

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

Junho 2004

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, geológicos, tecnológicos, etc. 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 níveis 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 por chama, geração de hidretos, geração de vapor a frio e atomização eletrotérmica.

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, chegou a conclusão de que as raias de Fraunhofer poderiam ser devidas à presença de vapores atômicos na atmosfera solar, os quais absorveriam parte dessa radiação. Pouco tempo depois, Kirchhoff e Bunsen estabeleceram o princípio da absorção, após estudar sistematicamente várias linhas do espectro dos metais alcalinos e alcalino-terrosos.

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 tal idéia como 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 uma 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 metálico de interesse, no estado atômico vapor, absorve a radiação de um certo comprimento de onda específico pela

transição de elétrons, 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, que é 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 fonte. 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, permitiram 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 de um átomo qualquer, e E_1 um nível de energia mais elevado ou excitado (Figura 1). Quando esse átomo absorve um quantum de energia radiante, passando do estado E_0 para E_1 , 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

λ = comprimento de onda

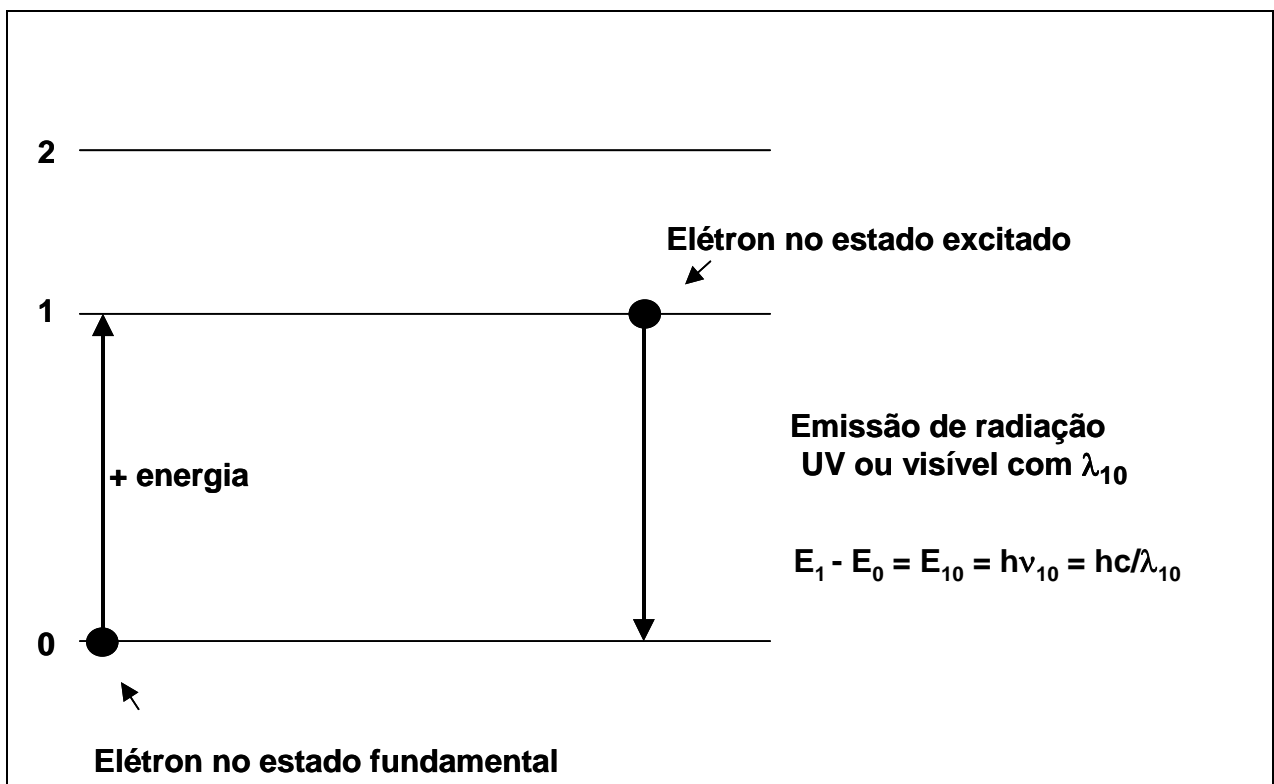


Figura 1. Transições eletrônicas em átomo gasoso: de 0 a 1 (excitação) e de 1 a 0 (emissão)

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 térmica 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 com chama, assunto que foge ao tema deste 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 duplete 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.

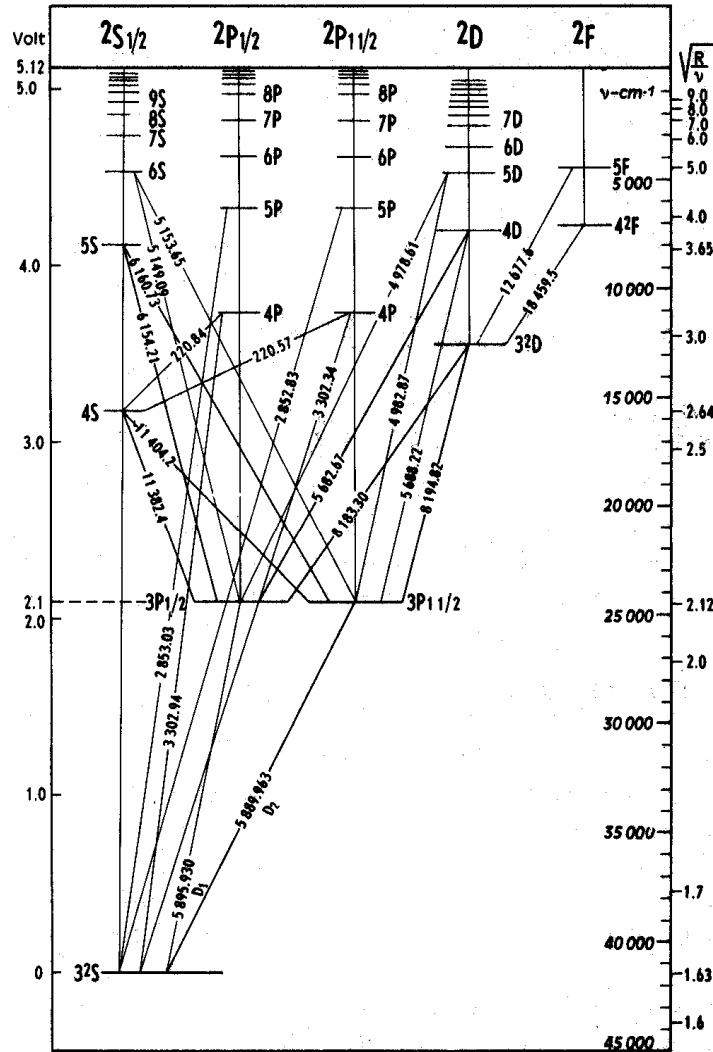


Figura 2. Diagrama grotriano do átomo de sódio. Comprimentos de onda em Angstroms.

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 relação 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 absorvância

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, particularmente 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

$$A = \log_{10} I_0/I_t = k C \dots\dots\dots(4)$$

É conveniente observar que a absorvância é adimensional, mas, é muito comum os cientistas usarem a expressão “unidades de absorvância”.

3. O ESPECTRÔMETRO DE ABSORÇÃO ATÔMICA

O espectrômetro de absorção atômica é um equipamento que permite a análise quantitativa de elementos metálicos 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) e nos mais modernos a modulação é feita eletrônica ou mecanicamente. A atomização pode ser feita em chama, em tubo aquecido acoplado a gerador de hidretos, através da geração de vapor a frio, e eletrotermicamente em forno de grafite, ou outros sistemas alternativos (Tabelas 2 e 3).

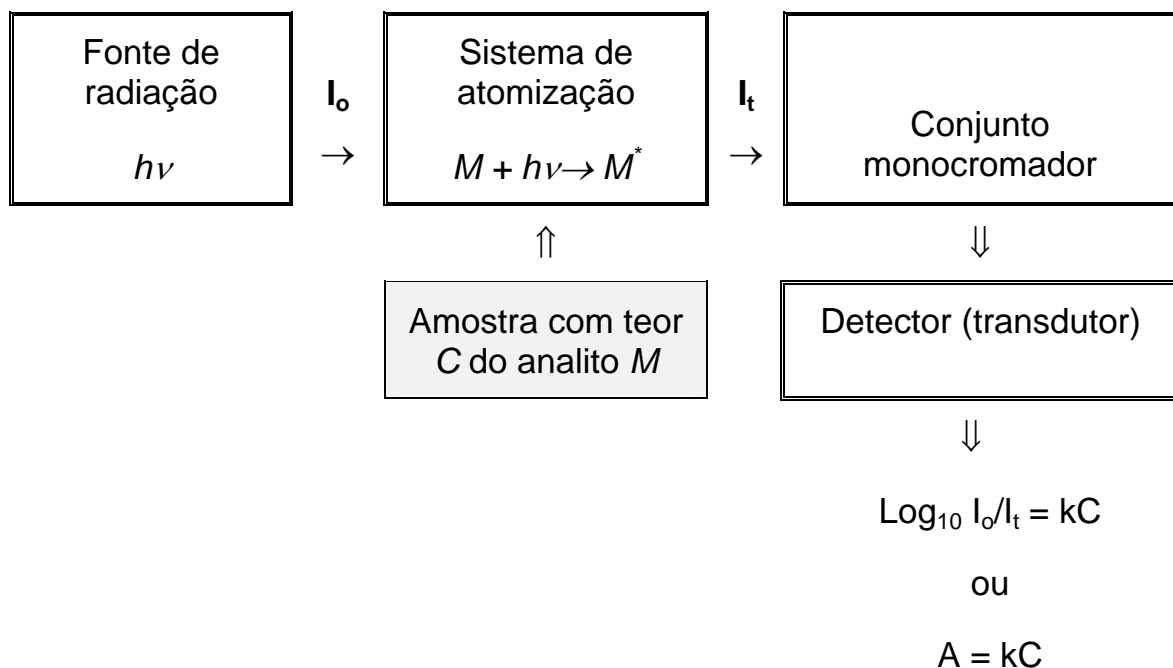


Figura 3. Diagrama de blocos de um espectrômetro de absorção atômica.

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 de sólidos)

Tabela 3. Exemplos de faixas ótimas de concentração para diferentes atomizadores e consumo 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 espectros contínuos 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** : $\text{Ne} \rightarrow \text{Ne}^+ + e^-$
2. **Ablação** (“sputtering”): $M_{(s)} + E_{\text{cin}}(\text{Ne}^+) \rightarrow M_{(g)}$
3. **Excitação** :
 $M_{(g)} + E_{\text{cin}}(\text{Ne}^+) \rightarrow M_{(g)}^*$ ou $(E_{l(M)} + \text{energia} \rightarrow E_{u(M)})$
4. **Emissão**

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

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.

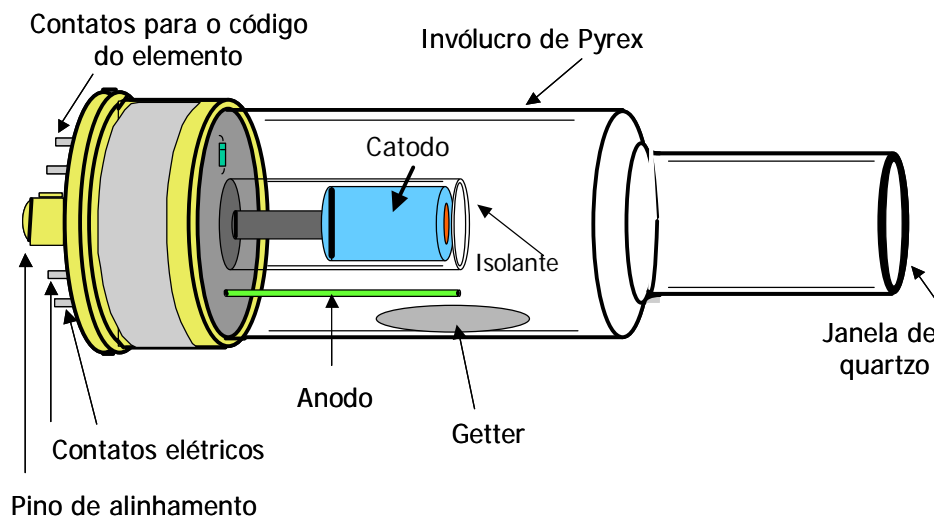


Figura 4. Esquema de uma lâmpada de cátodo oco (cortesia Varian)

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 monocatódicas múltiplas e as multicatódicas. 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 cátodo é obtido pela sinterização dos metais de interesse numa dada temperatura e pressão. No caso das lâmpadas multicatódicas, cada cátodo 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.

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 á 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.

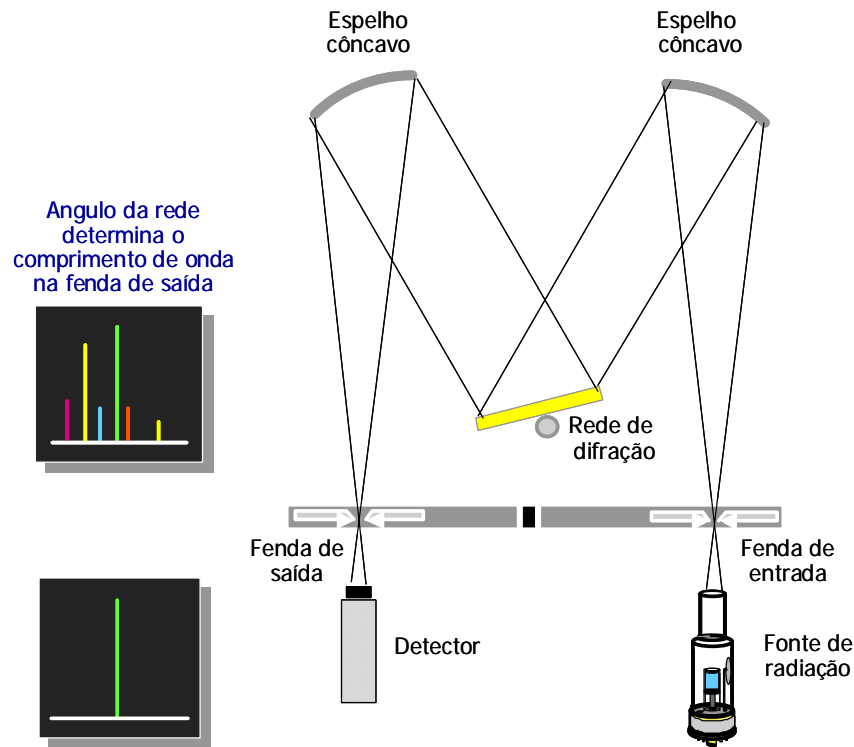


Figura 5. Esquema de um monocromador Czerny-Turner, iluminando-se a fenda de entrada com lâmpada de catodo-ôco e detectando-se a linha de interesse através da fenda de saída

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.

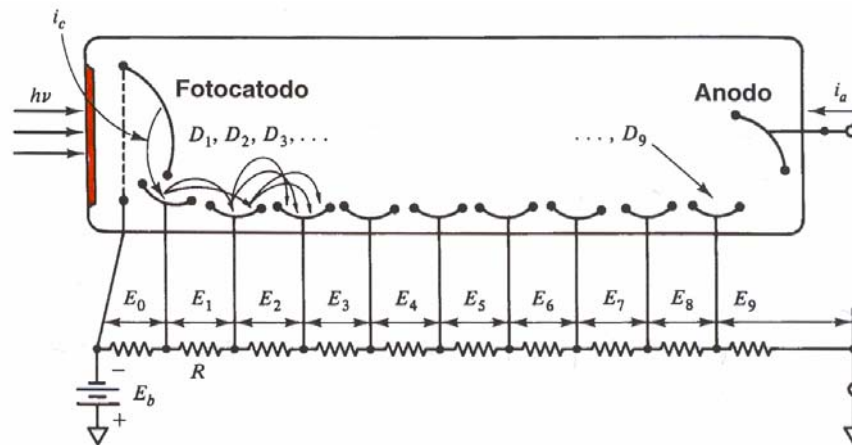


Figura 6. Corte esquemático de válvula fotomultiplicadora sob ação de radiação eletromagnética ($h\nu$). E_0 corresponde à ddp entre o fotocátodo e o primeiro dinodo D_1 .

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 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, 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 (Figura 9). 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, melhorando significativamente a eficiência de atomização. A chama redutora (amarela) é obtida aumentando-se a quantidade de acetileno em relação ao ar, promovendo um aumento da pressão parcial de uma série de produtos da combustão (por exemplo CO), facilitando a atomização de elementos com tendências a formação de óxidos refratários. Por outro lado, a chama oxidante (azul clara) é obtida diminuindo a quantidade de acetileno em relação ao ar, favorecendo aqueles elementos cuja eficiência de atomização se dá via formação de óxidos.

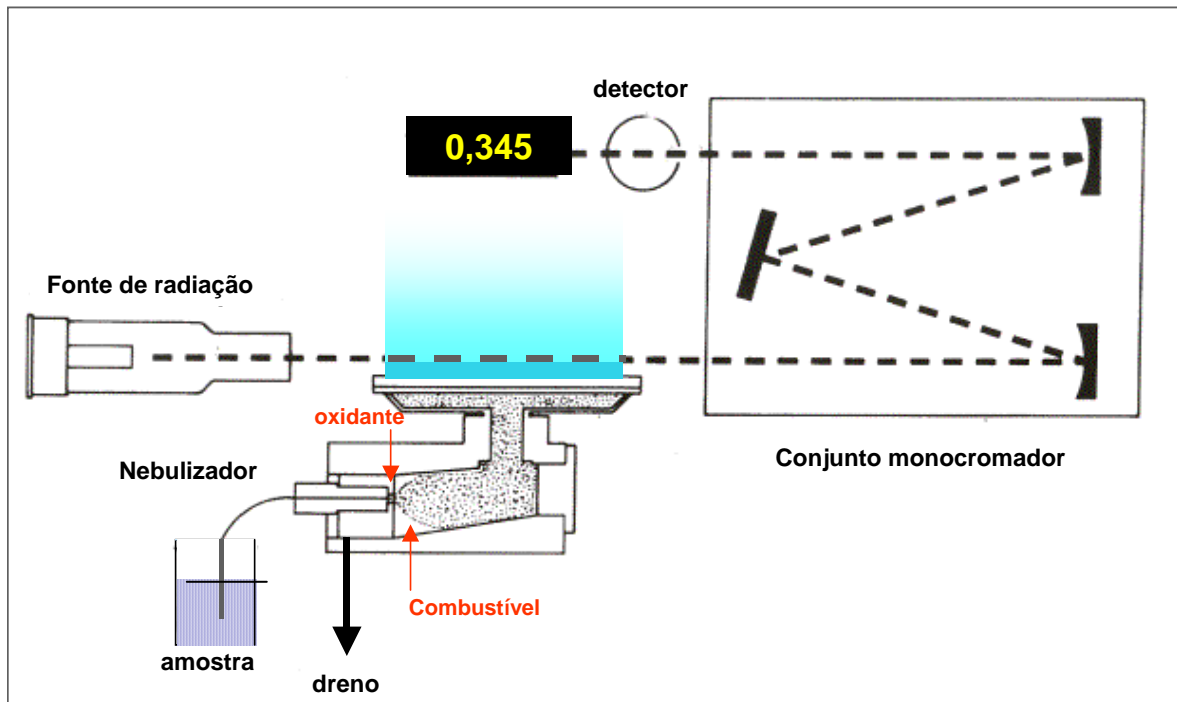


Figura 7. Esquema de espectrômetro de absorção atômica com chama

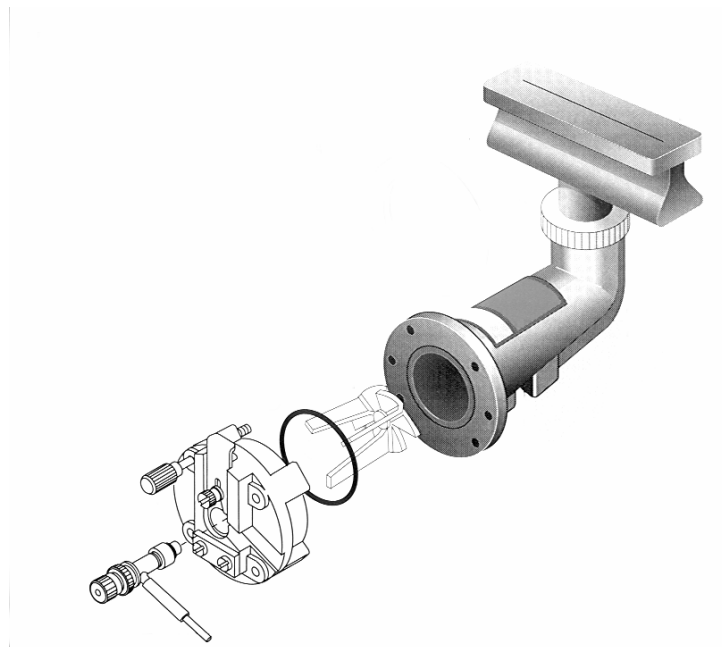


Figura 8. Vista explodida de um conjunto nebulizador/queimador (cortesia Perkin Elmer)

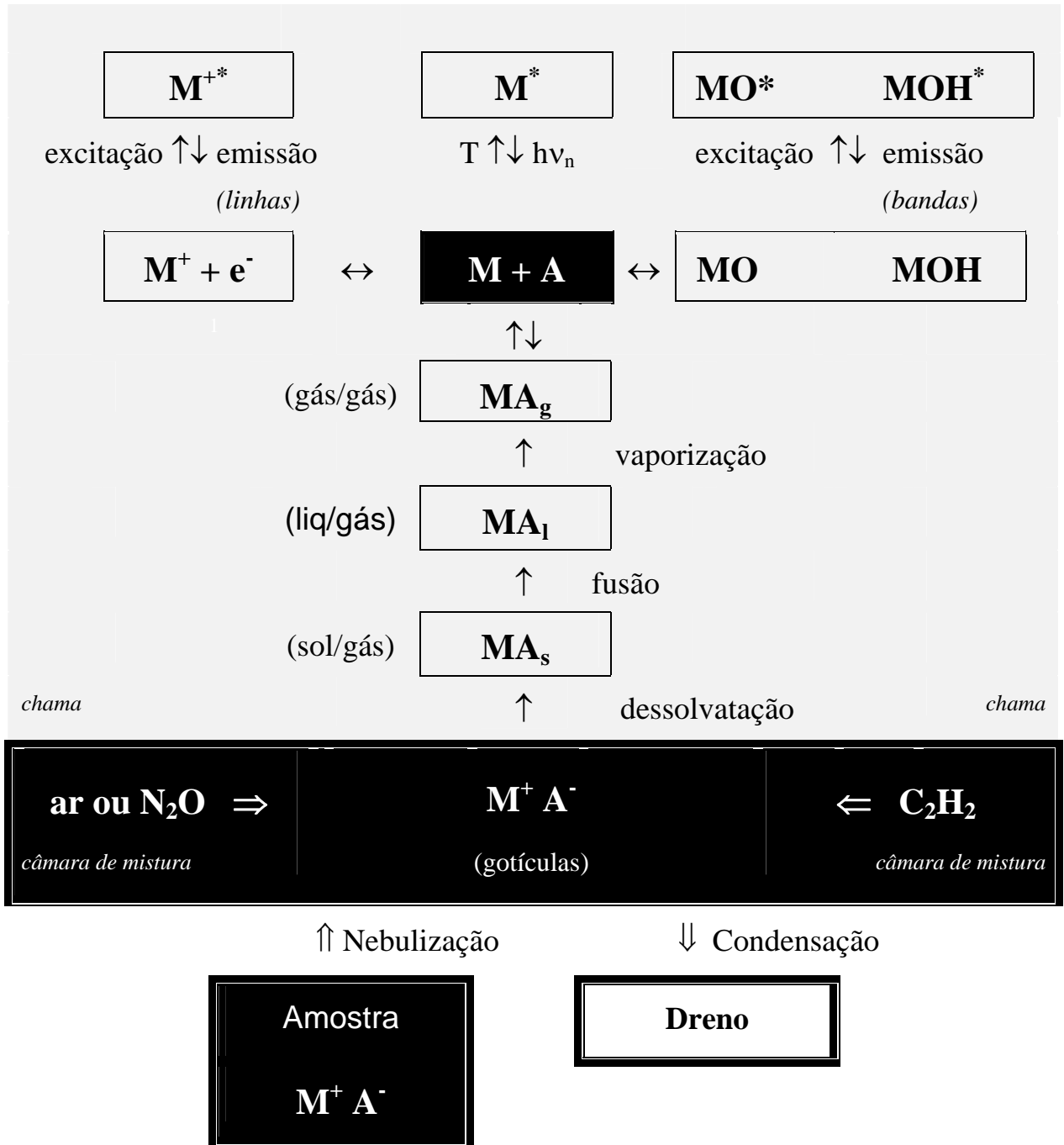


Fig.9. Vias de atomização em espectrometria de absorção atômica com chama

4. A produção de átomos livres e aspectos gerais das interferências em chama

Quando uma solução contendo o sal de um elemento é aspirada e nebulizada pneumáticamente, forma-se um aerossol. 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. No início ocorrem sucessivas mudanças de estado físico, até que, finalmente, os átomos 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): formação de aerossol sólido-gás; $M^+ + A^-$ (líquido) \rightarrow MA (solução supersaturada) \rightarrow MA (sólido);
- 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

MA (sólido) \rightarrow MA (líquido) = fusão

MA (sólido) \rightarrow MA (vapor) = sublimação

MA (líquido) \rightarrow MA (vapor) = 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

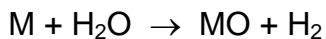
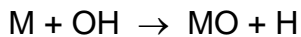
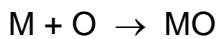
MA (vapor) \rightarrow M (gás) + A (gás)

Nesta fase, o elemento M no estado fundamental está apto para absorver radiação de determinado comprimento de onda - correspondente a um nível de

ressonância, ou seja, é nesta fase que se baseia a espectrometria de absorção atômica);

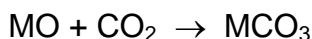
- excitação e/ ou ionização de átomos e moléculas . Nesta fase podem ser produzidos átomos excitados, moléculas excitadas, íons simples ou moleculares e íons excitados;

- 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, por exemplo, a combustão de acetileno com o ar pode conduzir, além da formação de CO e H₂O, a uma série de radicais e moléculas: OH, OH^{*}, C₂H, C₄H₂CO^{*} e C₂. Numa chama C₂H₂-ar redutora formam-se, predominantemente, CO e H₂ ao invés do CO₂ e H₂O, 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 a altas temperaturas quando houver alta pressão parcial de CO₂, que desloca o equilíbrio no sentido da reação direta:



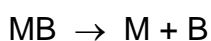
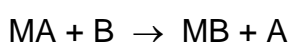
As reação de óxido-redução (MO + C → M + CO) podem ocorrer principalmente se chamas redutores forem utilizadas.

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

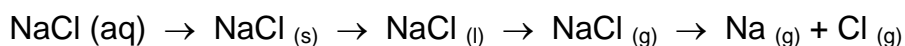


- reação de troca aniônica

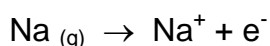
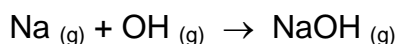


De um modo geral, as reações que ocorrem após a etapa de dissociação são bem conhecidas. Porém, o mesmo não ocorre com as reações que a precedem, salvo raras exceções. Nestas, somente os metais alcalinos, alcalinos terrosos, e alguns elementos foram estudados quantitativamente.

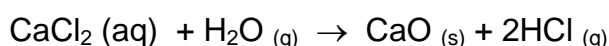
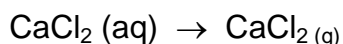
Partindo da solução de um sal, existem vias alternativas através das quais a produção de átomos no estado fundamental é possível, dependendo do elemento considerado: dessolvatação, fusão e volatilização. Segundo consta em Pinta ⁷, esta seria a via pela qual se volatilizam os metais alcalinos. O cloreto de sódio, por exemplo, funde-se a 801°C e volatiliza a 1413 °C, temperaturas inferiores àquelas das chamas normalmente empregadas. Neste caso, como para os demais metais alcalinos, a dissociação ocorre na fase gasosa, a partir do sal inicial:



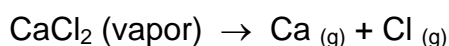
Após a dissociação, as seguintes reações podem ocorrer:



Esta via poderia ser também utilizada por um sal de metal alcalino-terroso, como CaCl_2 . Porém, na fase condensada, as seguintes reações podem ocorrer:



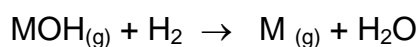
Como os pontos de fusão e ebulição dos cloreto de cálcio são bem mais baixos do que os do óxido de cálcio, a atomização via cloreto parece mais provável, pois seria mais fácil:



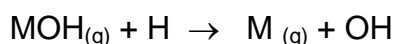
Não obstante aos pontos de fusão e de ebulição do óxido de cálcio (p.f. 2570°C e p.e. 2850°C), respectivamente, a atomização via óxido também é possível. O CaO pode se decompor antes de se volatilizar, sendo assim, outra via de atomização ($\text{CaO}_{(g)} \rightarrow \text{Ca}_{(g)} + \text{O}_{(g)}$) é possível¹⁸.

Durante a decomposição de um sal é possível ocorrer a formação de um óxido antes da dissociação. Um exemplo é o caso da formação de CaO a partir de uma solução de cloreto de cálcio.

Neste ponto, é conveniente destacar que uma das vias de atomização mais aceitas dos elementos alcalino-terrosos é a redução homogênea dos monohidróxidos correspondentes:

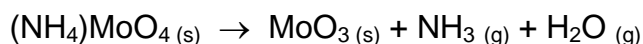
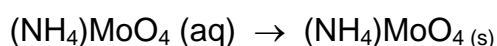


ou



Isto explica a necessidade de se utilizarem chamas ar-C₂H₂ redutoras para as determinações de cálcio ou magnésio.

Um outro caso bastante interessante pode ocorrer com o molibdênio que, em contato com o íon amônio, forma um óxido bastante volátil. Assim, quando uma solução de molibdato de amônio é nebulizada em chama, MoO₃ (p. e. 1155°C) é obtido durante a calcinação de (NH₄)MoO₄:



No entanto, deve-se observar que nestes casos, a ênfase deve ser dada aos pontos de fusão e de ebulição dos óxidos formados, para explicar uma possível via de atomização. Quando os pontos de fusão e de ebulição são superiores à temperatura da chama, a taxa de volatilização resultante será relativamente lenta. Deve-se considerar, também, que o tempo de residência na chama é da ordem de milissegundos.

Mesmo com um tempo curto, é importante considerar que uma série de equilíbrios podem acontecer na chama: equilíbrio de volatilização, equilíbrio dissociação/combinção, equilíbrio ionização/deionização, equilíbrio recombinação/dissociação. Para um determinado composto, estes equilíbrios dependem das condições da chama, tais como, a composição, temperatura, região e geometria. No equilíbrio de volatilização dois casos devem ser considerados, seja a formação de vapor do sal inicial ($\text{MA}_{(s)} \rightarrow \text{MA}_{(g)}$) ou a formação do óxido correspondente ($\text{MO}_{(s)} \rightarrow \text{MO}_{(g)}$). Em ambas as situações, a volatilização depende tanto da temperatura como do tempo de residência das partículas na chama até o volume de observação (altura de observação). Como conseqüência, a velocidade de volatilização do composto formado é decisiva: se o ponto de ebulição deste composto é mais baixo que a temperatura da chama, ele se volatiliza rápido, e vice-versa.

Na dissociação molecular (equilíbrio dissociação/cominação) somente uma parte do composto aparece na chama na forma de átomos livres; a parte remanescente, muitas vezes desprezível, permanece na forma de um composto como o cloreto, não contribuindo para um sinal de absorção e/ou emissão atômica. Isso pode ocorrer quando uma solução de NaCl é nebulizada.

Neste caso, o grau de dissociação é definido como

$$\alpha = p_{\text{Na}} / p_{\text{Na}} + p_{\text{NaCl}}$$

onde p_{Na} e p_{NaCl} são pressões parciais ou o número de átomos ou moléculas livres

Se o equilíbrio químico é estabelecido na chama, e desde que os fatores cinéticos envolvidos nos processos de dissociação ou formação de moléculas possam ser desprezados (é o que ocorre em temperaturas elevadas), a lei da ação das massas pode ser empregada:

$$K_d(T) = p_M \cdot p_A / p_{MA}$$

Para a reação de dissociação ($MA_{(g)} \rightarrow M_{(g)} + A_{(g)}$) o $K_d(T)$ é a constante de dissociação que depende da temperatura e do tipo das espécies reagentes de acordo com a equação:

$$\text{Log}_{10} K_{d(T)} = 20.274 + \frac{3}{2} \text{Log}_{10} \left(\frac{M_m \cdot M_a}{M_{ma}} \right) + \text{Log}_{10} \left(\frac{Z_m \cdot Z_a}{Z_{ma}} \right) + \frac{3}{2} \text{Log}_{10} T + 5040 \frac{E_d}{T},$$

onde: M_m , M_a , M_{ma} são os pesos atômicos ou moleculares,

Z_m , Z_a , Z_{ma} são funções de partição interna,

E_d é energia de dissociação em eV,

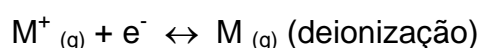
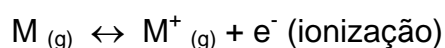
$K_d(T)$ é expresso em cm^{-3}

Observar que a dependência de temperatura de $K_d(T)$ é principalmente devido ao último termo da equação. Assim quanto maior o valor de T e menor o valor de E_d , mais completa será a dissociação, Estas dependências estão associadas ao caráter endoenergético da reação de dissociação $MA_{(g)} \rightarrow M_{(g)} + A_{(g)}$, ou seja, energia deve ser absorvida pelo sistema para que a reação proceda. Valores típicos de E_d para NaCl e BaO são respectivamente 4,24 eV e 5,3 eV.

Deve ser observado também que, considerando-se um composto molecular com $E_d = 5$ eV, uma mudança na temperatura da chama de aproximadamente 250K provoca uma variação na constante $K_d(T)$ por um fator de 10. Por outro lado, a energia

que seria consumida para a completa dissociação dos compostos sob as condições mais desfavoráveis (nebulização total de solução 1M, $E_d=10$ eV), corresponde a menos que 1% da quantidade de calor da chama. Na Tabela 4 estão relacionadas as energias de dissociação de alguns compostos.

Os equilíbrios ionização/deionização podem ocorrer por processos térmicos ou químicos. Na ionização térmica, um elemento que apresenta um potencial de ionização muito baixo, poderá se ionizar termicamente na chama de acordo com a reação:

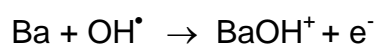
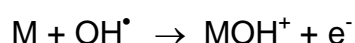


A constante de equilíbrio ($K_i = pM^+.pe^- / pM$) é, essencialmente, função da temperatura da chama e do potencial de ionização da espécie considerada. Posteriormente, este equilíbrio será novamente abordado, considerando-se a presença de outros elementos, ou seja, em um ambiente mais complexo.

De qualquer modo, deve-se observar que os elementos mais sensíveis ao fenômeno de ionização são os metais alcalinos e os alcalinos terrosos, cujos potenciais de ionização são relativamente baixos. Além destes, as terras raras, e alguns outros elementos, podem se ionizar significativamente em chamas quentes (óxido nitroso-acetileno).

Em chama ar-acetileno, os metais alcalinos se destacam chegando a 95% da ionização para o céσιο, cerca de 48% para o potássio e 9% para o sódio. A Tabela 5 fornece dados que permitem prever em que grau a ionização se manifestará para alguns elementos.

A ionização química é explicada devido ao fato de que, nas chamas tem-se observado uma densidade eletrônica elevada para muitos elementos, incompatível com o potencial de ionização dos mesmos. Desta forma, vários mecanismos tem sido propostos para explicar este fenômeno. Para os metais alcalino-terrosos tem-se a seguinte reação de quimioionização:



onde o OH é um radical livre. Os radicais MOH^+ tem sido efetivamente encontrados nas chamas.

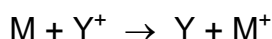
Tabela 4 - Energias de dissociação de alguns compostos⁷.

Molécula	Kcal/mol	eV	Molécula	kcal/mol	eV
AgCl	74	3,2	MgF	105,5	4,5
AgF	83,8	3,6	MgO	94	4,1
AgO	46	2	MnCl	85,3	3,7
AlCl	117	5,1	MnF	120	5,2
AlF	158	6,85	MnO	96	4,1
AlO	106	4,6	MoO	116	5,0
AsO	113	4,9	NaCl	98	4,2
AuCl	81	3,5	NaF	114	4,9
BaCl	115	5,0	NiCl	88	3,8
BaF	115	5,0	NiF	88	3,8
BaO	133	5,75	NiO	97	4,2
BiCl	72,3	3,13	PbCl	71	3,1
BiF	61	3,65	PbF	69	3,0
BiO	71	3,1	PbO	89,3	3,9
CaCl	105		RbCl	102	4,4
CaF	125	5,4	RbF	120	5,2
CaO	100	4,3	SbCl	85	3,7
CdCl	48,8	2,1	SbF	104	4,5
CdO	88	3,8	Sob	92	4,0
CrCl	86,5	3,75	SeO	100	4,3
CrF	92	4	SiCl	104	4,5
CrO	101	4,3	SiF	115	5,0
CsCl	105	4,55	SiO	187	8,1
CsF	123	5,33	SnCl	74	3,2
CuCl	83	3,6	SnF	90	3,9
CuF	81	3,5	SnO	124,5	5,4
CuO	95	4,1	SrF	126	5,5
FeCl	83	3,6	SrO	97	4,2
FeO	99	4,3	TaO	195	8,4
GaCl	114	4,94	TeO	90	3,9
GaF	140	6,1	ThO	196	8,5
GaO	69	3,0	TiO	166	7,2
InCl	104	4,5	TlCl	87,5	3,8
InO	76	3,3	TlF	104	4,5
KCl	100,5	4,36	VO	147,5	6,4
KF	117	5,07	WO	157	6,8
LiCl	113	4,9	YCl	81	3,5
LiF	137	5,95	YO	168,5	7,3
LiO	81	3,5	YbO	122	5,3
LiOH	105		ZnCl	49	2,1
MgCl	81	3,5	ZnO	65	2,8
			ZrO	181	7,8

Tabela 5 - Porcentagem de ionização de alguns elementos nas chamas⁷.

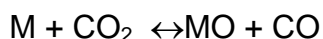
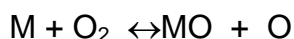
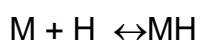
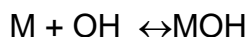
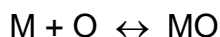
	Tipo de Chama				Tipo de Chama		
	Ar/C ₃ H ₈ 2200K	Ar/C ₂ H ₂ 2550K	N ₂ O/C ₂ H ₂ 3200K		Ar/C ₃ H ₈ 2200K	Ar/C ₂ H ₂ 2550K	N ₂ O/C ₂ H ₂ 3200K
Ag	<0,1	<0,1	1,6	Mo	<0,1	0,1	2,9
Al	0,8	0,8	16,2	Na	1,1	9,0	78,9
As	<0,1	<0,1	<0,1	Ni	<0,1	<0,1	1,1
Au	<0,1	<0,1	<0,1	Os	<0,1	<0,1	0,5
B	<0,1	<0,1	0,2	Pb	<0,1	0,1	4,0
Ba	2,1	16,4	92,4	Pd	<0,1	<0,1	1,2
Be	<0,1	<0,1	0,1	Pt	<0,1	<0,1	0,1
Bi	<0,1	<0,1	0,5	Rb	14,7	85,0	99,1
Ca	<0,1	2,0	40,5	Rh	<0,1	<0,1	1,3
Cd	<0,1	<0,1	0,2	Ru	<0,1	<0,1	1,4
Co	<0,1	<0,1	1,3	Sb	<0,1	<0,1	0,3
Cr	<0,1	0,3	8,5	Sc	<0,1	0,3	13,4
Cs	30,4	95,2	99,7	Se	<0,1	<0,1	<0,1
Cu	<0,1	<0,1	1,2	Si	<0,1	<0,1	0,6
Fe	<0,1	<0,1	1,6	Sn	<0,1	0,1	3,0
Ga	0,1	3,9	17,6	Sr	0,6	5,2	68,5
Ge	<0,1	<0,1	0,6	Te	<0,1	<0,1	0,1
Hg	<0,1	<0,1	<0,1	Ti	<0,1	0,4	12,2
In	0,2	5,1	29,2	Tl	0,1	2,1	21,8
K	9,7	48,9	98,4	V	<0,1	0,3	9,7
La	0,5	3,0	63,8	W	<0,1	<0,1	0,7
Li	0,6	5,2	63,8	Y	<0,1	0,5	15,2
Mg	<0,1	<0,1	2,8	Zn	<0,1	<0,1	0,1
Mn	<0,1	0,1	3,1	Zr	<0,1	0,2	7,6

Uma outra possibilidade é a reação de troca de carga entre o metal M e uma molécula ionizada Y⁺ na chama:



O doador H₃O⁺ é, geralmente, o íon mais abundante nas chamas, assim como C₃H₃⁺ na zona de reação das chamas, lembrando-se que estas moléculas ionizadas são produtos da combustão, quando se utiliza acetileno como combustível. Estas reações de troca tem sido atribuídas a vários elementos, tais como Pb, Mn, Ga, Tl, etc., cujos potenciais de ionização são elevados, e, conseqüentemente, a ionização térmica é desprezível.

O equilíbrio recombinação/dissociação é particularmente mais influenciado pela composição da chama oxidante, estequiométrica ou redutora. Assim, neste equilíbrio, os átomos envolvidos estão presentes tanto no estado fundamental, combinados na forma de óxidos, ou outros compostos:



Destes equilíbrios, o mais importante é o de óxido-redução, $M + O_2 \leftrightarrow MO + O$, caracterizado pela constante $K_o = pM.pO / pMO$

Observar que, neste equilíbrio, o oxigênio vem essencialmente da mistura combustível/oxidante, ao passo que no equilíbrio dissociação/combinção, o oxigênio provém dos ácidos oxigenados e da água de hidratação. Apesar deste equilíbrio tratar dos óxidos formados por recombinação de átomos livres com o oxigênio (após a atomização), obviamente os óxidos formados antes da atomização estão igualmente envolvidos. Assim, se por um lado visa-se reduzir a formação do óxido antes da atomização, no presente equilíbrio torna-se necessário prevenir a sua formação por recombinação. Como já foi comentado anteriormente, as chamas redutoras tem a propriedade de deslocar este equilíbrio no sentido da atomização. O cromo e o molibdênio, por exemplo, apresentam uma atomização consideravelmente maior em chama ar-acetileno redutora. Neste caso a atmosfera redutora é o fator decisivo, e não a temperatura.

Em meio complexo, lembrando cada fase do processo de atomização já descrito anteriormente, ocorrem interferências antes e/ou após a produção de átomos no estado fundamental:

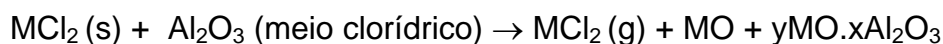
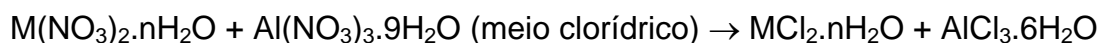
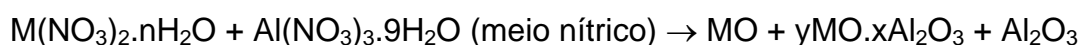
Interferências antes da atomização

- perturbação na alimentação do nebulizador;
- perturbação causada na fase de dessolvatação-dessecação que, incompleta, favorece a formação de óxidos por hidrólise;
- perturbação na fase de volatilização, tendo como conseqüências a presença de partículas não voláteis na chama que causam difusão e/ou espalhamento da radiação, formação de compostos, com o elemento a ser determinado, apresentando diferentes graus de volatilização;
- perturbação na fase de dissociação molecular, tendo como conseqüências a presença de moléculas gasosas não dissociadas, causando absorção molecular ou absorção não específica;
- formação de compostos apresentando diferentes graus de dissociação.

Interferências após a atomização

- perturbação na recombinação dos átomos do elemento a ser determinado, notadamente com o oxigênio, face à presença de outros elementos igualmente oxidáveis;
- perturbação na ionização do elemento a ser determinado, cujo grau varia com a presença de outros elementos igualmente ionizáveis.

Assim, considere-se, por exemplo, uma solução de um metal alcalino terroso (M) em presença de alumínio:



Em meio nítrico, os dois sais se decompõem na chama formando óxidos que reagem entre si dando origem a uma combinação termicamente estável. Observar-se-á, portanto, uma depressão na medida da absorbância. Se M for o magnésio, por exemplo, forma-se o óxido duplo de magnésio e alumínio $MgAlO_4$, cujo ponto de fusão

é elevado (2135°C). O ponto de ebulição deste, como de outros óxidos, é desconhecido.

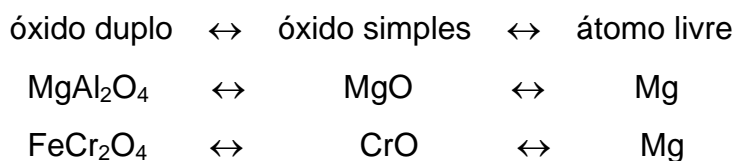
Em meio clorídrico, a fração de magnésio, que se encontra na forma de MgCl_2 volátil, escapa à formação de óxidos simples ou duplos que são refratários. Esta fração constitui essencialmente o sinal residual observado nas curvas de interação com o alumínio. Estas observações são válidas também para o cálcio.

Muitas experiências mostram que inúmeras interferências são devidas à formação de sais que contém o ânion dos ácidos fosfórico, sulfúrico e fluorídrico [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 , AlF_3 , CaF_2], presentes na amostra, e à formação de óxidos duplos como CaTiO_3 , FeCr_2O_4 , FeTiO_3 , etc. Estas moléculas são formadas na fase condensada (líquida ou sólida) por:

- microcristalização durante a fase de dessolvatação de uma solução de sal misto, ou seja, no momento da formação dos microcristais;
- reação entre sólidos, e/ou por fusão parcial

Estas são algumas das razões que contribuem para uma diminuição da absorvância. Entretanto, deve-se observar, que muitos compostos não são sistematicamente mais refratários que o sal de referência, e assim compostos mais voláteis podem ser formados. Conseqüentemente, um aumento na absorvância pode ser verificado, quando o composto formado é mais facilmente atomizado que o sal de referência.

Tomando-se como exemplo as reações abaixo:



O sentido que prevalece depende de vários fatores tais como as espécies químicas consideradas, as condições da chama e, naturalmente, da composição química da amostra.

Em síntese, os átomos M no estado fundamental são produzidos, seja diretamente por dissociação do sal MA, seja através de outros compostos que formam as chamas.

Cada interferência química é resultante da perturbação de um ou mais equilíbrios. De um modo geral, as interferências químicas tem sido classificadas de acordo com a causa, ou seja, de acordo com o equilíbrio que está sendo perturbado pela espécie química interferente.

Estas interferências podem ocorrer em duas fases:

- na fase condensada - interações de volatilização
- na fase vapor - interações de dissociação, interações de ionização, interações de óxido-redução

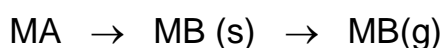
Deve-se observar que as interações de volatilização podem levar a uma diminuição ou a um aumento da população de átomos no estado fundamental, ou seja, interferências negativa e positiva, respectivamente. Naturalmente, não se deve esperar que somente uma interação ocorra em presença de uma espécie interferente. Uma mesma espécie química pode concorrer tanto para uma interação de volatilização (fase condensada), como para uma ionização (fase vapor), e assim por diante.

Ao estudar interferências químicas, o leitor deve considerar, também, a possibilidade de interferências físicas e espectrais. Além disto, deve-se evitar a superposição de diversos efeitos. Desta forma, se o sal de origem do elemento a ser determinado for um cloreto, as espécies interferentes deverão ser preparadas a partir de cloretos. Mesmo assim, isto não é simples, porque o íon cloreto pode perturbar alguns equilíbrios importantes. Nestes casos, o efeito do íon cloreto deve ser previamente avaliado.

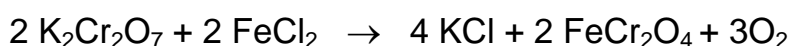
As interações de volatilização - a volatilização de partículas sólidas em gases quentes é um dos processos menos investigados em espectrometria de chama, mas muitas conjecturas podem ser feitas. Deve-se considerar que o elemento a ser determinado pode reagir com os concomitantes da amostra, assim como com os gases da chama. Estas reações podem influenciar a volatilização, e quando esta influência varia com a presença ou ausência de um interferente, tem-se uma interferência do tipo volatilização do soluto. Como já se destacou, as interferências de volatilização podem tanto aumentar como diminuir o sinal analítico.

Pode-se assumir que, uma chama laminar com mistura prévia de gases combustível e oxidante, as partículas sólidas experimentam a volatilização logo que entram na zona de combustão primária. A volatilização depende das dimensões e do tempo de residência (altura de observação) das partículas. Conseqüentemente, a ocorrência de uma interação de volatilização pode depender sensivelmente da altura de observação. É interessante observar que um sal totalmente inerte também pode influenciar a volatilização do elemento de interesse. Se o ponto de ebulição do sal interferente for menor que a temperatura da chama, a volatilização será determinada pela transferência de calor. Assim, a adição de um sal relativamente volátil (haletos alcalinos, por exemplo) retardará o aquecimento das partículas sólidas e, conseqüentemente, a volatilização das espécies menos voláteis. Neste caso, a ocorrência desta interferência depende da altura da observação.

A formação de uma nova combinação do elemento M (a ser determinado) com uma espécie B, no lugar da espécie A, modificará evidentemente sua volatilização.



Apesar destas interações terem sido comentados anteriormente, neste ponto será feita uma análise complementar. Nas chamas, podem ocorrer combinações antes da volatilização. Do ponto de vista cinético, trata-se de uma competição entre a volatilização antes da combinação e, a ocorrência de uma nova combinação. Por exemplo, a depressão da atomização de crômio pelo ferro, parece ser devida à formação de cromita ($FeCr_2O_4$), através da reação que ocorre a $580^\circ C$:



ou seja, esta reação, dando origem a um composto refratário, pode ocorrer antes da volatilização do dicromato.

Estas combinações, geralmente contendo oxigênio em suas estruturas, tem volatilidades diferentes do sal de origem do elemento a ser determinado. A existência e a estequiometria destes compostos são, hoje, bem estabelecidos: são os sólidos cuja fórmula geral é $M_xM'_yO_z$. Quando M e M' são dois metais, tem-se os óxidos duplos metálicos, do tipo MM'_2O_4 ($MgAl_2O_4$ - espinel) ou do tipo $MM'O_3$ ($CaTiO_3$ - perowskita; $FeTiO_3$ - ilmenita). Em outros casos, quando M' é um elemento não metálico, pode-se considerar também a formação de óxidos duplos. A formação de pirossais, como

$\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ é um dos exemplos. Deve-se lembrar que nas temperaturas relativamente altas das chamas, os óxidos podem reagir entre si formando novas fases com estabilidade térmica maior.

Este tipo de interferência pode ser total ou parcialmente eliminado, adicionando-se à solução da amostra, um excesso de outro elemento que forme com o interferente um composto mais estável do que aquele que seria formado com o elemento a ser determinado.

Um dos exemplos mais clássicos, é a adição de lantânio para concorrer com o cálcio (ou o magnésio) pelos elementos interferentes (Si, Al) em chama ar- C_2H_2 (~ 2250°C).

É oportuno observar que, além de o La ser adicionado em excesso, cerca de 1000 vezes o teor de Ca ou Mg, sua afinidade pelo oxigênio também é maior. O estrôncio também pode fazer o mesmo papel do lantânio. No entanto, sua utilização é limitada à soluções que não contenham sulfato em altas concentrações (reação de precipitação de SrSO_4).

Uma outra alternativa para eliminar estes efeitos interferentes é a adição de ligantes para a formação de complexos. O elemento a ser determinado deve formar um complexo que seja quimicamente resistente e pouco dissociável, para que a reação com o interferente seja minimizada. Desta forma, o metal entra na chama "protegido" pelo agente complexante, o qual é posteriormente destruído na chama, permitindo a atomização.

Desde que interferências desta natureza são baseadas na formação de compostos ou fases termicamente estáveis, as mesmas são altamente dependentes da temperatura da chama. A maioria destas interferências desaparecem ou não se manifestam em chama ar- N_2O (~2850 °C), pois a temperatura é suficiente para volatilizar os óxidos. Além disso, a atmosfera redutora na zona de combustão interna desta chama age quimicamente sobre os óxidos.

Por outro lado, voltando à interpretação dada à interferência de ferro sobre o cromo, ou seja, supondo-se a formação de cromita, devem ser feitos os seguintes comentários. Esta interferência se manifesta em chama redutora ar- C_2H_2 , quando os metais estão reduzidos, seja na forma metálica ou na forma de carbetos. Se isto é verdade, a formação de cromita é menos provável. Uma das hipóteses formuladas para explicar esta, e outras interferências (Co e Ni), é a formação de carbetos mistos. Outra possibilidade seria a dos elementos interferentes consumirem os constituintes

redutores, principalmente o carbono, e a baixa pressão parcial de oxigênio fique à disposição para reagir com o cromo, formando um óxido refratário.

Por outro lado, deve-se observar que a redução do elemento a ser determinado para metal ou carbetos pode acelerar ou retardar a volatilização. Sabe-se que o ponto de ebulição é freqüentemente tomado como uma referência para a volatilidade. Assim, Mg, Ca, Sr, Ba, Cr e Mn apresentam, nesta forma, os pontos de ebulição mais baixos para estes elementos. Para outros, os óxidos é que são menos refratários, tais como B_2O_3 , SiO, TiO_2 , V_2O_3 , MoO_3 , FeO_3 , CaO ou NiO, e, para alguns, são os carbetos, como BaC e AlC.

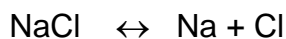
Um caso interessante é o dos elementos do grupo da platina. Seus óxidos são relativamente voláteis, mas as formas metálicas não. Os pontos de ebulição dos metais estão acima de $3000^\circ C$, e todos os elementos deste grupo são facilmente reduzidos para os metais correspondentes em chama ar- C_2H_2 . Conseqüentemente, a atomização destes elementos fica prejudicada. Além disso, os elementos do grupo tendem a formar aglomerados, e reagem entre si dando origem a ligas. Assim a determinação de ouro na presença de outros metais nobres pode apresentar sérias dificuldades. Uma possível solução para eliminação das interações, é o emprego da solução de cianeto de potássio, ou o uso da solução contendo cádmio e cobre. Procedimento similar é recomendado para a determinação de platina em chama ar- C_2H_2 . Nestes casos, o cianeto age como ligante, minimizando as interações intermetálicas. Atribui-se às combinações de cádmio e cobre, ou mesmo sódio e cobre, uma ação oxidante sobre os elementos do grupo da platina. Estas combinações denominadas de tampões espectroscópicos oxidantes também ocorrem para dispersar as partículas na chama, dificultando a formação de aglomerados.

Nas Interações no equilíbrio dissociação / combinação estas combinações levam a uma diminuição na dissociação molecular e são causadas pela presença de uma outra espécie química em excesso na solução a ser analisada. Como conseqüência, estas interações diminuem a absorbância. Em alguns casos, esta diminuição pode ser da ordem de 50% em relação ao sinal obtido para uma solução pura.

Um dos exemplos mais interessantes é o efeito do íon comum, lembrando que, o valor de pA aumenta pela presença de um ácido que contenha o ânion A^- . Conseqüentemente, o equilíbrio da reação,



é deslocado no sentido da combinação, Assim, se tomarmos o equilíbrio de dissociação do cloreto de sódio como exemplo,



em meio de ácido clorídrico, o excesso de cloro desloca o equilíbrio de dissociação no sentido da combinação, levando a uma diminuição da população de átomos de sódio por recombinação com o cloro. Assim, uma solução $4\mu\text{g mL}^{-1}$ Na (NaCl) em 6 mol l^{-1} HCl poderá apresentar uma absorvância (a $589,0\text{nm}$) 25% menor que a referente à mesma solução padrão em água. Deve ser enfatizado, entretanto, que a ação da massa do cloreto só será notada a partir de uma concentração elevada. Soluções diluídas de HCl ($<0,02 \text{ mol l}^{-1}$) não causam nenhum efeito apreciável.

Além do íon comum, outras espécies devem ser consideradas. Assim, de um modo geral, um composto qualquer, facilmente dissociável, pode reduzir a pressão parcial dos átomos do elemento a ser determinado.

Interações no equilíbrio ionização / deionização

Quando dois metais ionizáveis M_1 e M_2 estão presentes em uma chama, entre os átomos, íons e elétrons estabelecem-se os equilíbrios:



Se M_1 é o elemento a ser determinado e M_2 é um segundo elemento presente na mesma amostra, o aumento na pressão parcial de elétrons na chama, causado por M_2 , diminui a ionização de M_1 . Conseqüentemente, a população de átomos M_1 no estado fundamental será aumentada. Por este motivo, as interações de ionização levam a um aumento na absorvância.

Deve ser considerado que os íons produzidos química e/ou termicamente, também tem sua população diminuída por recombinação com os elétrons.

Os elementos mais sensíveis às interações de ionização são os metais

alcalinos e alcalino-terrosos, cujos potenciais de ionização são relativamente baixos. Estas interações são mais marcantes em chamas mais quentes.

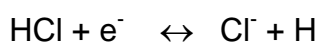
Dentre os casos mais comuns de interações de ionização podem ser destacados dois exemplos: a ionização do potássio em chama ar- C_2H_2 e a do cálcio em chama $N_2O-C_2H_2$. No primeiro caso, se a amostra contiver sódio em altas concentrações ($>500 \text{ mg.L}^{-1}$) e um teor de potássio de 4 mg.L^{-1} , um aumento de 20% (ou mais) na absorvância poderá ser observado, comparativamente ao sinal gerado por uma solução pura 4 mg.L^{-1} K. No segundo caso, em chama $N_2O-C_2H_2$, se a amostra contiver potássio em altas concentrações ($>200 \text{ mg.L}^{-1}$) e o teor de cálcio for de 4 mg.L^{-1} , um aumento maior que 100% na absorvância do cálcio poderá ser observado.

Estas interações são bem conhecidas e podem, como devem, ser exploradas beneficentemente. Por isso, a prática da utilização dos chamados tampões de ionização é comum, quando se pretende determinar elementos que se ionizam nas chamas utilizadas. O tampão de ionização é simplesmente um segundo elemento que será adicionado às soluções-padrão e às amostras, de forma a aumentar a pressão parcial de elétrons na chama. A concentração destes elementos deve ser tal que, a partir de um determinado valor, o efeito da interação de ionização seja constante. Isto é possível em muitas aplicações.

Na perturbação da ionização por ácidos, os equilíbrios de ionização são igualmente deslocados por ácidos em excesso. No caso do ácido clorídrico, a seguinte interação deve ocorrer: - nas chamas não se formam somente íons positivos, mas também ânions, notadamente íons cloreto. A afinidade do cloro por elétrons sendo elevada ($3,78 \text{ eV}$) permite:



e assim, para o ácido clorídrico,



Neste caso particular, os elétrons são capturados pela espécie interferente ao invés de serem liberados, e o equilíbrio de ionização do elemento a ser determinado,



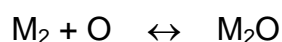
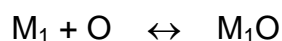
é deslocado da esquerda para a direita, ou seja, no sentido da ionização, e a interferência será negativa.

No caso de outros ácidos, existem algumas referências ao ácido fosfórico. Em chamas frias este ácido pode aumentar a ionização, ao passo que em chamas quentes

este mesmo ácido é capaz de deionizar.

Nas interações de óxido-redução, sabe-se que o grau de dissociação dos óxidos depende da temperatura e, particularmente, das condições redutoras da chama. A pressão parcial das espécies químicas redutoras (H, C e C₂) pode ser aumentada pela composição dos gases, aumentando-se a proporção de combustível na mistura, ou nebulizando-se um solvente orgânico na chama. Deve-se notar que, apesar de o solvente orgânico não ser caracterizado como um interferente químico, ele concorrerá para aumentar o grau de dissociação de óxidos refratários.

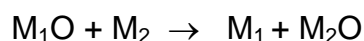
Por outro lado, seja M₁ um elemento a ser determinado e M₂ um outro elemento presente na mesma amostra. Se estes dois elementos forem oxidáveis, os seguintes equilíbrios podem ocorrer:



O oxigênio sendo consumido por recombinação com M₂ na fase vapor, terá sua pressão parcial diminuída. Consequentemente, a formação do óxido M₁O poderá ser limitada, e um aumento na absorvância M₁ ser verificado.

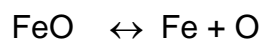
As interações de óxido-redução se manifestam em chamas redutoras nas quais a pressão parcial de oxigênio é pequena.

Em outras palavras, a reação:

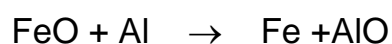


representa este fenômeno. Se a concentração de M₂ for elevada, esta reação pode ocorrer por simples efeito de ação da massa. Obviamente, as constantes de formação de M₁O e M₂O podem ser utilizadas para uma previsão.

Em chama ar-C₂H₂ redutora, por exemplo, a sensibilidade do ferro aumenta consideravelmente relativamente a uma chama estequiométrica. Neste caso, o equilíbrio,



é deslocado no sentido da dissociação, face ao próprio caráter desta chama. Entretanto, pode-se prever que a pressão parcial de oxigênio pode ser diminuída na presença de alumínio:



No entanto, esta explicação para a interferência de Al sobre o Fe, baseada nas constantes de equilíbrio para a formação dos óxidos respectivos, parece não ter

fundamento, quando a pressão parcial de oxigênio excede os valores considerados em condições de equilíbrio. De fato, esta e as reações de competição pelo oxigênio na fase vapor para explicar a interferência de alumínio sobre o vanádio em chama $C_2H_2-N_2O$, assim como outras, são bastante improváveis.

Aspectos gerais das interferências em chama

Entre as dificuldades encontradas na espectrometria de absorção atômica com e "sem 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 toda e qualquer modificação da absorbância, considerada para uma dada concentração do elemento de interesse, devido à presença do meio sujeito à análise. Paralelamente, fala-se do "efeito de matriz", e como o nome indica, deve ser entendido como um conjunto de efeitos, ou mais precisamente pela resultante de efeitos provocados pela matriz sobre o elemento a ser determinado. O termo "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 no outro (supercompensação). Enfim, uma interação é uma perturbação particular devido a ação de uma certa espécie química 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 conseqüência, 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 porcentagem de 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.

As interferências em absorção atômica podem subdivididas em três grandes grupos:

- interferência espectrais - resultam das superposições de raios ou de bandas de absorção ou de emissão;

- interferências físicas - são causadas por modificações nas propriedades físicas das soluções, produzindo uma variação na quantidade de solução nebulizada na chama. Estes efeitos são considerados não específicos, ou seja, independem do elemento a ser determinado;

- interferências químicas - a este grupo pertencem as interações. Os efeitos são específicos, sendo governados pela composição química das amostras. São todos os efeitos causados por reações físico-químicas que afetam a atomização, As perturbações causadas pela ionização, serão classificadas como químicas, uma vez que este efeito não é unicamente térmico, mas influenciado pela composição química da amostra.

Existe uma outra classificação que se baseia nas recomendações da IUPAC de 1968 e que são apresentadas em documento complementar a este texto.

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 & Sons Ltda, Chichester, England, 1999.
3. Butcher, D.J.; Sneddon, J., A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, Inc., 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 Press, Inc., Florida, 1983.
6. Tsalev, D.L., Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice. Volume III. Boca Raton, CRC Press, Inc., 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.