

FUNDAMENTOS DA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE CONTÍNUA

Resumo

O presente trabalho descreve os fundamentos, aspectos instrumentais e aplicações da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). As diversas vantagens inerentes à técnica, como a possibilidade de visualização do ambiente espectral a cerca de 0,2-0,3nm em ambos lados da linha analítica e o insuperável sistema de correção de fundo são descritos, incluindo uma comparação com os instrumentos convencionais que utilizam fontes de linha.

Palavras-chave: espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, interferências espectrais, correção de fundo, determinação de elementos traço

*Daniel L. Gallindo Borges*¹,
Adilson José Curtius¹,
Bernhard Welz¹ e
Uwe Heitmann²*

¹Departamento de Química,
Universidade Federal de
Santa Catarina

²ISAS – Institute for Analytical
Sciences, Department Berlin
Albert-Einstein, Str. 9
12489, Berlin. Alemanha

Summary

The present work describes the fundamentals, instrumental aspects and applications of high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS). The various advantages associated with this new instrumental concept, such as the visualization of the spectral interval at about 0.2-0.3nm on both sides of the analytical line and its unsurpassable background correction system are described, including a comparison with conventional instruments equipped with line sources.

Keywords: high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, spectral interferences, background correction, trace element determination

*Autor para correspondência:
Departamento de Química,
Universidade Federal de
Santa Catarina
CEP 88040-900. Florianópolis.
SC
daniel@qmc.ufsc.br

Introdução

A espectrometria de absorção atômica (AAS) é hoje uma técnica largamente difundida e empregada para a determinação de elementos traço nas mais diversas amostras. A técnica utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral; a quantificação obedece desta forma, os princípios da lei de Beer. Em instrumentos convencionais, usualmente uma fonte de radiação específica para cada elemento (fonte de linha) é utilizada, o que implica que apenas as linhas do próprio elemento são emitidas pela fonte. Obviamente isto traz alguns inconvenientes (que serão discutidos no decorrer do texto) e a substituição das fontes de emissão de linhas por uma fonte de emissão contínua tem sido um grande desafio desde os primeiros experimentos envolvendo o fenômeno de absorção atômica realizados no século XIX. Finalmente, na década de 1990, as dificuldades associadas ao uso de fontes contínuas em AAS foram superadas e o primeiro modelo comercial de um instrumento deste tipo foi lançado em 2004. O presente texto descreverá o

funcionamento e os princípios básicos dos espectrômetros de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua desenvolvidos e em desenvolvimento, além de descrever alguns dos trabalhos recentemente realizados com a técnica.

Histórico

Os primeiros espectroscópios de absorção atômica desenvolvidos na segunda metade do século XIX utilizavam uma fonte contínua, uma vez que esta era a única fonte confiável de radiação disponível naquela época. Devido às limitações instrumentais de então, a grande maioria dos experimentos utilizava a emissão óptica, devido obviamente à maior facilidade em se detectar um sinal luminoso em frente a um anteparo escuro do que uma pequena redução na intensidade de emissão sobre um pequeno intervalo espectral em frente a um fundo luminoso (1). Por este motivo, Alan Walsh, o primeiro grande entusiasta da técnica de AAS, em 1952 chegou à conclusão que fontes de

emissão de linhas (LS) com linhas as mais estreitas possíveis seriam necessárias para medidas em AAS, uma vez que uma resolução de aproximadamente 2 pm seria necessária, se uma fonte contínua fosse utilizada. Esta resolução, entretanto, não poderia ser atingida nem mesmo com os melhores monocromadores da época. Então, instrumentos de AAS com fontes de linha (LS AAS) foram e são, até hoje, quase exclusivamente utilizados, com todas as suas vantagens e limitações.

A Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS)

As fontes de emissão de linhas, como o próprio nome sugere, consistem em lâmpadas especialmente desenvolvidas para emitir apenas radiação com pequena largura (alguns picômetros), específica para cada elemento, o que torna a técnica altamente seletiva e dispensa o uso de monocromadores de alta resolução. Sinteticamente, pode-se enumerar as vantagens dos instrumentos de LS AAS em: i) o desenho relativamente simples e barato, uma vez que não há necessidade de monocromadores de alta resolução, ii) a alta seletividade e especificidade devidas ao uso de uma fonte de linha específica para determinado elemento e ao princípio da modulação, iii) reduzidas interferências espectrais ocasionadas por sobreposição de linhas de outros elementos (em especial em comparação à espectrometria de emissão óptica – OES), uma vez que há um número significativamente menor de linhas de absorção que de emissão, e iv) a tolerância relativamente alta da chama e de atomizadores eletrotérmicos com forno de grafite frente a constituintes da matriz (2).

Entre as limitações inerentes à LS AAS, a mais frequentemente mencionada é o fato de ser uma técnica limitada à determinação de um elemento por vez, o que torna o procedimento relativamente tedioso se um grande número de elementos deve ser determinado em um conjunto de amostras. Além disso, esta técnica requer uma coleção de lâmpadas (em geral, uma

para cada analito), que têm vidas úteis limitadas. Certamente a maior limitação desta técnica tem sido o fato de a absorção ser medida apenas sobre intervalos espectrais consideravelmente estreitos, correspondentes à largura da linha atômica emitida pela fonte de radiação, o que restringe consideravelmente a informação disponível sobre o ambiente espectral. Entretanto, a absorção medida na linha analítica pode ser causada não somente por átomos, mas também por moléculas (absorvem a radiação) e partículas (espalham a radiação) provenientes de constituintes da matriz – o chamado *fundo*. Com LS AAS, só é possível medir a absorção total, de maneira que o fundo deve ser determinado em uma segunda medida e subtraído da absorção total, para fornecer a absorção atômica líquida. Para minimizar erros devido ao fundo que muda rapidamente com o tempo, estas duas medidas devem ser realizadas em seqüência rápida, particularmente no caso de sinais que dependem do tempo, para minimizar erros (1). Isto resultou no desenvolvimento de vários sistemas de *correção de fundo*, como os que utilizam lâmpada de deutério como fonte secundária, o pulso em correntes elevadas da fonte primária ou o uso do efeito Zeeman (aplicação de campo magnético) para o desdobramento das linhas atômicas (1). Todas estas configurações tornaram os equipamentos de LS AAS complexos e caros, e, embora o sistema de correção de fundo por efeito Zeeman tenha atingido um alto nível de desempenho, nenhuma das soluções é ideal, e particularmente os dois primeiros corretores possuem sérias limitações práticas.

A idéia de utilizar uma fonte contínua (CS) para AAS, entretanto, nunca foi completamente esquecida (2), e os resultados obtidos com esta técnica tornaram-se cada vez mais promissores, especialmente com o grupo de Harnly (3-6) e após a década de 90, com o trabalho pioneiro do grupo de Becker-Ross (7-9) no Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada (ISAS) em Berlim, Alemanha (hoje denominado Instituto de Ciências Analíticas).

Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS): Instrumentação

O primeiro instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) cuja configuração é a mais próxima da atualmente utilizada foi descrito em 1996 por Heitmann *et al* (8). A configuração atual é esquematicamente mostrada na Figura 1. O equipamento conta com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão (15 bar, quando fria), mostrada na Figura 2, operando em modo *hot spot* cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 850nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1mm entre eles. A intensidade de emissão, desta forma, excede a de uma lâmpada de cátodo oco em pelo menos 1 a 3 ordens de magnitude. Embora os arcos sejam instáveis, seu posicionamento é ativamente corrigido por um sistema controlado por computador que move um espelho, garantindo que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo no centro do atomizador e, portanto, na fenda de entrada do monocromador (8,10).

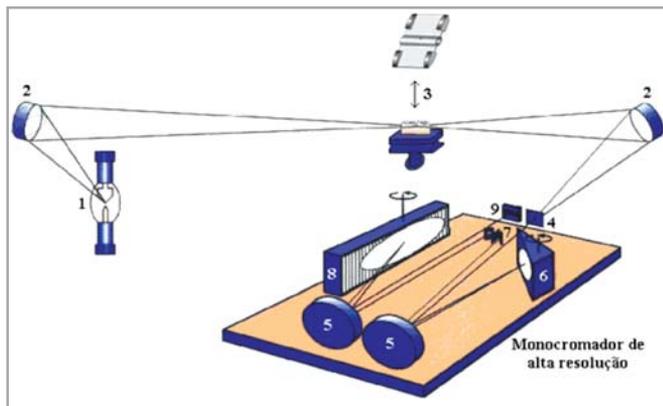


Figura 1. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema, têm-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (4) fenda de entrada; (5) espelhos parabolóides; (6) prisma; (7) fenda intermediária ajustável; (8) rede echelle e (9) detector CCD

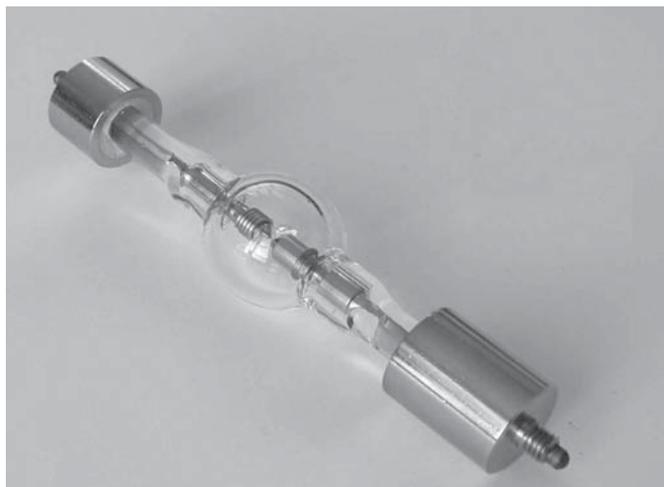


Figura 2. Lâmpada de arco curto de Xe, utilizada em HR-CS AAS

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (*Double-Echelle Monochromator*), onde incidirá em um prisma e em uma rede de difração echelle, em arranjo Littrow. O prisma desempenha o papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse, ao passo que o monocromador echelle fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado, que é melhor que 2pm por pixel (unidade fotossensível do detector) em 200nm. O comprimento de onda de interesse é, desta forma, selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração para posições pré-ajustadas, através de

motores de passos sobre os quais estes componentes estão fixados. Todos os elementos do monocromador estão combinados em um módulo estável e compacto. Um sistema ativo de estabilização de comprimentos de onda foi desenvolvido, utilizando uma lâmpada de neônio interna posicionada em frente à fenda intermediária, emitindo várias linhas relativamente estreitas. As linhas são separadas pela rede echelle em várias ordens sobrepostas, o que implica no fato de que para cada posição da rede há ao menos uma linha de Ne que irá atingir o detector. Estas linhas são então atribuídas a um pixel correspondente no detector e este sistema é utilizado para estabilização, de maneira que a precisão é limitada apenas pelo motor de passos, que ajusta a posição da rede (2,8,10).

Por fim, a radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), similar aos dispositivos utilizados em câmeras fotográficas digitais, sensível na região do UV. Cada pixel é equipado com um amplificador individual, de maneira que o instrumento opera de fato com 512 detectores completamente independentes, 200 dos quais são normalmente utilizados para propósitos analíticos. Isto significa que todo o ambiente espectral a $\pm 200\text{pm}$ ao redor da linha analítica na região do ultra-violeta e até $\pm 500\text{pm}$ na região visível do espectro torna-se "visível", fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais. Com isso, é possível avaliar uma terceira dimensão do fenômeno que ocorre no atomizador, de maneira que há três diferentes maneiras de visualizar os dados em HR-CS AAS: (i) o tradicional sinal

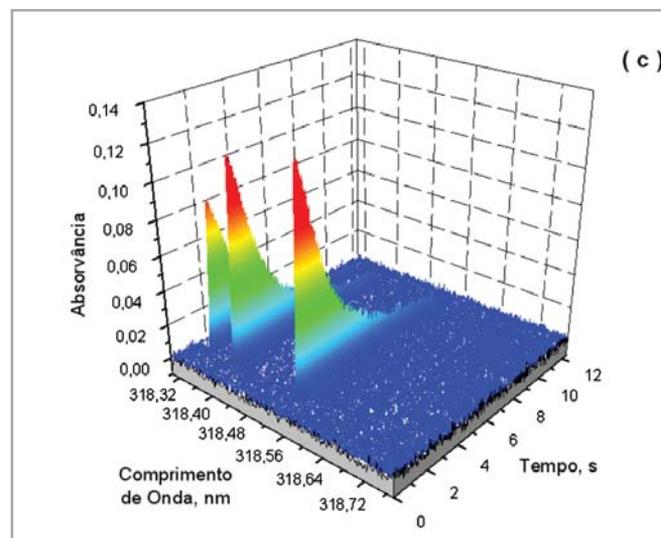
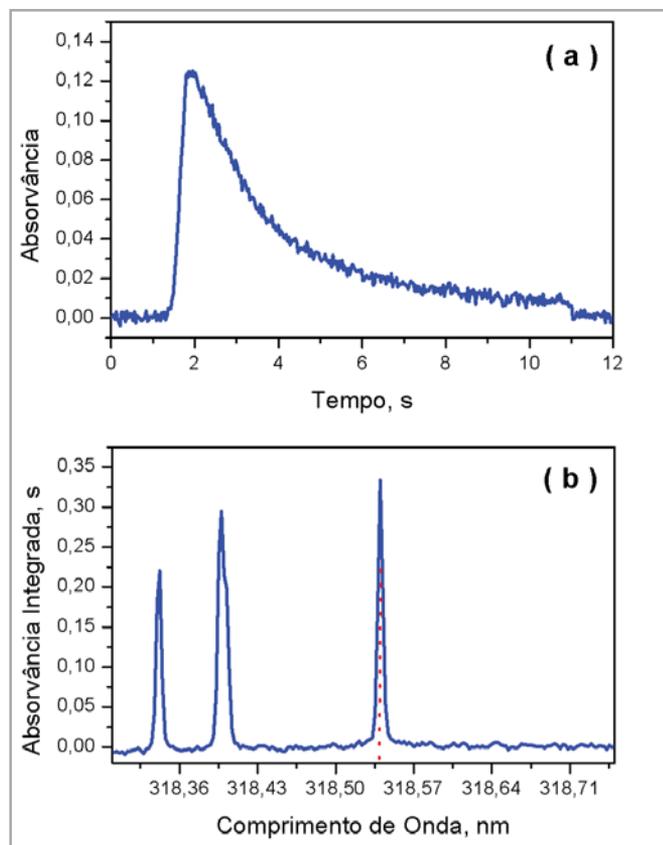


Figura 3. Três modos de visualização de dados em HR-CS AAS: (a) sinal transiente no pixel central (318,540nm), (b) absorvância integrada em função do comprimento de onda (a linha pontilhada vermelha corresponde ao pixel central em 318,540nm) e (c) espectro tridimensional (absorvância em função de tempo e comprimento de onda). As três figuras correspondem ao sinal de vanádio, que possui um triplete de absorção em 318,397nm, 318,341nm e 318,540nm, obtido a partir de uma solução aquosa [ref. (14)]

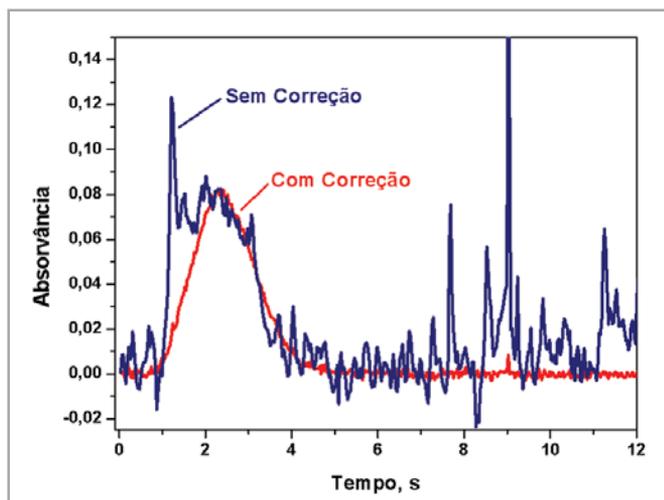


Figura 4. Absorvância em função do tempo no pixel central (228,802nm) para Cd em carvão NIST 1630a com atomização em 1500°C e Ir como modificador permanente com pirólise em 700°C [ref. (18)]

transiente (absorvância *versus* o tempo, Figura 3a), (ii) o sinal de absorvância integrada *versus* comprimento de onda, que permite visualizar qualquer absorção de radiação que tenha ocorrido no intervalo espectral em análise (Figura 3b), e (iii) a imagem tridimensional, que mostra a absorvância como função do tempo e do comprimento de onda (Figura 3c), que certamente é o modo visualmente mais interessante de representação do potencial do HR-CS AAS no que diz respeito à visualização do ambiente espectral (2).

O instrumento é controlado por um software que permite o processamento total dos dados após a leitura, o que é particularmente útil e interessante devido à grande quantidade de informações obtidas com HR-CS AAS. Uma das características mais relevantes do software é a capacidade de corrigir automaticamente para eventos contínuos, ou seja, eventos que afetam de maneira similar todos os pixels do detector. Esta correção para eventos contínuos adiciona-se à alta intensidade de emissão da fonte contínua e auxilia no fato de não ser necessária a modulação de radiação neste sistema, uma vez que a radiação de corpo negro emitida pelo atomizador, por exemplo, é obviamente um evento contínuo e pode ser corrigido pelo sistema (2,10). Em HR-CS AAS, ao contrário dos instrumentos de LS AAS, utiliza-se o conceito de feixe duplo simultâneo, que é possível devido ao detector CCD do instrumento. Os 200 pixels utilizados para propósitos analíticos podem ser considerados detectores independentes. Embora todos os pixels sejam iluminados pela mesma fonte de radiação e “lidos” simultaneamente, apenas alguns deles (tipicamente 1-5) serão utilizados para medir a absorção atômica. Com isto, podem ser selecionados outros pixels ou conjuntos de pixels (a seleção é feita automaticamente pelo software, embora a seleção possa ser feita manualmente, se necessário) para corrigir efeitos como flutuações de intensidade da lâmpada, uma vez que tais flutuações obviamente afetam todos os pixels da mesma maneira. Uma vez que todos os pixels são iluminados e “lidos” simultaneamente (e não seqüencialmente como nos instrumentos de LS AAS), mesmo as mudanças mais rápidas na intensidade de emissão serão perfeitamente corrigidas. Um exemplo do efeito

Tabela 1. Aplicações recentes da técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite

Elemento(s)	Amostra	Comentários	Referência
Ni / V	Óleo cru	Determinação de fração total (inorgânica) e fração volátil (porfirinas de baixa massa molar) com uso de diferentes temperaturas de pirólise. Estabilização dos compostos voláteis com uso de Pd como modificador químico. Amostragem por emulsão.	13, 14
Cd	Amostras biológicas	Amostragem direta de sólidos com uso de Ir como modificador permanente; calibração com padrões aquosos.	15
Pb	Amostras biológicas	Amostragem direta de sólidos com uso de Ru como modificador permanente; calibração com padrões aquosos.	16
Co	Amostras biológicas	Amostragem direta de sólidos e solubilização alcalina em hidróxido de tetrametilamônio; calibração com padrões aquosos; determinação também por LS AAS.	17
Cd	Carvão	Amostragem direta de sólidos; uso de Ir como modificador permanente; calibração com padrões aquosos.	18
Pb	Carvão	Amostragem direta de sólidos, sem uso de modificador permanente; calibração com padrões aquosos e calibração com amostra sólida.	19
Tl	Carvão	Amostragem direta de sólidos, com avaliação de Pd e Ru como modificadores; calibração com padrões aquosos e calibração com amostra sólida	20

da correção para eventos contínuos é mostrado na Figura 4. Neste caso, o sinal sem correção (linha azul) possui um nível visivelmente elevado de ruído, originado principalmente de flutuações na intensidade da lâmpada. Obviamente, estes efeitos são contínuos no intervalo espectral avaliado e, após a correção (linha vermelha), o sinal transiente torna-se perfeitamente estável. O sistema de feixe duplo simultâneo também é capaz de corrigir qualquer mudança temporal na transmissão da radiação como, por exemplo, nos gases da chama. A ausência de componentes ópticos adicionais no HR-CS AAS, que são requeridos para o sistema de feixe duplo em instrumentos de LS AAS, faz com que a condutância óptica seja consideravelmente superior, o que auxilia na obtenção de uma excelente razão sinal/ruído.

Medida e Correção de Fundo

Obviamente, o sistema descrito acima só pode corrigir absorção que não muda sistematicamente no intervalo espectral observado, de modo que a absorção de radiação proveniente de outros átomos ou moléculas que possuam estrutura rotacional fina sobreposta ao espectro de excitação eletrônica permanece visível. De qualquer forma, a alta resolução do mon cromador permite identificar o aparecimento destas estruturas específicas e eliminá-las com um procedimento adequado.

Existem ao menos duas diferenças distintas na medida de fundo entre HR-CS AAS e LS AAS. Primeiramente, devido à alta resolução espectral e ao detector CCD, a natureza do fundo e sua distribuição espectral tornam-se visíveis, o que facilita consideravelmente tomar uma medida apropriada para sua correção. Em segundo lugar, a medida da absorção atômica e do fundo é estritamente simultânea, o que permite a visualização mesmo dos sinais de fundo mais rápidos.

O processamento de sinais de um ciclo analítico em HR-CS AAS segue um esquema, pelo qual todos os erros sistemáticos, como erros de pixel e iluminações diferentes do espectrômetro são removidos das varreduras analíticas através de um fator de correção de intensidade. No total, três diferentes tipos de sinais podem ser observados: a absorvância do analito, a absorção pelo espectro de estrutura fina de átomos e moléculas de concomitantes e absorção em bandas largas. Todas são gravadas simultaneamente, mas ao menos a última será removida automaticamente durante a etapa de cálculo e não deve ser vista nos plots finais. Existem basicamente quatro maneiras de corrigir o fundo em instrumentos de HR-CS AAS: (i) automaticamente via *software* para eventos contínuos; (ii) separando temporalmente o sinal atômico do sinal de fundo, através do ajuste do intervalo de integração do sinal (obviamente requer o surgimento do sinal atômico e do sinal de fundo em períodos diferentes durante a atomização); (iii) separando espectralmente o sinal atômico do sinal de fundo (requer que o fundo não absorva radiação no mesmo comprimento de onda do analito), e (iv) subtraindo o espectro do fundo do espectro de determinada amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados, no caso em que haja sobreposição espectral e temporal do sinal do analito e do fundo. A última alternativa é particularmente interessante,

embora mais trabalhosa que as três primeiras, consistindo na geração de um espectro de referência, onde o fundo estruturado é artificialmente produzido, usualmente por um sal. Por exemplo, para gerar um espectro de referência de PO, uma molécula diatômica que freqüentemente gera absorção de fundo na região do UV, pode-se preparar uma solução contendo $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ou um outro sal de fosfato qualquer. Este espectro obtido a partir da vaporização do sal pode ser subtraído do espectro da amostra pelo software, gerando um sinal líquido que deve conter apenas o sinal atômico de interesse. Um outro exemplo particularmente interessante é mostrado na Figura 5, correspondente à determinação de bismuto no dublete em 306,745 / 306,772nm em chama ar/acetileno. Neste exemplo, o dublete de linhas é diretamente sobreposto por uma banda de absorção molecular do radical OH. Como esta absorção molecular é instável temporalmente (sujeita a flutuações), há uma contribuição significativa para o nível de ruído da medida, conforme mostrado na Figura 5a. Em HR-CS AAS, é possível armazenar o espectro de referência

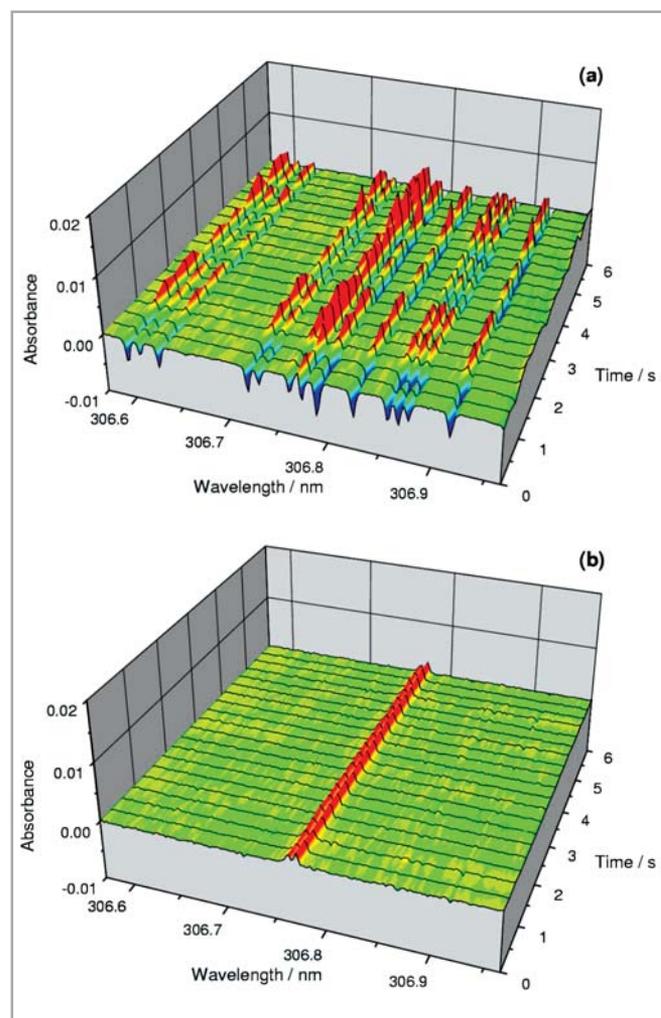


Figura 5. Influência da absorção molecular por radicais OH em chama ar/acetileno na determinação de bismuto na vizinhança da linha analítica em 306,772nm; padrão aquoso contendo 0,5mg L⁻¹ Bi (a) sem correção e (b) após correção de fundo por mínimos quadrados [ref. (2)]

do radical OH sobre o intervalo espectral em consideração, simplesmente medindo a absorção da chama sem analito. Este espectro é então armazenado e pode ser subtraído, pelo software, de cada espectro individual medido para a amostra utilizando um algoritmo de mínimos quadrados, resultando no espectro mostrado na Figura 5b, que contém apenas o sinal atômico.

Embora seja interessante conhecer que tipo de molécula está causando a interferência espectral, este conhecimento não é absolutamente necessário, devido ao número bastante limitado de moléculas diatômicas que podem existir nas temperaturas tipicamente utilizadas para atomização em chamas e em tubos de grafite. De qualquer forma, não haverá problema caso o espectro de absorção molecular errado seja escolhido para a correção, uma vez que o software irá simplesmente desconsiderá-lo. Isto significa que diversos espectros de referência podem ser testados até que o espectro apropriado seja encontrado (2,10). Obviamente, devido à alta resolução e a seu inigualável sistema de correção, a ocorrência de interferências espectrais em HR-CS AAS é extremamente rara.

Parâmetros de Mérito em HR-CS AAS

Uma grande desvantagem da LS AAS tem sido o intervalo linear relativamente curto das curvas de calibração, de duas a três ordens de magnitude de concentração. Os limites da faixa linear de trabalho têm origem na radiação espúria (não-absorvida) e na limitação na largura das linhas de emissão da fonte de radiação, que não é monocromática e apenas de três a cinco vezes mais estreita que o perfil de absorção. Com HR-CS AAS, não há um limite teórico na faixa de calibração, embora na prática os limites sejam impostos pelo tamanho do arranjo do detector, o aumento na possibilidade de interferências espectrais e a habilidade de limpar o atomizador após concentrações extremamente altas do analito terem sido introduzidas.

Em HR-CS AAS, como a intensidade da fonte de radiação é uma a três ordens de magnitude maior que em fonte de linha para AAS convencional, uma melhora na razão sinal/ruído (S/N) e no limite de detecção (LOD) por fatores de três a dez devem ser esperados, exceto se outros fatores, como o ruído proveniente da chama, se tornarem dominantes (2).

Como resultado da correlação quase perfeita entre os valores de intensidade espectral no pequeno intervalo de observação, o sinal de absorvância mínimo detectável é determinado apenas por variações estatísticas da intensidade entre os pixels vizinhos. Isto significa que um aumento na intensidade de radiação ou do tempo de medida por um fator de quatro irá reduzir o ruído na absorvância por um fator de dois.

As Vantagens deste Novo Conceito Instrumental

Diversas vantagens do HR-CS AAS podem ser sumarizadas, dentre as quais se destacam (2,10,11):

- uso de uma única fonte de radiação para todos os elementos cuja determinação é possível por AAS;

- uso de sistema de feixe duplo simultâneo, capaz de corrigir flutuações de intensidade da lâmpada e na transmissão de radiação, sem prejuízo à razão sinal/ruído;
- capacidade de realização de determinações multielementares, com emprego de um detector adequado;
- análise multielementar seqüencial rápida automatizada com atomização em chama (ContrAA 300);
- melhora na razão S/N devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe;
- ausência de "linhas fracas", uma vez que a emissão é contínua e a intensidade é aproximadamente uniforme nas diversas regiões do espectro UV-Vis;
- toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível, permitindo obter muito mais informações, por exemplo a respeito do fundo, indisponíveis em aparelhos convencionais de AAS;
- correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica;
- o software permite o processamento total pós-leitura dos sinais, permitindo selecionar pixels de referência adequados e definir limites de integração;
- possibilidade de armazenar espectros de referência de absorção de fundo causada por moléculas com estrutura fina, para subtração do espectro da amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados;
- correção automática para todos os eventos contínuos, como absorção molecular e outros fenômenos em banda larga como emissão do atomizador;
- faixa de calibração com variação de até cinco ordens de grandeza;
- melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas.

Atualmente, já há um modelo de HR-CS AAS disponível comercialmente, o ContrAA® 300, fabricado pela Analytik Jena AG (www.analytik-jena.de), na Alemanha. O aparelho conta com um sistema de atomização em chama e permite realizar medidas multielementares em seqüência rápida de maneira completamente automatizada, o que, além do seu custo relativamente baixo, torna pela primeira vez a técnica de AAS altamente competitiva em relação à espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) na relação custo/benefício.

Aplicações

Embora o sistema com a configuração atual tenha um tempo relativamente curto de existência, diversos trabalhos foram desenvolvidos ou estão em desenvolvimento em colaboração entre o ISAS em Berlim e o Laboratório de Espectrometria Atômica, da UFSC, que dispõe de um protótipo de HR-CS AAS. As aplicações estendem-se desde metais de transição tipicamente determinados por AAS (como Cd, Pb, Tl, etc.) até novos elementos (não determináveis por LS AAS) e elementos de difícil determinação em instrumentos convencionais (como enxofre e fósforo). Os dois últimos exemplos são particularmente

interessantes, uma vez que a concentração é determinada *via* bandas de absorção molecular em chama, em decorrência de estruturas rotacionais finas de moléculas diatômicas como CS e PO – algo absolutamente impensável em instrumentos convencionais (12). Algumas das aplicações recentes, especificamente as desenvolvidas com uso de atomização em forno de grafite, são brevemente descritas na Tabela 1.

Conclusão

A alta resolução e o uso de uma única fonte de radiação fazem da HR-CS AAS uma excelente ferramenta para desenvolvimento de métodos analíticos, permitindo resolver ou buscar alternativas aos problemas inerentes à LS AAS. É importante ressaltar que a HR-CS AAS como técnica analítica, embora especialmente interessante para desenvolvimento de pesquisa, permite realizar absolutamente todas as aplicações inerentes à AAS convencional, incluindo análises de rotina, que são especialmente facilitadas na versão comercial do instrumento (ContraA 300), onde a análise multielementar seqüencial rápida é um

dos grandes atrativos. Obviamente, devido a suas características amplamente discutidas neste trabalho, a técnica de HR-CS AAS é especialmente útil na análise de amostras complexas, e suas diversas aplicações demonstram o imenso potencial da técnica em especial no que diz respeito ao sistema de correção de fundo que permite até mesmo a análise direta de amostras complexas sem maiores complicações. Devido ao tempo relativamente curto de existência, é possível prever que a técnica venha a ser empregada na determinação de uma série de outros elementos, incluindo não-metals, em diversas amostras, e que todo seu potencial possa ser atingido futuramente com o emprego de um detector bidimensional adequado à quantificação multielementar simultânea. Em face a todas as virtudes inerentes à HR-CS AAS aqui apresentadas, torna-se plausível afirmar que, de fato, a espectrometria de absorção atômica tenha sido *redefinida*.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Analytik Jena e ao Conselho Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro.

Referências

1. Welz B, Sperling M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 3^a ed., Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
2. Welz B, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U. **High Resolution Continuum Source AAS – The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry**. Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
3. Schuetz M, Murphy J, Fields RE, Harnly JM. *Continuum source-atomic absorption spectrometry using a two-dimensional charge-coupled device*. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 55, p. 1895-1912, 2000.
4. Harnly J, Gilmutdinov A, Schuetz M, Murphy J. *Evaluation of photometric errors in absorption measurements using spatially resolved continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 1241-1252, 2001.
5. Harnly J. *The future of atomic absorption spectrometry: a continuum source with a charge coupled array detector*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 14, p.137-146, 1999.
6. Harnly JM, Smith CMM, Wichems DN, Ivaldi JC, Lundberg PL, Radziuk B. *Use of a segmented array charge coupled device detector for continuum source atomic absorption spectrometry with graphite furnace atomization*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.12, p.617-627, 1997.
7. Florek S, Becker-Ross H. *High-resolution spectrometer for atomic spectrometry*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.10, p.145-147, 1995.
8. Heitmann U, Schütz M, Becker-Ross H, Florek S. *Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array*. **Spectrochimica Acta Part B**, v.51, p.1095-1105, 1996.
9. Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U. *Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS - determination of selenium and arsenic in human urine*. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.15, p.137-141, 2000.
10. Welz B, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U, Vale MGR. *High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect?* **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.14, p.220-229, 2003.
11. Silva AF. **Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS**. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 104 p., 2004.
12. Huang MD, Becker-Ross H, Florek S, Heitmann U. *Application of High-Resolution CS Molecular Absorption Spectra to the Determination of Sulfur using a Continuum Source Atomic Absorption Spectrometer and an Air-Acetylene Flame*. **Spectrochimica Acta Part B**, submetido, 2005.
13. Vale MGR, Damin ICF, Klassen A, Silva MM, Welz B, Silva AF, Lepri FG, Borges DLG, Heitmann U. *Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption*

- spectrometry*. **Microchemical Journal**, v.77, p.131-140, 2004.
14. Lepri FG, **Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método para a determinação de Ni e V por GF AAS em amostras de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 70p, 2005.
15. Lepri FG, Silva AF, Curtius AJ, Welz B, Heitmann U. *Method development for the determination of cadmium in biological samples by high-resolution continuum source graphite furnace AAS with solid sampling and iridium as permanent modifier*. **Book of Abstracts - Eighth Rio Symposium on Atomic Spectrometry**, Paraty, RJ, 2004.
16. Borges DLG, Silva AF, Curtius AJ, Welz B, Heitmann U. *Determination of lead in biological samples using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*. **Book of Abstracts - Colloquium Analytische Atomspektroskopie**, Freiberg, Alemanha, p. 152, 2005.
17. Ribeiro AS, Vieira MA, Silva AF, Borges DLG, Curtius AJ, Welz B, Heitmann U. *Determination of cobalt in biological samples by line-source and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using solid sampling or alkaline treatment*. **Spectrochimica Acta Part B**, v.60, p.693-698, 2005.
18. Silva AF, Borges DLG, Lepri FG, Curtius AJ, Welz B, Heitmann U. *Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, in press, 2005.
19. Borges DLG, Silva AF, Welz B, Curtius AJ, Heitmann U. *Method development for the determination of lead in coal using solid sampling and high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*. **Book of Abstracts - Eighth Rio Symposium on Atomic Spectrometry**, Paraty, RJ, p.28, 2004.
20. Silva AF, Borges DLG, Welz B, Vale MGR, Silva MM, Klassen A, Heitmann U. *Method development for the determination of thallium in coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high-resolution monochromator and CCD array detector*. **Spectrochimica Acta Part B**, v.59, p.841-850, 2004.