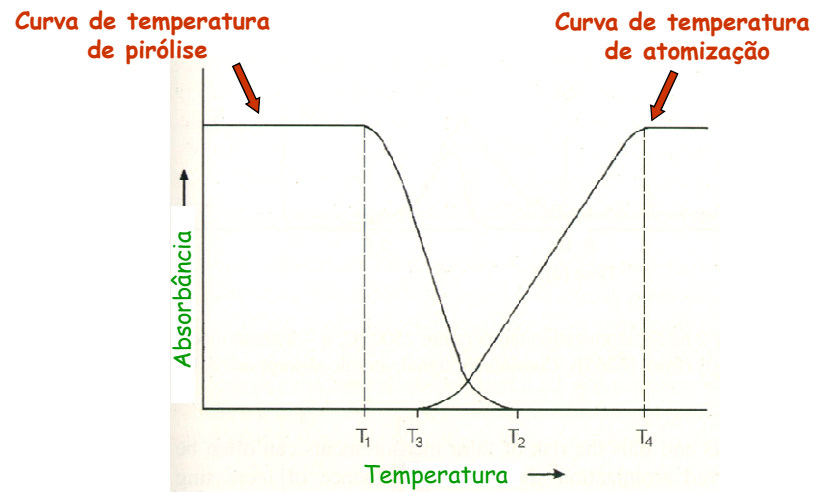
Sinal analítico



Programa de Aquecimento

Etapa	T (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Patamar (s)	Fluxo Ar (mL/min)	Leitura
Secagem I	100	10	20	250	Não
Secagem II	130	5	10	250	Não
Pirólise	T_p	100	10	250	Não
Atomização	T_a	0	5	0	Sim
Limpeza	2500	1200	2	250	Não

Otimização do programa de aquecimento



Gás de proteção

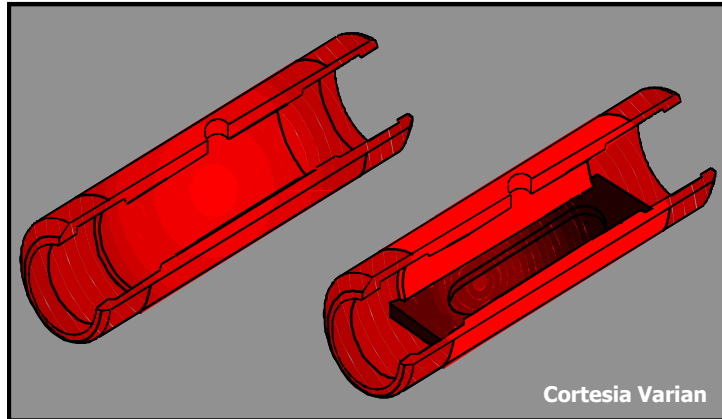
- Evita combustão do grafite (eletrodos, tubo e plataforma)
- Promove arraste de produtos oriundos da secagem e/ou da pirólise

Argônio : gás inerte (pureza adequada)

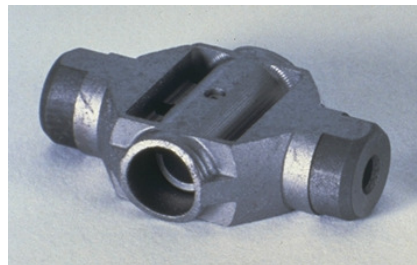
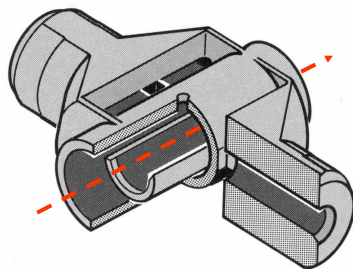
H_2 : redutor; modificador químico (raras aplicações)

O_2 : auxilia decomposição de materiais orgânicos; modificador químico.
Diminui vida útil do tubo de grafite e eletrodos

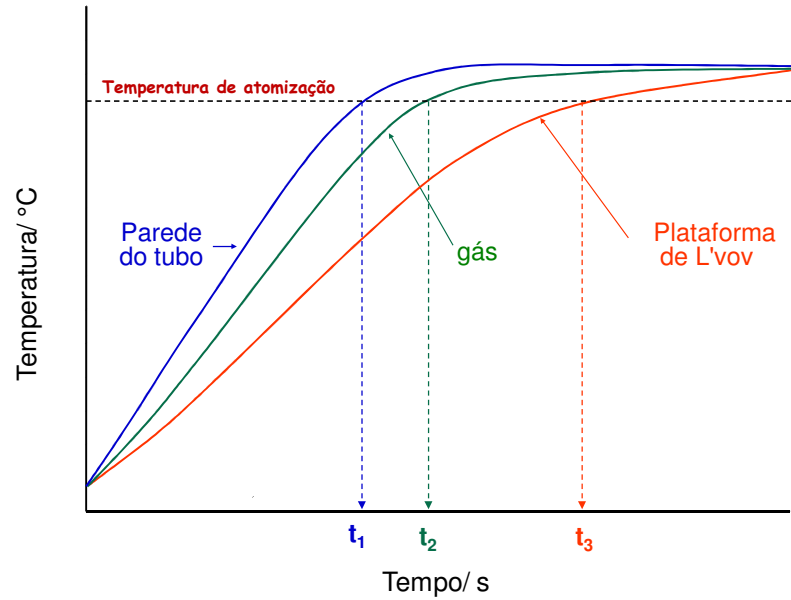
Plataforma de L'vov



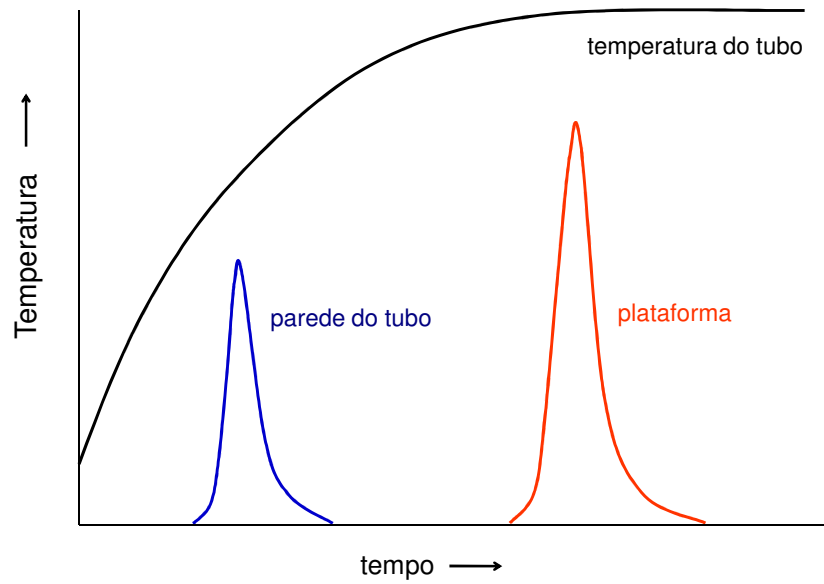
Atomizador de grafite com aquecimento transversal e plataforma de L'vov



Plataforma de L'vov



Plataforma de L'vov



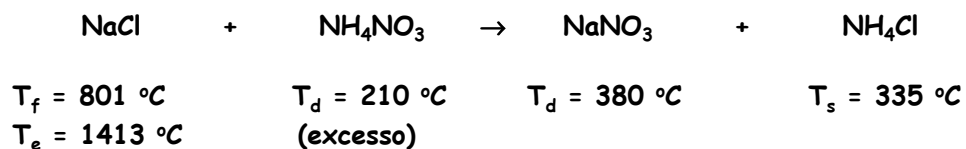
Modificador químico

Substância introduzida no tubo de grafite, simultaneamente ou não com a solução analítica, visando minimizar efeitos de matriz

- ✓ Estabilizar termicamente o analito
- ✓ Desestabilizar os componentes da matriz
- ✓ Reduzir interferências na fase vapor

Modificador químico

► Volatilização da matriz



R.D. Ediger, G.E. Peterson, J.D. Kerber, At. Absorpt. Newsletter, 13/3 (1974) 61

► Aumento da estabilidade do analito

- ✓ Formação de arseneto de níquel ($T_e > 1200\text{ }^\circ\text{C}$)
- ✓ Formação de fosfato de cádmio ($T_e > 700\text{ }^\circ\text{C}$)

Modificador químico ideal

- ✓ O analito deve ser estabilizado térmicamente à máxima temperatura de pirólise possível.
- ✓ Deve ser aplicado ao maior número possível de analitos.
- ✓ Disponível com elevado grau de pureza.
- ✓ Não deve ser um elemento determinado por ETAAS.
- ✓ Não deve reduzir o tempo de vida do atomizador.
- ✓ Não deve produzir um elevado BG no comprimento de onda analítico.

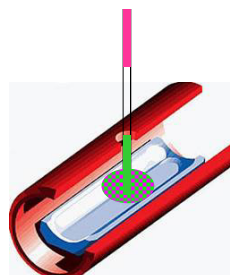
Schlemmer, G., Welz, B., *Spectrochim. Acta Part B*, 1986, 41, 1157-1165.

Welz, B., Schlemmer, G., Mudakavi, J.R., *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992, 7, 1257-1270.

Modificadores químicos

- ✓ **Modificação convencional (5 a 10 μg)**
 - ⇒ modificador co-injetado com a amostra
 - ⇒ modificador pré-reduzido sobre a superfície grafítica
- ✓ **Modificação permanente (200-500 μg)**
 - ⇒ modificador depositado sobre a superfície grafítica

Modificação convencional Co-injeção da solução do modificador



Tubo de grafite com
plataforma integrada modelo
Universal (Varian)
(Part nº 6310002600)

Reagentes de alta pureza

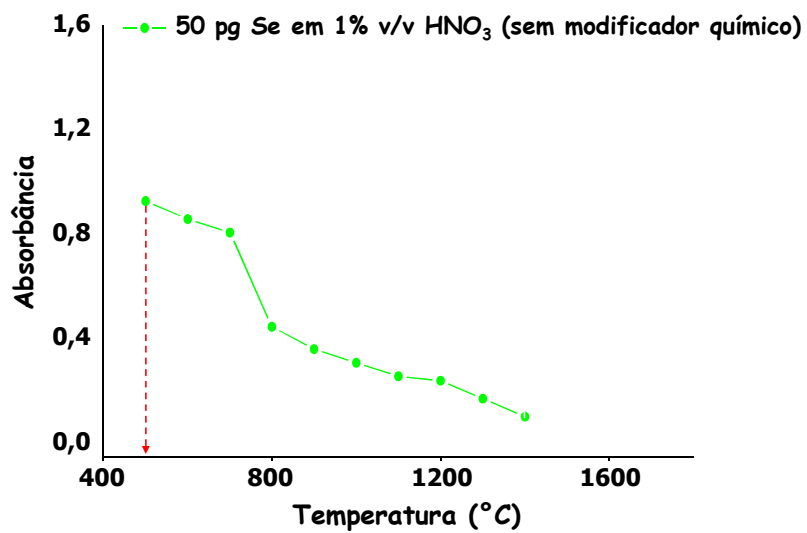
Modificador químico em solução

⇒ modificador químico "universal": $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

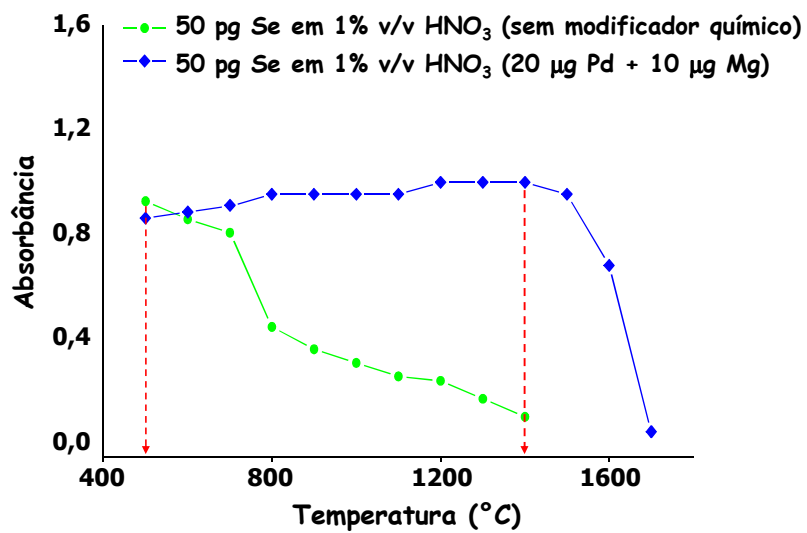
$5 \mu\text{g Pd} + 3 \mu\text{g Mg}(\text{NO}_3)_2$

⇒ modificador químico para Cd e Pb: $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Efeito do modificador químico

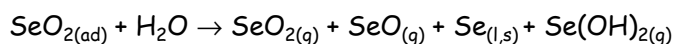
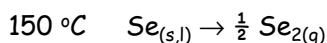


Efeito do modificador químico

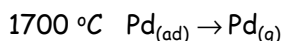
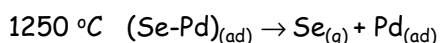
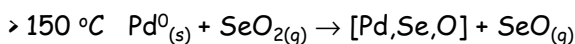
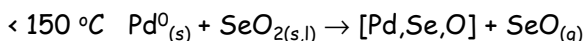


Vaporização de espécies de Se

✓ Vaporização à baixa temperatura sem modificador químico



✓ Pd como modificador químico: formação de intermetálicos



D. L. Styris; L. J. Prell; D. A. Redfield; J. A. Holcombe; D. A. Bass; V. Majidi, *Anal. Chem.* 63 (1991) 508-517.

Direct determination of lead in sweet fruit-flavored powder drinks by electrothermal atomic absorption spectrometry

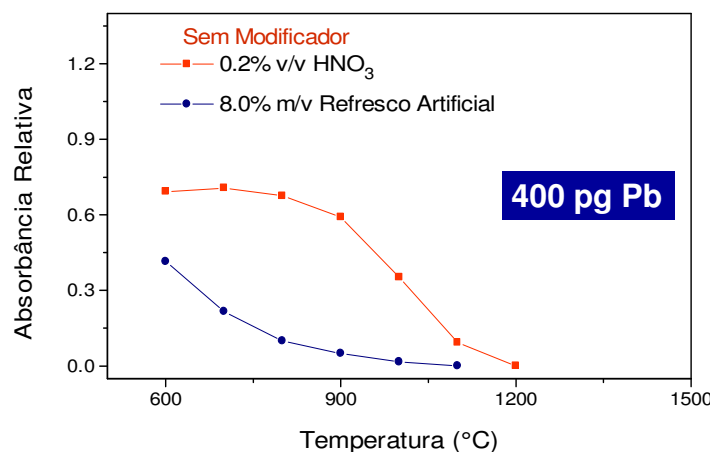
Lima EC, Krug FJ, Arruda MAZ

SPECTROCHIMICA ACTA PART B 53: (4) 601-611, 1998

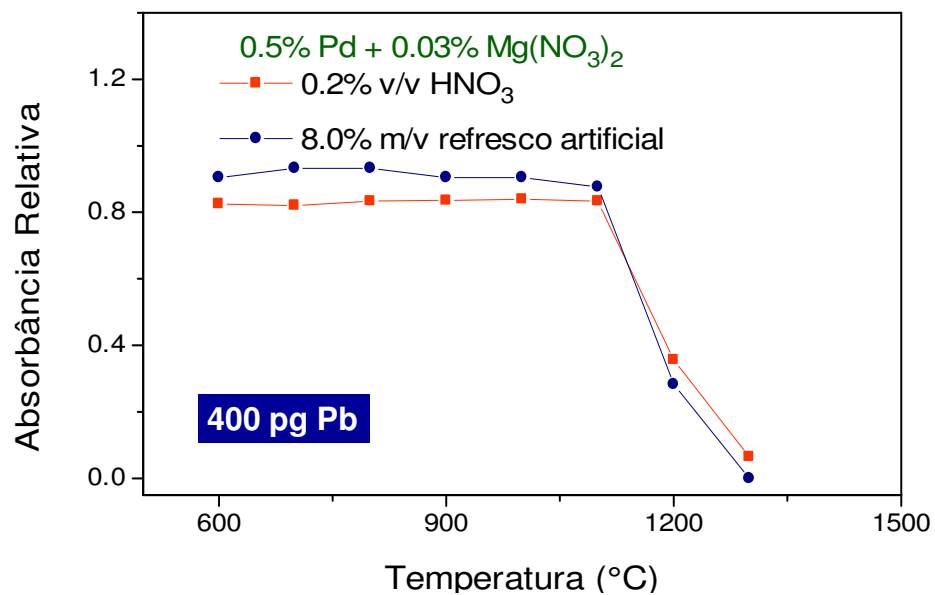
Abstract:

A simplified method for direct determination of lead in sweet fruit-flavored powder drinks, syrups and honeys by electrothermal atomic absorption spectrometry without sample digestion is proposed. Samples were dissolved in water, acidified to 0.2% (v/v) HNO₃, and directly injected into an end-capped transversely heated graphite atomizer (THGA). Building up of carbonaceous residue inside the atomizer was effectively precluded for sugar solutions not exceeding 8.0% (m/v) when a heating program with two pyrolysis steps (600 and 1000 °C) was carried out without air-ashing. Under these conditions one atomizer supported about 250 firings. Among various chemical modifiers tested, better recovery and repeatability results were obtained with a 5 µg Pd + 3 µg Mg(NO₃)₂ mixture. Tests carried out with individual concomitants containing up to 1.0 µg Na, K, Ca or Cl, and up to 10.0 µg phosphate or sulphate, and several mixtures of these six concomitants, did not reveal significant interferences on lead atomization. Characteristic mass and detection limit based on integrated absorbance were 15 and 11 µg Pb, respectively. The relative standard deviation based on 10 measurements for typical samples (20-60 µg g⁻¹ Pb) was always lower than 5.5%. The detection limit of 7.0 ng g⁻¹ Pb attained the Coder recommendation for the maximum allowed lead contents in the sugar samples. Application of t-test to the results obtained by the proposed direct analysis, and the official method adopted by Food Chemical Coder, demonstrated that there were no significant differences at the 5% probability level.

Determinação de chumbo em açúcar



Lima, E.C., Krug, F.J., Arruda, M.A.Z. *Spectrochim. Acta Part B*, v.53, p.601-611, 1998



Lima, E.C., Krug, F.J., Arruda, M.A.Z. *Spectrochim. Acta Part B*, v.53, p.601-611, 1998

Modificador químico permanente

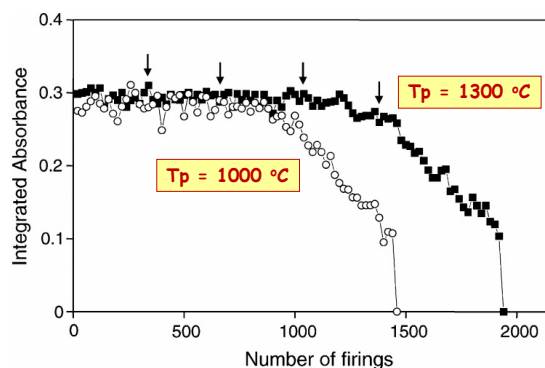


Fig. 4. Long-term stability curves for: (■) pyrolytic graphite platform treated with $240\text{ }\mu\text{g W} + 210\text{ }\mu\text{g Rh}$ permanent modifier; (○) untreated platform. Each point represents an average of 20 measurements after injection of $5.0\text{ }\mu\text{g l}^{-1}\text{ Cu}$ in $0.10\text{ vol.}\% \text{ HNO}_3$. Arrows indicate the instants in which the platform was recoated.

Anal. Chim. Acta 463 (2002) 275-282

Efeito de matriz

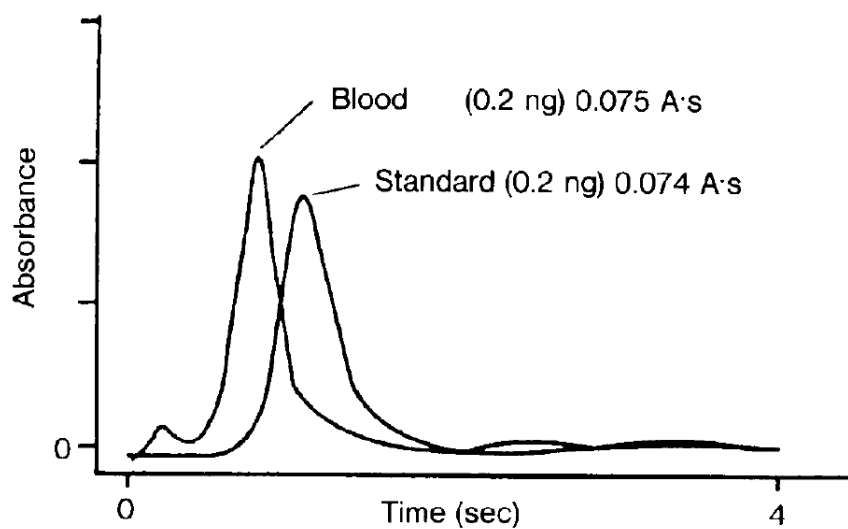


Figure 5-4. Effect of matrix on peak height and area.

Stabilized Temperature Platform Furnace **(Condições STPF)**

- ✓ plataforma de L'vov
- ✓ parada do gás na etapa de atomização
- ✓ medidas em absorbância integrada
- ✓ alta taxa de aquecimento
- ✓ eletrônica compatível com o sinal transiente
- ✓ modificadores químicos
- ✓ correção de fundo