

Espectrometria de Absorção Atômica
Parte 1. Fundamentos e atomização com chama

Francisco José Krug – CENA/USP
Joaquim Araújo Nóbrega – DQ/UFSCar
Pedro Vitoriano de Oliveira – IQ/USP

Disciplina CEN0260 Métodos Instrumentais de Análise Química
Ciências dos Alimentos – ESALQ/USP

Setembro de 2006

1. INTRODUÇÃO

O princípio fundamental da espectrometria de absorção atômica envolve a medida da absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental. A espectrometria de absorção atômica (AAS - do inglês Atomic Absorption Spectrometry) utiliza esse fenômeno para a determinação quantitativa de elementos (metais, semi-metais e alguns não metais) em uma ampla variedade de amostras, tais como, materiais biológicos (tecidos e fluídos), ambientais (águas, solos, sedimentos e plantas), alimentos, materiais geológicos (rochas, minérios), materiais tecnológicos. Os dois tipos de atomizadores mais usados em AAS são a chama e o forno de grafite. A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS - do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry) é a técnica mais utilizada para análises elementares em concentrações da ordem de mg/L, enquanto que a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (ETAAS - do inglês Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry) é utilizada para determinações de baixas concentrações ($\mu\text{g/L}$).

O objetivo desse texto é fornecer as informações básicas sobre a técnica de espectrometria de absorção atômica, enfocando os conceitos fundamentais e algumas aplicações envolvendo a atomização com chama.

Na literatura podem ser encontrados livros específicos de espectrometria de absorção atômica enfocando aspectos teóricos e práticos¹⁻⁹.

2. ASPECTOS HISTÓRICOS

Os primeiros estudos referentes a absorção de luz datam de 1802, quando Wollaston e Fraunhofer descobriram a existência de linhas escuras no espectro da luz solar. Essa descoberta foi, posteriormente, melhor investigada por Fraunhofer que constatou que as linhas escuras indicavam a absorção de parte da energia da luz solar. Em 1820, Brewster estudando a absorção da luz, concluiu que as raias de Fraunhofer poderiam ser devidas à presença de vapores atômicos na atmosfera solar, os quais absorveriam parte dessa radiação. Cerca de 40 anos depois, Kirchhoff e Bunsen estabeleceriam o princípio da absorção atômica, após estudar sistematicamente várias linhas do espectro dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Assim, em 1860 Kirchhoff estabeleceu a relação entre emissão e absorção e enunciou a seguinte lei: “Em condições especiais, todos os corpos podem absorver radiações que eles são capazes de emitir”. Este é considerado o princípio fundamental da AAS, ou seja, de maneira geral os átomos no estado fundamental só poderiam absorver radiações de comprimento de onda produzidas por eles próprios. Entretanto, não houve interesse, pelos químicos da época, em tentar desenvolver este princípio para uma técnica analítica.

Em 1900, Max Planck estabeleceu a lei quântica de absorção e emissão da radiação, de acordo com a qual um átomo pode somente absorver radiação de comprimento de onda bem definido.

Em 1955, o físico australiano Alan Walsh¹⁰ verificou que a maior parte dos átomos livres, presentes em um chama, permanecia no estado fundamental, pois a chama não tinha energia suficiente para promover transições eletrônicas para níveis mais elevados (exceto para os metais alcalinos e alguns alcalino-terrosos). Assim, com base nas leis de Kirchhoff e Planck, os átomos gerados em uma chama poderiam absorver a radiação proveniente de uma fonte de radiação primária e a quantificação dessa atenuação poderia ser utilizada para a determinação quantitativa dos mesmos. Dessa forma, Walsh propôs o conceito da espectrometria de absorção atômica (AAS) e montou o primeiro protótipo de um espectrômetro de absorção atômica. No mesmo ano, Alkemade e Milatz¹¹ também propuseram um espectrômetro de absorção atômica, porém Walsh é, reconhecidamente, o pai da técnica, devido a sua insistência com a nova técnica e com as contribuições no desenvolvimento das lâmpadas de catodo oco.

Com base no princípio fundamental, o elemento de interesse, no estado atômico gasoso, absorve a radiação de comprimento de onda específico promovendo-se uma transição eletrônica, principalmente da camada de valência, para um nível mais energético. Em condições ideais, a quantidade de radiação absorvida está diretamente relacionada com a concentração de átomos no estado fundamental.

Os primeiros espectrômetros de absorção atômica apresentavam uma chama como atomizador, uma lâmpada de catodo oco como fonte de radiação específica para o elemento a ser determinado (ainda hoje a fonte de radiação mais utilizada em absorção atômica), um monocromador para selecionar o comprimento de onda de interesse das linhas emitidas pela fonte de radiação, e uma válvula fotomultiplicadora que transforma a energia da radiação eletromagnética não absorvida em um sinal elétrico (energia elétrica). Para evitar que as radiações emitidas pelo atomizador interfiram na quantificação, a radiação da lâmpada de catodo oco é modulada mecanicamente por um interceptor rotatório (“chopper”,) nos equipamentos mais antigos, ou por corrente alternada, em sintonia com o amplificador que irá amplificar apenas o sinal modulado da lâmpada. O grande crescimento na produção de espectrômetros de absorção atômica ocorreu na segunda metade da década de 60, principalmente após a proposta de Amos e Willis¹² de se utilizar chama óxido nitroso-acetileno. A temperatura da chama de óxido nitroso e acetileno ($T_{\max} = 2850 \text{ }^{\circ}\text{C}$), associada às características redutoras, permitiu a atomização de diversos elementos refratários que não atomizavam eficientemente na chama ar-acetileno ($T_{\max} = 2250 \text{ }^{\circ}\text{C}$).

As aplicações da AAS foram mais ampliadas quando Holak¹³ propôs a determinação de As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn e Te via geração de hidretos gasosos com a posterior atomização em uma célula de quartzo aquecida. Poluktov e Vitkun¹⁴ propuseram a determinação de Hg pelo método da geração do vapor a frio, que consiste na redução de íons de mercúrio II a mercúrio no estado fundamental, com posterior transporte para uma célula de quartzo colocada na posição do atomizador.

Em 1959, Boris V. L'Vov¹⁵ propôs o uso de um forno de grafite como atomizador para absorção atômica, com base em um modelo de forno proposto por King (1905). Pode-se considerar que essa técnica atingiu a maturidade a partir da proposição e aceitação das condições STPF “Stabilized Temperature Platform Furnace” proposta por Slavin e colaboradores¹⁶.

Em 1979, Harnly¹⁷ propôs o primeiro espectrômetro de absorção atômica com possibilidade de detecção simultânea, usando uma única lâmpada de xenônio como fonte de radiação contínua, podendo operar com chama ou com forno de grafite.

2. ASPECTOS TEÓRICOS DA EMISSÃO E ABSORÇÃO DE LUZ

Considere-se, inicialmente, um átomo de um elemento químico qualquer no estado fundamental, ou seja, com todos seus elétrons no estado de menor energia. Seja E_0 a representação do menor nível de energia deste átomo e E_1 um nível de energia mais elevado (Figura 1). Quando esse átomo absorve um quantum de energia radiante, passando do estado E_0 para E_1 , ele se torna excitado e essa quantidade de energia (ΔE) pode ser determinada pela equação (1):

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \dots\dots\dots(1) \quad \text{onde:}$$

ΔE = variação de energia do estado menos energético, ou seja, o átomo no seu estado fundamental (E_0) para um estado mais energético (E_1)

c = velocidade da luz no vácuo = $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$

h = constante de Planck = $6,6 \times 10^{-34} \text{ J s}$

ν = frequência e λ = comprimento de onda

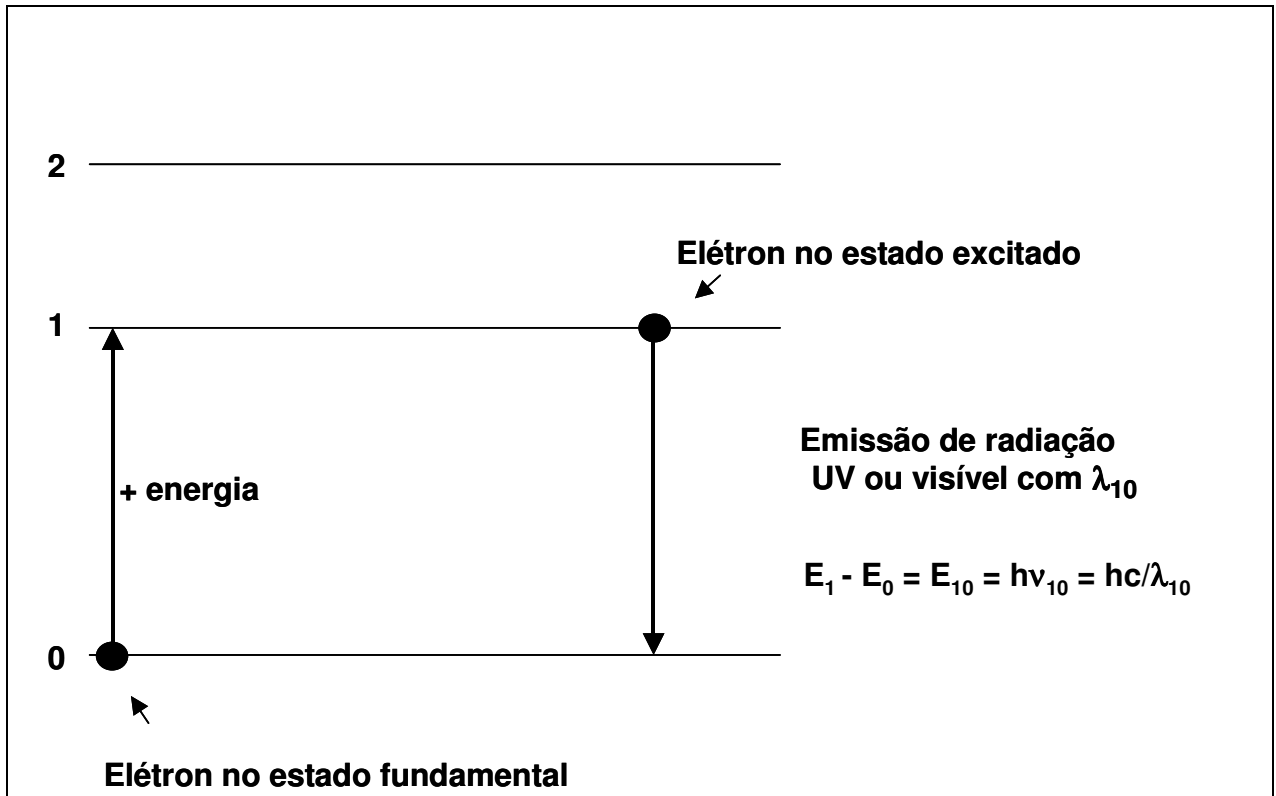


Figura 1. Transições eletrônicas em átomo gasoso: de 0 a 1 (excitação) e de 1 a 0 (emissão)

Após absorver a radiação, o átomo sofre relaxação e o elétron volta ao nível de energia mais estável (10^{-9} a 10^{-7} s), liberando a energia adquirida nas formas de luz ou calor (ΔE). Considerando-se M um átomo gasoso neutro no estado fundamental e M^* um átomo no estado excitado, o processo de absorção de energia pode ser representado por



e a emissão de radiação pelo átomo excitado por



Deve-se destacar que, na espectrometria de absorção atômica, a energia absorvida pelo átomo gasoso no estado fundamental é proveniente de uma fonte de radiação eletromagnética apropriada, ou $M + h\nu \rightarrow M^*$. Em espectrometria de absorção atômica, a maioria dos sistemas de atomização utiliza energia térmica para os processos de atomização, ou seja, para a produção de átomos gasosos no estado fundamental. Ver-se-á mais adiante que o sistema de detecção de um espectrômetro de absorção atômica é projetado para detectar somente a intensidade da radiação, associada ao comprimento de onda característico do analito, proveniente da fonte de radiação. Os átomos excitados no atomizador retornam ao estado fundamental emitindo o mesmo comprimento de onda que é emitido pela fonte de radiação, mas um artifício eletrônico, denominado de modulação, permite que o detector detecte, idealmente, somente a radiação proveniente da fonte de radiação.

Por outro lado, deve-se observar que na espectrometria de emissão atômica, também denominada espectrometria de emissão óptica, a energia térmica é usada tanto para os processos de atomização, como para a excitação dos átomos gasosos.

Por exemplo, quando sal de cozinha cai sobre a chama do fogão, os íons sódio são convertidos a átomos no estado fundamental, que também absorvem energia térmica da chama. Ocorre excitação eletrônica e os elétrons adquirem um estado de instabilidade, retornando ao estado fundamental (i.e. à estabilidade) liberando a energia (que havia sido absorvida) na forma de energia luminosa. A chama amarela relaciona-se àquelas emissões na região visível do espectro eletromagnético, possíveis de serem vistas pelos olhos humanos. Este processo é explorado nos fotômetros de chama para determinação quantitativa de sódio, e a técnica analítica é denominada espectrometria de emissão atômica ou de emissão óptica com chama, assunto que será tratado em outro documento.

A Figura 2 mostra o diagrama Grotriano do sódio, no qual as transições 3s a 3p (excitação) resultam na emissão (3p a 3s) das linhas 589,593 e 588,996 nm, conhecidas como dublete do sódio na região visível. Estas duas linhas correspondem à emissão de luz amarela. Inúmeras outras transições são possíveis dependendo da energia fornecida aos átomos gasosos no estado fundamental.

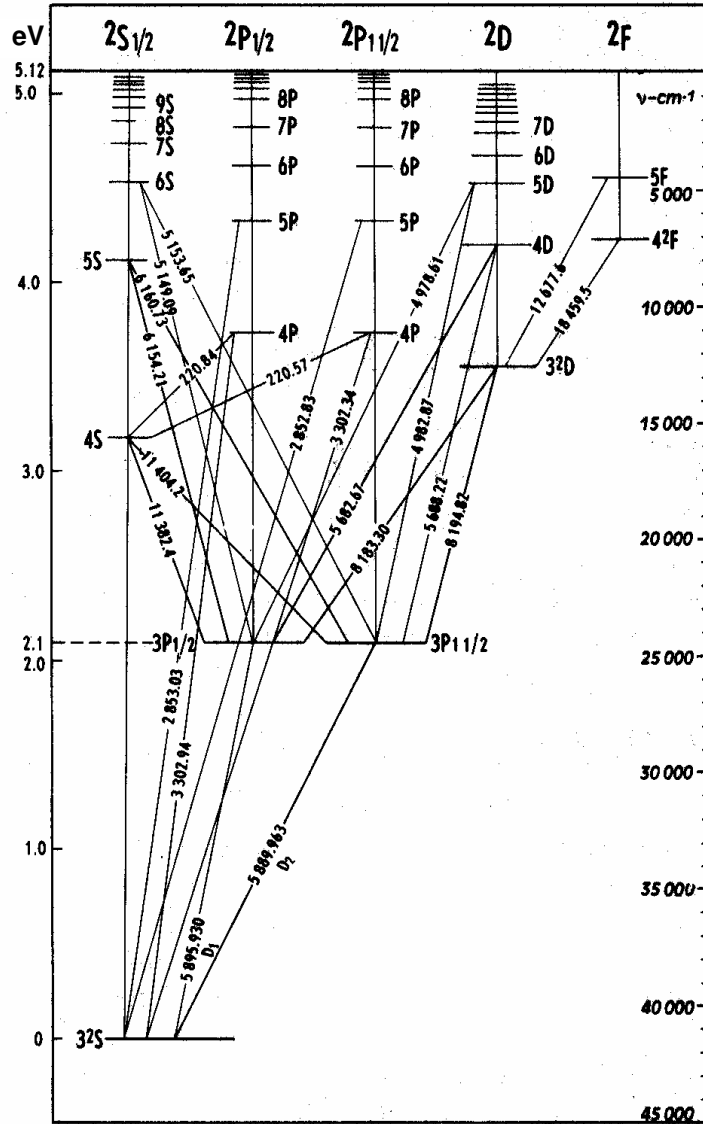


Figura 2. Diagrama gotriano do átomo de sódio. Comprimentos de onda em Angstroms.

De forma simplificada, o átomo de sódio possui as configurações eletrônicas $1s^2 2s^2 2p^6 3s$ no estado fundamental e $1s^2 2s^2 2p^6 3p$ no estado excitado, após a transição $3s$ para $3p$. De acordo com a equação (1), pode-se verificar que quanto maior a diferença de energia entre os dois níveis considerados, menor será o comprimento de onda, visto que h e c são constantes.

A relação entre os átomos no estado fundamental e no estado excitado, em função da temperatura (do sistema de atomização), pode ser obtida pela equação de Boltzmann:

$$N_1/N_0 = (g_1/g_0)e^{-E/kT} \dots\dots\dots(2), \text{ onde:}$$

N_1 = número de átomos no estado excitado

N_0 = número de átomos no estado fundamental

g_1/g_0 = razão dos pesos estatísticos dos estados fundamental e excitado

E = energia de excitação = $h\nu$

k = constante de Boltzmann

T = temperatura em Kelvin

Não é possível medir N_1 , mas sim a razão N_1/N_0 . Sabe-se que N_1 é desprezível em relação a N_0 , e, em outras palavras, pode-se dizer que nas condições de trabalho da espectrometria de absorção atômica, ou seja, temperaturas inferiores a 3000°C e comprimentos de onda menores que 760 nm , praticamente todos os átomos permanecem em seu estado fundamental, podendo absorver energia (Tab. 3).

Tabela 3. Valores da razão N_1/N_0 para alguns elementos.

Elemento	λ (nm)	N_1/N_0		
		2000 K	3000 K	4000 K
Cs	852,1	4×10^{-4}	7×10^{-3}	3×10^{-2}
Na	589,0	1×10^{-5}	6×10^{-4}	4×10^{-3}
Ca	422,7	1×10^{-10}	4×10^{-5}	6×10^{-4}
Zn	213,8	7×10^{-19}	6×10^{-10}	1×10^{-7}

A combinação das leis de Beer e Lambert possui um significado de extrema importância para AAS, pois permite relacionar a concentração de átomos no estado fundamental com a absorção de radiação eletromagnética monocromática. De uma forma resumida tem-se:

$$A = \log_{10} I_0/I_t = a b c \dots\dots\dots(3)$$

onde:

A = absorvância

I_0 = intensidade da radiação incidente emitida pela fonte de luz

I_t = intensidade da radiação transmitida (não absorvida)

a = coeficiente de absorção do meio ou absorvidade

b = espessura do volume de observação ou volume de absorção

c = concentração de átomos no estado fundamental

No entanto, deve-se ressaltar que esta relação não é sempre obedecida, principalmente para chamas e atomizadores eletrotérmicos. Existem várias situações em que a sensibilidade é maior com queimadores com fendas de 50 mm, comparativamente aos queimadores com fendas de 100 mm, particularmente para elementos atomizados com chama óxido nitroso-acetileno. Mesmo com fornos de grafite a Lei de Beer é limitada, porque a nuvem atômica não permanece estável dentro do tubo, face à difusão dos átomos do analito através do tubo, por exemplo. A Lei de Beer é particularmente bem obedecida com atomizadores empregados para determinação de mercúrio.

De qualquer forma, emprega-se a expressão simplificada (4), dentro de faixas de concentração limitadas

$$A = \log_{10} \frac{I_0}{I_t} = kc \dots\dots\dots(4)$$

É conveniente observar que a absorvância é adimensional, mas é muito comum algumas pessoas usarem a expressão “unidades de absorvância” o que é incorreto.

3. O ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O espectrômetro de absorção atômica é um equipamento que permite a análise quantitativa de elementos presentes em soluções líquidas, gasosas e sólidas. Os componentes básicos de um espectrômetro incluem fonte de radiação, sistema de atomização, conjunto monocromador, detector e processador (Figura 3). Nos equipamentos mais antigos utilizam-se moduladores mecânicos (chopper), nos mais modernos a modulação é feita eletrônica ou mecanicamente. A atomização pode ser feita em chama, em tubo aquecido acoplado a sistema gerador de hidretos, em sistema de geração de vapor a frio, e eletrotermicamente em forno de grafite, ou outros sistemas alternativos (Tabelas 2 e 3).

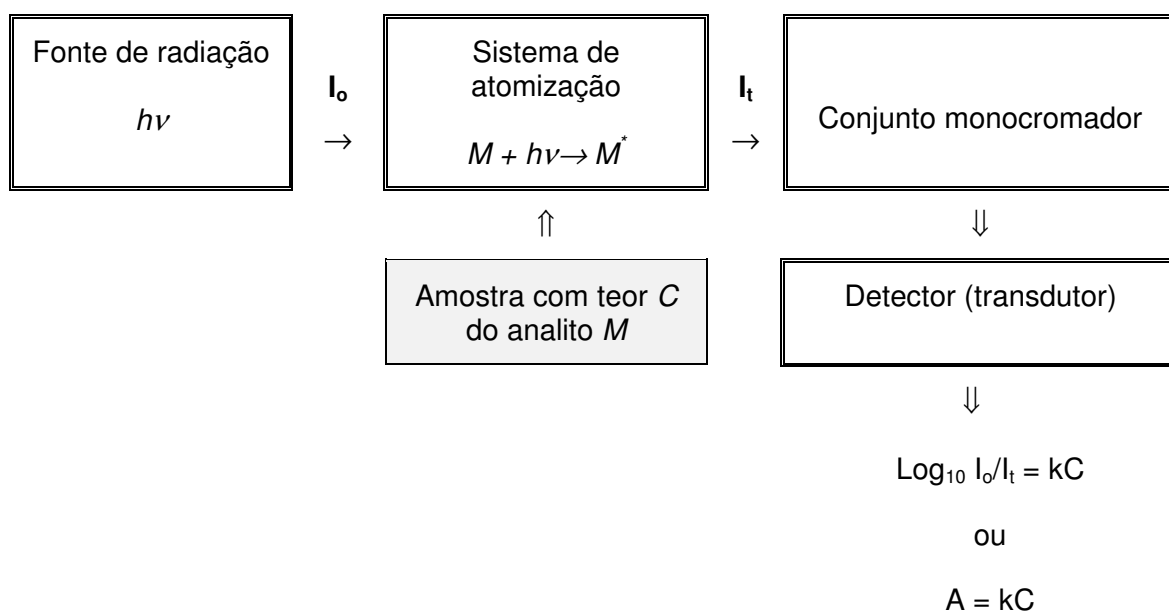


Figura 3. Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica.

Tabela 2. Atomizadores e temperaturas de atomização mais comuns em AAS**Atomização com Chama**

- $C_2H_2 - ar$ (2250 °C)
- $C_2H_2 - N_2O$ (2850 °C)

Atomização electrotérmica

- Forno de grafite (1400 a 2600 °C)
- Superfícies metálicas (1400 a 3000 °C)

Geração de hidretos

- Com chama (1000 a 1400 °C)
- Com forno (800 a 1000 °C)

Geração de mercúrio

- A frio (redução a Hg^0 , temperatura ambiente)
- A quente (800 a 1000 °C, análise direta de sólidos)

Tabela 3. Exemplos de faixas de concentração em condições de boa sensibilidade para diferentes atomizadores e consumo aproximado de amostra por determinação.**Atomização com Chama (0,5 - 1 ml)**

- 0,01 – 2.00 $mg\ l^{-1}$ Zn
- 5 – 500 $mg\ l^{-1}$ Si

Atomização em forno de grafite a partir de soluções ou suspensões (10 - 20 μ l)

- 0,10 – 1,00 $\mu g\ l^{-1}$ Cd (1- 100 pg Cd)
- 100 – 5000 $\mu g\ l^{-1}$ B

Geração de hidretos com FIA (1 ml)

- 0,50 – 10,0 $\mu g\ l^{-1}$ As (como As^{3+})
- 0,50 – 10,0 $\mu g\ l^{-1}$ Se (como Se^{4+})

Geração de mercúrio a frio (0,5 - 1 ml)

- 0,5 – 20,0 $\mu g\ l^{-1}$ Hg
- 5 - 200 $ng\ l^{-1}$ Hg (espectrômetros dedicados c/ ótica especial)

Geração de mercúrio a quente (2 a 60 mg de amostra)

- 5 – 50 $\mu g\ kg^{-1}$

3.1. Fontes de radiação

As três principais fontes de radiação nas quais se promove a excitação de elementos capazes de emitir radiação nas regiões visível e ultravioleta do espectro eletromagnético são as seguintes: lâmpada de catodo oco (HCL - do inglês Hollow Cathode Lamp), fontes de emissão contínuas e lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL - do inglês Electrodeless Discharge Lamp).

As lâmpadas de catodo oco são construídas em um tubo de vidro preenchido com gás inerte, onde em uma das extremidades posicionam-se os eletrodos, sendo um cátodo confeccionado com o próprio elemento metálico de interesse, ou revestido pelo elemento de interesse, e um ânodo constituído por um bastão de zircônio ou tungstênio; a outra extremidade é selada com uma janela transparente ao comprimento de onda de interesse, sendo geralmente quartzo (Figura 4). O funcionamento básico de uma HCL consiste na aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo, promovendo-se uma descarga dentro de um recipiente lacrado, contendo um gás nobre (neônio ou argônio) à baixa pressão (1 a 4 mm Hg). A tensão aplicada varia entre 150 e 400 volts, provocando-se a ionização do gás de enchimento. Os íons (cátions) formados são atraídos e acelerados em direção ao catodo (negativo), colidindo violentamente com as paredes internas da cavidade do mesmo, arrancando átomos que ficam no estado vapor, e confinados no interior do catodo oco. Esses átomos sofrem colisões com os íons do gás de enchimento (Ar^+ ou Ne^+), recebendo energia suficiente para que ocorram transições eletrônicas, num processo denominado de excitação. O átomo no estado excitado é instável, e readquire sua estabilidade quando volta ao estado fundamental, emitindo a energia armazenada na forma de radiação eletromagnética, cujo(s) comprimento(s) de onda é (são) característico (s) do elemento que constitui o catodo. Resumo dos processos em lâmpada de cátodo oco com Ne como gás de enchimento:

1. **Ionização** : $\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + \text{e}^-$
2. **Ablação** (“sputtering”): $\text{M}_{(\text{s})} + \text{E}_{\text{cin}}(\text{Ne}^+) \rightarrow \text{M}_{(\text{g})}$
3. **Excitação** :
 $\text{M}_{(\text{g})} + \text{E}_{\text{cin}}(\text{Ne}^+) \rightarrow \text{M}_{(\text{g})}^*$ ou $(\text{E}_{\text{I}(\text{M})} + \text{energia} \rightarrow \text{E}_{\text{u}(\text{M})})$
4. **Emissão**

$$\text{M}_{(\text{g})}^* \rightarrow \text{M}_{(\text{g})} + \begin{matrix} h\nu_1 \\ h\nu_2 \\ h\nu_n \end{matrix}$$

O catodo é, geralmente, constituído do elemento de interesse da análise. Nem sempre é possível construir o catodo apenas desse elemento, pois em muitos casos um metal é quebradiço ou possui pressão de vapor relativamente alta.

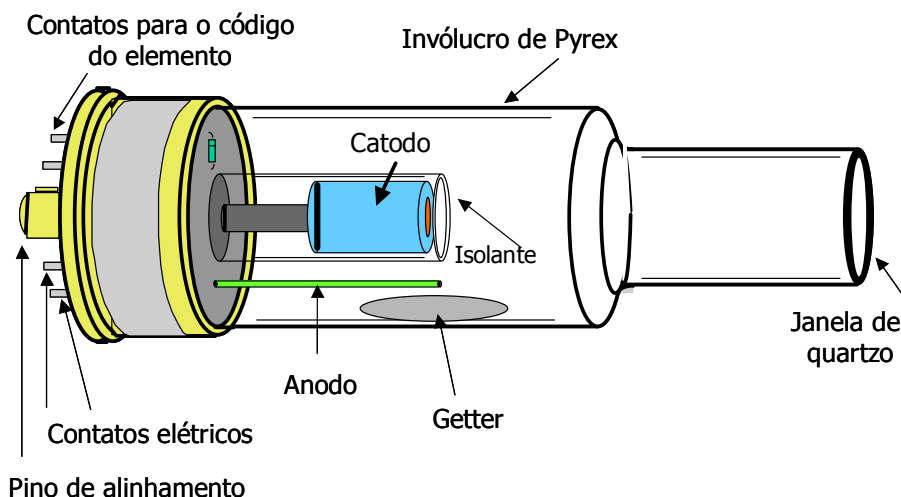


Figura 4. Esquema de uma lâmpada de cátodo oco (cortesia Varian)

Nesses casos, utilizam-se os processos de sinterização ou ligas, ou ainda a mistura de pequenas quantidades do metal de interesse a óxidos do próprio metal. O gás de enchimento mais freqüentemente utilizado é o neônio, sendo substituído por argônio apenas nos casos em que ocorre coincidência entre o espectro do neônio com as linhas de ressonância do metal. Existem lâmpadas de cátodo oco monocatólicas múltiplas e as multicatólicas. No primeiro tipo, o catodo é constituído por mais de um elemento, porém os elementos que constituem o catodo devem possuir características físico-químicas semelhantes. Normalmente esse tipo de catodo é obtido pela sinterização dos metais de interesse numa dada temperatura e pressão. No caso das lâmpadas multicatólicas, cada catodo é constituído por um elemento diferente, mas não fizeram sucesso comercial. O tempo de vida das HCL é um dos pontos de grande importância, altamente dependente da corrente de trabalho, a qual é estipulada pelo fabricante, e do elemento que constitui o cátodo. Recomenda-se trabalhar dentro da faixa de correntes, utilizando-se valores de correntes menores, o que garante um maior tempo de vida para as HCL. Para que se tenha uma idéia da importância da corrente, uma HCL utilizada sempre a corrente de 12 mA, dura 2000 horas, ao passo que a mesma HCL, utilizada a 3 mA, duraria 32.000 horas. Não obstante, quando se deseja melhorar o limite de detecção instrumental, pode-se aumentar a corrente até o limite máximo recomendado.

Cumpra salientar que existe um único fabricante no mercado que produz um espectrômetro com apenas uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão (15 bar, quando fria), a qual emite um espectro contínuo (190-850 nm) para as medidas de absorção atômica. Neste caso, o espectrômetro é equipado com um monocromador de alta resolução e o detector é um CCD (arranjo de dispositivos de carga acoplada, similar aos usados em câmaras fotográficas digitais). Recomenda-se a leitura de artigo de Borges et al (2005), uma vez que este texto se restringe às montagens comerciais mais comuns.

3.2. Monocromador

O monocromador deve separar a linha espectral de interesse das outras linhas emitidas pela fonte de radiação, através da utilização de um prisma ou rede de difração associado a duas fendas estreitas que servem para entrada e saída da radiação. O prisma ou a rede de difração (quartzo ou holográfica) irá decompor o feixe de radiação em discretos comprimentos de onda, com diferentes ângulos. Dessa forma, através da fenda de saída, é possível selecionar apenas a linha de comprimento de onda desejado. Atualmente os monocromadores do tipo Echelle, os quais combinam o uso de um prisma e uma rede de difração, vem sendo muito utilizados⁷, mas a montagem Czerny-Turner, mostrada na Fig. 5, é a encontrada na maioria dos espectrômetros:

3.3. Detector

Os detectores encontrados nos espectrômetros de absorção atômica são as válvulas fotomultiplicadoras ou detectores de estado sólido. A válvula fotomultiplicadora consiste de um sistema compacto composto um cátodo recoberto por uma camada sensível à luz e um ânodo que circunda o cátodo, fechados por um tubo de vidro mantido à vácuo. O potencial do ânodo é positivo, alimentado por uma fonte externa. Na superfície fotossensível do cátodo ocorre a emissão de fotoelétrons devido a incidência de radiação eletromagnética das com energia $h\nu$ (particularmente das regiões visível e UV), a qual provém da fonte de radiação e é selecionada na fenda de saída do monocromador. Normalmente a superfície do cátodo deve ser constituída de um material que libera facilmente os elétrons mais externos, como, por exemplo, os metais alcalinos, que podem ser depositados na superfície por sublimação.

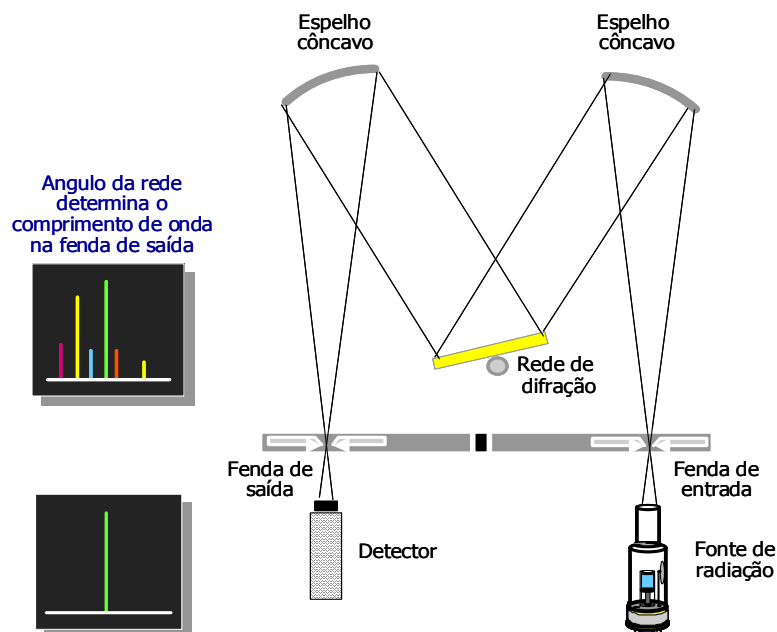


Figura 5. Esquema de um monocromador Czerny-Turner, iluminando-se a fenda de entrada com lâmpada de catodo-ôco e detectando-se a linha de interesse através da fenda de saída

Os elétrons são atraídos e acelerados até uma série de dinodos. À medida que cada elétron se choca com um dinodo provoca a saída de 2 a 5 elétrons, sendo que cada um desses elétrons provocará a retirada de mais 2 a 5 elétrons do próximo dinodo e assim sucessivamente. Um tubo fotomultiplicador contendo 12 dinodos provoca o deslocamento de aproximadamente 17 milhões de elétrons, possibilitando uma corrente de 1 mA. Após os elétrons serem gerados pela válvula fotomultiplicadora, são recebidos num sistema de amplificação. A Figura 6 mostra o corte esquemático de uma válvula fotomultiplicadora alimentada por uma fonte externa de alta tensão. O potencial de cada dinodo varia de forma crescente de E_0 a E_9 , utilizando-se um divisor de tensão.

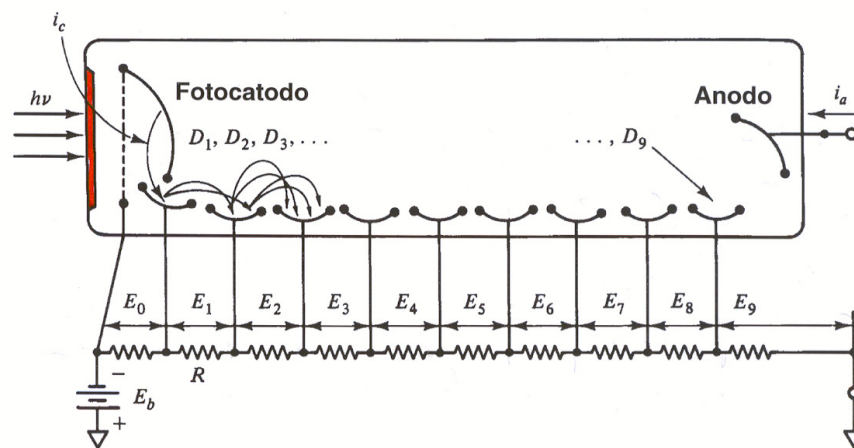


Figura 6. Corte esquemático de válvula fotomultiplicadora sob ação de radiação eletromagnética ($h\nu$). E_0 corresponde à ddp entre o fotocátodo e o primeiro dinodo D_1 .

O sistema de detecção consiste de um amperímetro analítico, ou seja, um dispositivo capaz de medir a corrente proveniente da válvula fotomultiplicadora. Ocorre através da passagem da corrente, mudança de posição de um ponteiro do amperímetro (sistemas analógicos) ou de um sistema digital. Os equipamentos modernos são interfaceados a um microcomputador, que executa quase todas as funções, permite registrar o sinal em absorvância ou concentração ($\mu\text{g/l}$, mg/l , mol/l , etc), podendo registrar as curvas de calibração, verificar os coeficientes de correlação, calcular médias e desvios-padrão, enfim processar uma série de informações necessárias ao controle de qualidade.

3.4. Atomização com chama

O atomizador é uma parte importantíssima da AAS, pois neste dispositivo serão gerados os átomos gasosos no estado fundamental, que absorverão a radiação de comprimento de onda característico proveniente da fonte de radiação, e, conseqüentemente, ser determinada a concentração do elemento de interesse.

Com um nebulizador pneumático, operando pela ação de fluxo de gás comprimido, a solução da amostra é aspirada do seu recipiente e nebulizada na forma de um aerossol (gotículas dispersas em gás) em uma câmara de nebulização. Com nebulizadores pneumáticos a taxa de aspiração da solução da amostra varia de 4 a 7 ml.min⁻¹, mas somente 5 a 10% da amostra é introduzida na chama, e o restante é descartado. A evaporação do solvente das gotículas na chama é denominada dessolvatação, produzindo um aerossol seco (suspensão de partículas sólidas ou fundidas do soluto). Sob elevadas temperaturas no ambiente da chama, segue-se a volatilização destas partículas. Em espectrometria de absorção atômica com chama, a atomização, isto é, a conversão da espécie volatilizada em átomos livres, deverá ser a maior possível para a obtenção do máximo sinal.

Em qualquer um dos casos a função do nebulizador é formar um aerossol da solução aquosa que se deseja analisar. Esse aerossol é constituído por pequenas gotículas que entram numa câmara de nebulização, e chegam ao queimador arrastado pelos gases combustível e oxidante. O nebulizador normalmente é constituído em aço inoxidável, ou material inerte, e o queimador em titânio para resistir às elevadas temperaturas. A parte interna da câmara de nebulização deve ser de um material inerte à corrosão, podendo ser metálico ou plástico. A Figura 7 mostra um esquema de um espectrômetro de absorção atômica com chama e seus principais componentes, e a Figura 8 a vista explodida de um conjunto nebulizador/queimador comercial.

A chama tem a finalidade de transformar íons e moléculas em átomos no estado fundamental. O tipo de chama mais utilizado em AAS é a mistura ar/acetileno, numa proporção relativamente elevada de oxidante em relação ao combustível (chama azul). As mudanças na proporção oxidante/combustível podem alterar os equilíbrios químicos, melhorando significativamente a eficiência de atomização. A chama redutora (amarela) é obtida aumentando-se a quantidade de acetileno em relação ao ar, promovendo-se um aumento da pressão parcial de uma série de produtos da combustão (por ex. CO e H), facilitando a atomização de elementos com tendências a formação de óxidos refratários. Por outro lado, a chama oxidante (azul clara) é obtida diminuindo-se a quantidade de acetileno em relação ao ar, favorecendo aqueles elementos cuja eficiência de atomização se dá via formação de óxidos.

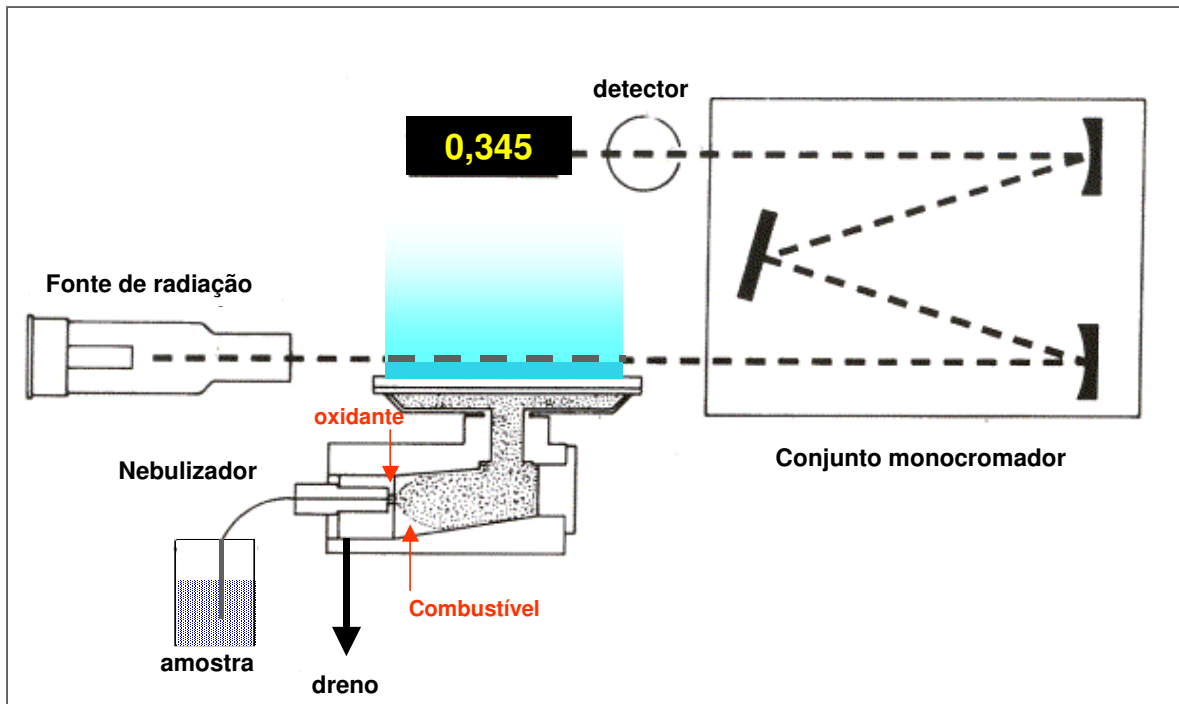


Figura 7. Esquema de espectrômetro de absorção atômica com chama

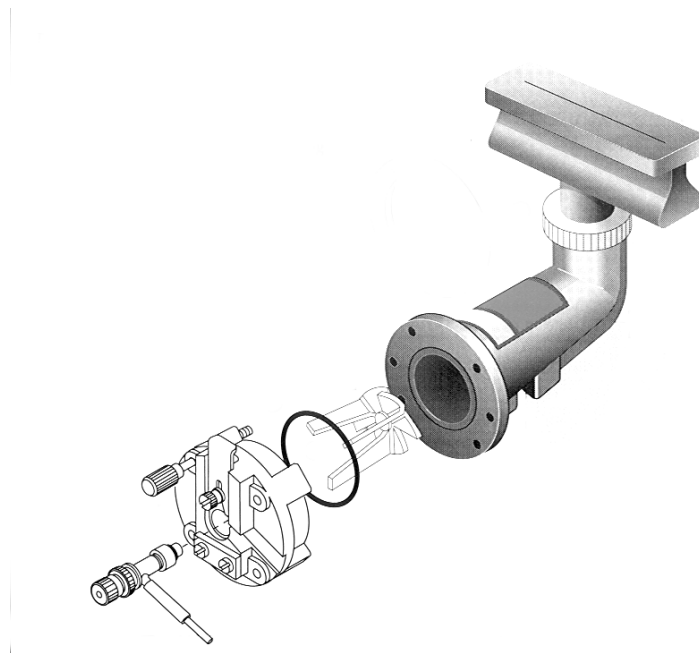
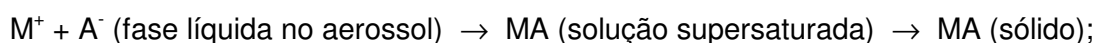


Figura 8. Vista explodida de um conjunto nebulizador/queimador (cortesia Perkin Elmer)

4. A PRODUÇÃO DE ÁTOMOS GASOSOS LIVRES

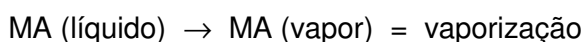
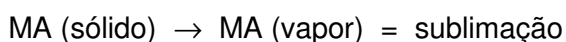
Quando uma solução contendo o sal de um elemento é aspirada e nebulizada pneumaticamente, forma-se um aerossol líquido/gás. Entretanto, somente uma pequena fração desse aerossol (5 a 10%) entrará em contato com a chama. Esta pequena fração, que nos interessa, participará de uma série de eventos físico-químicos (Figura 9). No início ocorrem sucessivas mudanças de estado físico, até que, finalmente, os átomos gasosos livres são produzidos na chama. Se, na solução da amostra, M^+ é um cátion e A^- é um ânion, os seguintes eventos e reações ocorrem:

- aspiração da amostra;
- nebulização da solução com formação de aerossol líquido-gás;
- condensação de gotículas maiores e/ou subdivisão de gotículas maiores em anteparos na câmara de nebulização;
- dessolvatação (evaporação do solvente na chama). Após a formação de aerossol líquido-gás a fase líquida é evaporada até a formação de partículas sólidas:



- dessecação do aerossol dessolvatado . Sob elevadas temperaturas podem ocorrer
 - a *desidratação do sal hidratado*, que é eventualmente acompanhada de hidrólise,
 - a *decomposição térmica do sal* resultante - mineral ou orgânico,
 - o *rearranjo molecular*, face ao polimorfismo de certos compostos em temperaturas críticas, e
 - as reações superficiais* com os compostos gasosos da chama, em particular as de óxido-redução;

- fusão e vaporização



Esta fase, pode ser também denominada de volatilização do resíduo seco. Deve ser também considerada a possibilidade de transformação em óxido, em uma outra combinação com a formação de uma nova fase sólida. A fusão e a volatilização - ou sublimação - destas espécies também ocorrem:

- dissociação das moléculas vaporizadas



Nesta fase, o elemento $M_{(g)}$ no estado fundamental gasoso está apto para absorver radiação de determinado comprimento de onda. É nesta situação que se baseia a espectrometria de absorção atômica.

- excitação e/ ou ionização de átomos e moléculas . Nesta fase podem ser produzidos átomos excitados (M^*), moléculas excitadas (MO^* , MOH^*), íons simples (M^+) ou moleculares e íons excitados (M^{+*});

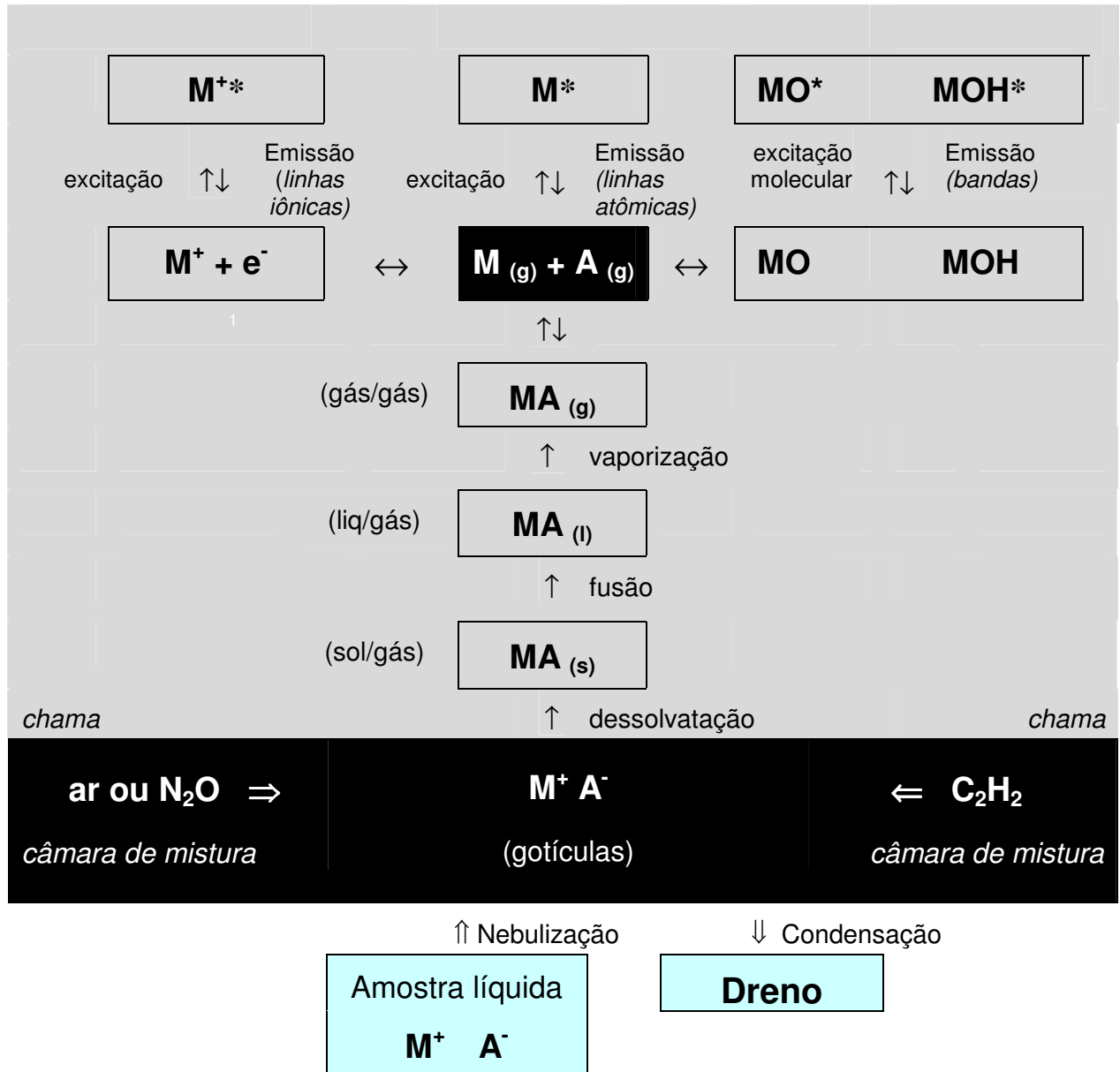
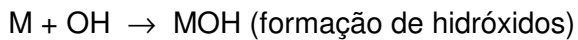
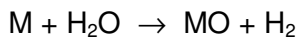
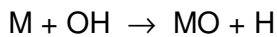
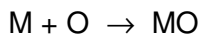


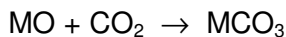
Fig.9. Via de atomização de um analito M^+ na presença de um ânion A^- em uma chama com mistura prévia dos gases combustível (acetileno) e oxidante (ar ou óxido nítrico).

- reações secundárias



As reações secundárias ocorrem entre átomos, radicais e moléculas. Os produtos da dissociação podem reagir com o combustível, o oxidante, ou produtos da combustão. Assim, a combustão de acetileno com o ar pode conduzir, além da formação de CO_2 e H_2O , a uma série de radicais e moléculas: OH , OH' , C_2H , C_4H_2CO' e C_2 . Numa chama C_2H_2 -ar redutora formam-se, predominantemente, CO e H_2 ao invés do CO_2 e H_2O , além de C e H' que são espécies redutoras. Na realidade, o que confere o poder redutor é a diminuição da pressão parcial de oxigênio.

A formação de compostos sólidos, principalmente de óxidos M_xO_y , e de carbonatos também pode ocorrer. Os carbonatos não se dissociam em chamas sob altas temperaturas, quando houver alta pressão parcial de CO_2 , que desloca o equilíbrio no sentido da reação direta:



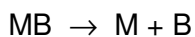
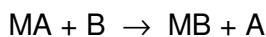
As reação de óxido-redução ($MO + C \rightarrow M + CO$) podem ocorrer principalmente se chamas redutoras forem utilizadas.

Quando a determinação de M é feita em uma matriz complexa, contendo espécies químicas diversas, várias reações podem ocorrer. Considerando-se M um cátion e B um ânion, presentes nesta matriz, podem ocorrer:

- formação de óxidos duplos



- reação de troca aniônica



De um modo geral, as reações que ocorrem após a etapa de dissociação são bem conhecidas. Porém, o mesmo não ocorre com as reações que a precedem, salvo raras exceções. Nestas, somente os metais alcalinos, alcalinos terrosos, e alguns elementos foram estudados quantitativamente.

5 - TERMOS ANALÍTICOS GERAIS USADOS EM FAAS (IUPAC, 1978)

Na espectroscopia analítica com chama, a amostra pode ser uma solução ou ser representada por uma solução. Nesta solução é necessário distinguir o solvente (mistura etanol-água, por exemplo), o analito, isto é, o elemento a ser determinado, e os concomitantes, ou seja, quaisquer espécies diferentes do solvente e do analito. Quando alguns concomitantes forem adicionados durante o pré-tratamento das amostras e estiverem presentes em concentrações conhecidas e bem definidas, eles são chamados de aditivos. Outros concomitantes, que estiverem na amostra original, podem apresentar teores variáveis e/ou desconhecidos. Algumas vezes, a fronteira que limita o solvente e o concomitante não pode ser bem definida. Por exemplo, quando o álcool é adicionado à solução da amostra em proporção constante e conhecida para melhorar a nebulização, ele deve ser considerado como parte do solvente. No entanto, quando estiver presente na amostra original em concentrações desconhecidas ou variáveis, ele pode ser tratado como um concomitante.

Uma **solução de referência**² é uma solução com o mesmo solvente da amostra contendo o analito e, possivelmente, alguns concomitantes em concentrações conhecidas.

Uma **solução do branco**, ou simplesmente **branco**, é uma solução que intencionalmente não contém o analito, mas que possui, sempre que possível, a mesma composição da solução da amostra. Um branco do solvente é o próprio solvente.

O **resultado analítico** é o valor final da **concentração**. Este resultado pode ser obtido a partir de leituras analógicas ou digitais de um medidor que fornece uma medida de alguma quantidade física, como intensidade de emissão, absorvância, ou intensidade de fluorescência a um certo comprimento de onda. A quantidade física que carrega a informação sobre a concentração do analito é denominada de **signal (analítico)**.

O procedimento envolvendo a preparação e medidas das soluções de referência e o estabelecimento da curva analítica é denominado de **calibração analítica**, e os gráficos **curvas analíticas de calibração**.

A derivada da função $x = g(c)$, dx/dc , é a sensibilidade do procedimento analítico. Se a curva analítica for não linear, a sensibilidade é uma função da concentração. Diz-se que um método tem boa sensibilidade, quando uma pequena variação na concentração c causa uma grande mudança na medida x , ou seja, quando a dx/dc for grande.

Quando se deseja comparar os coeficientes angulares de curvas analíticas para baixas concentrações em vários comprimentos de onda e/ou diferentes elementos, recomenda-se calcular o valor da concentração que corresponde à leitura líquida de 0,0044 de absorvância³. O termo **concentração característica** refere-se a esta concentração!

² À série de soluções de referência usadas para a obtenção da curva analítica, também dá-se o nome de conjunto de soluções de calibração, soluções-padrão ou soluções-padrão de trabalho

³ Absorvância é adimensional

6. ASPECTOS GERAIS SOBRE INTERFERÊNCIAS

Entre as dificuldades encontradas na espectrometria de absorção atômica com chama, as mais sérias recaem sobre as perturbações causadas pelas espécies químicas que acompanham a espécie de interesse a ser determinada na amostra. Considera-se uma perturbação (interferência) toda e qualquer modificação da absorbância, que ocorre para uma dada concentração do elemento de interesse, provocada por quaisquer espécies químicas presentes no meio sujeito à análise. É comum usar-se o termo genérico "efeito de matriz", e como o nome indica, deve ser entendido como um conjunto de efeitos provocados pelos concomitantes presentes na amostra, ou mais precisamente como a resultante de efeitos provocados pela matriz sobre o elemento a ser determinado. O termo genérico "efeito de matriz" é naturalmente empregado quando a causa da perturbação é desconhecida. De qualquer modo o termo é útil, pois, freqüentemente, vários efeitos intervêm simultaneamente. Por outro lado, um efeito pode minimizar, anular ou mesmo intervir em outro (supercompensação). Enfim, uma interferência é uma perturbação particular devido à ação de uma espécie química presente na amostra sobre o elemento a ser determinado.

As perturbações específicas são aquelas que causam uma modificação na atomização. Nestas condições é preciso recorrer a uma noção normalmente desprezada, mas que é fundamental: a especificidade do comportamento de um elemento em presença de um outro. As interações são, em princípio, absolutas, mas dependem da instrumentação e das condições de operação.

As interferências são os fatores limitantes das seguintes características analíticas:

- exatidão - a inexatidão provém de erros sistemáticos causados por preparo inadequado de soluções analíticas, não se considerando a possibilidade de interações;
- sensibilidade - as interações freqüentemente diminuem a sensibilidade; como consequência, um limite de detecção menos adequado para a determinação de baixas concentrações pode ser obtido, porque a precisão das medidas pode ser afetada. Em alguns casos, interações benéficas podem ser aproveitadas para melhorar tanto a sensibilidade como o limite de detecção;
- precisão - as interações podem afetar tanto a repetibilidade quanto a reprodutibilidade das medidas. Por um lado, os efeitos dependem da concentração das espécies químicas envolvidas, a intensidade da interação varia com a razão entre as concentrações do elemento a ser determinado e da espécie química interferente. Por outro lado, as interações variam, também, com as condições de operação, notadamente as condições de chama.

6.1 - Interferências espectrais

Interferências espectrais são devidas ao isolamento incompleto da radiação emitida ou absorvida pelo analito de outras radiações detectadas pelo instrumento. A ocorrência das interferências espectrais pode ser avaliada comparando-se as medidas de um branco que não contenha o analito e um branco do solvente. Geralmente, as interferências espectrais são muito dependentes da largura da banda espectral selecionada no monocromador.

Em espectrometria de absorção atômica com chama as interferências espectrais são muito raras, podendo ser causadas por:

- absorção ou fluorescência da radiação devido à sobreposição de bandas moleculares ou linhas atômicas de concomitantes;
- emissão térmica de concomitantes transmitida pelo monocromador, ou recebida pelo fotodetector como radiação difusa, quando a fonte de radiação não é modulada;
- espalhamento de radiação emitida pela fonte de radiações por partículas não voláteis formadas com os concomitantes;
- efeito indireto dos concomitantes na absorção do branco ou no espalhamento na chama;
- absorção de outras linhas, caso elas sejam emitidas pela mesma fonte de radiação e passem pelo monocromador, além da própria linha de interesse.

6.2 - Interferências não espectrais

As interferências não espectrais podem ser classificadas de acordo com os seguintes critérios:

- a) Local ou estágio no qual a interferência ocorre, isto é, interferências no transporte, na volatilização do soluto, interferências na fase vapor e na distribuição espacial;
- b) Aos efeitos sobre diferentes elementos, isto é, interferências específicas e não específicas;
- c) Às propriedades que são decisivas para o mecanismo da interferência, isto é, interferências físicas e químicas. Apesar de ser bastante utilizada, esta classificação pode causar confusão. Alguns processos físicos (por ex. volatilização) determinados pelas propriedades físicas das partículas formadas pelo analito na presença de um interferente dependem das propriedades químicas do analito e do interferente.

Estas classificações diferentes não são excludentes entre si. Se uma interferência não puder ser especificada, o termo efeito pode ser usado. Assim, *o efeito da matriz*⁴ é uma

⁴ MASSART et al. (1988) afirmam que o efeito de matriz é uma fonte de erro causado pela presença de um componente que, por si só, não produz nenhuma leitura instrumental, mas que diminui ou aumenta o valor da medida.

interferência composta devida a todos os concomitantes, exceto aos aditivos; o efeito do ânion, cátion ou espécie orgânica inclui todas as interferências causadas pela presença de diferentes ânions, cátions ou constituintes orgânicos na amostra. Quando se usar um solvente que seja diferente da água, seu efeito no sinal (comparado à solução aquosa) não deve ser considerado uma interferência.

As *interferências no transporte* afetam a quantidade de amostra dessolvada que passa por unidade de tempo pela secção de choque horizontal da chama numa altura de observação. Estas interferências incluem os fatores que influenciam a taxa de aspiração da amostra líquida (F_i), a eficiência de nebulização (ϵ) e a fração dessolvada (β_d). Podem ser classificadas como interferências não específicas e como interferências físicas.

As *interferências na volatilização do soluto* são devidas às mudanças na taxa de volatilização das partículas secas do aerossol, quando volatilização do analito é incompleta na presença e/ou ausência do concomitante. A interferência pode ser específica se o analito e o interferente formam uma nova fase de estabilidade térmica diferente, como na interação entre Mg e Al formando $MgAl_2O_4$ em chama ar- C_2H_2 . As interferências na volatilização do soluto não necessariamente causam depressão no sinal. Efeitos devidos aos compostos que causam desintegração explosiva das partículas do aerossol sólido, levando a um aumento do sinal, pertencem a este grupo de interferências.

Interferências na fase vapor são causadas por mudanças nas frações dissociadas, ionizadas e/ou excitadas do analito na fase gasosa. Os termos interferências de dissociação⁵, interferências de ionização e interferências de excitação também podem ser usados. Todas as interferências deste tipo são específicas.

Interferências na distribuição espacial podem ocorrer quando mudanças na concentração dos concomitantes causam alterações nas taxas dos fluxos de massa ou nos perfis de fluxos de massa das espécies do analito na chama. Se as interferências forem causadas por mudanças no volume e na velocidade de propagação dos gases formados na combustão, em casos extremos eles se refletem através de alterações no tamanho e/ou forma da chama.

⁵ Neste texto, o termo "dissociação" significa a formação de átomos neutros livres a partir de moléculas na fase gasosa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Welz, B.; Sperling M., Atomic Absorption Spectrometry, 3^a ed., VCH, Weinheim, 1999.
2. Jackson, K.W., Electrothermal Atomization for Analytical Atomic Spectrometry, John Wiley, Chichester, 1999.
3. Butcher, D.J.; Sneddon, J., A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley, New York, 1998.
4. L'Vov, B.V., Atomic Absorption Spectrochemical Analysis, 1^a ed., Adam Hilger, London, 1970.
5. Tsalev, D.L.; Zaprianov, Z.K., Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Volume I. Boca Raton, CRC, Florida, 1983.
6. Tsalev, D.L., Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Volume III. Boca Raton, CRC, Florida, 1995.
7. M.Pinta ed. Spectrometrie d'absorption atomique, Volumes I e II, Masson, Paris, 1980.
8. Lajunen, L.H.J., Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1992.
9. Jenniss, S.W.; Katz, S.A.; Lynch, R.W., Applications of Atomic Spectrometry to Regulatory Compliance Monitoring, 2^a ed., Wiley-VCH, New York, 1997.
10. Walsh, A., Spectrochim. Acta, 7 (1955) 108.
11. Alkemade, C. T. J., Milatz, J. M. W., Appl. Sci. Res., 4 (B) (1955) 289.
12. Amos, M. D. e Willis, J. B., Spectrochim. Acta, 22 (1966) 1325.
13. Holak, W., Anal. Chem., 41 (1969) 1712.
14. Poluektov, N. S. e Vitkun R. A., Zh. Anal. Klim., 18 (1963) 33.
15. L'Vov, B. V., Spectrochim Acta, 39 (B) (1984) 159.
16. Manning, D. C.; Slavin, W.; Myers, S., Anal. Chem., 51 (1979) 2375.
17. Harnly, J. M.; O'Haver, T. C.; Golden, B.; Wolf, W. R.; Anal. Chem., 51 (1979) 2007.
18. Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. Analytica, 18 (2005) 58.
19. IUPAC, Spectrochim. Acta, v.33B, p. 242, 1978.