

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado

**INVESTIGAÇÕES SOBRE A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM MATERIAIS
BIOLÓGICOS, ESTABILIZAÇÃO, ATOMIZAÇÃO E CORREÇÃO DE FUNDO
BASEADA NO EFEITO ZEEMAN PARA O FÓSFORO E DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA**

Fábio Grandis Lepri

Florianópolis – SC

2009

Universidade Federal de Santa Catarina
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

**INVESTIGAÇÕES SOBRE A DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE EM MATERIAIS
BIOLÓGICOS, ESTABILIZAÇÃO, ATOMIZAÇÃO E CORREÇÃO DE FUNDO
BASEADA NO EFEITO ZEEMAN PARA O FÓSFORO E DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO UTILIZANDO ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA E MOLECULAR DE ALTA RESOLUÇÃO COM FONTE
CONTÍNUA**

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Química como parte dos requisitos
para a obtenção do grau de Doutor
em Química

Fábio Grandis Lepri
Orientador: Dr. Bernhard Welz
Co-Orientadores: Dr. Eduardo Carasek da Rocha
Dr. Margaretha T.C. de Loos-Vollebreght

Florianópolis, dezembro de 2009

AGRADECIMENTOS

Ao professor Bernhard Welz, por toda atenção e dedicação dispensada a esta tese, sem nunca perder a paciência e o bom humor, e também por todas as oportunidades oferecidas durante o período do doutorado.

Aos professores Adilson Curtius, Eduardo Carasek e Vera Frescura, por toda orientação, atenção e por terem acreditado em mim.

À professora Greet de Loos-Vollebregt, pelo convite para desenvolver parte deste trabalho sob sua orientação e pela atenção dispensada.

Aos professores Ricardo Santelli e Anderson Schwingel Ribeiro, por terem aceitado avaliar esta tese. Agradeço também aos professores Ivan Gonçalves de Souza, Luiz Madureira e Gustavo Micke por participarem da correção deste trabalho.

Aos meus amigos dos labs 207, 209 e 211: Alessandra, Anderson, Mariana, Tatiana, Tatiane, Ingrid, Luciano, Eduardo, Éder, Daiane Paula, Fred, Jessee, Jairo e Edmar por toda ajuda e carinho durante todo o período do doutorado. Agradecimento em especial para o meu grande amigo Daniel, por toda ajuda, conselhos e discussões científicas durante o doutorado. Agradecimento especial também para Morgana, Rennan e Hadla por toda ajuda durante a o período de doutorado.

À Ana do Espírito Santo Becker por todo seu carinho, amizade, ajuda em momentos difíceis e por ter acreditado em mim.

Aos amigos que fiz na Holanda, Sabina, Leandro, Antônio, Richard, Pedro, Gilberto e Renata, por todo carinho e atenção. Agradeço também pelo suporte técnico oferecido por Joop Padmos durante meu trabalho na TU Delft.

À minha família, por ter sempre acreditado em mim, em especial para minha mãe, por quem tenho profundo respeito e admiração.

À Grace e Jadir, da secretaria de Pós-Graduação do departamento de química da UFSC.

Ao CNPQ, pelo apoio financeiro, e Analytik Jena, pela doação e manutenção do protótipo.

Agradeço, por último, mas não menos importante, a Deus, por ter estado sempre ao meu lado durante toda minha vida.

SUMÁRIO

RESUMO	i
ABSTRACT	iii
LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	x
ABREVIATURAS	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS)	1
1.1.1. Histórico	1
1.1.2. Instrumentação	1
1.1.3. Interferências e correção de fundo	2
1.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)	5
1.2.1. Histórico	5
1.2.2. Instrumentação	7
1.2.3. Estabilização ativa do comprimento de onda	9
1.2.4. Correção de eventos espectrais contínuos	9
1.2.5. Correção de eventos espectrais descontínuos	10
1.2.6. Espectrometria de absorção molecular (MAS)	11
1.2.7. Vantagens da HR-CS AAS	12
1.3. Determinação de enxofre	14
1.3.1. Determinação de enxofre por espectrometria de absorção molecular (MAS)	14
1.3.2. Determinação de enxofre por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS)	15
1.4. Determinação de fósforo	17
1.4.1. Determinação de fósforo por espectrometria de absorção atômica com fonte de linha	17
1.4.2. Determinação de fósforo por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)	20
1.4.3. Erros de correção de fundo em espectrometria de absorção atômica com fonte de atribuídos à espécie molecular PO	21
1.5. Determinação de elementos traço em carvão	23
1.6. Análise direta de sólidos (SS)	25

2. OBJETIVOS	28
2.1. Gerais.....	28
2.2. Específicos.....	28
PARTE 1 – DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE VIA MONOSSULFETO DE CARBONO (CS) EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS POR SS-HR-CS GF MAS	30
3. MATERIAIS E REAGENTES	30
3.1. Instrumentação.....	30
3.2. Reagentes e amostras	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1. Uso de modificador químico e otimização do programa de temperatura	34
4.2. Calibração, parâmetros de mérito e determinações.....	42
PARTE 2 – INVESTIGAÇÃO DE MODIFICADORES QUÍMICOS, DO MECANISMO DE ATOMIZAÇÃO E DO USO DA CORREÇÃO DE FUNDO BASEADA NO EFEITO ZEEMAN PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO POR HR-CS GF AAS	45
5. MATERIAIS E REAGENTES	45
5.1. Instrumentação.....	45
5.2. Reagentes e amostras	47
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
6.1. Investigação de modificadores para o fósforo utilizando a HR-CS GF AAS.....	48
6.2. Investigação da correção de fundo baseada no efeito Zeeman para determinação de fósforo por GF AAS.	56
6.2.1. Determinação de fósforo por GF AAS com Z-BC na ausência de modificador químico	56
6.2.2. Determinação de fósforo por GF AAS com Z-BC na presença de NaF como modificador químico	59
6.2.3. Determinação de fósforo por GF AAS com Z-BC na presença de Pd e da mistura de Pd+Ca com modificador químico.....	62
6.2.4. Investigação da Z-BC para determinação de fósforo por HR-CS GF AAS.....	66
PARTE 3 – DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS TRAÇO EM CARVÃO ATIVADO E FULIGEM POR SS-HR-CS GF AAS	69
7. MATERIAIS E REAGENTES	69

7.1. Instrumentação.....	69
7.2. Reagentes.....	70
7.2.1. Análises por SS-HR-CS GF AAS	70
7.2.2. Análises por ICP OES	70
7.3. Materiais de referência e amostras	71
8. RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
8.1. Otimização do programa de temperatura.....	72
8.2. Correção automática para eventos espectrais contínuos.....	77
8.3. Correção para fundo estruturado	78
8.4. Determinações simultâneas e extensão da faixa linear de trabalho.....	86
8.5. Determinação e parâmetros de mérito	89
8.6. Temperatura de início de reações exotérmicas e resultados obtidos por SS-HR-CS GF AAS.....	95
9. CONCLUSÕES	98
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
PRODUÇÃO CINÉTICA GERADA DURANTE O PERÍODO DE DOUTORADO	111

RESUMO

Na primeira parte do presente trabalho foi proposto um método para a determinação de S *via* CS em materiais biológicos por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e vaporização em forno de grafite usando análise direta de sólidos (SS-HR-CS GF MAS). O uso de 40 µg de Pd como modificador químico possibilitou o emprego de uma pirólise de 900 °C para padrão aquoso contendo tiouréia e amostras biológicas. A adição da mistura gasosa de CH₄ 4% v/v em Ar como gás auxiliar durante a etapa de pirólise não favoreceu a formação de CS, tanto para padrão aquoso quanto para as amostras. A calibração com padrões aquosos preparados a partir de tiouréia forneceu resultados concordantes para a análise de cinco materiais de referência certificados (CRM), com 95% de confiança, demonstrando a boa exatidão do método proposto. O LOD obtido foi de 0,03 mg g⁻¹ de S, baseado numa massa média de 0,50 mg de amostra.

Na segunda parte do trabalho a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GF AAS) foi utilizada para investigar modificadores químicos para o P, assim como seu mecanismo de atomização. Sem modificador o P foi vaporizado exclusivamente sob a forma de PO, e com uso de La ou NaF uma mistura de P atômico e PO foi formada. O uso de Pd e suas misturas com Ca ou ácido ascórbico resultou na formação de P atômico. A correção de fundo baseada no efeito Zeeman (Z-BC) foi avaliada para a determinação de P por espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e atomização em forno de grafite (LS GF AAS com Z-BC), em 213,6 nm, sem uso de modificador químico e com uso de NaF, Pd e da mistura de Pd+Ca. A curva de calibração para o P apresentou perfil não-linear típico para as curvas obtidas por Z-BC, e o efeito de *roll-over* foi evidenciado para absorvância de 0,4 na presença de NaF ou de Pd como modificador. O fundo estruturado causado pelo PO, formado sem uso de modificador ou na presença de NaF ou mesmo de Pd, foi eficientemente corrigido pela Z-BC.

A terceira parte deste trabalho apresenta o desenvolvimento de um método para a determinação de Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, e V em amostras de carvão ativado e fuligem por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite usando análise direta de sólidos (SS-HR-CS GF AAS). O uso de modificador químico não foi necessário e as temperaturas

de pirólise utilizadas para as análises foram de 700 °C para o Mn e 1000 °C para todos os outros elementos. A determinação foi realizada com calibração com padrões aquosos para Cu, Fe e Mo, demonstrando a liberdade de interferências do método proposto. Para o Ni a calibração com padrões aquosos pode ser realizada utilizando-se somente pixel central para avaliação do sinal analítico, desta forma, o fundo estruturado causado pelo espectro rotacional de absorção da molécula de SiO foi separado espacialmente do sinal do Ni devido a alta resolução do monocromador usado na técnica. A correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC) foi utilizada para eliminar o fundo estruturado causado por SiO e por uma molécula contendo S na determinação de Ni em 213,003 nm e V em 318,540 nm. Para a determinação de Cr, Mn e V a calibração foi realizada com CRM sólido. O uso das asas da linha para aumentar a faixa linear de trabalho para o Fe permitiu a determinação simultânea deste elemento e de Cr nas vizinhanças da linha principal do Cr em 357,868 nm. Os resultados obtidos para a análise de CRM foram concordantes com os valores certificados com 95% de confiança, demonstrando a boa exatidão do método proposto. Os resultados obtidos por SS-HR-CS GF AAS foram comparados com os obtidos por ICP OES após digestão ácida das amostras assistida por microondas. O melhor limite de detecção obtido (LOD) foi de 6,0 µg kg⁻¹ para a determinação de Ni utilizando sua linha principal em 232,003 nm.

ABSTRACT

In the first part of this work a method was proposed for S determination *via* CS in biological materials by high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry and vaporization in a graphite tube using direct solid sampling (SS-HR-CS GF MAS). The use of 40 μg of Pd as modifier allowed to use a pyrolysis temperature of 900 $^{\circ}\text{C}$ for aqueous standards prepared from thiourea and biological samples. The addition of a mixture of 4% v/v CH_4 in Ar during the pyrolysis stage did not contribute in the formation of CS, for the aqueous standard and samples. Calibration against aqueous standards prepared from thiourea resulted in agreement between the obtained and certified values for the analysis of five certified reference materials (CRM), with 95% of confidence interval, showing good accuracy of the proposed method. A LOD of 0.03 mg g^{-1} of S was obtained by the proposed method, based on a mass of 0.50 mg of sample.

In the second part high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS) was used to investigate chemical modifiers for P, as well as its atomization mechanism. Without modifier P was vaporized exclusively as PO, and with La or NaF a mixture of atomic P and PO was obtained. The use of Pd and its mixtures with Ca or ascorbic acid resulted in atomic P formation. The investigation of Zeeman background correction (Z-BC) for phosphorus determination by line source atomic absorption spectrometry using graphite furnace atomization (LS GF AAS with Z-BC), and the P non-resonant doublet at 213.6 nm, was carried out in the absence of a modifier and in the presence of NaF, Pd and the mixture of Pd+Ca as chemical modifiers. The P calibration curve presented a non-linear shape typical for the calibration curves obtained by Z-BC, and the roll-over effect was visualized for a signal of 0.4 in absorbance in the presence of NaF or Pd as chemical modifiers. The structured background due to PO, formed without chemical modifier or in presence of NaF or even Pd, was efficiently corrected by the Z-BC.

The third part of this work describes the development of a method for trace element determination in charcoal and carbon black samples by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry and atomization in a graphite furnace using solid sampling (SS-HR-CS GF AAS). The use of a chemical modifier was not necessary and the pyrolysis temperatures used for the analysis were 700 $^{\circ}\text{C}$

for Mn and 1000 °C for all other elements. The calibration was performed against aqueous standards for the determination of Cu, Fe and Mo, showing the freedom of interferences offered by the proposed method. For Ni the calibration was performed against aqueous standards using only the center pixel for signal evaluation. In this way the structured background absorption caused by the SiO molecule was spatially separated from the analytical signal due to the high resolution of the monochromator. Least-squares background correction (LSBC) was used for eliminating of the structured background caused by the SiO and by an S containing molecule on the determination of Ni at 232.003 nm and V at 318.540 nm. For Cr, Mn and V the calibration was performed against solid CRM. The use of the line wings resulted in extension of the linear working range for Fe and allowed the simultaneous determination of this element together with Cr in the vicinity of the principal Cr line at 357.868 nm. The results for the CRM analysis were in agreement with the certified values with 95% of confidence limit, showing good accuracy of the proposed method. The results obtained by SS-HR-CS GF AAS were compared with those obtained by ICP OES after microwave assisted acidic digestion of the samples. The best limit of detection was 6.0 $\mu\text{g kg}^{-1}$ obtained for Ni using its principal line at 232.003 nm.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação esquemática do HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3 ou 4) atomizador (chama ou forno de grafite), (5) fenda de entrada do monocromador, (6) espelhos parabólicos, (7) prisma *Littrow*, (8) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (9) rede *echelle*, (10) detector CCD.⁴ 7
- Figura 2.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma fibra de celulose preparada pelo processo de Lyocell com carvão ativado (100%) incorporado.⁸³ 24
- Figura 3.** Acessórios para introdução de sólidos no atomizador eletrotérmico (a) manual e (b) automático (Analytik Jena). 26
- Figura 4.** Espectro de absorvância integrada para o CS por SS-HR-CS GF MAS em padrão aquoso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (5,0 μg de S), $T_p=200$ °C e $T_v=2500$ °C. A linha em vermelho representa o comprimento de onda avaliado em 258,033 nm usado para a determinação de S. 33
- Figura 5.** Estudo da massa de modificador para o CS no padrão aquoso de S (2,0 μg) e nas amostras de farelo de milho e de folha de maçã NIST 8433 e NIST 1515, respectivamente, utilizando W (600 μg) como modificador químico permanente, $T_p=600$ °C e $T_v=2500$ °C. 35
- Figura 6.** Curvas de pirólise ($T_v=2500$ °C) e vaporização ($T_p=400$ °C) por SS-HR-CS GF MAS para o CS no padrão aquoso de sulfato de amônio (1,0 μg de S): (-■-) sem modificador, (-●-) com Ca, com (-▲-) Pd e (-▼-) padrão aquoso de tiouréia (2,0 μg de S) com Pd. Todas as curvas foram medidas com uso de W (600 μg) como modificador permanente.....37
- Figura 7.** Curvas de pirólise ($T_v=2500$ °C) e vaporização ($T_p=900$ °C) por SS-HR-CS GF MAS para o CS nas amostras NIST 8433: (-■-) sem modificador, (-●-) com Ca e (-▲-) com Pd; NIST 1568a: (-▲-) sem modificador e (-◆-) com Pd; e NIST 1515 (-◄-) com Pd. Todas as curvas foram medidas com uso de W (600 μg) como modificador permanente.....40
- Figura 8.** Absorvância em função do tempo para o CS na amostra NIST 8433 usando Pd (40 μg) como modificador, (a) $T_p=200$ °C e (b) $T_p=1000$ °C, e $T_v=2500$ °C para (a) e (b). As linhas pontilhadas em azul representam os limites de integração do sinal transiente. 42

- Figura 9.** Absorvância em função do comprimento de onda e tempo (a) e espectro de absorvância integrada (b) para 10,0 µg de P obtido por HR-CS GF AAS sem uso de modificador químico, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. As linhas pontilhadas em (b) representam a posição do dublete não-ressonante do P em 213,547 nm e 213,618 nm. 49
- Figura 10.** Absorvância em função do tempo para 10,0 µg de P obtido por HR-CS GF AAS sem uso de modificador químico, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Atomização e integração durante 3 s e (b) durante 10 s. 50
- Figura 11.** Absorvância em função do comprimento de onda e tempo para 6,0 µg de P obtido por HR-CS GF AAS com plataforma de T_a e sem uso de modificador químico, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$ 51
- Figura 12.** Espectro obtido para 1,0 µg de P por HR-CS GF AAS com 10 µg de La como modificador químico, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Absorvância em função do comprimento de onda e tempo e (b) espectro de absorvância integrada após LSBC para PO. As linhas pontilhadas em (b) representam a posição do dublete não-ressonante do P em 213,547 nm e 213,618 nm. 52
- Figura 13.** Espectro por HR-CS GF AAS com $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Absorvância em função do comprimento de onda para 5 µL de HNO_3 5% v/v e (b) absorvância em função do comprimento de onda e tempo após LSBC para $\text{PO}+\text{NO}$. A linha pontilhada em (a) representa a posição da linha principal do P em 213,618 nm. 53
- Figura 14.** Absorvância em função do comprimento de onda e tempo (a) e espectro de absorvância integrada após LSBC (b) obtido para 1,0 µg de P por HR-CS GF AAS com 20 µg de NaF como modificador químico, $T_p=1100\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. As linhas pontilhadas em (b) representam a posição do dublete não-ressonante do P em 213,547 nm e 213,618 nm. 54
- Figura 15.** Absorvância em função do comprimento de onda e tempo obtido para 3,0 µg de P por HR-CS GF AAS com (10+5) µg de Pd+Ca como modificador químico, $T_p=1700\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$ 55
- Figura 16.** Curva de calibração para o P medida em 213,6 nm por GF AAS com Z-BC sem uso de modificador; (—■—) sinal de absorção atômica corrigido do fundo e (—△—) sinal do fundo; $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$; $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$ 57

- Figura 17.** Sinais transientes obtidos por GF AAS com Z-BC para absorção atômica do P (linha contínua) e fundo (linha tracejada) em 217,6 nm sem uso de modificador químico. $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) 5,0 μg de P; (b) 1,0 μg de P. 58
- Figura 18.** Curva de calibração para o P medida em 213,6 nm por GF AAS com Z-BC usando 20 μg de NaF como modificador; (—■—) sinal de absorção atômica corrigido do fundo e (—△—) sinal do fundo; $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$; $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$ 60
- Figura 19.** Sinais transientes obtidos por GF AAS com Z-BC para o P (linha contínua) e fundo (linha tracejada) em 217,6 nm usando NaF (20 μg) como modificador, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) branco; (b) 0,1 μg de P; (c) 3,0 μg de P; (d) 20,0 μg de P. 62
- Figura 20.** Curva de calibração para o P medida em 213,6 nm por GF AAS com Z-BC usando Pd (10 μg) como modificador; (—■—) sinal de absorção atômica corrigido do fundo e (—△—) sinal do fundo, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$; $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$ 63
- Figura 21.** Sinais transientes obtidos por GF AAS com Z-BC para o P (linha contínua) e fundo (linha tracejada) em 217,6 nm usando Pd (10 μg) como modificador, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) 0,2 μg de P; (b) 2,0 μg de P; (c) 7,0 μg de P; (d) 20,0 μg de P. 64
- Figura 22.** Sinais transientes obtidos por GF AAS com Z-BC para o P (linha contínua) e fundo (linha tracejada) em 217,6 nm usando Pd+Ca (10+5 μg) como modificador, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) branco; (b) 0,25 μg de P; (c) 0,5 μg de P; (d) 1,0 μg de P. 66
- Figura 23.** Espectro de absorvância integrada medido por HR-CS GF AAS com Z-BC para o P (0,5 μg) sem uso de modificador químico nas vizinhanças de 217,618 nm, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) sem aplicação do campo magnético, (b) sob aplicação do campo e (c) a diferença entre a e b. 67
- Figura 24.** Espectro de absorvância integrada medido por HR-CS GF AAS com Z-BC para o P (0,5 μg) usando Pd+Ca (10+5 μg) como modificador químico nas vizinhanças de 217,618 nm, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) sem aplicação do campo magnético, (b) sob aplicação do campo e (c) a diferença entre a e b. 68
- Figura 25.** Curvas de pirólise e atomização para Cr e Cu em padrão aquoso e amostras de carvão. As linhas pontilhadas em azul representam as temperaturas utilizadas para as determinações. 73

- Figura 26.** Curvas de pirólise e atomização para Fe e Mn em padrão aquoso e amostras de carvão. As linhas pontilhadas em azul representam as temperaturas utilizadas para as determinações..... 74
- Figura 27.** Curvas de pirólise e atomização para Ni e V em amostras de carvão e padrão aquoso. As linhas pontilhadas em azul representam as temperaturas utilizadas para as determinações..... 75
- Figura 28.** Curvas de pirólise e atomização para Mo em amostras de carvão e padrão aquoso. As linhas pontilhadas em azul representam as temperaturas utilizadas para as determinações..... 76
- Figura 29.** Absorvância em função do tempo para o Cr em 357,868 nm na amostra NIST 1635, $T_p=200\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2650\text{ }^\circ\text{C}$. As linhas pontilhadas representam os limites de integração do sinal transiente. 77
- Figura 30.** Absorvância em função do tempo para o V na amostra BCR 181, utilizando $T_p=1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2650\text{ }^\circ\text{C}$ 78
- Figura 31.** Espectro obtido por SS-HR-CS GF AAS na região da linha principal do Ni em 232,003 na amostra NIST 1635, $T_p=1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2500\text{ }^\circ\text{C}$ 79
- Figura 32.** Absorvância em função do tempo (a) para o Cr em 357,869 nm e espectro de absorvância integrada (b) para o Cr em $357,869 \pm 0,5\text{ nm}$ por SS-HR-CS GF AAS na amostra NIST 1635 integrando sinal transiente por 10 s. As linhas pontilhadas em (a) representam os limites de integração do sinal transiente. 80
- Figura 33.** Absorvância em função do tempo (a) para o Cr em 357,869 nm e espectro de absorvância integrada (b) para o Cr em $357,869 \pm 0,5\text{ nm}$ por SS-HR-CS GF AAS na amostra NIST 1635 integrando sinal transiente até 4,5 s. As linhas pontilhadas em (a) representam os limites de integração do sinal transiente. 81
- Figura 34.** Correção por mínimos quadrados na região das linhas de Ni em 232,003 nm e 232,138 nm. (a) espectro tridimensional para amostra obtido somente com correção para eventos contínuos, (b) espectro para o SiO obtido a partir do padrão aquoso de Si e (c) espectro para amostra A6 após a correção por mínimos quadrados. 83
- Figura 35.** Correção por mínimos quadrados para o V por SS-HR-CS GF AAS na amostra A1 em $318,540 \pm 0,24\text{ nm}$. (a) espectro tridimensional para amostra obtido somente com correção para eventos contínuos, (b) espectro para molécula diatômica contendo S obtido a partir do padrão aquoso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e (c) espectro para amostra após a correção por mínimos quadrados. 85

- Figura 36.** Representação da avaliação das asas da linha para a determinação de concentrações maiores. As asas da linha são avaliadas por +1, -1; +2, -2; +3, -3. . 87
- Figura 37.** Curvas de calibração com padrões aquosos para o Fe medidas nas vizinhanças de 258,119 nm utilizando diferentes modos de avaliação do sinal analítico..... 88
- Figura 38.** Espectro obtido por SS-HR-CS GF AAS na amostra A6 nas vizinhanças da linha secundária do Fe em $344,098 \pm 0,25$ nm. 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Programa de temperatura utilizado para a deposição térmica de W sobre a plataforma para análise de sólidos.....	31
Tabela 2. Programa de temperatura utilizado para a determinação de S via CS em amostras biológicas por SS-HR-CS GF MAS.	31
Tabela 3. Estudo da influência da mistura CH ₄ 4% v/v em Ar sobre a sensibilidade do CS por SS-HR-CS GF MAS usando W (600 µg) e Pd (40 µg) como modificador permanente e em solução, respectivamente, T _p =900 °C e T _v =2500 °C.....	39
Tabela 4. Parâmetros de mérito (CP±1) para a determinação de S via CS por SS-HR-CS GF MAS em amostras biológicas usando W (600 µg) e Pd (40 µg) como modificador permanente e em solução, respectivamente. Calibração com padrão aquoso de tiouréia, T _p =900 °C e T _v =2500 °C.....	43
Tabela 5. Valores (mg g ⁻¹) certificados e obtidos (CP±1) para a determinação de S via CS em amostras biológicas por SS-HR-CS GF MAS usando W (600 µg) e Pd (40 µg) como modificador permanente e em solução, respectivamente. Calibração com padrão aquoso de tiouréia, T _p =900 °C e T _v =2500 °C.....	44
Tabela 6. Programa de temperatura para as investigações por HR-CS GF AAS....	46
Tabela 7. Programa de temperatura para as investigações por GF AAS com Z-BC.	46
Tabela 8. Programa de temperatura utilizado para as determinações elementares em amostras de carvão por SS-HR-CS GF AAS.	69
Tabela 9. Programa de tempo e potência utilizado para digestão ácida das amostras assistida por microondas.....	70
Tabela 10. Figuras de mérito para análise de carvão ativado e fuligem por SS-HR-CS GF AAS baseado na introdução de 0,2 mg de amostra no forno de grafite; todos os valores baseados em CP±1, exceto para a determinação de Ni em 232,003 nm, baseada na absorvância integrada utilizando o pixel central (CP) somente.	90
Tabela 11. Resultados (mg kg ⁻¹ , n=5) obtidos para análise de GRM de carvão por SS-HR-CS GF AAS.....	92
Tabela 12. Comparação de resultados (mg kg ⁻¹) obtidos para análise de carvão ativado e fuligem por SS-HR-CS GF AAS e ICP OES (n.d.= não determinado).	93
Continuação da Tabela 12.	94

Tabela 13. Comparação das $T_{\text{início}}$ medidas de RC e calculadas com base nas concentrações de elementos traço determinadas por SS-HR-CS GF AAS presentes em carvão vegetal e fuligem utilizados como aditivos nas fibras de celulose.	96
Tabela 14. Resultados para os cálculos de regressão por PLS para a predição da $T_{\text{início}}$ utilizando a concentração de elementos traço determinados por ICP OES e SS-HR-CS GF AAS como variáveis.	97

ABREVIATURAS

- AAS:** Espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*)
- LS:** Fonte de linha (*line source*).
- LS AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (*line source atomic absorption spectrometry*).
- HCL:** Lâmpada de cátodo oco (*hollow cathode lamp*)
- GF:** Forno de grafite (*graphite furnace*).
- D₂-BC:** Correção de fundo com lâmpada de deutério (*deuterium background correction*).
- Z-BC:** Correção de fundo baseada no efeito Zeeman (*Zeeman-effect background correction*).
- UV:** Ultravioleta (*ultraviolet*).
- HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (*high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry*).
- CCD:** Dispositivo de carga acoplada (*charge coupled device*).
- DEMON:** Monocromador duplo *echelle* (*double-echelle monochromator*).
- S/N:** Sinal/ruído (*Signal-to-noise ratio*).
- LOD:** Limite de detecção (*limit of detection*).
- LSBC:** Correção de fundo por mínimos quadrados (*Least-squares background correction*).
- HR-CS MAS:** Espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (*high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry*).
- CRM:** Material de referência certificado (*certified reference material*).
- ICP-MS:** Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma mass spectrometry*).
- ICP OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*).
- MAS:** Espectrometria de absorção molecular (*Molecular absorption spectrometry*).
- PVSA:** Absorvância selecionada em volume de pixel (*Peak volume selected absorbance*).
- XRFS:** Espectrometria de fluorescência de raio-X (*X-ray fluorescence spectrometry*).
- AFS:** Espectrometria de fluorescência atômica (*atomic fluorescence spectrometry*).
- UV-Vis:** Ultravioleta-visível (*ultraviolet-visible*).

HR-CS GF AAS: Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (*high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry*).

STPF: Forno com plataforma de temperatura estabilizada (*stabilized temperature platform furnace*).

SS: Análise direta de sólidos (*solid sampling analysis*).

RSD: Desvio padrão realtivo (*relative standard deviation*).

1. INTRODUÇÃO

1.1. Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS)

1.1.1. Histórico

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi proposta como técnica analítica para determinações de caráter elementar em trabalhos independentes publicados por Alan Walsh¹ e Alkemade e Milatz² em 1955. Entretanto, Walsh geralmente é reconhecido como o “pai” da técnica, devido à sua insistência durante o período de aproximadamente 1952 a 1962 para que sua idéia fosse aceita. A técnica é baseada na absorção de radiação eletromagnética (fótons) de comprimento de onda específico por átomos neutros em seu estado vapor, para que seus elétrons da camada de valência sejam excitados para um orbital de mais alta energia. Após a permanência por um curto intervalo de tempo (cerca de 10^{-9} s) no estado excitado os átomos retornam a seu estado inicial de energia, emitindo os fótons absorvidos.^{1,2}

Durante o desenvolvimento da técnica de AAS, Alan Walsh concluiu que para medir os espectros de absorção utilizando uma fonte contínua de radiação uma resolução espectral de cerca de 2 pm seria necessária, pois do contrário a grande quantidade de radiação espúria que chegava ao detector causava uma acentuada perda de sensibilidade e linearidade na curva de calibração.

Entretanto, esta resolução estava muito além das apresentadas pelos melhores espectrômetros que ele dispunha em seu laboratório, e o mesmo propôs então o uso de fontes de linha (LS) específicas para cada elemento com o perfil de emissão o mais estreito possível. Desta forma, a função do monocromador era simplesmente a de separar a linha analítica das outras linhas emitidas pela fonte. Este conceito deu início à espectrometria de absorção atômica com fontes de linha (LS AAS).^{1,2}

1.1.2. Instrumentação

Nos tempos atuais, a LS AAS é uma técnica analítica muito bem estabelecida para determinações de caráter elementar. Nesta técnica, lâmpadas de cátodo oco

(HCL) são utilizadas como fontes de radiação específicas para cada elemento a ser determinado. Um atomizador, usualmente uma chama ou um forno de grafite (GF), é utilizado para formar a nuvem de átomos do elemento e um monocromador, de média resolução, é responsável pela separação das linhas emitidas pela fonte.

A linha analítica separada das demais emitidas atinge então um tubo fotomultiplicador, que é utilizado como detector para converter o fluxo de fótons em um fluxo de elétrons, permitindo que o sinal elétrico gerado possa ser amplificado e medido. O uso de uma fonte de linha modulada mecânica ou eletricamente, além de um sistema de amplificação seletiva do sinal ajustado à mesma frequência de modulação da fonte, possibilita a distinção do sinal de absorção do analito de outros sinais indesejáveis, como a emissão de radiação proveniente do atomizador.²

O uso do sistema de modulação de fonte e amplificador torna a LS AAS extremamente seletiva e específica para determinar uma grande parte dos elementos presentes na tabela periódica. Entretanto, esta fonte de emissão limita a região de observação dos fenômenos espectrais à largura da linha emitida pela fonte, negligenciando suas vizinhanças. Além disso, a fonte de linha torna necessário o emprego de um sistema de correção de fundo adicional para controlar possíveis interferências espectrais durante a análise da amostra, aumentando o custo do instrumento. A fonte de linha também torna a LS AAS uma técnica de caráter monoelementar, sendo esta uma de suas principais limitações até os dias de hoje.²

1.1.3. Interferências e correção de fundo

Embora a AAS seja altamente seletiva, a presença de concomitantes na amostra pode ocasionar interferências nas determinações. Tais interferências são devidas a diferença entre o comportamento do analito na amostra e nos padrões de calibração. As interferências podem ser divididas em dois grupos: espectrais e não-espectrais. As interferências não-espectrais são multiplicativas e provocam alterações na inclinação da curva de trabalho. As interferências espectrais são aditivas, mais difíceis de serem controladas e não podem ser corrigidas por técnicas de calibração.

As interferências espectrais estão relacionadas com a absorção e/ou espalhamento da radiação emitida pela fonte, e podem ser causadas por partículas

no volume de absorção, absorção molecular ou mesmo pela coincidência de uma linha de absorção de um elemento concomitante dentro da fenda espectral observada pelo detector, sendo este último o mais raro dos casos.²

Não existe, até hoje, uma técnica para medir exclusivamente absorção atômica. É preciso medir a absorção total da amostra, então a absorção do fundo e por subtração chega-se ao sinal de absorção atômica corrigido do fundo. Portanto, a medida da absorção do fundo é tão importante quanto à medida da absorção total para que se obtenha um sinal de absorção atômica que corresponda a concentração do analito na amostra.

Para controlar estas interferências, corretores de fundo foram desenvolvidos com base em diferentes princípios. Um dos sistemas mais utilizados é o corretor de fundo com lâmpada de deutério (D₂-BC) por apresentar simplicidade, baixo custo e efetividade para correção de certos tipos de fundo. Os requisitos básicos para que este tipo de corretor seja efetivo são:

- A absorção do fundo deve ser a mesma sobre o centro da linha analítica e também sobre a largura da fenda espectral observada pelo detector;
- A frequência de modulação do sistema deve ser capaz de acompanhar as variações de intensidade dos sinais em função do tempo;

Caso algum dos requisitos supracitados não seja totalmente preenchido, o sinal corrigido do fundo pode apresentar certos “artefatos” causados por sub ou sobrecorreção, ou seja, insuficiente ou excessiva correção do fundo, respectivamente.² Além disso, a faixa espectral de trabalho deste tipo de corretor vai somente de 190 nm até cerca de 350 nm.

O sistema de correção Smith-Hieftje é baseado na aplicação de uma alta corrente pulsada na HCL para que ocorra auto-reversão no perfil de emissão da lâmpada, de modo que o fundo é medido seqüencialmente nas proximidades da linha analítica. A absorção total é medida com o perfil “normal” da lâmpada, enquanto que o fundo é medido em ambos os lados da linha. Por esta razão, esta técnica é incapaz de corrigir fundo estruturado, além disso, diminui significativamente o tempo de vida útil das lâmpadas.

O sistema de correção de fundo mais efetivo disponível para a LS AAS é o baseado no efeito Zeeman (Z-BC), que tem como princípio o desdobramento energético de níveis eletrônicos dos átomos sob a aplicação de um campo magnético.

Existem oito configurações possíveis para a correção de fundo com efeito Zeeman, diferenciadas em função:

- Da posição de aplicação do campo magnético: na fonte (direto) ou no atomizador (inverso);
- Da orientação do campo aplicado em relação ao feixe de radiação: paralelamente (longitudinal) ou perpendicularmente (transversal);
- Do tipo de campo magnético aplicado (constante ou alternado).

Hoje somente duas configurações são utilizadas, a configuração inversa longitudinal ou transversal de campo magnético alternado.

Neste sistema de correção, a absorção total e a absorção de fundo podem ser medidas exatamente no mesmo comprimento de onda, sobre a mesma faixa espectral. A absorção total é medida sem o campo magnético (fase desligada); a aplicação do campo magnético (fase ligada) desdobra os níveis energéticos da transição eletrônica originando as componentes σ^+ , σ^- e π . As componentes $\sigma^{+/-}$ são deslocadas para fora da faixa espectral emitida pela lâmpada, e a componente π permanece no comprimento de onda original da linha analítica.

A aplicação do campo magnético implica também em uma polarização da radiação. A componente π é polarizada paralelamente à direção do campo magnético, enquanto que as componentes $\sigma^{+/-}$ são polarizadas circularmente. Caso a direção de observação seja a mesma da direção de aplicação do campo (orientação longitudinal), a componente π torna-se invisível devido a polarização na direção de observação. A componente π precisa ser removida, por um polarizador, caso a direção de observação do feixe de radiação seja perpendicular ao campo magnético aplicado. Desta forma, somente a absorção de fundo permanece durante a fase ligada, que pode então ser medida e subtraída da absorção total.^{2,3}

Apesar da efetividade apresentada por este sistema, algumas de suas peculiaridades devem ser levadas em consideração. Sob a aplicação do campo

magnético, os níveis energéticos se desdobram e a separação das componentes $\sigma^{+/-}$ em relação à radiação emitida pela fonte depende da força do campo aplicado. Em um campo de 0,9 T as componentes $\sigma^{+/-}$ não podem ser completamente separadas da linha emitida pela fonte para a maioria dos elementos, e uma parte da absorção atômica é medida como fundo durante a fase ligada do campo magnético.

A diminuição na sensibilidade causada por esta medida é conhecida como “fator Zeeman”, e depende do quanto as componentes $\sigma^{+/-}$ são deslocadas para fora da faixa espectral emitida pela fonte sob a ação do campo. O fator Zeeman é calculado pela razão entre a sensibilidade obtida com e sem a ação do campo magnético, e seu valor é menor do que 1,0 sob campo alternado de 0,9 T para a grande maioria dos elementos determinados por AAS.²

O efeito de *roll-over* ocorre quando as componentes $\sigma^{+/-}$ não são totalmente removidas da faixa espectral. Este efeito deve-se à maior faixa linear de trabalho da curva medida para as componentes $\sigma^{+/-}$ em relação à curva medida sem a aplicação do campo magnético, e é caracterizado por uma diminuição no centro do pico, atribuindo uma forma de “pico duplo” ao sinal transiente de absorção atômica corrigido do fundo.²

A Z-BC pode corrigir fundos estruturados, desde que não sofram alterações devido à presença do campo magnético dentro da faixa espectral emitida pela lâmpada. Caso o fundo seja alterado pela ação do campo, o resultado pode ser uma sub ou sobrecorreção, dependendo de como o fundo estruturado se posiciona (“para dentro ou para fora”) em relação à linha emitida pela fonte de radiação.²

1.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

1.2.1. Histórico

Durante os primeiros experimentos sobre a reversão de linhas o arranjo utilizado por Kirchhoff e Bunsen utilizava uma fonte contínua de radiação para as investigações dos fenômenos de absorção de luz. Os motivos para tal uso eram óbvios, pois esta era a única fonte disponível naqueles tempos e servia

perfeitamente para o propósito de detectar as linhas de absorção no espectro contínuo emitido pela fonte.

Durante a primeira metade do século XX, quando os espectros atômicos começaram a ser utilizados com caráter quantitativo além do qualitativo, as análises empregando espectrometria atômica eram quase que exclusivamente realizadas por emissão. De acordo com a instrumentação empregada nesta época, geralmente contendo placas fotográficas como sistema de detecção, era mais fácil medir uma estreita faixa de radiação emitida perante um fundo “negro”, do que uma pequena absorção causada em uma estreita faixa do espectro, perante um fundo que emitia fortemente sobre uma larga faixa do espectro.^{4,5}

Toda esta situação foi alterada em 1955, quando Walsh¹ publicou seu primeiro trabalho propondo a LS AAS como técnica analítica para determinações de caráter elementar. Desde então, todos os instrumentos comerciais de AAS produzidos seguiram o conceito proposto por Walsh, e a LS AAS tornou-se a técnica de escolha para determinações elementares na análise de diversos tipos de amostras.⁴

Apesar do sucesso da LS AAS, as pesquisas sobre o uso de uma fonte contínua de radiação para a AAS continuaram, algumas explorando fraquezas das HCL como baixa intensidade de emissão no ultravioleta (UV), outras a indisponibilidade para alguns elementos. Entre os grupos de pesquisa de maior contribuição está o de Harnly e O’Haver, que construíram o primeiro, e até o momento também único, espectrômetro de absorção atômica multielementar simultâneo com fonte contínua, e demonstraram a aplicabilidade do sistema em vários exemplos utilizando uma chama e um forno de grafite.⁴

Entretanto, foi o grupo de Becker-Ross que percebeu os pontos fracos nos instrumentos utilizados pelos outros grupos de pesquisa. Entre os pontos fracos podem ser citados: a baixa intensidade de emissão no UV distante e a alta instabilidade apresentada pelos arcos de xenônio convencionais, utilizados como fonte de radiação, que resultavam em pobres limites de detecção, além das desvantagens da modulação de comprimento de onda com placas de quartzo oscilantes. Outros grupos iniciaram suas pesquisas partindo de componentes e equipamentos já disponíveis para então adaptá-los às suas necessidades. Entretanto, o grupo de Becker-Ross determinou o que era requerido para o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com

fonte contínua (HR-CS AAS), projetando o instrumento de acordo com suas necessidades. O grupo começou com o projeto da fonte contínua de radiação, depois do espectrômetro com monocromador duplo de alta resolução chegando finalmente ao detector com arranjo de dispositivo de carga acoplada (CCD).⁴

1.2.2. Instrumentação

O instrumento projetado pelo grupo de Becker-Ross consiste de uma lâmpada de arco curto de xenônio como fonte contínua de radiação, operando em modo *hot-spot* emitindo intensa radiação em toda a faixa utilizada pela AAS, de 190 nm até 900 nm. Um monocromador duplo com rede *echelle* (DEMON) é utilizado para resolver a radiação contínua emitida pela fonte. Finalmente, um arranjo linear de dispositivo de carga acoplada (CCD) é empregado como detector. A Figura 1 mostra a representação esquemática do espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) projetado pelo grupo.

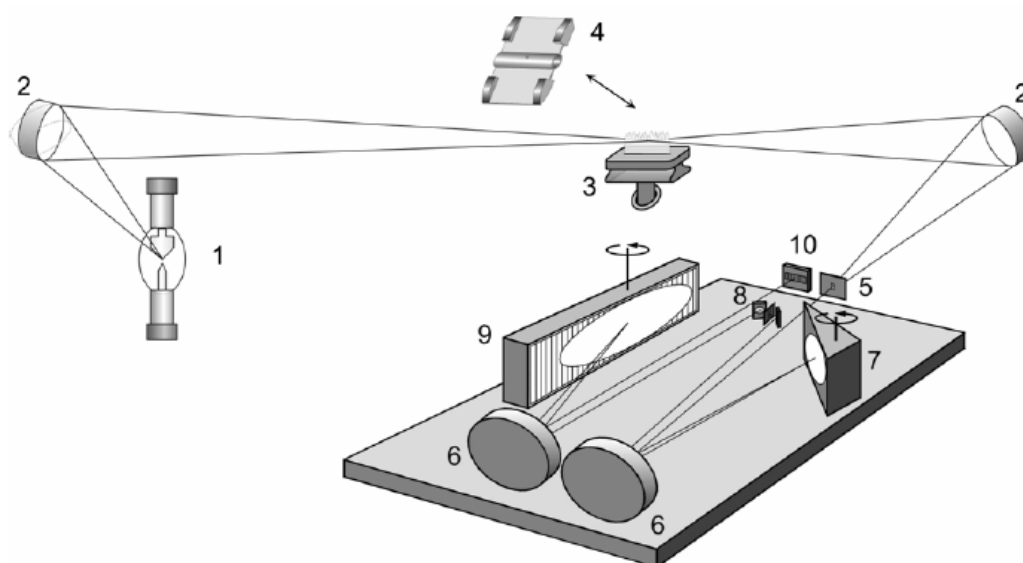


Figura 1. Representação esquemática do HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3 ou 4) atomizador (chama ou forno de grafite), (5) fenda de entrada do monocromador, (6) espelhos parabólicos, (7) prisma *Littrow*, (8) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (9) rede *echelle*, (10) detector CCD.⁴

A fonte de radiação utilizada é uma lâmpada de arco curto de xenônio, onde dois eletrodos com uma distância de aproximadamente 1 mm estão em uma atmosfera de xenônio de aproximadamente 17 bar de pressão quando fria. Durante sua operação, com um poder nominal de 300 W (tipicamente 20 V e 15 A), a pressão interna da lâmpada aumenta por um fator de 3 a 4, e um *hot-spot* é gerado, ou seja, um plasma com um diâmetro menor que 0,2 mm e temperatura de aproximadamente 10.000 K.

O pequeno diâmetro e o movimento aleatório do plasma formado sob um dos eletrodos tornam necessário o uso de um sistema de estabilização de imagem, e este sistema é responsável pela condução apropriada da radiação emitida pela lâmpada para dentro do espectrômetro. Um piezelétrico controla um espelho montado em frente à lâmpada, e garante que o fino feixe emitido seja sempre incidido no centro da fenda de entrada do monocromador.⁴⁻⁶

A radiação emitida pela fonte contínua é conduzida para o monocromador duplo com poder de resolução $\lambda / \Delta \lambda \approx 140.000$. O primeiro monocromador com prisma *Littrow* realiza a pré-dispersão da radiação. A parte de interesse do espectro contínuo, que contém a linha analítica, é selecionada pela rotação do prisma pelo motor de passos, e passa através da fenda intermediária de largura ajustável. A parte selecionada do espectro entra no segundo monocromador com rede *echelle*, responsável pela alta resolução do espectro.⁴⁻⁶

O espectro altamente resolvido incide em um detector CCD contendo 512 x 58 pixels em cada linha e coluna, respectivamente, de tamanho unitário 24 x 24 μm , sendo considerado um detector com arranjo linear. A resolução por pixel varia de acordo com a faixa espectral monitorada, e equivale a 1,6 pm pixel⁻¹ em 200 nm. O detector é iluminado entre 1 – 10 ms, e os elétrons gerados nos 58 pixels em cada coluna do detector, que correspondem a uma estreita faixa de comprimento de onda, são transferidos simultaneamente para um registro de medida, e então para um armazenador de carga. Este modo de leitura é denominado de *full vertical binning mode*.

Geralmente, 200 pixels são utilizados para avaliação do ambiente espectral; entretanto, somente cerca de 1 – 3 são utilizados para fazer a medida do sinal de absorção atômica. Os outros pixels podem ser empregados para avaliar a vizinhança da linha analítica, para corrigir eventos espectrais indesejáveis; por

exemplo, a instabilidade do arco curto de xenônio e a presença de fundo, ou mesmo para realizar a estabilização ativa do comprimento de onda.⁴⁻⁶

1.2.3. Estabilização ativa do comprimento de onda

O posicionamento da rede *echelle* atribui a cada pixel do detector uma faixa estreita do espectro altamente resolvido. Para assegurar que a rede esteja posicionada corretamente, um sistema de estabilização de comprimento de onda usando uma lâmpada de Ne é acionado antes de cada medida. Esta lâmpada é posicionada atrás da fenda intermediária, e emite cerca de 30 linhas intensas na região entre 585 e 885 nm.

Uma vez que a radiação emitida pela lâmpada de Ne não passa pelo prisma, a dispersão só acontece no segundo monocromador, e todas as ordens da rede sobrepõem-se, resultando em uma multiplicação do número de linhas com o número de ordens. Portanto, para cada posicionamento da rede existem ao menos duas linhas de neônio sendo incididas sobre pixels pré-definidos do detector de CCD.⁴⁻⁶ Se as linhas de Ne não aparecerem no pixel armazenado na memória do computador, a rede *echelle* é reajustada automaticamente via motor de passos.

1.2.4. Correção de eventos espectrais contínuos

Pixels do detector são selecionados automaticamente para corrigir eventos que sejam contínuos na faixa espectral monitorada. Desta forma, qualquer evento espectral que afete todos os pixels do detector com mesma intensidade, ou seja, que cause um aumento ou uma diminuição na intensidade da radiação que atinge estes pixels é considerado um fenômeno de banda larga.

Toda esta correção é realizada simultaneamente, pois todos os pixels do detector são iluminados e medidos no mesmo intervalo de tempo. Este tipo de correção é particularmente importante quando a atomização é realizada eletrotermicamente, pois o fundo pode variar rapidamente com o tempo neste tipo de atomizador, e a velocidade de modulação do sinal da LS AAS pode não ser capaz de acompanhar esta variação. O ruído de emissão do arco curto de xenônio (*flicker noise*), utilizado como fonte de radiação, também é eliminado quando este

tipo de correção é empregada, contribuindo para o aumento da razão sinal/ruído (S/N) e, conseqüente, melhora no limite de detecção (LOD).⁴⁻⁶

1.2.5. Correção de eventos espectrais descontínuos

Eventos espectrais descontínuos incluem absorção atômica do analito e de elementos concomitantes, além da absorção molecular com estrutura fina, devido a moléculas diatômicas que têm seus espectros de rotação com estrutura fina sobrepostos aos espectros de excitação eletrônica na faixa do UV-Vis utilizada pela AAS. Este tipo de fundo pode conduzir a sérios erros nas medidas realizadas por LS AAS, de acordo com o tipo de corretor de fundo empregado.

Na HR-CS AAS eventos espectrais descontínuos não causam nenhuma dificuldade e não precisam ser corrigidos se não sobrepõem-se com a absorção do analito, ou seja, se não aparecem nos pixels utilizados para realizar a medida. Para sinais transientes, como os obtidos com forno de grafite, existe também a possibilidade de separação temporal do sinal do fundo em relação ao sinal do analito utilizando os limites de integração do sinal, ou mesmo pela otimização do programa de temperatura. No caso quando o fundo sobrepõe-se com o analito e não é separável temporalmente do analito, a correção pode ser efetuada pela subtração de um espectro de referência do espectro da amostra através da correção de fundo por mínimos quadrados (LSBC).⁴⁻⁶

Uma vez reconhecido o espectro da possível molécula ou átomo do interferente, o espectro de referência pode ser obtido pela medida de um padrão. O software do instrumento possibilita o armazenamento dos espectros de referência, que podem ser subtraídos do espectro obtido para a amostra utilizando um algoritmo de mínimos quadrados.

O procedimento matemático emprega um ajuste linear do espectro de referência para cada um dos espectros da amostra (um mínimo de 20 espectros é registrado por segundo), e o espectro de referência será aumentado ou diminuído pela multiplicação de um fator de magnificação. As diferenças entre o espectro da amostra e o de referência, bem como seus mínimos quadrados, são calculadas pixel por pixel. A soma dos quadrados dos valores sobre todos os pixels será adicionada após o fator de magnificação ter sido variado, para minimizar a soma dos quadrados – ou seja, achar os mínimos quadrados.

A aplicação deste procedimento elimina especificamente o espectro do fundo estruturado do espectro da amostra, geralmente associado às moléculas diatômicas com espectros rotacionais de estrutura fina. Esta correção pode ser efetuada com vários espectros de referência para cada amostra, e a identidade do interferente não precisa ser conhecida, apenas seus espectros rotacionais, sendo que a maioria destes espectros já é conhecida e descrita na literatura.⁴

1.2.6. Espectrometria de absorção molecular (MAS)

O uso de uma fonte contínua de radiação possibilita, em princípio, a medida de absorção em qualquer comprimento de onda dentro da faixa utilizada pela AAS (190–900 nm). Portanto, a absorção de radiação causada por espécies moleculares também pode ser utilizada para determinações de caráter elementar. Entretanto, esta absorção deve ter uma largura espectral que seja comparável às das linhas atômicas, como é o caso da absorção causada por moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina, chamado de interferente anteriormente.

Os espectros moleculares são resultados de transições entre diferentes estados energéticos da molécula, cada um com seu nível específico de energia, ou seja, assim como nos átomos, as transições também são quantizadas. Entretanto, devido aos graus de liberdade internos adicionais (vibração e rotação), o número de estados energéticos possíveis em uma molécula é muito maior do que em um átomo. Conseqüentemente, os espectros moleculares apresentam muito mais linhas do que os atômicos, e/ou bandas estruturadas sobre uma larga faixa do espectro eletromagnético.

Algumas moléculas diatômicas apresentam um espectro com banda vibracional contendo um grande número de linhas rotacionais, com larguras-metade comparáveis às linhas de absorção atômica. Com as temperaturas utilizadas nos atomizadores em HR-CS AAS, os níveis energéticos que contém estas linhas apresentam uma população razoável de moléculas, que podem ser avaliadas para determinações de caráter elementar com as vantagens inerentes à técnica.⁴

Huang *et al.*⁷⁻¹⁰ determinaram P, S, F e Cl *via* absorção molecular de PO, CS, GaF e AlCl, respectivamente, utilizando uma chama de ar-acetileno e espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS

MAS). As espécies moleculares foram avaliadas através das linhas do espectro rotacional fino apresentado por estas espécies.

Em um trabalho similar, Heitmann *et al.*¹¹ determinaram P, S, F e Cl *via* absorção molecular de PO, CS, GaF e AlCl, respectivamente, utilizando HR-CS GF MAS. Apesar dos bons resultados obtidos para a análise de materiais de referência certificados (CRM), a otimização sistemática dos métodos propostos não foi apresentada.

Huang *et al.*¹² determinaram Br por HR-CS GF MAS em amostra de sal do Mar Morto e de medicamento Bromazepan utilizando bandas moleculares de AlBr em 278,914 nm e CaBr em 625,315 nm. Os autores encontraram uma interferência espectral causada por uma banda de CaF em 625,3 nm, e recomendam o uso de AlBr para análise de amostras com alta concentração de F. O LOD obtido foi de 2 ng para AlBr e CaBr, e a faixa de calibração foi linear até 250 ng de Br.

Huang *et al.*¹³ investigaram bandas de diversas espécies moleculares para determinação de I por HR-CS GF MAS, e encontraram que os melhores resultados foram obtidos usando bandas moleculares de BaI em 538,308 nm. O LOD obtido foi de 0,6 ng de I e a faixa de calibração foi linear até 250 ng de I.

1.2.7. Vantagens da HR-CS AAS

A combinação de uma fonte contínua, um monocromador de alta resolução e um detector CCD possibilita a visualização do ambiente espectral tridimensionalmente e em alta resolução, facilitando o desenvolvimento de métodos analíticos devido à grande quantidade de informações que são disponibilizadas.

Entre as principais vantagens da técnica de HR-CS AAS está o uso de somente uma fonte de radiação para cobrir todo intervalo espectral utilizado pela AAS, de aproximadamente 190–900 nm. A fonte contínua possibilita a determinação de elementos para os quais fontes de radiação não eram disponíveis, por exemplo, elementos radioativos ou mesmo aqueles de difícil obtenção em alto grau de pureza, como é o caso de alguns elementos terras-raras.

A lâmpada de arco curto de xenônio apresenta uma emissão de radiação com alta intensidade em toda a faixa coberta pela AAS, eliminando assim as dificuldades com as “linhas fracas” emitidas pelas fontes de linha e contribuindo para um aumento na razão S/N, melhorando conseqüentemente os LOD obtidos.⁴⁻⁶

O detector de CCD com resolução espectral permite que a linha analítica seja avaliada tanto em seu centro como em seu volume (mais de um pixel avaliado) ou em suas “asas”, tornando possível aumentar ou diminuir a sensibilidade sem que seja necessária a diluição da amostra. Embora ainda não disponível, o uso de um detector CCD bidimensional permitiria determinações multielementares simultâneas.⁴⁻⁶

As vantagens da HR-CS AAS em relação à LS AAS podem ser resumidas em:

- Uso de somente uma fonte de radiação para todos elementos;
- Melhora na razão S/N devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de xenônio, resultando em maior precisão e LOD mais baixos;
- Ausência de “linhas fracas”, pois a lâmpada de xenônio apresenta um perfil de emissão com alta intensidade em toda a faixa utilizada pela AAS;
- Novos elementos podem ser determinados, para os quais fontes de radiação ainda não são disponíveis;
- Toda a região espectral em torno da linha analítica torna-se visível, aumentando a informação a respeito do ambiente espectral, facilitando o desenvolvimento de métodos;
- A detecção com CCD permite uma correção de fundo realmente simultânea na linha analítica, eliminando qualquer “artefato” causado pela modulação de sinal;
- O *software* permite o armazenamento e o processamento dos dados pós-medida, facilitando a escolha das condições ótimas de integração do sinal e dos *pixels* de correção;
- O *software* também permite o armazenamento e a subtração de um espectro de referência do espectro da amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados, muito útil para a correção de espectros de moléculas interferentes com estrutura rotacional fina;
- Devido ao uso de uma fonte contínua de radiação, é possível investigar sistemas moleculares com estrutura rotacional fina e realizar determinações de caráter elementar utilizando bandas rotacionais de absorção.

1.3. Determinação de enxofre

A determinação de S tem sido relatada na literatura por várias técnicas analíticas, entre as mais citadas estão a turbidimetria,^{14,15} gravimetria,^{16,17} volumetria,^{18,19} espectrofotometria UV-Vis,²⁰⁻²⁵ espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)^{26,27} e espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)²⁸. A espectrofotometria no UV-Vis é uma das técnicas mais utilizadas para realizar a determinação de S em vários tipos de amostras. Entretanto, apresenta como desvantagens o laborioso preparo da amostra, com possibilidade de perdas de S durante o preparo, além da possibilidade de interferências durante a determinação.

O S é um elemento que não pode ser determinado diretamente por AAS com instrumentos convencionais, pois sua linha de ressonância principal em 180,671 nm, bem como suas duas outras linhas em 181,974 nm e 182,565 nm, situa-se em faixa de UV de vácuo. Existem vários métodos para sua determinação indireta por AAS, entretanto, todos eles requerem preparo da amostra e consomem bastante tempo.²

1.3.1. Determinação de enxofre por espectrometria de absorção molecular (MAS)

A determinação elementar por espectrometria de absorção molecular (MAS) utilizando instrumentação baseada na AAS apresenta-se como uma alternativa promissora. Inicialmente, instrumentos convencionais utilizados pela AAS eram “adaptados” para determinações por MAS utilizando HCL ou D₂ como fontes de radiação primária. Estas adaptações forneceram condições necessárias para que bons trabalhos fossem publicados na literatura, mas deixaram a desejar com relação à sensibilidade e, principalmente, com respeito à correção de fundo.²⁹

Uma revisão completa sobre determinação de P, S e os halogênios por MAS foi recentemente publicada por Welz *et al.*²⁹ Métodos baseados em MAS em chamas e fornos de grafite foram revisados com respeito à instrumentação baseada na AAS convencional, além de uma revisão dos trabalhos publicados com a HR-CS MAS utilizando chama ou forno de grafite.

A determinação de S *via* MAS foi primeiramente reportada por Dittrich and Vorberg³⁰. Para medir a absorção molecular da espécie GeS, foi utilizado um forno

de grafite como vaporizador eletrotérmico e uma HCL de H_2 . Os autores demonstraram a banda de absorção do sistema D em 285 nm e descreveram uma nova banda em 215,2 nm. Sulfeto e sulfato puderam ser determinados pela variação no pH da solução da amostra.

Tittarelli e Lavorato³¹ registraram os espectros de diferentes espécies de S em forno de grafite utilizando D_2 como fonte de radiação e um espectrômetro com arranjo linear para detecção. O uso de bandas de absorção da espécie monossulfeto de enxofre (CS) para determinação de S em óleos combustíveis foi investigado detalhadamente, e os melhores resultados foram obtidos com uso de D_2 como fonte de radiação primária. O uso de HCL de Fe resultou em interferência espectral causada pela presença deste elemento nas amostras, e HCL de Al ou Mn resultaram em diminuição da razão S/N.

Parvinen e Lajunen³² determinaram S utilizando uma linha de emissão atômica de uma HCL de arsênio para medir a absorção molecular de $SO_{2(g)}$ em 206,98 nm. Estes autores utilizaram uma resina de troca iônica para tratamento da amostra antes da determinação, e a maior dificuldade encontrada foi a estabilização do S durante as etapas de secagem e pirólise. Para isso, os autores investigaram o uso de vários modificadores químicos.

1.3.2. Determinação de enxofre por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua (HR-CS MAS)

A HR-CS MAS apresenta diversas vantagens para realizar a determinação de S. O uso de uma fonte contínua de radiação possibilita a seleção de qualquer comprimento de onda na faixa entre 190 – 900 nm para determinação de espécies diatômicas com estrutura rotacional fina, e o poderoso sistema de correção de fundo da técnica torna possível análises em amostras com matrizes complexas.

Huang *et al.*³³ determinaram S *via* absorção molecular do sulfeto de carbono (CS) em amostras de ferro utilizando uma chama de ar – acetileno. A molécula de CS apresenta um espectro de excitação eletrônica na região do UV contendo diversas bandas vibracionais pertencentes à transição $X\ ^1\Sigma^+ \rightarrow A\ ^1\Pi$, caracterizadas pela transição vibracional $\Delta v = v(A) - v(X) = 0, 1, 2, 3, \text{ etc.}$ A transição vibracional de maior sensibilidade é descrita por $\Delta v = 0$ e está localizada na região de 258 nm. Esta transição é caracterizada por uma “cabeça de banda” em 257,593 nm seguida por

linhas de absorção rotacionais que degradam para comprimento de onda maiores, com largura-metade de 3 pm, semelhantes às de linhas de absorção atômica.

Para as análises, a correção para eventos contínuos foi feita por pixels escolhidos manualmente, e vários elementos foram estudados para avaliar possíveis interferências espectrais. Somente o Fe causou interferência de uma linha secundária (258,045 nm) sobre a linha rotacional do CS em 258,056 nm. Entretanto, esta linha interferente apresenta pouca sensibilidade, e não causou maiores dificuldades nas determinações. Uma faixa dinâmica linear de mais de três ordens de magnitude foi obtida para o método.³³

Huang *et al.*³⁴ determinaram S em amostras de vinho branco e tinto utilizando uma chama de ar – acetileno como atomizador. Eles utilizaram a ICP-MS com nebulização pneumática, utilizando calibração externa e interna, para comparação dos resultados obtidos.

Heitmann *et al.*¹¹ determinaram S em folhas de espinafre e pêsego por HR-CS GF AAS utilizando linhas de absorção rotacionais do CS nas vizinhanças de 258 nm. Estes autores demonstraram que a razão S/N pode ser melhorada quando os valores de absorvância selecionada em volume de pico (PVSA) das diversas linhas do espectro fino são somados. Quando somente uma única linha do espectro foi avaliada, foi obtida uma $m_0=12$ ng e LOD=2 ng. Entretanto, quando a avaliação de várias linhas foi realizada simultaneamente, o valor de PVSA aumentou por uma ordem de magnitude, e o RSD obtido foi reduzido por um fator de dois, causando uma melhora no LOD pelo mesmo fator.

Para evitar reações na fase condensada entre o S e o carbono da plataforma, Heitmann *et al.*¹¹ utilizaram Zr como modificador químico sob a forma permanente, e a adição de Ca como modificador em solução permitiu o aumento da temperatura de pirólise de 250 °C para 700 °C. Para obter uma formação efetiva do CS, metano 4% foi adicionado ao argônio durante a etapa de pirólise. Apesar do valor obtido para a determinação de S concordar com o certificado da amostra, nenhum estudo ou otimização sistemática do método foi apresentado.

1.4. Determinação de fósforo

Diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas para realizar a determinação de P e seus compostos em vários tipos de amostras, entre as mais citadas estão a gravimetria³⁵, volumetria³⁶ e diversas técnicas espectrométricas, como espectrometria de fluorescência de raio-X (XRFS),³⁷⁻⁴⁰ espectrometria de fluorescência atômica (AFS),⁴¹⁻⁴³ espectrofotometria no UV-Vis,⁴⁴⁻⁵¹ ICP-MS,⁵² ICP OES⁵³ e AAS.⁵⁴

A técnica de UV-Vis é a mais largamente empregada para determinação de P.⁴⁴⁻⁵¹ O método é baseado na conversão das espécies de P presentes na amostra a íons ortofosfato, para que estes possam reagir, geralmente, com molibdato em meio ácido para formação do heteropoliácido 12-molibdofosfórico. Este composto apresenta uma coloração amarelada em solução e após a adição de um agente redutor, por exemplo, ácido ascórbico, um complexo de coloração azul é produzido, conhecido como “azul de molibdênio”, que apresenta forte absorção na faixa visível do espectro eletromagnético.

Apesar do baixo custo da instrumentação empregada, o método apresenta várias desvantagens, entre elas uma baixa sensibilidade, com LOD na faixa de mg L^{-1} , e requer tratamento da amostra, pois a mesma deve estar sob a forma líquida e todo P presente deve ser convertido a ortofosfato. Além disso, o método é susceptível a interferências na presença de As, Cr, Ge, Si, Ti, W e Zr, devido à formação de compostos análogos ao complexo, que absorvem radiação na mesma faixa do espectro.

1.4.1. Determinação de fósforo por espectrometria de absorção atômica com fonte de linha

A determinação de P por AAS é dificultada devido ao fato de suas linhas de ressonância situarem-se em UV de vácuo entre 167,16 nm e 178,77 nm, não sendo, portanto, acessíveis com uso de instrumentação convencional.² L'vov e Khartsyzov² foram os primeiros a propor o uso de um dublete não-ressonante em 213,5/213,6 nm como linhas alternativas para a determinação de P por AAS. Estas linhas partem de estados excitados que têm como termos espectroscópicos $^2D^0_{3/2}$ e $^2D^0_{5/2}$, respectivamente, e estão cerca de 1,4 eV acima do estado fundamental ($^4S^0_{3/2}$).

Entretanto, uma razoável população de átomos deve ser esperada com uma temperatura de aproximadamente 2900 K, que pode ser atingida com uso do GF. Estes pesquisadores calcularam uma população de cerca de 0,4% para o nível $^2D^0_{5/2}$ e obtiveram um LOD de 0,2 ng com o GF aquecido a uma temperatura constante de 2427 °C.²

Ediger *et al.*⁵⁵ foram os primeiros a investigar o comportamento do P em um forno do tipo Massmann, e concluíram que a maioria dos compostos de P estudados não apresenta sinal analítico, com exceção de fosfato de cálcio, a não ser que La seja adicionado em quantidade suficiente. Entretanto, o uso deste modificador em excesso causa rápida deterioração das partes de grafite, diminuindo consideravelmente a vida útil do forno e da plataforma.⁵⁶

Persson e Frech⁵⁷ relataram que a concentração de átomos livres de P na fase gasosa depende basicamente do equilíbrio $P_{2(g)} \rightleftharpoons 2P_{(g)}$. A molécula de P_2 é altamente estável, e apresenta uma energia de dissociação de 485 kJ mol⁻¹. O P também pode se ligar ao oxigênio, formando monóxido de P gasoso (PO), que também possui alta energia de dissociação (588 kJ mol⁻¹). Cálculos termodinâmicos realizados por estes autores indicam que as moléculas de $PO_{(g)}$ e $PO_{2(g)}$ são estáveis sob altas temperaturas, e $PO_{(g)}$ foi observado em espectroscopia de absorção molecular em forno de grafite na faixa de temperaturas entre 1200–2750 K. Entretanto, sob as condições experimentais utilizadas (fluxo de gás interno interrompido e uma temperatura de atomização de 2500 K) a pressão parcial de oxigênio no interior do forno de grafite foi muito baixa, e a espécie de P mais estável na faixa de temperatura entre 1500 – 2500 K foi o dímero $P_{2(g)}$.

O dímero $P_{2(g)}$ foi detectado na fase gasosa no interior do forno de grafite por espectroscopia de absorção molecular, sob temperatura de 1600 K na presença de Ca⁵⁸, e deve ser a principal espécie responsável por perdas de P acima desta temperatura. Desta forma, além da necessidade de uma população razoável de átomos de P presente no nível excitado, existe ainda um grande risco de perdas de compostos de P como sub-óxidos e/ou dímero nas etapas de pré-tratamento no forno. Portanto, se uma fase condensada termicamente estável não for formada pela adição de um modificador químico eficiente, resultados reprodutíveis somente podem ser obtidos se a velocidade de aquecimento, a temperatura do forno bem como a atmosfera dentro do mesmo puderem ser controladas durante as determinações.⁵⁷

Elementos como Al, Ba, Cs, Cd, Co, Ce, Fe, Th, Li e Zr foram estudados como modificadores para P por Saeed e Thomassen,⁵⁸ e todos eles aumentaram a sensibilidade das medidas analíticas; entretanto, os resultados obtidos foram avaliados considerando-se altura de pico.

Curtius *et al.*⁵⁹ investigaram 10 elementos como modificadores para o P e seus possíveis mecanismos de estabilização utilizando plataformas de dupla cavidade, e a mistura de Pd com Ca ofereceu os melhores resultados com a mesma sensibilidade obtida com uso de La, sem causar a rápida deterioração do tubo e da plataforma. A temperatura máxima de pirólise obtida na presença deste modificador foi de 1400 °C.

As misturas de Pd com Ca e também Pd com ácido ascórbico foram utilizadas para determinar P em alimentos e materiais plásticos por Coşkun e Akman⁵⁴ e Resano *et al.*⁶⁰, utilizando SS-GF AAS. Os LOD obtidos com esta técnica situaram-se na faixa de $\mu\text{g g}^{-1}$.

Os modificadores Ni, Mo, Rh, Pt, Pd e $(\text{MgNO}_3)_2$ foram investigados por López-Garcia *et al.*⁶¹ para determinar P em mel, leite e medicação infantil preparados sob a forma de suspensões por GF AAS com Z-BC. Na presença da matriz da amostra, os sinais de absorção atômica corrigidos do fundo apresentaram um pronunciado efeito de sobrecorreção, evidenciados pelo sinal transiente negativo obtido sob estas condições de análise. A mistura de Pd com $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ foi escolhida como o melhor modificador entre os investigados e possibilitou a aplicação de uma temperatura de pirólise de 1700 °C, eliminando a matriz da amostra sem perdas significativas do analito. A determinação foi realizada utilizando somente uma ou múltiplas injeções no GF e calibração por semelhança de matriz. Os parâmetros de mérito obtidos foram LOD de 20 ng e m_0 de 15 ng.

Alvarado *et al.*⁶² estudaram o uso de vários fluoretos como modificadores para P, e demonstraram que o NaF apresentou os melhores resultados, entretanto com sensibilidade menor que a obtida com uso de paládio. Hernández *et al.*⁶³ estudaram os possíveis mecanismos de estabilização do P na presença do NaF, e concluíram que a estabilização deste se dá por natureza física, na qual o analito é retido na matriz do modificador até temperaturas de aproximadamente 1350 °C. A baixa sensibilidade obtida com este modificador foi atribuída à perda de P em etapas anteriores a atomização sob a forma molecular, possivelmente como dímero $\text{P}_{2(\text{g})}$.

Caraballo *et al.*⁶⁴ estudaram o comportamento da atomização eletrotérmica do P em atomizadores aquecidos transversalmente na presença de ácido ascórbico, ácido oxálico, Pd, $Mg(NO_3)_2$ e a mistura de Pd com os ácidos orgânicos e também com $Mg(NO_3)_2$, sem e com redução térmica. Os estudos demonstraram que os ácidos orgânicos ou mesmo $Mg(NO_3)_2$, sem a presença do Pd, não foram eficientes na retenção do P.

Segundo Caraballo *et al.*⁶⁴ os modificadores à base de Pd mostraram-se dependentes de vários fatores, como a massa de Pd utilizada, a natureza orgânica ou inorgânica do segundo componente na mistura de modificadores, e se o modificador é ou não termicamente reduzido antes da introdução da solução de P no atomizador. Ao contrário da mistura com ácidos orgânicos, a presença de $Mg(NO_3)_2$ auxilia na cobertura da superfície do forno de grafite com o Pd, aumentando a interação analito-modificador e, conseqüentemente, a estabilização do P.

Lyra *et al.*⁶⁵ publicaram, recentemente, um trabalho sobre a determinação direta de P por GF AAS com Z-BC em amostras de biodiesel utilizando a linha de absorção em 213,618 nm. A massa de 30 μg de Pd em Triton X-100 como modificador químico, assim como as temperaturas de pirólise e atomização de 1300 °C e 2700 °C foram estabelecidas por otimização multivariada. O LOD obtido foi de 7,2 ng de P, correspondendo a uma concentração nas amostras de 1,2 $\mu g g^{-1}$, e a massa característica foi de 9,1 ng de P.

A exatidão do método desenvolvido por Lyra *et al.*⁶⁵ foi avaliada por análise de CRM, assim como por comparação com resultados obtidos por um procedimento independente (EN 14107), que utiliza diluição das amostras com xileno e posterior determinação por ICP OES. Os resultados obtidos para as análises dos CRM, e a comparação dos resultados obtidos pelos dois procedimentos utilizados demonstraram que o método pode ser utilizado para a determinação de P em amostras de biodiesel.

1.4.2. Determinação de fósforo por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

A determinação de P por HR-CS AAS apresenta como vantagem, além do poderoso sistema de correção de fundo inerente à técnica, a possibilidade de

determinação *via* espectrometria de absorção molecular de espécies diatômicas com estrutura rotacional fina.

Huang *et al.*⁷ utilizaram a HR-CS MAS para determinar P através das “linhas” de absorção do radical PO em uma chama de ar-acetileno. Quatro linhas foram avaliadas com respeito à interferências espectrais na presença de soluções contendo aproximadamente 17 elementos, e somente o cobre, quando presente em altas concentrações, causou interferência devido à sobreposição de parte de sua linha de ressonância em 324,754 nm sobre a linha do PO em 324,62 nm.

A presença de cálcio e magnésio causou supressão de sinal para o PO, devido à formação de seus respectivos fosfatos, que são termicamente estáveis em uma chama de ar-acetileno.⁶⁵ Entretanto, esta interferência pode ser eliminada pela adição de titânio às amostras, que por formar compostos (titanatos) com cálcio e magnésio de maior estabilidade térmica do que os correspondentes fosfatos, libera o P presente para formação do PO.⁶⁶

Heitmann *et al.*¹¹ realizaram a determinação de P em CRM de farinha de centeio, após digestão ácida, por HR-CS GF MAS utilizando uma linha do PO em 246,40 nm. Segundo os autores, a adição de modificador químico não foi necessária, e a determinação foi realizada com temperaturas de pirólise de 1000 °C e vaporização de 2500 °C. Os parâmetros de mérito obtidos foram LOD de 0,9 ng e m_0 de 4 ng, cerca de uma ordem de grandeza melhores do que os obtidos com a chama. Apesar dos bons resultados obtidos, o estudo sistemático de otimização do método não foi investigado, e apenas um CRM foi analisado sob as condições apresentadas como ótimas.

1.4.3. Erros de correção de fundo em espectrometria de absorção atômica com fonte de linha atribuídos à espécie molecular PO.

A espécie molecular PO apresenta um espectro de excitação eletrônica com estrutura rotacional fina, constituindo um espectro de “linhas” de absorção. Este tipo de espectro não pode ser corrigido pelo D₂-BC, uma vez que este sistema calcula uma média da absorção medida com a lâmpada de D₂ sobre a fenda espectral do monocromador e subtrai esta média da absorção total medida pela fonte de radiação primária.

Dessuy *et al.*⁶⁷ utilizaram a HR-CS GF AAS como ferramenta analítica para investigar a determinação de P por LS GF AAS com D₂-BC utilizando diferentes modificadores químicos. Na ausência de modificador e na presença de NaF o fundo estruturado causado pelo PO foi sobrecorrigido pelo D₂-BC, fenômeno evidenciado pelo sinal transiente negativo de absorção atômica, demonstrando que a absorção do fundo sobre a fenda espectral do monocromador monitorada pelo detector foi maior do que a absorção no dublete não-ressonante em 213,5/213,6 nm. Resultados satisfatórios foram obtidos somente na presença de Pd como modificador químico, devido à forma predominantemente atômica do P sob esta condição de análise.

A Z-BC pode corrigir fundos estruturados, desde que os mesmos não sejam alterados dentro do perfil emitido pela lâmpada pela presença do campo magnético utilizado. Caso o fundo sofra desdobramento energético sob a ação do campo magnético utilizado para a correção do fundo, o resultado pode ser uma sub ou sobrecorreção. Alguns trabalhos relatados na literatura apresentam erros de correção com uso da Z-BC quando amostras com alta concentração de P foram analisadas. Os erros de correção foram atribuídos ao diferente valor de sinal de fundo obtido com e sem a presença do campo magnético no perfil da linha emitida pela HCL.

Wibetoe *et al.*⁶⁸ encontraram sub e sobrecorreção para a determinação de Pd em ácido fosfórico utilizando as linhas em 244,8 e 247,6 nm, respectivamente. Massmann *et al.*⁶⁹, utilizando um espectrômetro de alta resolução com fonte contínua, demonstraram que estas linhas de absorção do Pd situam-se perto de linhas de absorção rotacionais do PO. Wibetoe *et al.*⁶⁸ também demonstraram sobrecorreção para a determinação de Cu, Fe e In na presença de fosfatos.

Zong *et al.*⁷⁰ encontraram sobrecorreção para a determinação de Pb usando as linhas de absorção em 217,0 e 283,3 nm. Manning *et al.*⁷¹ verificaram uma sobrecorreção para a determinação de Ag usando a linha em 328,1 nm. Heitmann *et al.*⁷², usando HR-CS GF AAS com Z-BC, concluíram que o espectro de absorção do fundo estruturado causado pelo PO sofre a ação do campo magnético utilizado pela Z-BC, e o resultado obtido para a determinação de Cd na linha de 228,802 nm foi também uma sobrecorreção.

1.5. Determinação de elementos traço em carvão

A determinação de elementos traço em carvão é geralmente realizada pela digestão da amostra e posterior determinação elementar por técnicas espectrométricas, tais como AAS,^{73,74} ICP OES^{75,76} ou ICP-MS^{77,78}. O preparo da amostra baseado na digestão tem como objetivo trazê-la à fase líquida para simplificar sua introdução nos instrumentos de medida, ou mesmo para simplificar sua matriz. Entretanto, o carvão é um material particularmente difícil de ser decomposto à fase líquida requerendo longos, complexos e tediosos procedimentos de preparo, resultando em possibilidade de contaminação da amostra e inevitável diluição.

Alguns procedimentos de preparo utilizam a mistura de ácidos nítrico, sulfúrico e fluorídrico concentrados, outros utilizam a combustão da amostra e dissolução das cinzas em ácido clorídrico diluído.^{75,76} A digestão assistida por microondas diminui o tempo requerido para o preparo da amostra assim como a perda de analitos voláteis, entretanto, problemas como contaminação da amostra ainda estão presentes, e a diluição da amostra é inevitável. Além disso, estes procedimentos também recomendam o uso de reagentes tóxicos e perigosos, como ácido fluorídrico e/ou perclórico, e nem sempre resultam em dissolução completa da amostra. Outros autores sugerem somente a mistura de ácido nítrico e peróxido de hidrogênio para a dissolução de carvão assistida por microondas, simplificando o preparo da amostra.⁷⁷⁻⁷⁹

Devido às baixas concentrações esperadas para alguns elementos no carvão ativado incorporado à fibra de celulose, além da matriz refratária deste tipo de amostra, técnicas analíticas com alta sensibilidade e seletividade são requeridas para sua análise. A HR-CS GF AAS detém os requisitos de alta sensibilidade, com LOD na faixa de pg. Também oferece alta seletividade, apresentando grande liberdade de interferências não-espectrais por uso das condições STPF (forno com plataforma de temperatura estabilizada),⁸⁰ e de interferências espectrais devido à ótima capacidade de correção de fundo da técnica. Além disso, o uso de um atomizador eletrotérmico possibilita também a análise direta de sólidos, eliminando a necessidade de dissolução e, conseqüentemente, diluição da amostra, além de outras vantagens que serão discutidas mais adiante.

A incorporação de aditivos à fibra de celulose, por exemplo, resina trocadora de íons ou carvão ativado, atribui diferentes propriedades físico-químicas às fibras, tais como filtro para metais pesados ou adsorventes para compostos orgânicos. Adsorventes neutros, especialmente carvão ativado, são amplamente incorporados à fibra de celulose para remover contaminação de líquidos e gases.^{81,82}

A incorporação de carvão ativado pode diminuir a temperatura de início de reações exotérmicas que podem ocorrer durante o preparo da fibra, devido ao efeito catalítico que os metais provenientes do carvão têm sobre estas reações. O solvente *N*-metilmorfolina-*N*-óxido monoidratado (NMMO), utilizado no processo de Lyocell⁸³⁻⁸⁵ para fabricação da fibra de celulose apresenta instabilidade térmica. Além disso, têm sua reatividade particularmente aumentada na presença de metais pesados, tornando necessário o controle rigoroso da temperatura para garantir a segurança do processo de fabricação das fibras, além da qualidade do produto final.

Portanto, a determinação da concentração de metais presentes no carvão vegetal ativado e na fuligem, utilizados como aditivos para construção das fibras de celulose pelo processo de Lyocell, é de grande interesse.⁸⁶⁻⁹⁰ A Figura 2 apresenta uma microscopia de varredura eletrônica da fibra de celulose preparada pelo processo de Lyocell com carvão vegetal (100%) incorporado à fibra.⁹¹

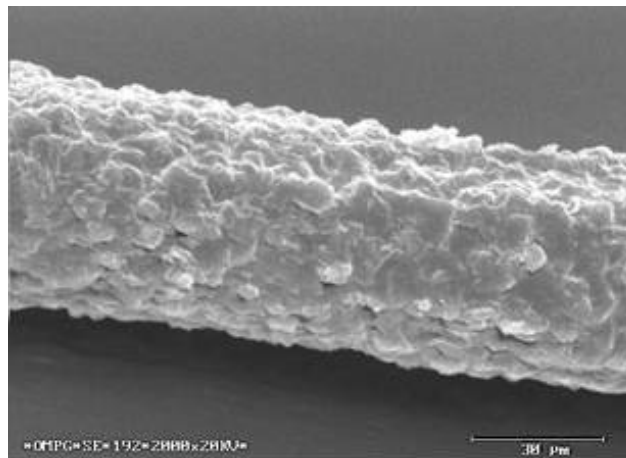


Figura 2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma fibra de celulose preparada pelo processo de Lyocell com carvão ativado (100%) incorporado.⁹¹

1.6. Análise direta de sólidos (SS)

A análise direta de amostras sólidas (SS) torna-se uma alternativa interessante para a análise de materiais de difícil dissolução, tais como carvão, cerâmicas e óxidos metálicos, entre outros. Entre as vantagens desta técnica podem ser citadas:⁹²⁻⁹⁵

- (i) a manipulação da amostra é minimizada, conseqüentemente, os riscos de contaminação e perda do analito são significativamente reduzidos;
- (ii) o uso de reagentes tóxicos e/ou corrosivos não é necessário, resultando em benefícios econômicos e ambientais;
- (iii) o poder de detecção da técnica utilizada para a determinação é aumentado, uma vez que não ocorre diluição da amostra;
- (iv) somente uma pequena quantidade de amostra é requerida, geralmente alguns poucos miligramas;
- (v) os resultados são obtidos mais rapidamente quando comparados aos procedimentos de digestão.

Algumas das desvantagens da técnica serão descritas e brevemente discutidas, entre elas:

- (i) Dificuldade de introdução de amostra no atomizador. A introdução de amostra no atomizador, atualmente, não é mais uma dificuldade inerente à técnica de SS, uma vez que já existem disponíveis no mercado acessórios manuais e até mesmo automáticos para introdução de sólidos, como pode ser visto na Figura 3.

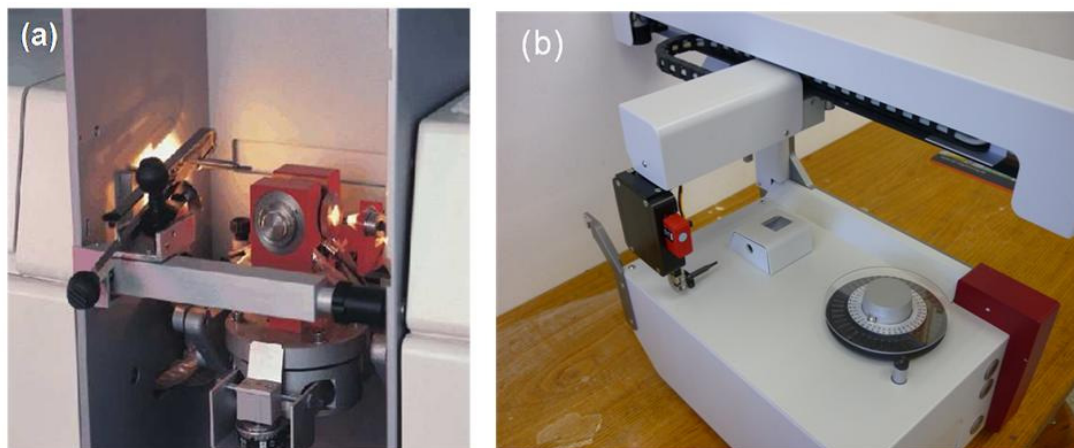


Figura 3. Acessórios para introdução de sólidos no atomizador eletrotérmico (a) manual e (b) automático (Analytik Jena).

(ii) A não homogeneidade natural das amostras, que pode resultar em desvio padrão relativo (RSD) de $\pm 10\%$. Em muitos casos é melhor obter-se um resultado com um valor médio mais próximo do verdadeiro e com alto valor de RSD, do que um resultado com baixo valor de RSD que não reflete a exatidão do método devido à possíveis erros durante o preparo da amostra.

(iii) A calibração do método é difícil e tem que ser realizada com CRM. O fato da calibração ser realizada com um CRM exemplifica a presença de interferências no método. Esta é uma prática muito comum quando técnicas espectrométricas, como emissão óptica com arcos e centelhas, de descarga luminosa, ou XRFS, são utilizadas com a análise direta de sólidos.

Entretanto, em AAS o uso das condições STPF ajuda na diminuição de interferências não-espectrais, permitindo que o sinal analítico obtido a partir da amostra seja mais facilmente comparado ao sinal obtido de um padrão aquoso. O risco de interferências depende da otimização do método, assim como da seletividade e especificidade da técnica utilizada para a análise. No caso da HR-CS AAS, o risco de interferências espectrais é mínimo e existem muitos exemplos na literatura com o uso de padrões aquosos para calibração em SS-HR-CS GF AAS.⁹⁵

Devido ao fato da quantidade de matriz introduzida no atomizador pela SS ser bem maior em comparação às técnicas que usam digestão, três diferentes situações podem acontecer quando se usa a SS para as análises.

A primeira se exemplifica pela matriz da amostra ser mais volátil do que o analito. Nesta situação é importante que a matriz seja eliminada ao máximo possível

durante a etapa de pirólise, para que no momento da medida do sinal analítico a mesma não seja vaporizada.

A segunda se exemplifica pela matriz ser menos volátil que o analito. Neste caso, a temperatura de atomização deve ser otimizada de modo que a menor temperatura possível seja utilizada, para que a matriz não seja vaporizada durante a etapa de medida.

A terceira situação é a mais complicada e difícil de ser resolvida, quando a matriz e o analito têm volatilidades semelhantes. Neste caso a volatilidade da matriz ou do analito pode ser alterada pela adição de um modificador químico, caso não seja possível, pode ser utilizado um fluxo de argônio durante a etapa de medida do sinal para diminuir a intensidade do fundo causado pela absorção e/ou espalhamento da radiação proveniente da fonte, diminuindo também a sensibilidade da medida para o analito.

Vale *et al.*⁹³ e Nomura *et al.*⁹⁴ publicaram revisões sobre a SS associada a espectrometria atômica. Welz *et al.*⁹⁵ publicaram recentemente uma revisão sobre determinações elementares utilizando a SS-GF AAS com fonte de linha e com fonte contínua.

A HR-CS AAS apresenta-se como uma técnica analítica apropriada para a SS. Uma vez que uma fonte contínua de radiação é utilizada conjuntamente com um monocromador de alta resolução e um detector de CCD, todo o ambiente espectral em torno da linha analítica torna-se visível em alta resolução, facilitando a identificação e eliminação de interferências espectrais.

Além disto, o poderoso sistema de correção de fundo da técnica, aliado à possibilidade de correção do fundo utilizando um algoritmo de mínimos quadrados, facilitam o desenvolvimento de métodos analíticos seguros e confiáveis para determinações em matrizes de difícil análise, como a de carvão.

A SS-HR-CS GF AAS têm sido utilizada para determinar Co, Hg e Pb em amostras biológicas,⁹⁶⁻⁹⁸ Tl em sedimentos marinhos,⁹⁹ Cd e Fe em grãos,¹⁰⁰ além de Cd, Tl e Pb em carvão.¹⁰¹⁻¹⁰³ Para a determinação de Tl e Pb em carvão não foi necessário o uso de modificador químico, entretanto, para o Cd foi necessário o uso de Ir como modificador permanente. Em todas as determinações por SS-HR-CS GF AAS supracitadas a calibração com padrões aquosos pode ser empregada, demonstrando a liberdade de interferências proporcionada pelos métodos desenvolvidos com auxílio desta técnica.

2. OBJETIVOS

2.1. Gerais

O objetivo geral da primeira parte deste trabalho baseou-se no desenvolvimento de metodologia sensível, simples e rápida para determinação de S via CS em amostras biológicas por espectrometria de absorção molecular de alta resolução com fonte contínua e vaporização eletrotérmica utilizando análise direta de sólidos.

O objetivo geral da segunda parte do presente trabalho foi baseado na investigação de modificadores químicos para a determinação de P e no mecanismo de atomização deste elemento por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite, além do uso da correção de fundo baseada no efeito Zeeman para determinação de P por espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e atomização em forno de grafite.

A terceira e última parte do trabalho compreendeu o desenvolvimento de metodologia sensível, simples e rápida para a determinação de elementos-traço em amostras de carvão vegetal ativado e fuligem utilizados como aditivos em fibras de celulose por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite utilizando análise direta de sólidos.

2.2. Específicos

Como objetivo específico da primeira proposta geral será investigado por SS-HR-CS GF AAS:

- Avaliação do uso de linhas de espectros rotacionais de absorção molecular para determinação de S via CS em amostras biológicas;
- Investigação do uso de modificadores químicos para amostras e padrões de calibração;
- Otimização do programa de temperatura do forno de grafite por curvas de pirólise e vaporização para amostras biológicas e padrões de calibração;

- Estudo do uso de uma mistura de metano 4% v/v em Ar como gás alternativo durante a etapa de pirólise para auxiliar na formação da espécie molecular CS nas amostras e no padrão aquoso;

- Investigação da correção automática para eventos contínuos;

- Avaliação da calibração com padrões aquosos e da exatidão do método proposto pela análise de materiais de referência certificados;

- Determinar os parâmetros de mérito para o método proposto.

Como objetivo específico da segunda proposta geral será investigado por HR-CS GF AAS e LS GF AAS com Z-BC:

- A determinação de P por HR-CS GF AAS na ausência e na presença de modificadores químicos;

- O mecanismo de atomização do P através do uso de uma plataforma de Ta inserida no forno de grafite;

- A técnica de LS GF AAS com Z-BC para a determinação de P na ausência de modificador químico e na presença de NaF, Pd e Pd+Ca como modificador;

- A eficiência da correção de fundo baseada no efeito Zeeman para correção do fundo estruturado causado pelo PO;

- A comparação dos resultados obtidos por LS AAS e HR-CS GF AAS utilizando efeito Zeeman para correção de fundo.

Como objetivo específico da terceira proposta geral será investigado

- Otimização do programa de temperatura do forno de grafite por curvas de pirólise e atomização para amostras de carvão e padrões de calibração;

- Uso de linhas alternativas para determinações multielementares simultâneas para diferentes elementos com linhas de absorção na mesma janela espectral;

- Uso das asas da linha de absorção para extensão da faixa linear de trabalho;

- Investigação da correção automática para eventos contínuos e correção de fundo por mínimos quadrados para fundos estruturados utilizando espectros de referência obtidos a partir de soluções aquosas;

- Avaliação da calibração com padrões aquosos e da exatidão do método proposto pela análise de materiais de referência certificados;

- Determinar os parâmetros de mérito para o método proposto;

- Comparar os resultados obtidos por SS-HR-CS GF AAS com os resultados obtidos por ICP OES após o preparo das amostras por digestão ácida assistida por microondas.

PARTE 1 – DETERMINAÇÃO DE ENXOFRE VIA MONOSSULFETO DE CARBONO (CS) EM AMOSTRAS BIOLÓGICAS POR SS-HR-CS GF MAS

3. MATERIAIS E REAGENTES

3.1. Instrumentação

Todos os experimentos foram realizados utilizando um protótipo de HR-CS GF AAS construído no ISAS (Instituto de Ciências Analíticas, Berlim, Alemanha). O protótipo é baseado no modelo AAS 6Vario (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), do qual todo o compartimento óptico incluindo detector e controles associados foram removidos e substituídos por um monocromador duplo, similar ao descrito por Heitmann *et al.*⁷² O espectrômetro foi controlado por um computador pessoal com processador Pentium II, 1000 MHz, utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido no ISAS, em Berlim.

O forno de grafite convencional, fornecido com o modelo AAS 6 Vario com aquecimento transversal, foi usado para todas as medidas. Foram utilizados tubos de grafite para análise direta de sólidos sem orifício dosador (Analytik Jena, Part No. 407-A81.303), e plataformas para análise direta de sólidos (Analytik Jena, Part No. 407-152.023), todos recobertos piroliticamente. As amostras foram pesadas com auxílio de uma microbalança M2P (Sartorius, Gottingen, Alemanha, exatidão de 0,001 mg) diretamente sobre a plataforma (Analytik Jena Part No. 407-152.023) e foram inseridas manualmente no atomizador, com auxílio de uma par de pinças ajustáveis que faz parte do acessório manual para análise direta de sólidos do SSA 5. A massa de amostra introduzida foi utilizada para calcular a absorvância integrada normalizada (absorvância integrada calculada para 1 mg de amostra) para cada medida. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga. Avaliação e quantificação do sinal analítico foram feitas exclusivamente pela medida da absorvância integrada (área do pico).

Foi utilizada uma mistura de metano 4% v/v em argônio (Linde, São Paulo, Brasil) como gás auxiliar durante a etapa de pirólise. O programa apresentado na Tabela 1 foi utilizado para deposição térmica de W sobre a plataforma de grafite, e para todas as determinações foi utilizado o programa de temperatura apresentado na Tabela 2. O volume de solução pipetado manualmente sobre a plataforma foi mantido constante a 10 µL para padrão aquoso e 20 µL para o modificador.

Tabela 1. Programa de temperatura utilizado para a deposição térmica de W sobre a plataforma para análise de sólidos.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s	Fluxo de Ar / L min ⁻¹
1	90	10	20	2,0
2	120	5	20	2,0
3	400	50	20	2,0
4	1000	100	10	0
5	2000	100	5	2,0

Tabela 2. Programa de temperatura utilizado para a determinação de S via CS em amostras biológicas por SS-HR-CS GF MAS.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s	Fluxo de Ar / L min ⁻¹
Secagem 1	90	10	10	2,0
Secagem 2	120	5	15	2,0
Pirólise	1000	50	15	2,0
Vaporização ^a	2500	3000	5	0
Limpeza	2650	1000	5	2,0

^a Medida do sinal analítico

3.2. Reagentes e amostras

No preparo de todas as soluções foram utilizados reagentes de grau analítico. O ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Roseinhein, Alemanha). Água destilada e desionizada com uma resistividade específica de 18 M Ω cm, obtida por um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA) foi utilizada no preparo dos padrões de calibração. Sulfato de amônio e tiouréia (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizados no preparo de padrões de calibração contendo aproximadamente 1000 mg L⁻¹ em S. Soluções de nitrato de paládio e nitrato de magnésio (Merck, Darmstadt, Alemanha) além de soluções preparadas à partir de carbonato de cálcio (Riedel-de-Haen) e oxalato de tungstênio (SPEX, Edison, NJ, USA) em HNO₃ 5% v/v foram utilizadas como modificadores químicos.

Os CRM utilizados foram: NIST 8433 “farelo de milho”, NIST 1568a “farinha de arroz”, NIST 1549 “leite desnatado em pó”, todos procedentes do National Institute of Standards and Technology (NIST – Gaithersburg, MD, EUA), além de NCS DC 73349 “folhas e ramos de arbusto” e NCS ZC 73014 “folhas de chá”, procedentes do National Analysis Center for Iron and Steel (NCS – Beijing, China).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A medida de um padrão aquoso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ contendo $5,0 \mu\text{g}$ de S na região espectral de $258 \pm 0,2 \text{ nm}$ resultou no espectro apresentado na Figura 4. Este espectro pertence à transição rotacional do CS, sendo constituído de diversas “linhas” rotacionais, que são parte da sequencia vibracional $\Delta v=0$ da transição eletrônica $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ e por isto não foi corrigido pelo sistema de correção automática para eventos contínuos. A correção da linha base poderia ser feita com a seleção manual de pixels de correção, escolhidos sob critério do analista. Entretanto, a correção da linha de base foi satisfatória para a avaliação do sinal analítico, e a correção automática foi utilizada em todas as investigações seguintes. A linha rotacional do CS escolhida para as investigações é representada na Figura 4 pela linha pontilhada em vermelho.

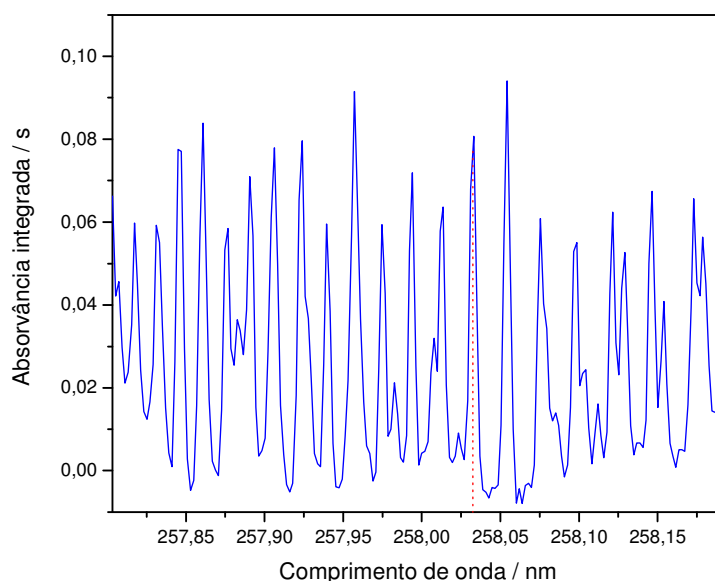


Figura 4. Espectro de absorvância integrada para o CS por SS-HR-CS GF MAS em padrão aquoso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ($5,0 \mu\text{g}$ de S), $T_p=200 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_v=2500 \text{ }^\circ\text{C}$. A linha em vermelho representa o comprimento de onda avaliado em $258,033 \text{ nm}$ usado para a determinação de S.

4.1. Uso de modificador químico e otimização do programa de temperatura

Para tentar diminuir ou eliminar a interação do S com o grafite, a plataforma de SS foi recoberta com W como modificador permanente. Um volume de 30 μL de uma solução contendo 2,0 g L^{-1} de W foi injetado sobre a plataforma e o programa de temperatura apresentado na Tabela 1 foi iniciado para cada injeção. Ao final de 10 injeções, a massa final de W termicamente depositada sobre a plataforma foi de 600 μg . O resultado obtido para o padrão aquoso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ demonstrou que o uso de W como modificador permanente resultou em um aumento de 3 vezes no sinal analítico. Portanto, todas as investigações seguintes foram realizadas com W como modificador químico permanente.

O aquecimento da amostra durante a etapa de pirólise pode gerar espécies de S que apresentam alta volatilidade, por exemplo, $\text{SO}_{2(\text{g})}$ e $\text{SO}_{3(\text{g})}$.¹⁰⁴ Portanto, faz-se necessário o uso de um modificador químico para diminuir a volatilidade das diferentes espécies de S presentes nas amostras, assim como equalizar suas propriedades durante a análise. Devido à baixa sensibilidade da HR-CS GF MAS para o CS em relação a GF AAS para elementos rotineiramente determinados, a massa de modificador necessária para estabilizar o CS foi investigada utilizando-se padrão aquoso contendo 2,0 μg de S e amostras de farelo de milho NIST 8433 e folha de maçã NIST 1515. Os resultados obtidos para o padrão aquoso e amostras são apresentados na Figura 5.

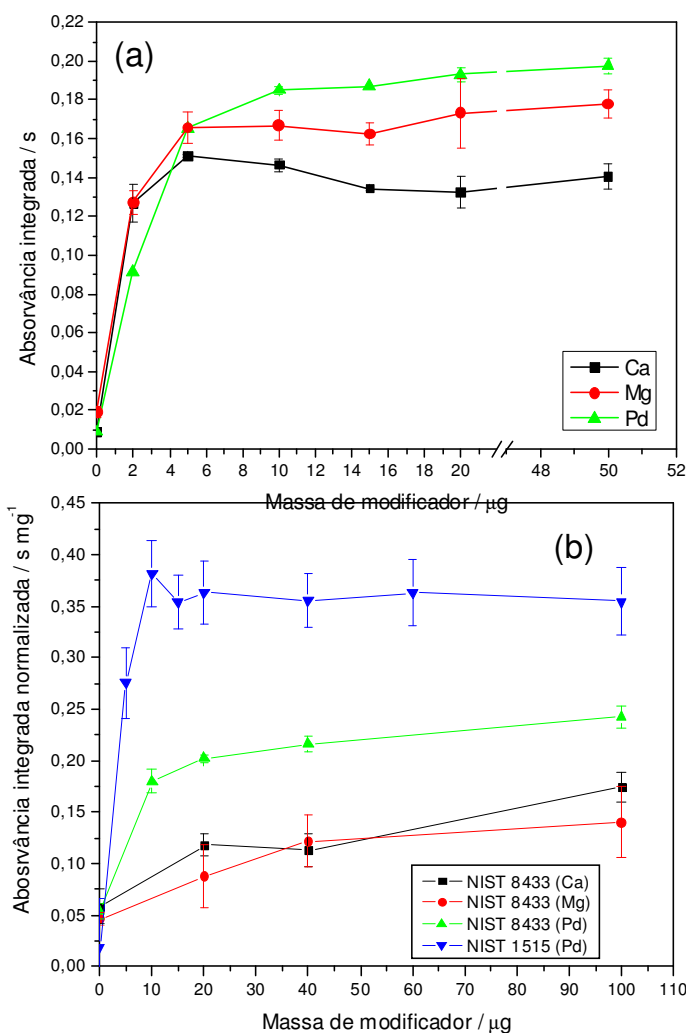


Figura 5. Estudo da massa de modificador para o CS (a) no padrão aquoso de S (2,0 μg) e (b) nas amostras de farelo de milho e de folha de maçã NIST 8433 e NIST 1515, respectivamente, utilizando W (600 μg) como modificador químico permanente, $T_p=600$ $^{\circ}\text{C}$ e $T_v=2500$ $^{\circ}\text{C}$.

A adição de Ca, Mg ou Pd como modificador químico ao padrão aquoso de S e amostras apresentou resultados semelhantes. Houve um aumento no sinal analítico mesmo para o uso das menores massas de modificador em comparação à medida na ausência de modificador, e um efeito de estabilização do sinal analítico pode ser observado para massas de 5,0 μg e 10,0 μg de modificador para o CS no padrão aquoso e na amostra, respectivamente. Para as amostras, o uso do Pd como modificador resultou no maior sinal de absorvância integrada normalizada em relação ao uso de Ca ou Mg, e mesmo para a amostra NIST 1515, que apresenta concentração de S cerca de duas vezes maior do que a NIST 8433, uma massa de

20 µg de Pd foi suficiente para estabilizar o sinal analítico do CS. Para efeito de excesso, massas de 40 µg de Pd e 40 µg de Ca como modificador foram escolhidas para a otimização do programa de temperatura.

Ao menos duas hipóteses podem ser propostas para o aumento no sinal analítico devido à presença de modificador. A primeira seria a de que perdas significativas de S ocorreram com uso da temperatura de pirólise de 600 °C, sob a qual as investigações foram conduzidas. Esta hipótese é comprovada pela literatura com uso de ETV-ICP-MS para a investigação de modificadores químicos para o S, na qual perdas deste elemento no padrão aquoso preparado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foram significativas para temperaturas de pirólise de 400 °C.¹⁰⁴

A segunda hipótese baseia-se no fato do modificador estar exercendo, de alguma forma, um papel significativo na reação de formação do CS, como uma substância com efeito catalítico, por exemplo. A segunda hipótese também é válida, e os metais são usados em diferentes processos químicos como catalisadores das mais diversas reações. Entretanto, a investigação de mecanismos de estabilização e do papel do modificador na formação do CS está além do objetivo do presente trabalho, e no presente momento as discussões ficarão restritas somente aos efeitos produzidos pelos modificadores sobre o CS.

O programa de temperatura do forno de grafite foi otimizado para o padrão aquoso contendo S e para amostras com base em curvas de pirólise sem modificador e na presença de 40 µg de Pd ou 40 µg de Ca como modificadores químicos. Os resultados obtidos para o padrão aquoso são apresentados na Figura 6.

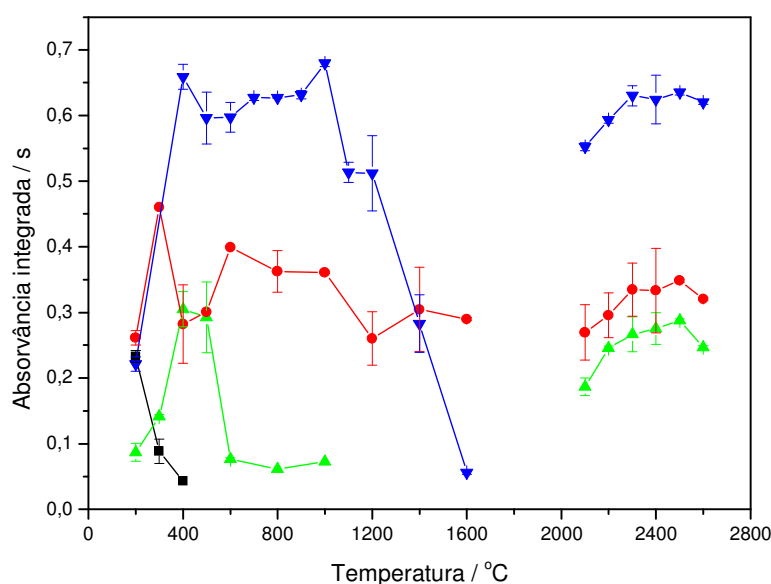


Figura 6. Curvas de pirólise ($T_v=2500\text{ }^\circ\text{C}$) e vaporização ($T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$) por SS-HR-CS GF MAS para o CS no padrão aquoso de sulfato de amônio ($1,0\text{ }\mu\text{g}$ de S): (-■-) sem modificador, (-●-) com Ca, com (-▲-) Pd e (-▼-) padrão aquoso de tiouréia ($2,0\text{ }\mu\text{g}$ de S) com Pd. Todas as curvas foram medidas com uso de W ($600\text{ }\mu\text{g}$) como modificador permanente.

A curva de pirólise somente com uso de W como modificador permanente, mas sem uso de modificador químico em solução apresentou diminuição no sinal analítico desde seu início, quando uma temperatura de pirólise de $300\text{ }^\circ\text{C}$ foi utilizada, evidenciando perdas significativas do S no padrão aquoso mesmo quando baixas temperaturas de pirólise foram usadas.

As curvas de pirólise na presença dos modificadores não apresentaram um “platô”, como é o caso para as curvas obtidas para elementos tradicionalmente determinados por AAS. Mesmo assim, algumas conclusões podem ser feitas com base nestas curvas. Na presença de Ca a estabilidade térmica do S foi aumentada em relação à ausência de modificador, e a temperatura máxima de pirólise foi de $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Entretanto, o uso do Ca não resultou em ganho de sensibilidade para o sinal analítico do CS, comparando-se com a curva sem uso de modificador em solução. A curva de pirólise com Pd como modificador apresentou um perfil de aumento do sinal analítico com aumento na temperatura de pirólise até os valores de $400\text{ }^\circ\text{C}$ – $500\text{ }^\circ\text{C}$, quando o valor do sinal analítico ficou semelhante ao sinal obtido sem uso de modificador com temperatura de pirólise de $200\text{ }^\circ\text{C}$. O uso de

temperaturas acima de 500 °C resultou na diminuição do sinal analítico, indicando perdas de S.

O perfil anômalo das curvas de pirólise para o padrão aquoso na presença de Ca ou de Pd poderia ser uma indicação de que a formação da espécie CS estaria sendo prejudicada em função da quantidade de carbono disponível no forno de grafite. Uma vez que o revestimento pirolítico do forno de grafite tem como objetivo diminuir a reatividade do carbono eletrolítico, este revestimento poderia estar diminuindo a formação do CS devido à menor interação do S com o carbono eletrolítico.

Para investigar este possível efeito, uma curva de pirólise foi medida com padrão aquoso contendo S preparado a partir de tiouréia na presença de Pd como modificador, e a curva obtida apresentou um perfil diferenciado em relação à curva do padrão aquoso preparado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Considerando-se a temperatura de pirólise de 400 °C, o valor do sinal analítico foi cerca de duas vezes maior para o padrão de tiouréia porque uma massa duas vezes maior de S foi introduzida no forno de grafite.

O aumento de sensibilidade com aumento da temperatura de pirólise de 200 °C para 400 °C também ocorreu para o padrão de tiouréia, indicando que a reação entre o modificador e o S durante a etapa de pirólise é dependente da temperatura utilizada. Além disso, uma maior estabilidade térmica foi apresentada pelo sinal do CS no padrão preparado a partir da tiouréia, e a temperatura máxima de pirólise na presença de Pd como modificador foi de 1000 °C. Para a avaliação da calibração com padrões aquosos de tiouréia, uma temperatura de pirólise de 900 °C foi escolhida como ótima.

O uso da mistura de CH_4 4% v/v em Ar como gás auxiliar durante a etapa de pirólise foi investigado para aumentar a formação da molécula de CS. As investigações foram realizadas para padrão aquoso contendo S preparado a partir de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, de tiouréia e para a amostra NIST 8433. A adição da mistura foi realizada utilizando-se fluxos de 0,5, 0,7 e 2,0 L min^{-1} durante a etapa de pirólise, na qual o fluxo de Ar como gás de purga foi interrompido. O estudo foi realizado medindo-se curvas de calibração com padrão aquoso de tiouréia e com CRM sem e com uso da mistura com Pd (40 μg) como modificador químico, com temperatura de pirólise de 900 °C e vaporização de 2500 °C. Os resultados obtidos foram

normalizados em função do sinal para a medida sem adição da mistura, e são apresentados na Tabela 3.

Para a amostra, os resultados foram primeiramente normalizados em função da massa introduzida no atomizador, e depois em função do sinal obtido sem adição da mistura. É possível afirmar que o uso de CH₄ durante a etapa de pirólise não resultou em modificação significativa do sinal analítico. Portanto, as determinações foram realizadas sem a adição da mistura de CH₄ (4% em Ar) durante a etapa de pirólise.

Tabela 3. Estudo da influência da mistura CH₄ 4% v/v em Ar sobre a sensibilidade do CS por SS-HR-CS GF MAS usando W (600 µg) e Pd (40 µg) como modificador permanente e em solução, respectivamente, T_p=900 °C e T_v=2500 °C.

Amostra	Adição de CH ₄ / L min ⁻¹			
	Sem adição	0,5	0,7	2,0
Tiouréia	1,0	1,10	1,03	1,05
NIST 8433	1,0	0,95	0,99	0,92

Tubos sem revestimento pirolítico também foram usados para investigar se o grafite eletrolítico poderia auxiliar na formação do CS. As investigações foram feitas utilizando-se o padrão aquoso preparado a partir de (NH₄)₂SO₄ ou tiouréia e 40 µg de Pd como modificador. Para ambas as soluções o forno sem revestimento não resultou em diferença significativa de sensibilidade, comparando-se como o tubo com revestimento pirolítico.

As curvas de pirólise para as amostras foram medidas sem modificador e na presença de 40 µg de Pd ou de Ca como modificadores químicos, e são apresentadas na Figura 7.

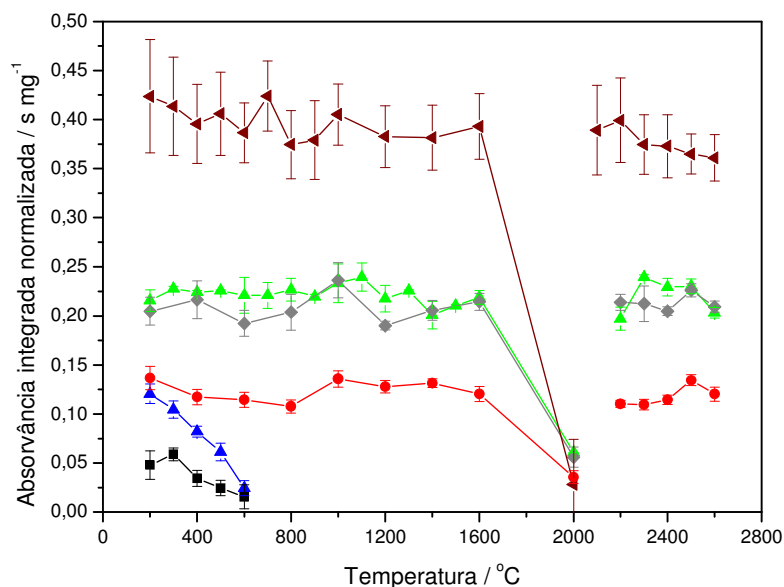


Figura 7. Curvas de pirólise ($T_v=2500\text{ }^\circ\text{C}$) e vaporização ($T_p=900\text{ }^\circ\text{C}$) por SS-HR-CS GF MAS para o CS nas amostras NIST 8433: (-■-) sem modificador, (-●-) com Ca e (-▲-) com Pd; NIST 1568a: (-▲-) sem modificador e (-◆-) com Pd; e NIST 1515 (-▼-) com Pd. Todas as curvas foram medidas com uso de W ($600\text{ }\mu\text{g}$) como modificador permanente.

As curvas de pirólise sem uso de modificador químico nas amostras NIST 8433 e NIST 1568a apresentaram diminuição do sinal analítico a partir de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Estas curvas também apresentaram os menores valores de sinal analítico quando comparadas com as curvas na presença de Pd ou Ca como modificador, possivelmente devido a perdas de S mesmo quando uma baixa temperatura de pirólise foi utilizada.

O uso de Pd ou de Ca como modificador proporcionou a mesma estabilidade térmica para o CS, e a temperatura máxima de pirólise foi de $1600\text{ }^\circ\text{C}$ na presença de ambos os modificadores. Entretanto, o uso de Pd como modificador para a amostra NIST 8433 resultou em aumento no sinal analítico de 3,6 e 1,6 vezes em relação à curva sem modificador e na presença de Ca, respectivamente, considerando-se a temperatura de pirólise de $200\text{ }^\circ\text{C}$. Devido à maior sensibilidade oferecida pelo uso do Pd, além da recomendação do seu uso para mais de 30 elementos determinados por AAS, este foi o modificador escolhido para a análise das amostras. A matriz orgânica das amostras foi eliminada com pirólise de $600\text{ }^\circ\text{C}$, evidenciada pela ausência de fundo contínuo nas análises a partir desta

temperatura. Portanto, uma temperatura de pirólise de 900 °C foi escolhida como condição de compromisso entre o padrão aquoso de tiouréia e as amostras. A temperatura ótima de vaporização para as determinações foi escolhida como 2500 °C.

Quando temperaturas de pirólise menores do que 600 °C foram utilizadas a matriz das amostras biológicas não pode ser eliminada do forno de grafite, e durante a etapa de medida esta foi vaporizada causando a presença de fundo contínuo devido ao espalhamento da radiação proveniente da fonte, como pode ser visualizado na Figura 8(a). Entretanto, este fundo pode ser corrigido à linha de base pelo sistema automático de correção da técnica, e o ruído remanescente da correção pode ser eliminado da medida do sinal pela escolha apropriada dos limites de integração.

Apesar da eliminação do fundo contínuo causado pela presença da matriz orgânica das amostras com uma pirólise de 600 °C, as análises sempre apresentaram um pequeno sinal de fundo contínuo com sobreposição temporal com o sinal transiente gerado pelo CS, até mesmo quando a temperatura de pirólise de 1600 °C foi utilizada. Este sinal de fundo foi proporcional à massa de S introduzida no forno de grafite e pode ser associado à vaporização deste elemento sob outra forma molecular, por exemplo, SO₂ ou SO₃, e posterior reação com a parede do forno de grafite para reação de formação do CS na fase vapor.⁷² Os espectros de absorção destas espécies são fenômenos de banda larga em relação ao intervalo espectral monitorado pelo detector, portanto, foram corrigidos à linha de base pelo sistema automático de correção para eventos contínuos, com pode ser visualizado na Figura 8(b) representado pela linha em vermelho.

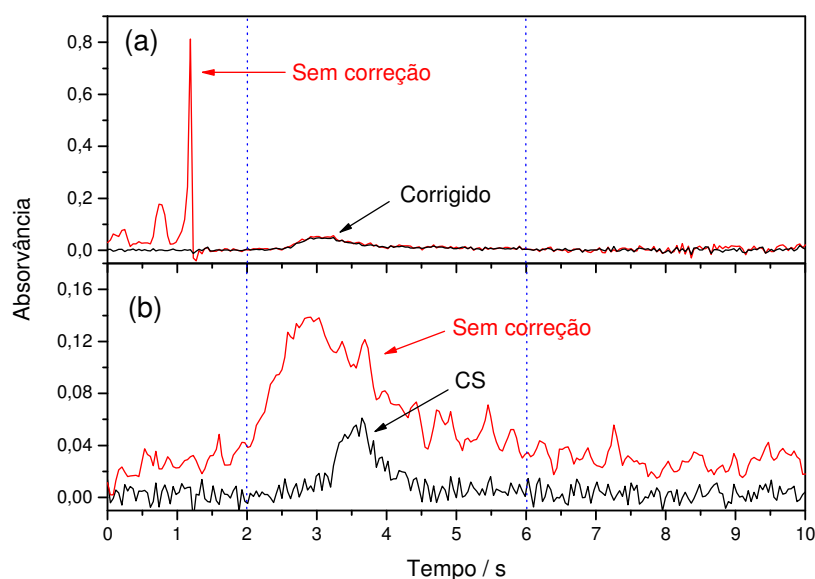


Figura 8. Absorvância em função do tempo para o CS na amostra NIST 8433 usando Pd (40 μg) como modificador, (a) $T_p=200\text{ }^\circ\text{C}$ e (b) $T_p=1000\text{ }^\circ\text{C}$, e $T_v=2500\text{ }^\circ\text{C}$ para (a) e (b). As linhas pontilhadas em azul representam os limites de integração do sinal transiente.

4.2. Calibração, parâmetros de mérito e determinações

A calibração com padrões aquosos preparados a partir de tiouréia foi avaliada para a determinação de S via CS em amostras biológicas por SS-HR-CS GF MAS. As análises foram realizadas usando W (600 μg) como modificador permanente e Pd (40 μg) em solução, com temperatura de pirólise de 900 $^\circ\text{C}$ e vaporização de 2500 $^\circ\text{C}$. Os parâmetros de mérito obtidos são apresentados na Tabela 4, um ótimo coeficiente de correlação linear foi obtido para o intervalo de massa de S avaliado pela curva de calibração, o LOD obtido foi apropriado para as determinações de S via CS em amostras biológicas e a precisão, expressa como RSD de dez medidas consecutivas das amostras, situou-se entre 8% e 10% para as amostras NIST 1549 e NIST 8433, contendo 35,1 mg g^{-1} e 0,86 mg g^{-1} de S, respectivamente. O LOD foi calculado de acordo com a “resposta de massa zero”, ou seja, três vezes o desvio padrão de dez medidas consecutivas da plataforma de SS com W e 40 μg de Pd, dividido pela inclinação da curva de calibração. O limite de quantificação (LOQ) foi calculado com sendo dez vezes o desvio padrão das medidas da plataforma de SS vazia, dividido pela inclinação da curva de calibração.

Tabela 4. Parâmetros de mérito ($CP \pm 1$) para a determinação de S via CS por SS-HR-CS GF MAS em amostras biológicas usando W (600 μg) e Pd (40 μg) como modificador permanente e em solução, respectivamente. Calibração com padrão aquoso de tiouréia, $T_p=900\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_v=2500\text{ }^\circ\text{C}$.

Parâmetro	Valor
Inclinação / $\text{s } \mu\text{g}^{-1}$	$0,241 \pm 0,012$
Faixa de calibração / μg	0,05 – 3,00
R	0,9990
LOD / μg	0,02
LOQ / μg	0,06
*LOD / mg g^{-1}	0,03
*LOQ / mg g^{-1}	0,1
#Precisão (%)	8; 10

*LOD e LOQ considerando-se uma massa de amostra de 0,50 mg.

Valores para amostras contendo 0,86 mg g^{-1} e 35,1 mg g^{-1} de S, respectivamente.

As determinações de S via CS por SS-HR-CS GF MAS pelo método proposto foram realizadas em cinco CRM com matrizes distintas, e os resultados obtidos para as determinações são apresentados na Tabela 5. Os valores obtidos para as cinco amostras analisadas foram concordantes com os certificados com 95% de confiança, de acordo com o teste *t*-Student, demonstrando a boa exatidão do método proposto.

Tabela 5. Valores (mg g^{-1}) certificados e obtidos ($\text{CP}\pm 1$) para a determinação de S via CS em amostras biológicas por SS-HR-CS GF MAS usando W ($600 \mu\text{g}$) e Pd ($40 \mu\text{g}$) como modificador permanente e em solução, respectivamente. Calibração com padrão aquoso de tiouréia, $T_p=900 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_v=2500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Amostra	Valor Certificado	Valor Obtido	RSD (%)
NIST 8433 (folhas de milho)	$0,86 \pm 0,15$	$0,83 \pm 0,34$	41
NCS DC 73349 (folhas e ramos de arbustos)	73 ± 6	$66,3 \pm 4,2$	6
NCS ZC 73014 (folhas de chá)	30 ± 3	$33,9 \pm 4,7$	14
NIST 1568a (farinha de arroz)	$12,0 \pm 0,2$	$11,5 \pm 2,5$	22
NIST 1549 (leite desnatado em pó)	$35,1 \pm 0,5$	$35,1 \pm 5,5$	16

PARTE 2 – INVESTIGAÇÃO DE MODIFICADORES QUÍMICOS, DO MECANISMO DE ATOMIZAÇÃO E DO USO DA CORREÇÃO DE FUNDO BASEADA NO EFEITO ZEEMAN PARA DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO POR HR-CS GF AAS.

A parte do trabalho que investigou a correção de fundo baseada no efeito Zeeman para determinação de P por LS GF AAS foi realizada no Instituto de Biotecnologia Analítica na Faculdade de Ciências Aplicadas da Universidade Tecnológica de Delft, em Delft, na Holanda, sob a orientação da professora Dr. M. T. C. de Loos-Vollebregt, durante o período de doutorado Sandwich que compreendeu março de 2008 a fevereiro de 2009. O desenvolvimento desta parte do trabalho contou também com o suporte técnico de Joop Padmos.

5. MATERIAIS E REAGENTES

5.1. Instrumentação

O primeiro instrumento utilizado foi o mesmo espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua descrito no item 3.1 da PARTE 1 do presente trabalho, com o mesmo sistema atomizador. Foram usados tubos de grafite com plataforma PIN com revestimento pirolítico (Analytik Jena Part No. 407-A81.025). As soluções foram introduzidas no forno de grafite com auxílio de um amostrador automático MPE 5 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha). Uma plataforma de SS de Ta foi também utilizada para investigar o mecanismo de atomização do P.

O segundo instrumento utilizado foi um espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha Zeeman 5100 (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA), equipado com atomizador eletrotérmico aquecido longitudinalmente modelo HGA 600 (Perkin-Elmer) e com Z-BC com configuração inversa e transversal. As soluções foram inseridas no forno de grafite com auxílio de um amostrador automático AS-60. Uma lâmpada de cátodo oco de P (Perkin-Elmer, Norwalk, CT, USA) foi usada como fonte de radiação operando com corrente de 35 mA e uma largura de banda espectral de 0,7 nm em 213,6 nm. Tubos de grafite com revestimento pirolítico com plataforma integrada de grafite pirolítico foram usados para todas as investigações.

Um protótipo de HR-CS GF AAS construído no ISAS, do qual todo o compartimento óptico incluindo detector e controles associados foram removidos e

substituídos por um monocromador duplo, descrito por Heitmann *et al.*¹¹⁶, foi utilizado para fins de comparação. Este protótipo é baseado no modelo Perkin-Elmer 4100ZL, que utiliza um sistema de atomização eletrotérmica aquecido transversalmente com campo magnético aplicado longitudinalmente. Tubos de grafite com revestimento pirolítico com plataforma integrada de grafite pirolítico foram utilizados em todas as investigações. As soluções foram introduzidas com uso de um amostrador automático AS-71 (Perkin-Elmer).

Em todas as investigações Ar com pureza de 99,996% foi utilizado como gás de purga e proteção. As soluções de modificador e amostra foram introduzidas juntas no forno de grafite, e para as medidas utilizando HR-CS GF AAS ou LS GF AAS o programa de temperatura apresentado nas Tabelas 6 e 7, respectivamente, foi executado para cada uma das introduções.

Tabela 6. Programa de temperatura para as investigações por HR-CS GF AAS.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s
Secagem	90	10	10
Secagem	120	5	15
Pirólise	Variável	50	15
Atomização ^a	2700	3000	5
Limpeza	2700	1000	5

^a Fluxo de gás inerte de 2,0 L min⁻¹ em todas as etapas, exceto durante a atomização. Medida nesta etapa.

Tabela 7. Programa de temperatura para as investigações por GF AAS com Z-BC.

Etapa	Temperatura / °C	Tempo de rampa / s	Permanência / s
Secagem	90	10	10
Secagem	100	10	10
Secagem	120	20	15
Pirólise	400	10	15
Atomização ^a	2700	0	5
Limpeza	2700	1	5

^a Fluxo de gás inerte de 0,3 L min⁻¹ em todas as etapas, exceto durante a atomização. Medida nesta etapa.

5.2. Reagentes e amostras

Água destilada e desionizada com uma resistividade específica de 18 M Ω cm, obtida por um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA) foi utilizada no preparo dos padrões de calibração. A solução padrão contendo 10,00 g L⁻¹ de P foi preparada a partir do sal NH₄H₂PO₄ de procedência da Merck (Darmstadt, Alemanha) para as investigações realizadas por HR-CS GF AAS, e de procedência da J. T. Baker (Phillipsburg, N.J., USA) para as investigações realizadas por LS GF AAS, e ambas as soluções não foram acidificadas. As soluções de trabalho foram preparadas por diluição em água e também não foram acidificadas. A solução de modificador La foi preparada pela dissolução de La₂O₃ (SPEX, Edison, NJ, USA) em HNO₃ concentrado, sob aquecimento a cerca de 80 °C. Após diluição em água, a concentração final de La na solução foi de 1,000 g L⁻¹, e 10 μ L desta solução foi inserido no forno de grafite, correspondendo a uma massa de 10 μ g de La. A solução contendo 2,0 g L⁻¹ do modificador NaF (Riedel-de-Haen) foi preparada pela dissolução direta do sal em água e não foi acidificada, e um volume de 10 μ L foi inserido no forno de grafite, correspondendo a massa de 20 μ g de NaF. Soluções de Pd e de Ca contendo 1000 mg L⁻¹ de cada elemento em meio de ácido nítrico 2% v/v (Merck, Darmstadt, Alemanha) foram utilizadas como modificador. Volumes de 10 μ L e 5 μ L destas soluções, respectivamente, foram pipetados separadamente e inseridos juntos no forno de grafite com auxílio do pipetador automático, correspondendo as massas de 10 μ g de Pd e 5 μ g de Ca no interior do forno de grafite. Uma solução de ácido ascórbico (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi preparada pela dissolução do ácido em água, e um volume de 5 μ L foi inserido no forno de grafite, correspondendo à massa de 200 μ g do ácido.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Investigação de modificadores para o fósforo utilizando a HR-CS GF AAS

A determinação de P sem uso de modificador químico foi investigada utilizando-se o dublete não-ressonante em 213,547/213,618 nm. Sob esta condição o P esteve presente na fase vapor do forno de grafite quase que totalmente sob a forma de PO, com seu espectro de absorção constituindo-se de várias linhas de absorção moleculares pertencentes à transição eletrônica $X^2\Pi \rightarrow D^2\Pi$, conforme pode ser visto na Figura 9(a). A asa de uma das linhas de absorção do PO apresentou uma sobreposição parcial com o dublete não-ressonante do P, como pode ser visto na Figura 9(b). Portanto, a absorção medida nestas linhas / pixels, tanto por LS GF AAS quanto por HR-CS GF AAS, é devida à molécula de PO e não ao P atômico quando a análise é realizada sem uso de modificador químico.

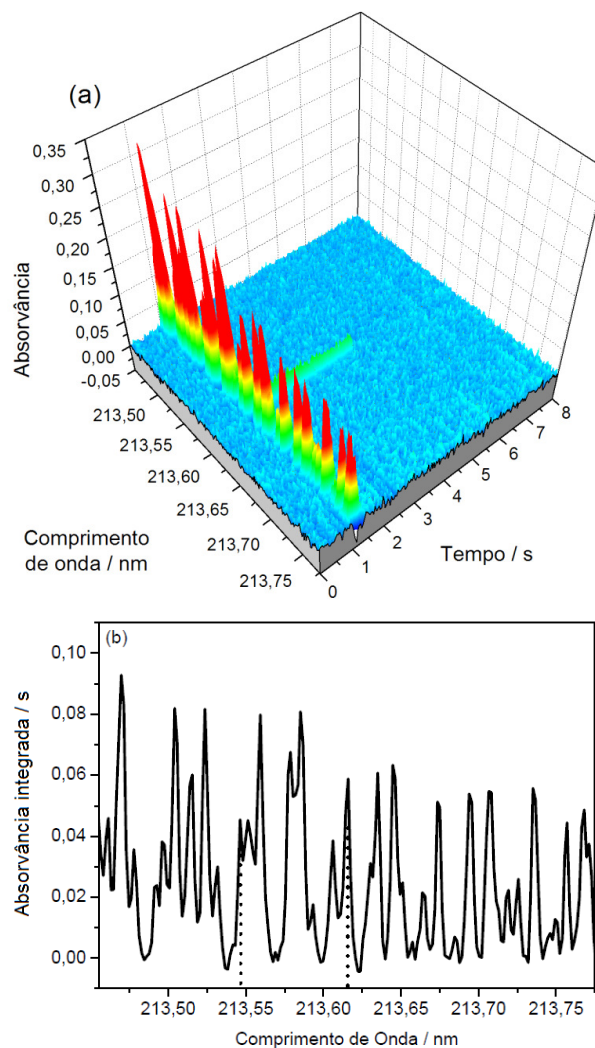


Figura 9. Absorvância em função do comprimento de onda e tempo (a) e espectro de absorvância integrada (b) para 10,0 μg de P obtido por HR-CS GF AAS sem uso de modificador químico, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. As linhas pontilhadas em (b) representam a posição do dublete não-ressonante do P em 213,547 nm e 213,618 nm.

Pode ser visualizada na Figura 9(a) uma “cauda” apresentada pelo sinal de absorção atômica do P, que se estendeu por toda etapa de atomização mesmo com o aumento do tempo nesta etapa de 3 s para 10 s, conforme pode ser visto na Figura 10(a) e (b).

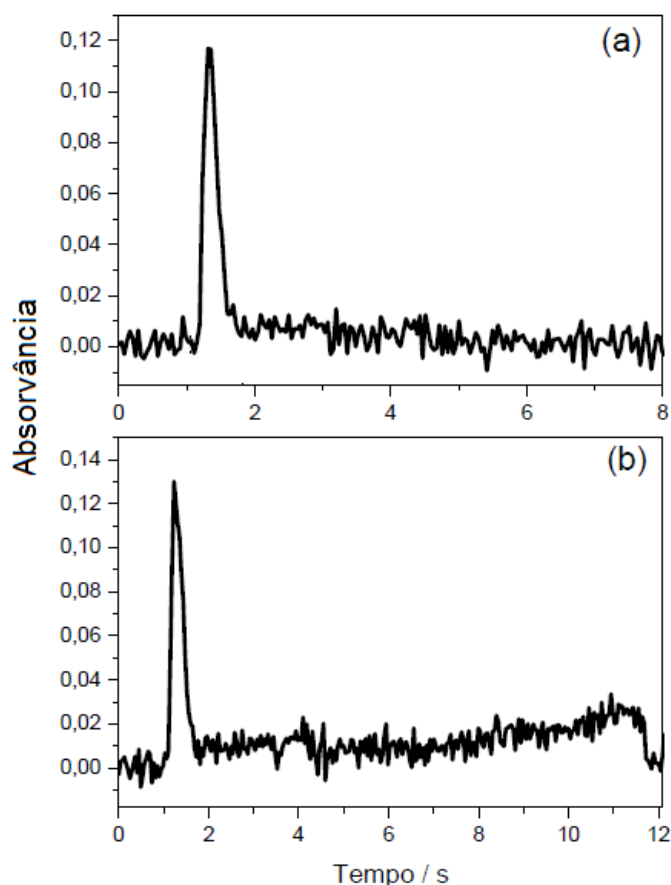


Figura 10. Absorvância em função do tempo para 10,0 µg de P obtido por HR-CS GF AAS sem uso de modificador químico, $T_p=400$ °C e $T_a=2700$ °C. (a) Atomização e integração durante 3 s e (b) durante 10 s.

Suspeitou-se que o fenômeno da formação de cauda no sinal do P era devido à intercalação deste elemento na plataforma de grafite, formando um carbeto como P_2C_6 termicamente estável. Uma plataforma de Ta foi então utilizada para eliminar o contato do P com o grafite na fase condensada. Com exceção da maior sensibilidade da medida, o espectro obtido com a plataforma de Ta foi exatamente o mesmo que com uso da plataforma de grafite, ou seja, o P esteve presente na fase vapor sob a forma de PO.

Curiosamente, a cauda do sinal de absorção atômica do P esteve presente mais uma vez, e desta vez ainda mais pronunciada. A presença da cauda mesmo com a atomização a partir de uma plataforma de Ta comprova que o mecanismo de atomização do P que origina a cauda no sinal não ocorre devido à interação do P com o grafite da plataforma, mas sim na fase vapor com as paredes do forno sob alta temperatura. O mecanismo de atomização proposto para o P se inicia na

vaporização deste elemento sob a forma de PO, que é capturado e reduzido nas paredes do forno. Após a captura o P é lentamente liberado das paredes do tubo para a fase gasosa sob a forma atômica, resultando na “cauda” do sinal de absorção atômica medido sobre o tempo. A Figura 11 apresenta o resultado obtido para a investigação utilizando a plataforma de Ta.

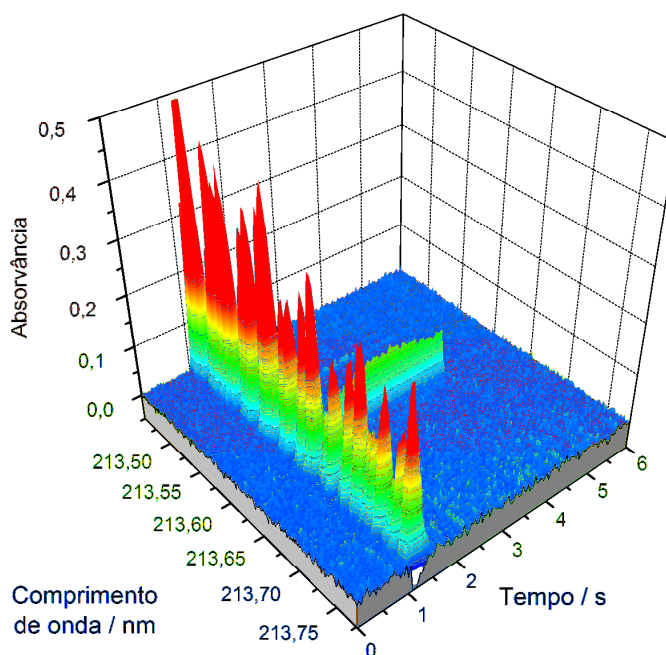


Figura 11. Absorvância em função do comprimento de onda e tempo para 6,0 μg de P obtido por HR-CS GF AAS com plataforma de Ta e sem uso de modificador químico, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$.

O modificador La foi o primeiro e mais recomendado para a determinação de P por GF AAS. A absorvância em função do comprimento de onda e tempo obtido para o P na presença de 10 μg deste modificador é apresentado na Figura 12(a).

É óbvio que a presença deste modificador diminuiu a formação da espécie molecular PO e aumentou a formação de P atômico. Mesmo assim, algumas linhas de absorção moleculares ainda podem ser visualizadas nas adjacências da linha principal do P, e algumas destas linhas apresentaram uma “cauda” que apareceu após o sinal de absorção atômica do P no tempo. A correção por LSBC foi realizada utilizando-se o espectro do PO, apresentado na Figura 9 como referência, e o resultado é apresentado na Figura 12(b).

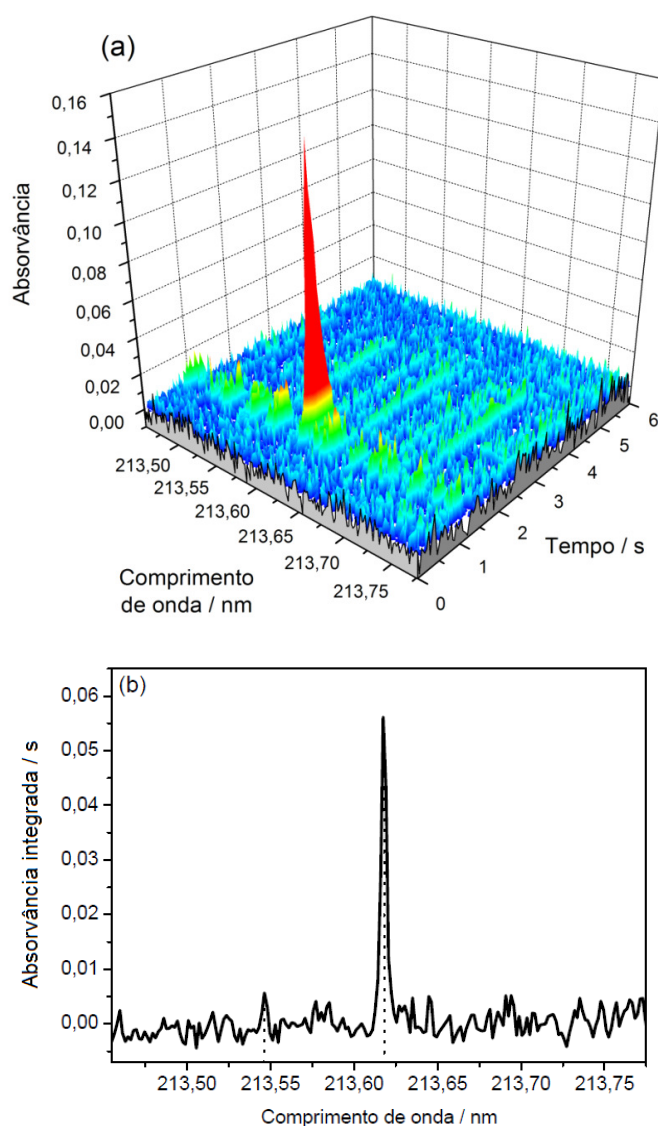


Figura 12. Espectro obtido para 1,0 μg de P por HR-CS GF AAS com 10 μg de La como modificador químico, $T_p=400$ $^{\circ}\text{C}$ e $T_a=2700$ $^{\circ}\text{C}$. (a) Absorvância em função do comprimento de onda e tempo e (b) espectro de absorvância integrada após LSBC para PO. As linhas pontilhadas em (b) representam a posição do dublete não-ressonante do P em 213,547 nm e 213,618 nm.

Após a LSBC para o PO algumas pequenas estruturas moleculares ainda permaneceram no espectro, indicando a presença de um fundo estruturado causado por outra espécie molecular. Uma vez que somente reagentes de alto grau de pureza foram utilizados, presumiu-se que estas estruturas são provenientes do espectro molecular do NO, devido à presença de HNO_3 na solução do modificador.

Uma solução contendo 5% v/v em HNO_3 foi então “atomizada” e o espectro obtido é apresentado na Figura 13(a). A subtração do espectro do NO do espectro

apresentado na Figura 12(b) resultou no espectro apresentado na Figura 13(b), no qual se pode visualizar que todas as estruturas moleculares foram eliminadas, e somente a linha do duplete não-ressonante do P em 213,618 nm aparece agora no espectro.

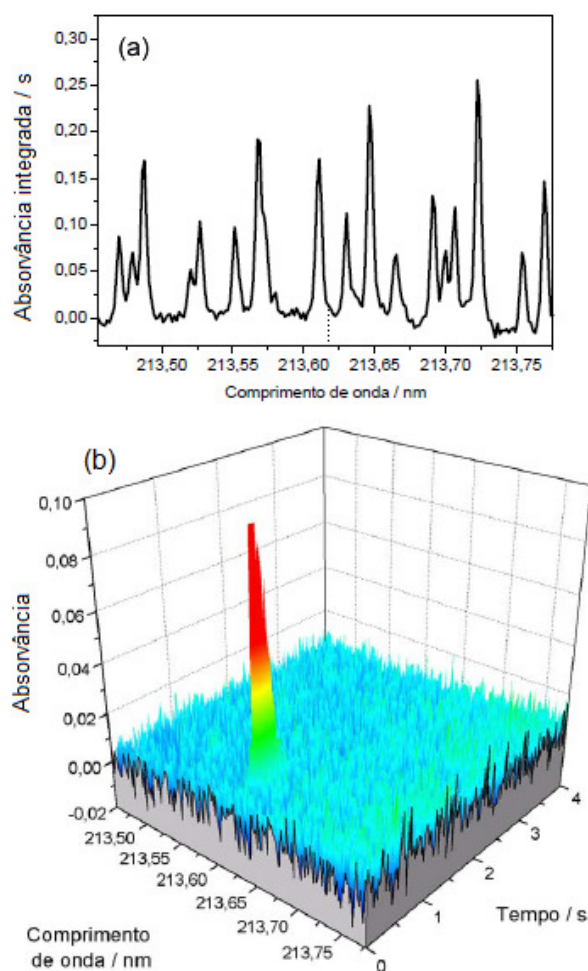


Figura 13. Espectro por HR-CS GF AAS com $T_p=400$ °C e $T_a=2700$ °C. (a) Absorvância em função do comprimento de onda para 5 μL de HNO_3 5% v/v e (b) absorvância em função do comprimento de onda e tempo após LSBC para PO+NO. A linha pontilhada em (a) representa a posição da linha principal do P em 213,618 nm.

A investigação para o P foi realizada também na presença de 20 μg de NaF como modificador químico. Com uso deste modificador, o P foi vaporizado em parte sobre a forma de PO, evidenciado na Figura 14(a) pela várias linhas de absorção presentes no espectro. A correção por LSBC foi realizada utilizando o mesmo

espectro obtido para o P sem uso de modificador químico, apresentado na Figura 9, e o resultado obtido é apresentado na Figura 14(b). Pode-se visualizar que a LSBC corrigiu todas as estruturas moleculares a linha de base, e somente o sinal de absorção atômica do P em 213,618 nm pode agora ser visualizado.

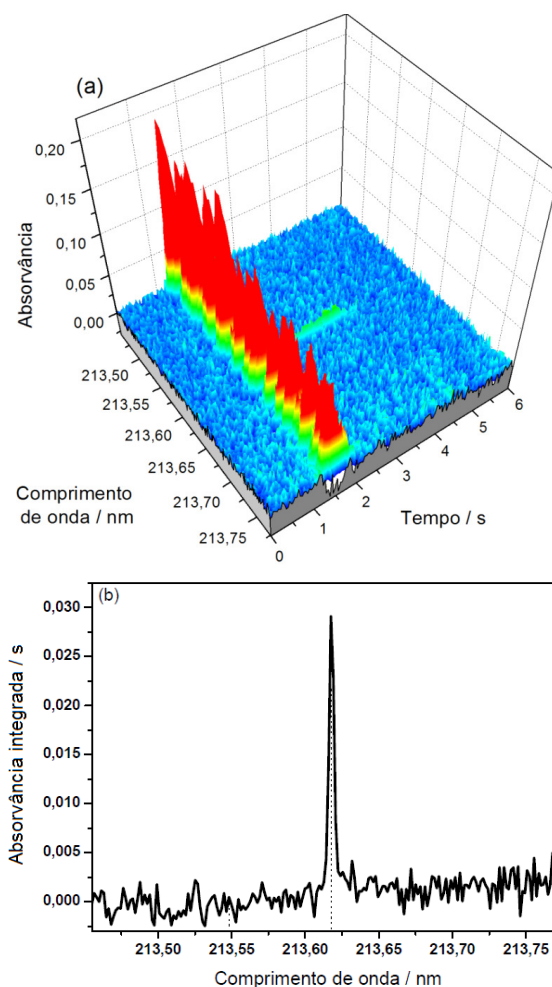


Figura 14. Absorvância em função do comprimento de onda e tempo (a) e espectro de absorvância integrada após LSBC (b) obtido para 1,0 μg de P por HR-CS GF AAS com 20 μg de NaF como modificador químico, $T_p=1100$ $^{\circ}\text{C}$ e $T_a=2700$ $^{\circ}\text{C}$. As linhas pontilhadas em (b) representam a posição do dublete não-ressonante do P em 213,547 nm e 213,618 nm.

A investigação sobre o P foi também realizada na presença de 20 μg de Pd e das misturas de (10+5) μg de Pd+Ca e (20+300) μg de Pd+ácido ascórbico como modificadores químicos. Os resultados obtidos na presença dos modificadores

foram semelhantes, e o uso de Pd e suas misturas proporcionaram a maior formação de átomos de P entre todos os modificadores investigados.

A maior diferença entre as investigações com estes modificadores baseou-se na cauda apresentada pelas estruturas moleculares na presença de Pd+Ca como modificador, como pode ser visualizado na Figura 15(a), e que não estiveram presentes na análise usando somente Pd ou a mistura de Pd+ácido ascórbico.

A correção por LSBC foi realizada para o espectro apresentado na Figura 15(a) utilizando-se o espectro do PO e do NO como referência, e o resultado obtido é apresentado na Figura 15(b). Ficou claro que todas as estruturas foram corrigidas à linha de base, e somente o dublete não-ressonante do P pode agora ser visualizado. As estruturas moleculares com caudas devem-se ao NO, indicando uma forte intercalação desta espécie na estrutura do grafite.

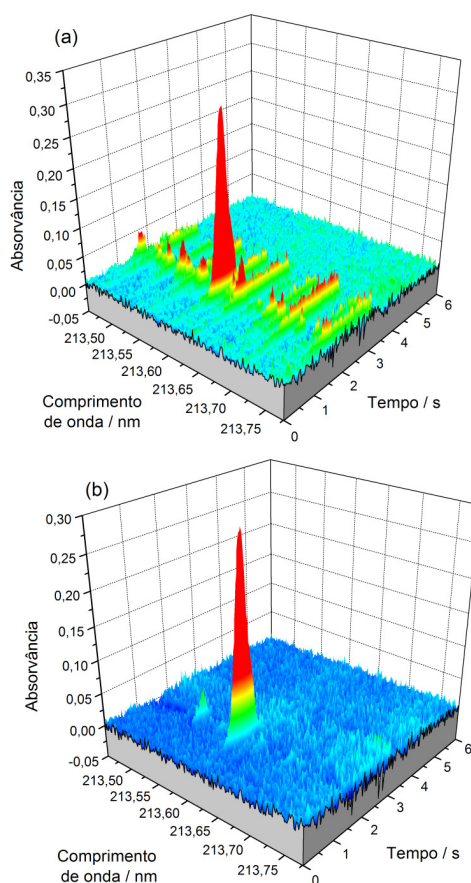


Figura 15. Absorvância em função do comprimento de onda e tempo obtido para 3,0 μg de P por HR-CS GF AAS com (10+5) μg de Pd+Ca como modificador químico, $T_p=1700\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$.

6.2. Investigação da correção de fundo baseada no efeito Zeeman para determinação de fósforo por GF AAS.

O espectro de absorção molecular do PO apresenta linhas rotacionais de absorção na região espectral do dublete não-ressonante utilizado para a determinação de P em 213,5/213,6 nm, causando a presença de fundo estruturado durante a análise, neste caso devido ao próprio analito. A Z-BC foi avaliada para a determinação de P sob diferentes condições experimentais. Uma perfeita correção de fundo pode ser obtida se o espectro molecular do PO não sofrer desdobramento energético nesta região espectral sob a aplicação de um campo magnético. Caso o espectro sofra a ação do campo, o resultado pode ser uma sub ou sobrecorreção, dependendo de como o espectro do PO se altera dentro do perfil da linha emitida pela HCL.

6.2.1. Determinação de fósforo por GF AAS com Z-BC na ausência de modificador químico

A determinação de P na ausência de modificador favorece a vaporização deste elemento sob a forma molecular (PO) durante a etapa de atomização. Para investigar a Z-BC para a correção do fundo estruturado causado pela presença do PO, uma curva de calibração de P foi medida por GF AAS em 213,6 nm sem uso de modificador químico, e os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

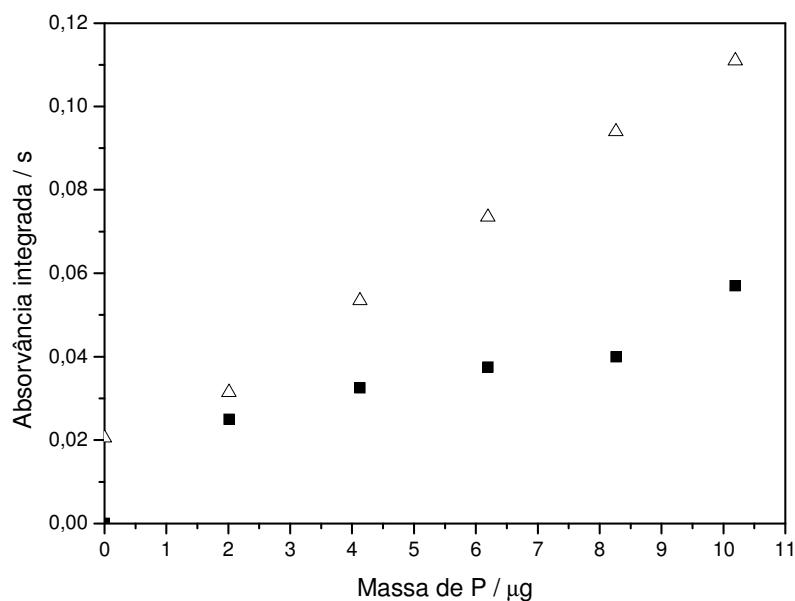


Figura 16. Curva de calibração para o P medida em 213,6 nm por GF AAS com Z-BC sem uso de modificador; (—■—) sinal de absorção atômica corrigido do fundo e (—Δ—) sinal do fundo; $T_p=400$ °C; $T_a=2700$ °C.

A curva de calibração para o P apresentou um perfil não-linear desde seu início, e o sinal de absorção atômica foi acompanhado de um sinal de fundo que aumentou proporcionalmente em relação à massa de P introduzida no atomizador. Este sinal de fundo, obtido sob as condições experimentais utilizadas, deve-se a dois fenômenos diferentes.

Primeiramente, o fundo deve-se à absorção das componentes $\sigma^{+/-}$ remanescentes do P durante a aplicação do campo. O fator Zeeman para o P apresenta o valor de aproximadamente 0,7 quando um campo de 0,9 T é usado.² Sob a aplicação do campo, as componentes $\sigma^{+/-}$ não podem ser totalmente deslocadas para fora das linhas espectrais emitida pela fonte de radiação, absorvendo parcialmente a radiação emitida causando, portanto, a presença de um fundo que é proporcional à concentração de átomos de P no atomizador.

Em segundo lugar, deve ser considerada a absorção do fundo causado pela presença do PO durante a etapa de atomização. Na ausência de modificador, o P é vaporizado como PO e seu espectro rotacional de “linhas” de absorção apresenta sobreposição parcial com as linhas emitidas pela fonte de radiação. Portanto, o aumento na massa de P introduzida no atomizador causou um aumento proporcional na formação do PO, que por sua vez causou um aumento na absorção

do fundo. Uma vez que a absorção do fundo causado pelas componentes $\sigma^{+/-}$ remanescentes e pelo PO é proporcional à massa de P introduzida no atomizador, a relação entre sinal de fundo e massa de P foi linear na ausência de modificador. A curva para o fundo foi ainda muito mais linear e bem definida do que a obtida para a absorção atômica corrigida, o que indica problemas na formação de átomos de P com uso do forno aquecido longitudinalmente.

A absorção do fundo, causada pelas componentes $\sigma^{+/-}$ remanescentes do P, foi diferenciada da absorção causada pelo PO em função da separação temporal obtida para os sinais transientes, conforme pode ser visto na Figura 17. Esta separação temporal foi consequência do mecanismo de atomização do P na ausência de modificador. Sob esta condição de análise, o P é primeiramente vaporizado sob a forma molecular (PO), e após reação com as paredes do forno de grafite o P é lentamente liberado para a fase gasosa sob a forma atômica, conforme demonstrado anteriormente.

Portanto, o sinal de fundo que aparece precedendo no tempo o sinal de absorção atômica para o P na Figura 17 deve-se ao fundo estruturado causado pelo PO, enquanto que o sinal de fundo que apresentou sobreposição temporal com o sinal de absorção atômica é devido às componentes $\sigma^{+/-}$ remanescentes do P.

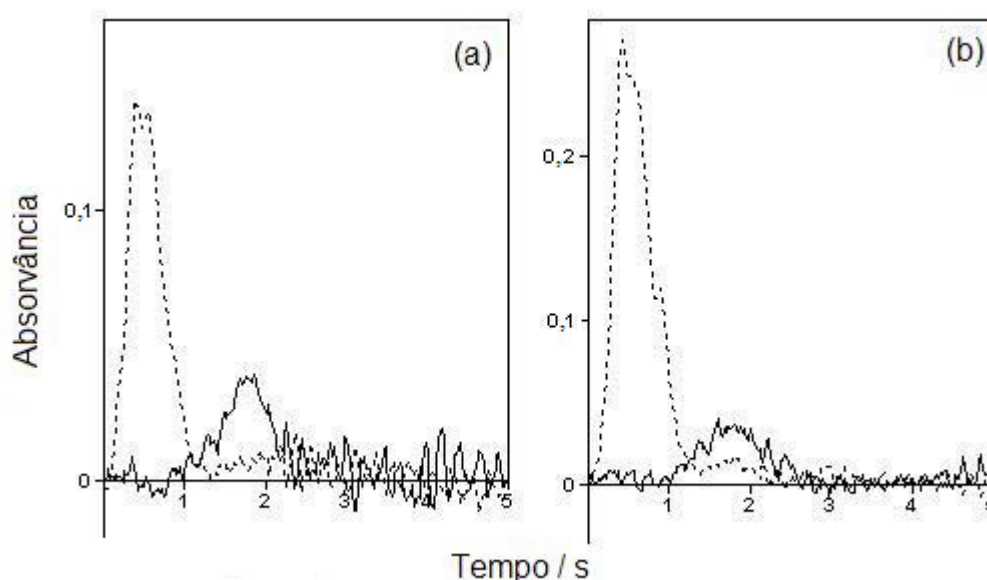


Figura 17. Sinais transientes obtidos por GF AAS com Z-BC para absorção atômica do P (linha contínua) e fundo (linha tracejada) em 217,6 nm sem uso de modificador químico. $T_p=400$ °C, $T_a=2700$ °C. (a) 5,0 µg de P; (b) 1,0 µg de P.

De acordo com os sinais apresentados na Figura 17, Z-BC foi capaz de corrigir à linha de base o fundo estruturado causado pelo PO, uma vez que não foi possível identificar distorções ou irregularidades, tal como sinal de absorção atômica negativo, na linha de base sob o sinal do fundo ou mesmo no sinal transiente corrigido do fundo obtido para o P.

A massa característica, calculada com sendo a massa de analito necessária para produzir um sinal analítico de 0,0044 s, foi de 400 ng de P baseada no valor do sinal analítico obtido para 2,0 µg de P.

6.2.2. Determinação de fósforo por GF AAS com Z-BC na presença de NaF como modificador químico

O modificador NaF é capaz de estabilizar termicamente o P até temperaturas de pirólise de 1000 °C, mas não é capaz de atomizar o P quantitativamente, produzindo uma mistura de P atômico e PO durante a etapa de atomização, sendo a relação entre estas espécies dependente da temperatura de atomização utilizada.

A curva de calibração medida para o P por GF AAS com Z-BC usando NaF (20 µg) como modificador químico é apresentada na Figura 18. Esta curva apresentou um perfil não-linear, mais acentuado para massas de P acima de 1,0 µg. O perfil não-linear é típico para curvas de calibração medidas por AAS com Z-BC, pois com esta técnica a curva de calibração para o analito deve-se à diferença entre a curva sem correção (sem aplicação do campo magnético) e a curva para o fundo, medida sob a aplicação do campo. Uma vez que a curva para as componentes $\sigma^{+/-}$ apresenta maior faixa linear em relação à curva para absorção total, a diferença entre as curvas resulta em não-linearidade.

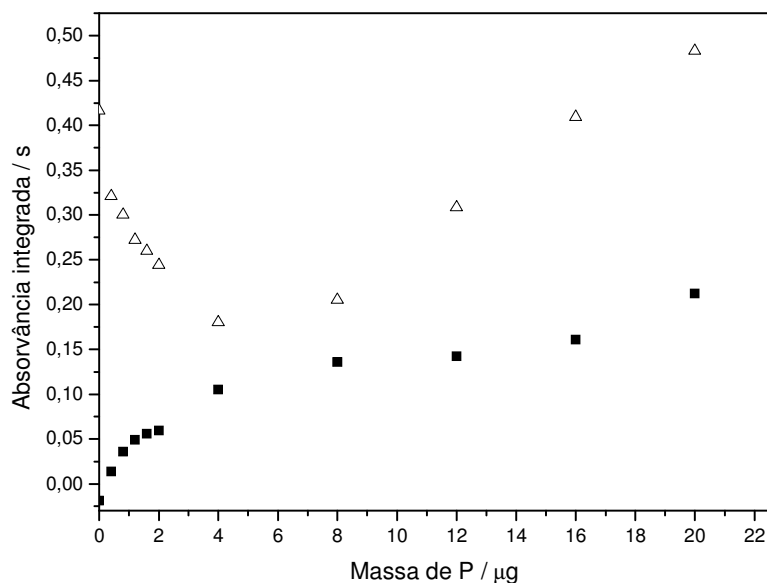


Figura 18. Curva de calibração para o P medida em 213,6 nm por GF AAS com Z-BC usando 20 μg de NaF como modificador; (\blacksquare) sinal de absorção atômica corrigido do fundo e (Δ) sinal do fundo; $T_p=400$ $^{\circ}\text{C}$; $T_a=2700$ $^{\circ}\text{C}$.

A presença do modificador NaF resultou em diferenças significativas para a determinação de P em relação à ausência de modificador, evidenciadas pela curva de calibração obtida e pelos sinais transientes apresentados na Figura 19. Primeiramente, a medida do branco (somente 20 μg de NaF no forno) resultou em um alto sinal de fundo no início da etapa de atomização, como pode ser visto na Figura 19(a). Este sinal de fundo diminuiu significativamente na presença de massas relativamente baixas de P, como demonstrado na curva de calibração e nos sinais transientes da Figuras 19(b) e (c).

Os sinais transientes obtidos para pequenas massas de P apresentaram ainda uma distorção na linha de base sob o pulso de absorção do fundo, provavelmente devido à rápida variação de intensidade do fundo em função do tempo. A absorção do fundo diminuiu ainda mais para massas maiores de P inseridas no forno, embora em menor extensão em relação aos sinais apresentados para massas pequenas de P, e aumentou quando massas do analito acima de 4,0 μg foram utilizadas. Para a massa de 20,0 μg de P tornou-se óbvio que o efeito de *roll-over* foi atingido para o valor de absorvância de 0,4. Portanto, um aumento na quantidade de átomos de P no volume de absorção resultou em diminuição no sinal

de absorvância medido em altura de pico, caracterizado pela presença de pico duplo para o sinal de absorção atômica do P conforme apresentado na Fig. 19(d).

A absorção do fundo na presença de NaF como modificador têm três diferentes origens. Primeiramente, existe a contribuição do fundo causado pelo próprio modificador, que diminuiu com o aumento na massa de P no atomizador. Neste caso, uma explicação plausível para a diminuição na absorção do fundo baseia-se no fato do modificador estar sendo “consumido” pelo P de acordo com um mecanismo ainda não elucidado. Em segundo lugar, a absorção do fundo aumentou com o aumento na massa de P introduzida no atomizador devido ao aumento na concentração de PO no volume de absorção. Além disso, existe ainda a contribuição das componentes $\sigma^{+/-}$ remanescentes, que se tornou significativa com o aumento na massa de P.

Vale ressaltar que o aumento na absorção do fundo causado pelo PO e pelas componentes $\sigma^{+/-}$ tem maior linearidade do que o aumento causado no sinal de absorção atômica do P, pois a absorção das componentes $\sigma^{+/-}$ é menor do que a absorção total. Por isto, esta absorção aumenta linearmente para maiores massas de P, o que não ocorre com a absorção total. Todos estes efeitos combinados são responsáveis pela não-linearidade da curva de calibração apresentada na Figura 20, mesmo quando baixos valores de absorvância integrada são avaliados. A absorção do fundo, em contrapartida, primeiramente diminuiu com o aumento na massa de P inserida no atomizador, e depois aumentou com a contribuição do fundo proveniente da presença do analito (PO e $\sigma^{+/-}$).

A sobreposição temporal do sinal transiente obtido para o P atômico em relação ao sinal do fundo não possibilita afirmar que a GF AAS com Z-BC foi capaz de corrigir o fundo estruturado causado pelo PO, pois o sinal de absorção atômica do P poderia estar anulando uma possível subcorreção causado pela movimentação do fundo em relação à linha emitida pela HCL.

A massa característica calculada foi de 90 ng de P baseado no valor de absorvância integrada obtido para a massa de 1,2 μg de P.

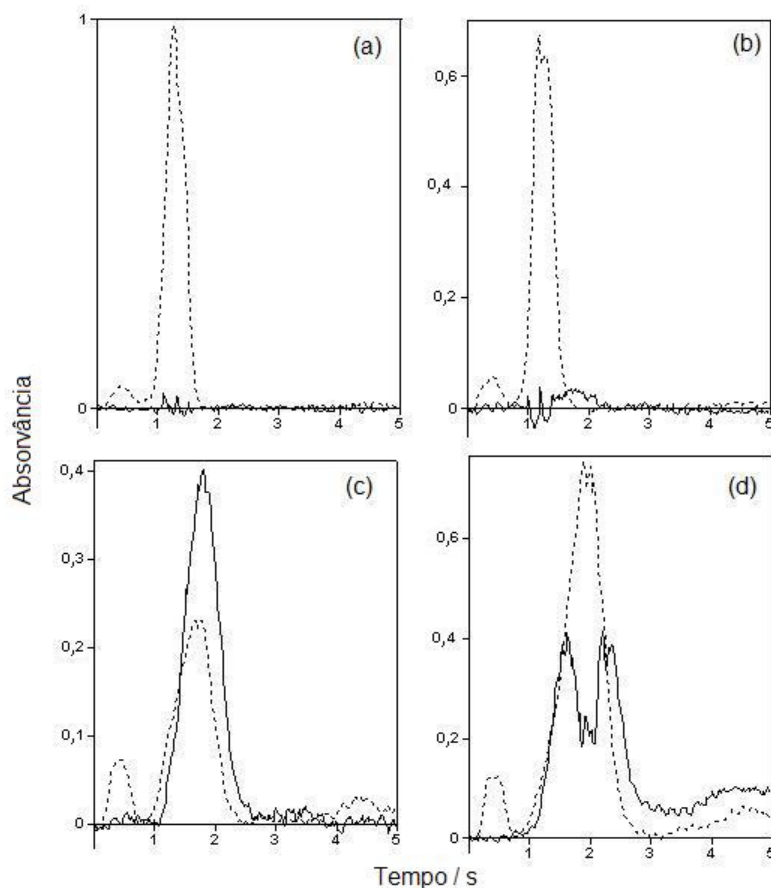


Figura 19. Sinais transientes obtidos por GF AAS com Z-BC para o P (linha contínua) e fundo (linha tracejada) em 217,6 nm usando NaF (20 µg) como modificador, $T_p=400$ °C, $T_a=2700$ °C. (a) branco; (b) 0,1 µg de P; (c) 3,0 µg de P; (d) 20,0 µg de P.

6.2.3. Determinação de fósforo por GF AAS com Z-BC na presença de Pd e da mistura de Pd+Ca com modificador químico

O P está presente predominantemente sob a forma atômica durante a etapa de atomização na presença de Pd e da mistura de Pd+Ca como modificador químico. Conseqüentemente, Pd é o modificador mais recomendado para a determinação de P, e seu uso assim como sua mistura com Ca também resulta nos menores valores de massa característica para a determinação deste elemento. A curva de calibração para o P obtida por GF AAS com Z-BC na presença de Pd como modificador químico é apresentada na Figura 20.

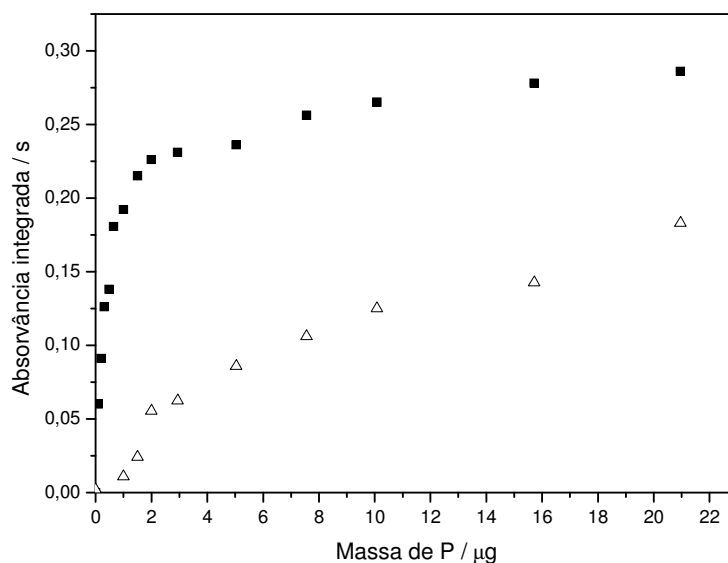


Figura 20. Curva de calibração para o P medida em 213,6 nm por GF AAS com Z-BC usando Pd (10 μg) como modificador; (■) sinal de absorção atômica corrigido do fundo e (△) sinal do fundo, $T_p=400$ °C; $T_a=2700$ °C.

A curva de calibração apresentou um perfil não-linear acentuado para massas de P acima de 1,0 μg , e este perfil é típico para curvas de calibração medidas por AAS com Z-BC, conforme discutido anteriormente. Desde o início da curva o sinal de absorção atômica foi acompanhado de um sinal de fundo com mesma cinética de aparecimento na fase vapor, como pode ser visto nos sinais transientes apresentados na Figura 21. Este sinal de fundo aumentou com a massa de P introduzida no atomizador, e para massas tipicamente baixas de P, por exemplo, entre 0,2 e 2,0 μg de P, apresentou cerca de 35% do sinal medido para absorção atômica, coincidindo com o valor para o fator Zeeman para o P. Portanto, o fundo medido para massas de P entre 0,2 e 2,0 μg na presença de Pd como modificador deve-se às componentes $\sigma^{+/-}$ remanescentes do P.

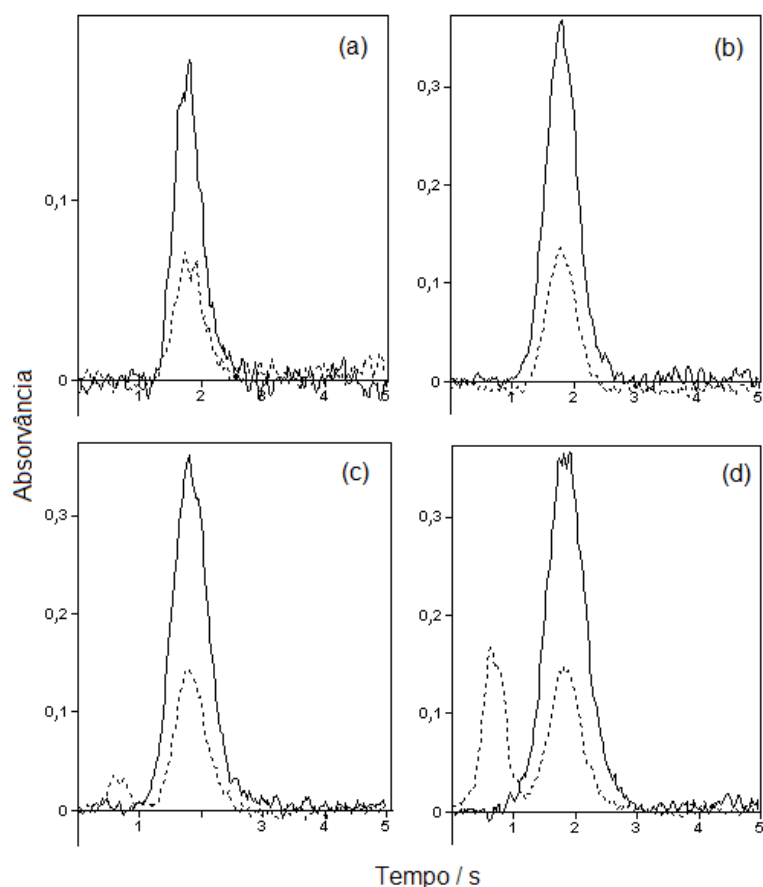


Figura 21. Sinais transientes obtidos por GF AAS com Z-BC para o P (linha contínua) e fundo (linha tracejada) em 217,6 nm usando Pd (10 µg) como modificador, $T_p=400$ °C, $T_a=2700$ °C. (a) 0,2 µg de P; (b) 2,0 µg de P; (c) 7,0 µg de P; (d) 20,0 µg de P.

A partir da massa de 3,0 µg de P ocorreu o aparecimento de um pequeno sinal de fundo adicional precedendo o sinal transiente para o P no tempo. Este sinal de fundo aumentou significativamente com a massa de P introduzida no atomizador, com pode ser visto nas Figuras 21(c) e (d) sendo, portanto, atribuído à presença do PO. É interessante notar que este fundo apareceu quando a razão molar de 1 entre o analito e o modificador foi excedida, e que a separação temporal entre o sinal do fundo causado pelo PO e o sinal de absorção atômica para o P permite afirmar que não foi possível identificar nenhum tipo de erro, associado ao fundo estruturado provocado pelo PO, na presença de Pd como modificador.

Similar à situação com o uso de NaF, o sinal de absorvância não ultrapassou o valor de 0,4 usando altura de pico para avaliação do sinal analítico, indicando ser este o valor de absorvância do efeito *roll-over* para o P. A massa característica

calculada foi de 11 ng de P baseado no valor de absorvância integrada obtida para a massa de 0,3 µg de P.

A mistura de Pd+Ca como modificador químico foi recomendada para a determinação de P devido à melhor sensibilidade obtida com uso deste modificador.⁵⁹ Entretanto, foi demonstrado utilizando a HR-CS GF AAS que este modificador produz fundo estruturado na determinação de P, causando erros de correção quando D₂-BC foi utilizado.⁶⁷

O fundo estruturado deve-se à presença de NO durante a etapa de atomização, sendo que esta espécie molecular é proveniente do próprio ácido nítrico presente no modificador utilizado. O espectro de absorção estruturado do NO foi detectado mesmo quando uma temperatura de pirólise de 1700 °C foi utilizada, demonstrando que a presença de Ca ajudou a estabilizar termicamente o interferente.

Para avaliar sobre qual extensão a absorção do fundo estruturado, nesta situação causada pela presença do modificador e não do analito, pode influenciar os resultados obtidos usando Z-BC, a determinação de P na presença de Pd+Ca com modificador químico foi investigada através de uma curva de calibração. Os resultados obtidos para esta investigação foram semelhantes aos apresentados para o uso de Pd como modificador, e por isso serão apresentados na Figura 22 somente os sinais transientes obtidos a partir da curva de calibração. Nestes sinais pode-se visualizar a presença de um fundo com sobreposição temporal em relação ao sinal de absorção atômica para o P, causado pelas componentes $\sigma^{+/-}$ remanescentes do P.

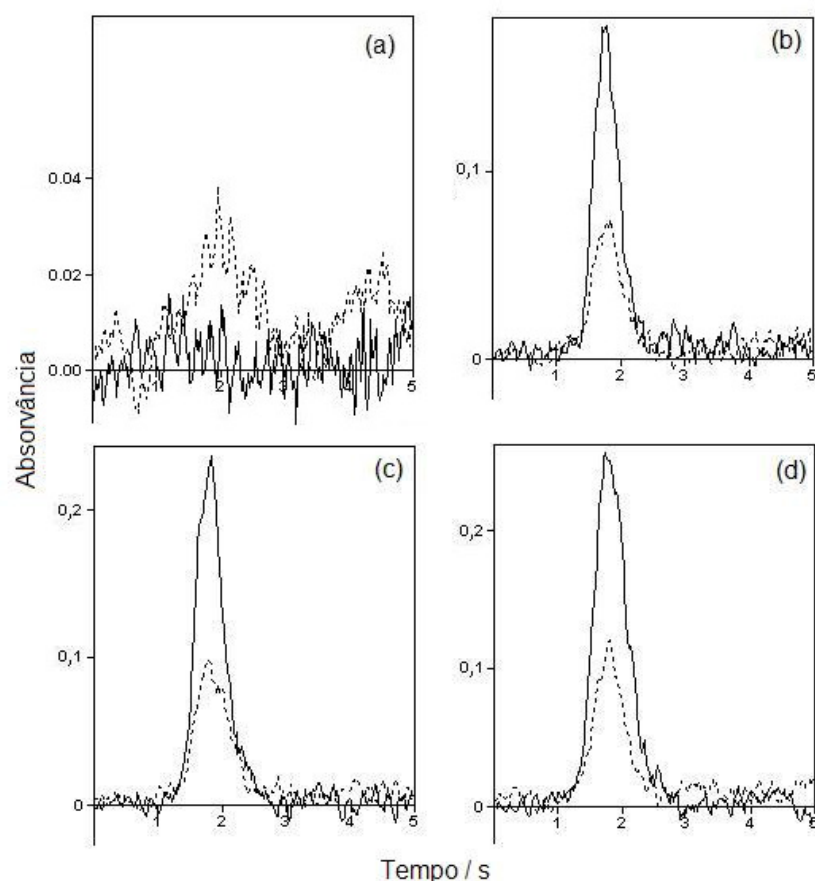


Figura 22. Sinais transientes obtidos por GF AAS com Z-BC para o P (linha contínua) e fundo (linha tracejada) em 217,6 nm usando Pd+Ca (10+5 μg) como modificador, $T_p=400$ °C, $T_a=2700$ °C. (a) branco; (b) 0,25 μg de P; (c) 0,5 μg de P; (d) 1,0 μg de P.

6.2.4. Investigação da Z-BC para determinação de fósforo por HR-CS GF AAS

Para esclarecer se o fundo estruturado causado pelo PO ou pelo NO sofre ou não a ação do campo magnético usado na Z-BC, a técnica de HR-CS GF AAS com um magneto arranjado longitudinalmente no atomizador foi utilizada. A Figura 23 apresenta o espectro de absorvância integrada obtido sem uso de modificador químico para 0,5 μg de P: (a) sem aplicação do campo magnético, (b) sob aplicação do campo e finalmente (c) a diferença. A posição da linha mais sensível de absorção do P é apresentada sob a forma de linha tracejada.

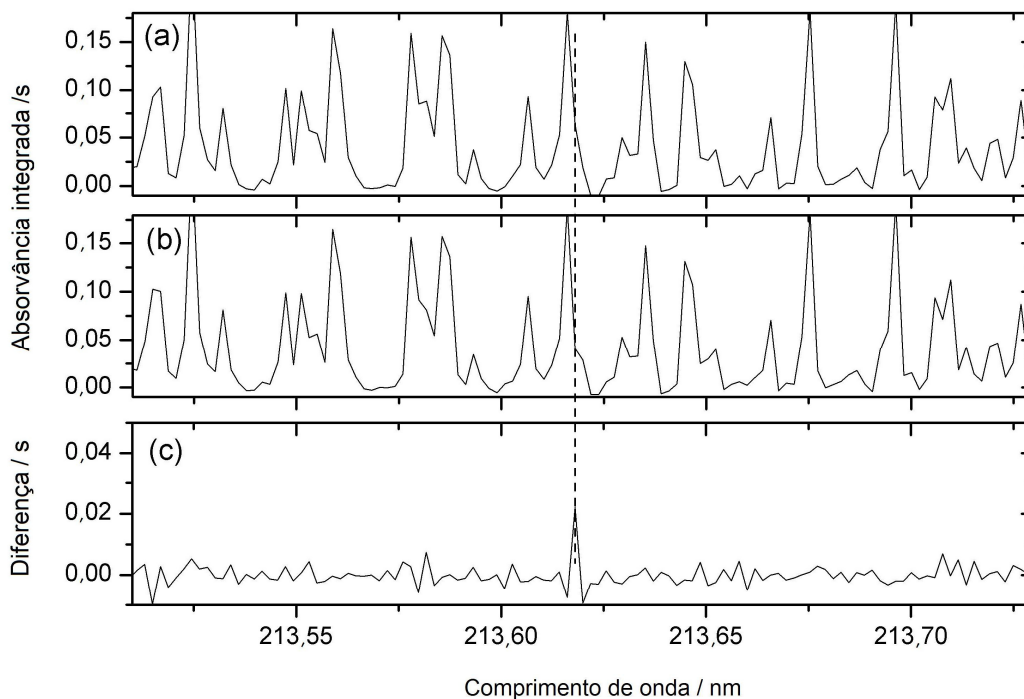


Figura 23. Espectro de absorvância integrada medido por HR-CS GF AAS com Z-BC para o P (0,5 μg) sem uso de modificador químico nas vizinhanças de 217,618 nm, $T_p=400$ °C, $T_a=2700$ °C. (a) sem aplicação do campo magnético, (b) sob aplicação do campo e (c) a diferença entre a e b.

Pode ser visualizado que a linha de absorção mais sensível do P atômico, marcada pela linha tracejada, apresentou uma sobreposição parcial com a “asa” de uma das linhas de absorção molecular causada pelo PO. Embora os espectros apresentados em (a) e (b) não sejam exatamente idênticos entre si, a diferença entre os mesmos não foi significativa e não excedeu um valor de absorvância integrada de $\pm 0,01$ s, indicando que erros de correção não devem ser esperados para a Z-BC, confirmando as conclusões obtidas com uso da GF AAS com Z-BC.

A mesma instrumentação e o mesmo procedimento foram adotados para a investigação do espectro molecular estruturado causado pelo NO na determinação de P na presença de Pd+Ca como modificador químico. O espectro de absorvância integrada obtido para esta investigação é apresentado na Figura 24. Pode ser visto que a presença do campo magnético modificou o espectro de absorção do NO em relação à ausência do campo. Entretanto, a diferença na linha mais sensível do P, assim como no caso da ausência de modificador, não foi significativa, confirmando a eficiência da Z-BC para correção do fundo causado pelo NO.

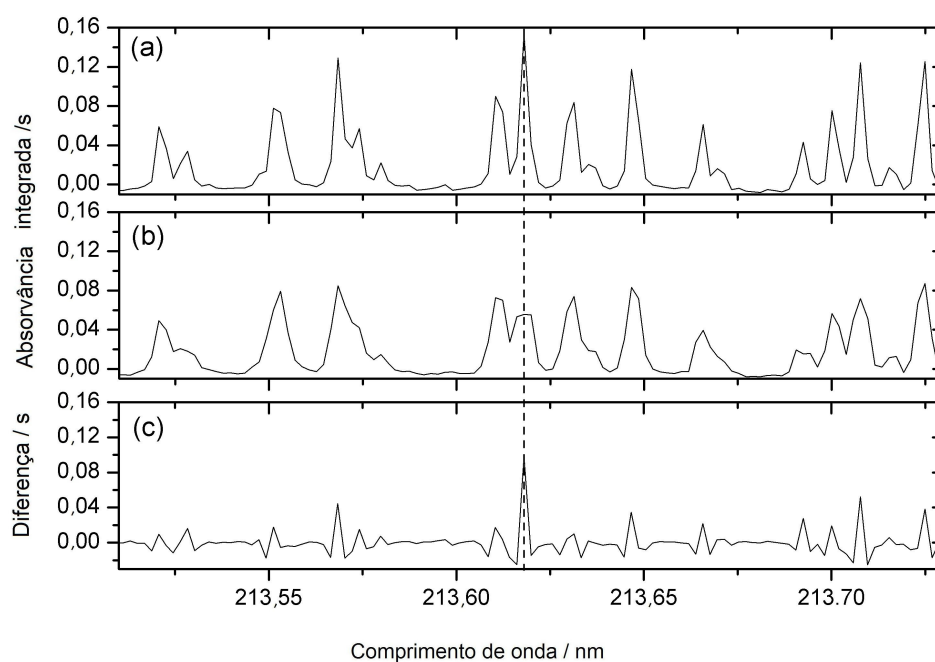


Figura 24. Espectro de absorvância integrada medido por HR-CS GF AAS com Z-BC para o P (0,5 μg) usando Pd+Ca (10+5 μg) como modificador químico nas vizinhanças de 217,618 nm, $T_p=400\text{ }^\circ\text{C}$, $T_a=2700\text{ }^\circ\text{C}$. (a) sem aplicação do campo magnético, (b) sob aplicação do campo e (c) a diferença entre a e b.

PARTE 3 – DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM CARVÃO ATIVADO E FULIGEM POR SS-HR-CS GF AAS

7. MATERIAIS E REAGENTES

7.1. Instrumentação

Todos os experimentos foram realizados utilizando o mesmo protótipo de HR-CS GF AAS e mesmo acessório para introdução de sólidos descritos no item 3.1. da PARTE 1 do presente trabalho.

O programa de temperatura do forno de grafite utilizado para todas as análises de carvão e fuligem por SS-HR-CS GF AAS está apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Programa de temperatura utilizado para as determinações elementares em amostras de carvão por SS-HR-CS GF AAS.

Etapas	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Permanência / s	Fluxo de Ar / L min ⁻¹
Secagem 1	90	10	10	2,0
Secagem 2	120	5	15	2,0
Pirólise	700 ^a , 1000 ^b	100	15	2,0
Atomização	2400 ^c , 2500 ^d , 2650 ^e	3000	5, 10 ^c	0
Limpeza	2650	1000	5	2,0

^a Mn; ^b todos os outros analitos; ^c Cu, Fe e Mn; ^d Ni; ^e Cr, Mo e V.

As análises por ICP OES foram realizadas por um grupo de colaboradores coordenados pelo Dr. Frank Wendler no Centro de Excelência em Pesquisa em Polissacarídeos e Instituto de Pesquisa em Plásticos e Têxteis em Rudolstadt, na Alemanha. As análises foram realizadas utilizando o instrumento OPTIMA 2000 DV (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA) com um nebulizador de fluxo cruzado para introdução da amostra no plasma. Cerca de 0,1 g de amostra foi pesado em frasco de quartzo e 2,5 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados. Após o tempo de repouso de 24 h, 2,5 mL de ácido nítrico concentrado foram adicionados às

amostras. Os frascos foram então fechados, inseridos no forno de microondas MIKROWAVE (Perkin Elmer, Shelton, CT, USA) e o programa apresentado na Tabela 9 foi utilizado para a digestão ácida das amostras. Em caso de incompleta solubilização e conseqüente presença de sólidos, a solução das amostras foi filtrada antes da etapa de medida.

Tabela 9. Programa de tempo e potência utilizado para digestão ácida das amostras assistida por microondas.

Etapa	Potência inicial / W	Tempo / min	Potência final / W	Resfriamento
1	300	04:00	300	1
2	400	08:00	600	1
3	600	08:00	800	1
4	800	15:00	800	1
5	0	15:00	0	3

7.2. Reagentes

7.2.1. Análises por SS-HR-CS GF AAS

A água e o ácido utilizados foram os mesmos descritos no item 3.2 da PARTE 1 do presente trabalho. Soluções estoque monoelementares de 1000 mg L⁻¹ contendo Cu, Mn, Mo, Ni e V foram preparadas a partir de Cu metálico de alta pureza, Mn(C₂H₃O₂)₂·4H₂O, (NH₄)₂MoO₄, Ni metálico e NH₄VO₃, respectivamente (SPEX, Edison, NJ, USA). Soluções estoque de Fe e Cr de 1000 mg L⁻¹ foram procedentes da Merck (Darmstadt, Alemanha). Os padrões de calibração foram preparados por diluições consecutivas da solução estoque em meio de ácido nítrico 0,5% v/v.

7.2.2. Análises por ICP OES

O ácido nítrico e o peróxido de hidrogênio 30% v/v utilizados foram procedentes da Merck (Darmstadt, Alemanha). Água destilada e desionizada com

uma resistividade específica de 18 M Ω cm, obtida por um sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA) foi utilizada no preparo das amostras e dos padrões de calibração. Os padrões empregados para a calibração foram preparados a partir do padrão multielementar ICP IV (Merck, Darmstadt, Alemanha) contendo Al, Pb, Cd, Ca, Cr, Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, V e Zn. Para o Mo foi usado um padrão monoelementar (Merck, Darmstadt, Alemanha).

7.3. Materiais de referência e amostras

Duas amostras de carbono obtido a partir de fuligem (CB1 e CB2) foram fornecidas pela Degussa (Frankfurt/M., Alemanha) e outras sete amostras de carvão ativado de origem vegetal (A1 – A7) foram fornecidas pela A.U.G. (Döberitz, Alemanha), Blücher GmbH (Erkrath, Alemanha), Kureha GmbH (Düsseldorf, Alemanha), Pica (Levallois, França) sendo três destas amostras de origem laboratorial. As amostras foram recebidas sob a forma de um pó finamente dividido acondicionadas em frascos de vidro com tampas plásticas. Uma massa de aproximadamente 2 g de cada amostra foi então moída com auxílio de um moinho de bolas, passada por uma peneira de poliéster para garantir um diâmetro de partícula $\leq 77 \mu\text{m}$ e acondicionada em tubos plásticos de centrífuga com fundo cônico (Sarsted).

Os materiais de referência certificados (CRM) utilizados foram BCR 180 Gas coal e BCR 181 Coking coal (Bureau Community of Reference, Brussels, Belgium), NIST 1632a Coal bituminus e NIST 1635 Coal sub-bituminus (National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA), SARM 18 Coal Witbank e SARM 19 Coal OFS (South Africa Bureau of Standards, Pretoria, South Africa). Os CRM foram analisados sem nenhum tipo de tratamento prévio.

8. RESULTADOS E DISCUSSÃO

8.1. Otimização do programa de temperatura

Uma das vantagens inerentes à SS é a ausência de diluição da amostra, que resulta em um maior poder de detecção para a técnica empregada. Entretanto, a matriz da amostra também não sofre diluição, e a quantidade de matriz introduzida no atomizador é maior quando comparada às técnicas de digestão e, conseqüentemente, o risco de interferências é aumentado. Portanto, a matriz da amostra deve ser eliminada o máximo possível durante a etapa de pirólise para que durante a etapa de atomização, idealmente, somente o analito esteja presente no forno.

O programa de temperatura utilizado nas determinações foi otimizado para amostras de carvão e padrão aquoso contendo o analito medindo-se curvas de pirólise e atomização. Em geral, uma temperatura de pirólise de 700 °C foi suficiente para eliminar o carbono das amostras, e o fundo alto causado pelo espalhamento de radiação nas partículas da matriz durante a etapa de atomização, quando temperaturas menores do que 700 °C foram utilizadas. Portanto, não houve necessidade de se utilizar as temperaturas máximas de pirólise, e a temperatura de 1000 °C foi empregada para a maioria das determinações. Outro comportamento comum para as curvas de pirólise foi a estabilização térmica do elemento em questão proporcionada pela presença da matriz das amostras, quando comparada com o padrão aquoso.

As curvas de pirólise e atomização obtidas para os analitos serão apresentadas e discutidas sucintamente a seguir. A Figura 25 apresenta as curvas obtidas para Cr e Cu no padrão aquoso e nas amostras de carvão.

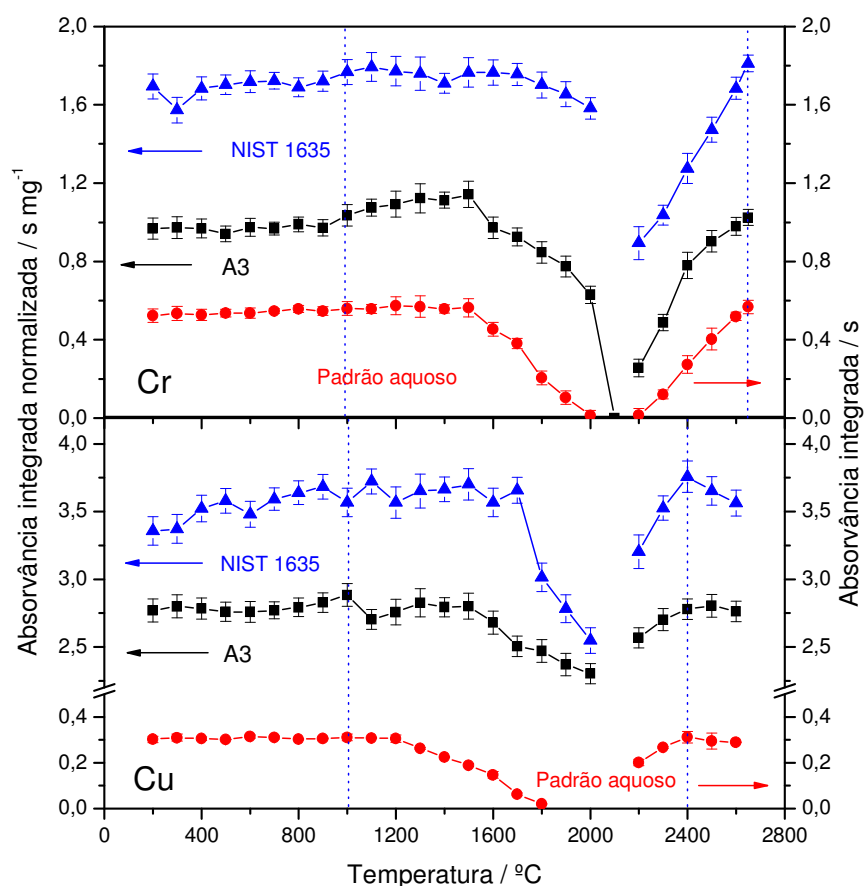


Figura 25. Curvas de pirólise e atomização para Cr e Cu em padrão aquoso e amostras de carvão. As linhas pontilhadas em azul representam as temperaturas utilizadas para as determinações.

As temperaturas máximas de pirólise para o Cr nas amostras de carvão e no padrão aquoso foram de 1500 °C. A curva de pirólise para a amostra A3 apresentou um pequeno aumento no sinal de absorvância integrada com aumento da temperatura. As curvas de atomização não atingiram valor máximo tanto para as amostras quanto para o padrão aquoso, e as temperaturas de pirólise e atomização escolhidas para as determinações foram 1000 °C e 2650 °C, respectivamente.

Para o Cu as curvas de pirólise no padrão aquoso e nas amostras A3 e NIST 1635 apresentaram temperaturas máximas de 1200 °C, 1500 °C e 1700 °C, respectivamente. A temperatura ótima de atomização foi de 2400 °C tanto para as amostras quanto para o padrão aquoso, e as temperaturas de pirólise e atomização empregadas nas determinações foram de 1000 °C e 2400 °C, respectivamente.

As curvas de pirólise e atomização para Fe e Mn no padrão aquoso e nas amostras de carvão são apresentadas na Figura 26.

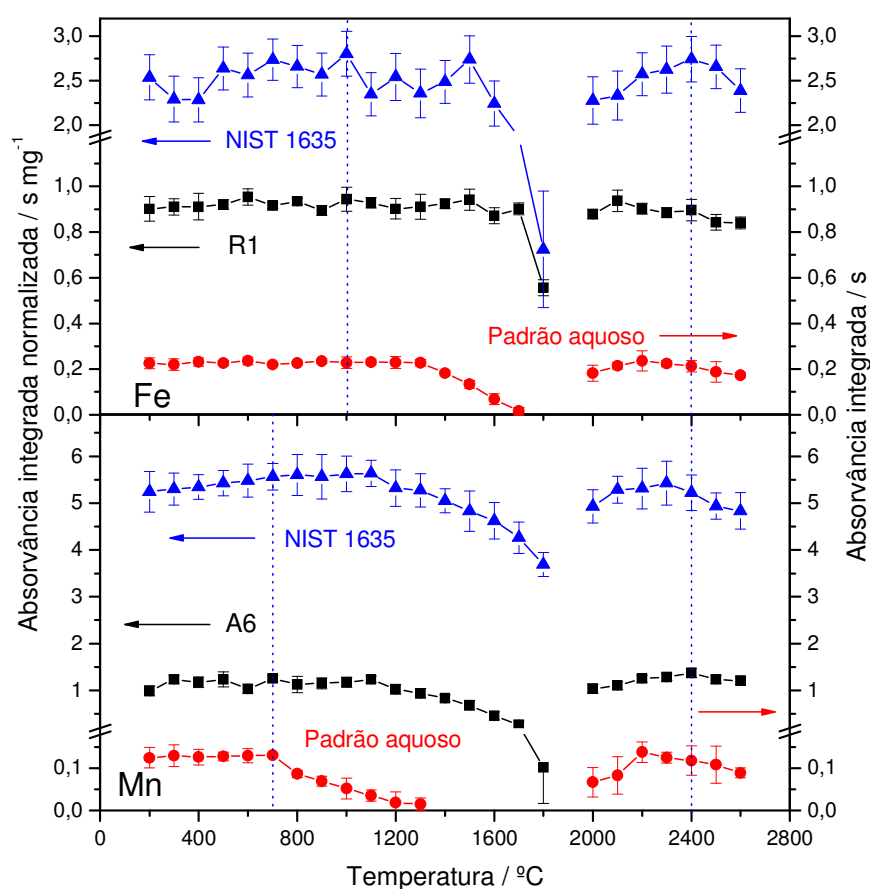


Figura 26. Curvas de pirólise e atomização para Fe e Mn em padrão aquoso e amostras de carvão. As linhas pontilhadas em azul representam as temperaturas utilizadas para as determinações.

As temperaturas máximas de pirólise para o Fe no padrão aquoso e nas amostras R1 e NIST 1635 foram de 1300 °C, 1700 °C e 1500 °C, respectivamente. A temperatura ótima de atomização foi de 2400 °C para padrão aquoso e amostras. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas para as determinações foram de 1000 °C e 2400 °C, respectivamente.

As temperaturas máximas de pirólise para o Mn no padrão aquoso e nas amostras A6 e NIST 1635 foram de 700 °C e 1200 °C, respectivamente. A temperatura ótima para a atomização foi 2400 °C, e as temperaturas de pirólise e atomização escolhidas para as determinações foram de 700 °C e 2400 °C, respectivamente.

A Figura 27 apresenta as curvas de pirólise e atomização obtidas para Ni e V no padrão aquoso e nas amostras.

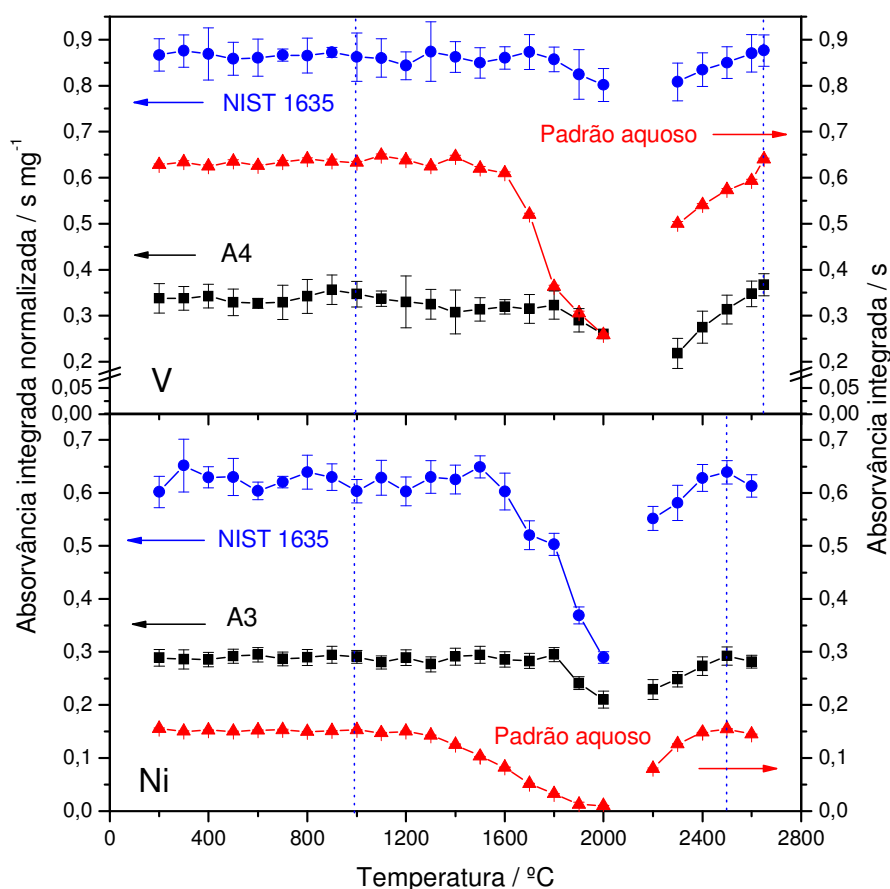


Figura 27. Curvas de pirólise e atomização para Ni e V em amostras de carvão e padrão aquoso. As linhas pontilhadas em azul representam as temperaturas utilizadas para as determinações.

Para o V, as temperaturas máximas de pirólise no padrão aquoso e nas amostras A4 e NIST 1635 foram de 1600 °C, 1800 °C e 1700 °C, respectivamente. As curvas de atomização não atingiram um máximo tanto para as amostras quanto para o padrão aquoso, e as temperaturas de pirólise e atomização utilizadas nas determinações foram de 1000 °C e 2650 °C, respectivamente.

As temperaturas máximas de pirólise para o Ni no padrão aquoso e nas amostras A3 e NIST 1635 foram de 1300 °C, 1800 °C e 1600 °C, respectivamente. A amostra NIST 1635 apresentou fundo estruturado que persistiu até uma temperatura de pirólise de 2000 °C. As temperaturas de pirólise e atomização utilizadas nas determinações foram de 1000 °C e 2500 °C, respectivamente.

As curvas de pirólise e atomização obtidas para o Mo no padrão aquoso e nas amostras é apresentada na Figura 28.

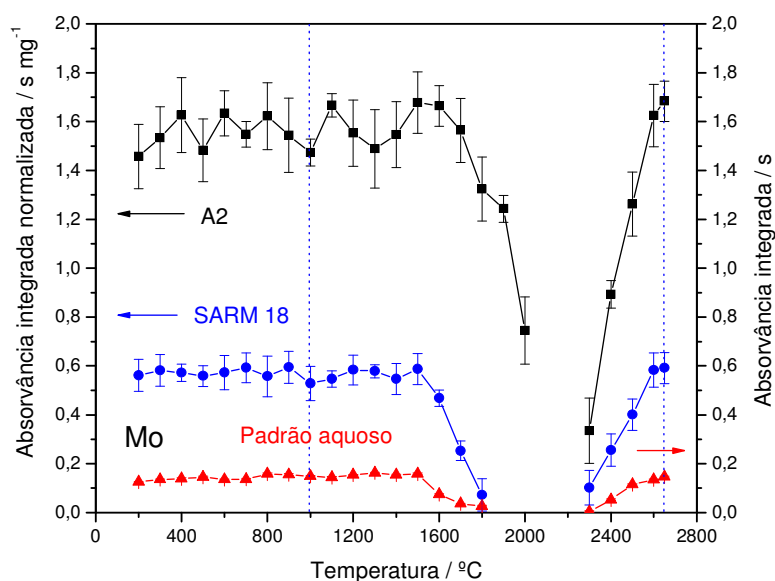


Figura 28. Curvas de pirólise e atomização para Mo em amostras de carvão e padrão aquoso. As linhas pontilhadas em azul representam as temperaturas utilizadas para as determinações.

As curvas de pirólise para Mo, tanto para o padrão aquoso quanto para as amostras A2 e SARM 18, apresentaram temperaturas máximas de 1500 °C. As curvas de atomização não atingiram um valor máximo nas amostras e no padrão aquoso, e as temperaturas de pirólise e atomização utilizadas nas determinações foram de 1000 °C e 2650 °C, respectivamente.

Os resultados obtidos para as curvas de pirólise evidenciam que não se fez necessário o uso de modificador químico para estabilização térmica dos analitos, uma vez que a maioria dos elementos estudados forma compostos refratários de alto ponto de fusão, por exemplo, carbeto de Cr, Mo e V. Entretanto, para o Mn a temperatura máxima de pirólise no padrão aquoso foi de 700 °C, sendo esta a temperatura utilizada como condição de compromisso para as determinações.

Utilizando as temperaturas de pirólise escolhidas não houve a presença de fundo contínuo durante a análise das amostras, mesmo para a determinação de Mn. Entretanto, a presença de fundo estruturado foi evidenciada na análise de algumas das amostras para a determinação de Cr, Mo, Ni e V, sendo que o fundo estruturado não pode ser eliminado pelo aumento na temperatura de pirólise em nenhum dos casos.

8.2. Correção automática para eventos espectrais contínuos

Durante a otimização das temperaturas de pirólise, quando baixas temperaturas foram usadas, tais como 200 °C, a matriz da amostra de carvão não pode ser eliminada. Durante a etapa de atomização a mesma foi vaporizada espalhando a radiação proveniente da fonte causando a presença de um alto e rápido sinal de fundo contínuo, como pode ser visualizado para a determinação do Cr na Figura 29.

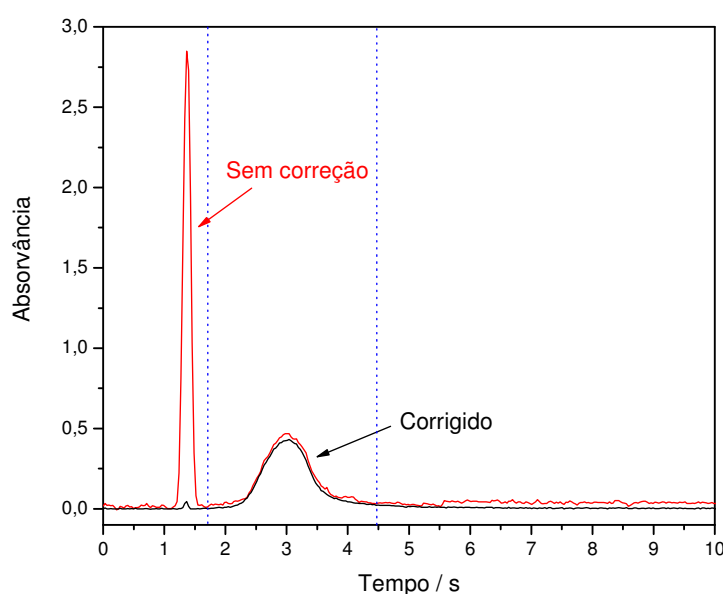


Figura 29. Absorvância em função do tempo para o Cr em 357,868 nm na amostra NIST 1635, $T_p=200$ °C e $T_a=2650$ °C. As linhas pontilhadas representam os limites de integração do sinal transiente.

O fundo contínuo que precedeu no tempo o sinal para o Cr apresentou uma magnitude de quase 3,0, ou seja, somente cerca de 0,1% da radiação inicial chegou ao detector. Este valor de sinal de fundo está acima da capacidade de correção do D₂-BC ou mesmo Z-BC. Além disto, o fundo variou rapidamente com o tempo e, possivelmente, as medidas seqüenciais de ambos os corretores supracitados não seriam suficientemente rápidas para acompanhar tal variação. Entretanto, este fundo pode ser corrigido à linha de base pela correção automática para eventos contínuos, e o pequeno ruído remanescente da correção do fundo pode ser

eliminado da medida do sinal do Cr pela seleção adequada dos limites de integração.

Outro exemplo da correção automática para eventos contínuos pode ser visualizado na determinação de V em carvão apresentada na Figura 30. Mesmo sob condições otimizadas e sem a presença de fundo contínuo, sem o uso da correção automática é possível visualizar-se o alto ruído causado pela instabilidade da lâmpada de xenônio de arco curto. Entretanto, quando a correção automática é utilizada, o sinal transiente apresenta um menor nível de ruído, contribuindo diretamente para o aumento na razão S/N e, conseqüentemente, para a diminuição no LOD.

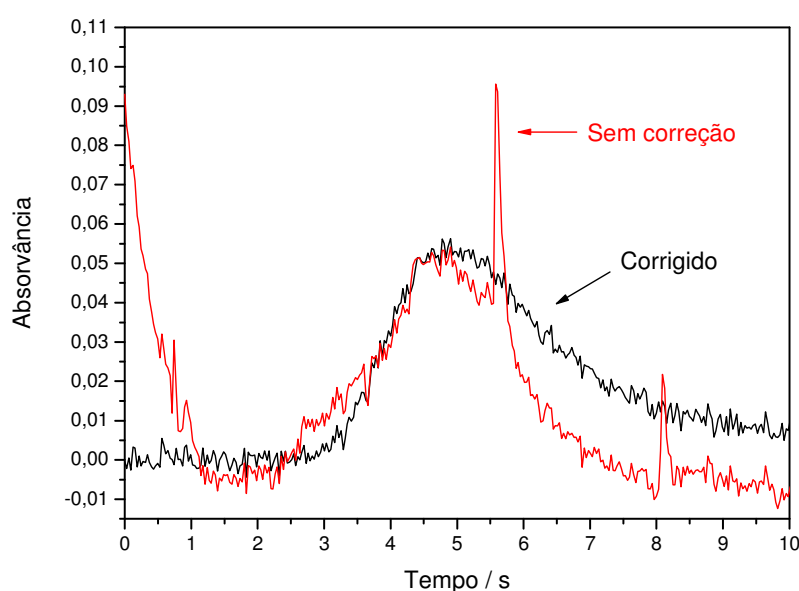


Figura 30. Absorvância em função do tempo para o V na amostra BCR 181, utilizando $T_p=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a=2650\text{ }^{\circ}\text{C}$.

8.3. Correção para fundo estruturado

A presença de moléculas diatômicas durante a etapa de atomização, que apresentam espectro de excitação eletrônica com estrutura rotacional fina, pode resultar na presença de fundo estruturado. Este tipo de fundo tem como característica principal a absorção descontínua de radiação, dando origem a diversas “linhas” moleculares de absorção, como pode ser visto para a determinação de Ni em carvão por SS-HR-CS GF AAS apresentada na Figura 31.

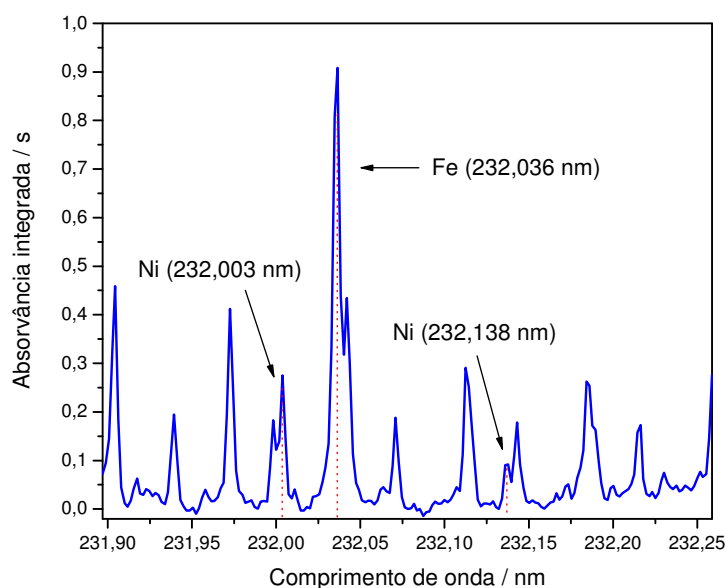


Figura 31. Espectro obtido por SS-HR-CS GF AAS na região da linha principal do Ni em 232,003 na amostra NIST 1635, $T_p=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $T_a=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Com a técnica de HR-CS AAS existem basicamente três formas distintas de lidar com o fundo estruturado. O fundo pode ser separado espectralmente do sinal do analito devido à alta resolução do monocromador, como foi o caso da determinação de Ni apresentada na Figura 31. Quando somente o pixel central foi utilizado para avaliação do sinal analítico, os valores obtidos para a concentração de Ni na amostra NIST 1635, utilizando-se calibração com padrões aquosos foi concordante com o valor certificado. Isto demonstra que a resolução foi suficiente para separar a linha de absorção do interferente do centro da linha de absorção do analito.

O fundo estruturado pode ser corrigido também temporalmente, através da otimização do programa de temperatura e da escolha apropriada dos limites de integração do sinal transiente. Se não houver sobreposição temporal entre os sinais do fundo e do analito, os limites de integração podem ser selecionados de forma a excluir eventos indesejáveis, tais como fundo estruturado. Um exemplo para este tipo de correção é apresentado na Figura 32 para a determinação de Cr em carvão por SS-HR-CS GF AAS. Quando o sinal transiente para o Cr apresentado na Figura 32(a) é integrado durante toda a etapa de atomização, correspondendo a 10 s, o espectro apresentado na Figura 32(b) é obtido. Neste espectro pode ser visualizada a presença de fundo estruturado, caracterizada pela presença de diversas linhas de

absorção além da linha principal do Cr em 357,868 nm e uma linha secundária do Fe em 358,119 nm.

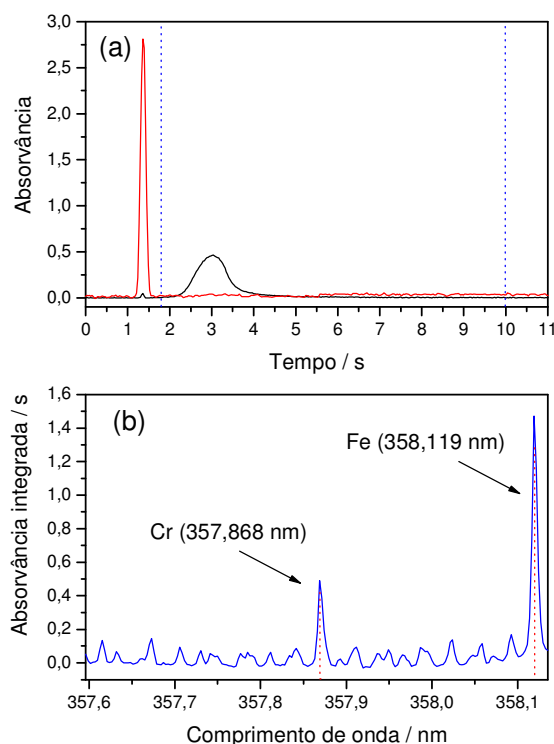


Figura 32. Absorvância em função do tempo (a) para o Cr em 357,869 nm e espectro de absorvância integrada (b) para o Cr em $357,868 \pm 0,5$ nm por SS-HR-CS GF AAS na amostra NIST 1635 integrando sinal transiente por 10 s. As linhas pontilhadas em (a) representam os limites de integração do sinal transiente.

Entretanto, quando o sinal transiente do Cr é integrado somente até 4,5 s (Figura 33(a)), o fundo estruturado que aparece após o sinal transiente do Cr em função do tempo é eliminado da medida. O resultado pode ser visto no espectro livre de interferência apresentado na Figura 33(b), no qual todas as linhas rotacionais provenientes do interferente foram eliminadas do espectro da amostra, e somente a linha principal do Cr em 357,869 nm e uma linha secundária do Fe em 358,119 nm podem ser visualizadas.

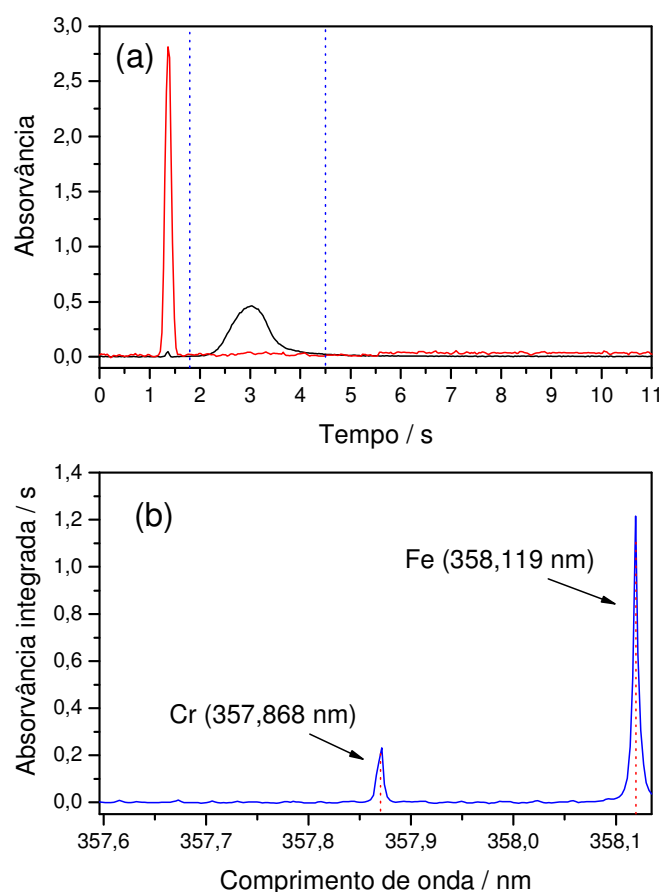


Figura 33. Absorvância em função do tempo (a) para o Cr em 357,869 nm e espectro de absorvância integrada (b) para o Cr em $357,868 \pm 0,5$ nm por SS-HR-CS GF AAS na amostra NIST 1635 integrando sinal transiente até 4,5 s. As linhas pontilhadas em (a) representam os limites de integração do sinal transiente.

O fundo estruturado pode ser também corrigido usando um algoritmo de mínimos quadrados. Após a reprodução do fundo pela medida de um padrão e seu armazenamento na memória do instrumento, o mesmo pode ser subtraído do espectro da amostra utilizando-se um algoritmo de mínimos quadrados, como pode ser visto na determinação de Ni em carvão. Na Figura 34(a) é apresentado o espectro tridimensional na região espectral da linha principal do Ni em 232,003 nm obtido para a amostra A6 com a presença do fundo estruturado. Este espectro foi obtido com o pixel central posicionado em 232,078 nm, para que fosse possível avaliar as duas linhas de Ni que aparecem nesta mesma janela espectral. Nesta Figura é possível visualizar duas linhas pertencentes ao Ni em 232,003 nm e ao Fe em 232,036 nm, além das outras várias linhas devido à presença do fundo

estruturado. Pode-se notar também que o fundo estruturado não pode ser separado temporalmente das linhas de Ni e Fe.

Uma vez que o carvão apresenta em sua matriz alta concentração de sílica, a correção por mínimos quadrados foi realizada para a amostra utilizando-se como espectro de referência o espectro da molécula SiO, apresentado na Figura 34(b) obtido a partir da medida do padrão aquoso contendo Si na mesma região espectral da linha do Ni. Para confirmação da identidade do interferente o espectro de SiO foi subtraído do espectro da amostra, resultando no espectro apresentado na Figura 34(c). É possível visualizar que a correção eliminou as estruturas moleculares que estavam presentes no espectro da amostra, e somente as duas linhas de Ni em 232,003 nm e 232,138 nm e a linha secundária de Fe em 232,036 nm podem agora ser visualizadas, confirmando a eficiência deste tipo de correção assim como a identidade da molécula do interferente.

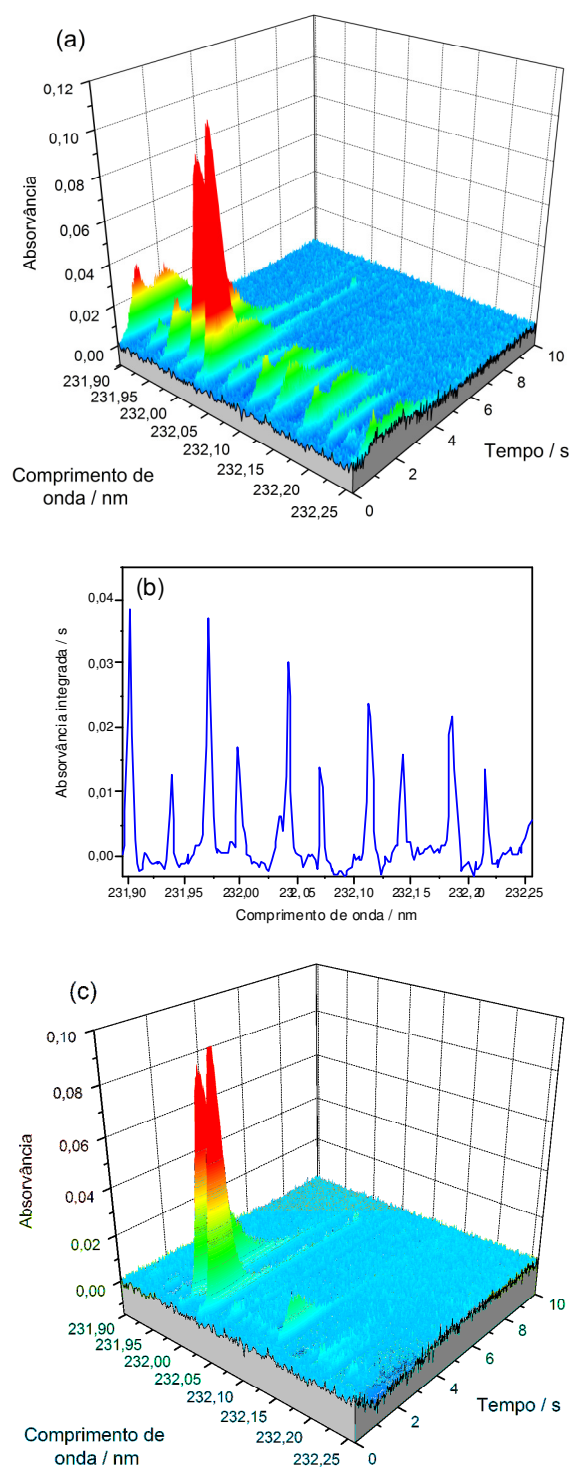


Figura 34. Correção por mínimos quadrados na região das linhas de Ni em 232,003 nm e 232,138 nm. (a) espectro tridimensional para amostra obtido somente com correção para eventos contínuos, (b) espectro para o SiO obtido a partir do padrão aquoso de Si e (c) espectro para amostra A6 após a correção por mínimos quadrados.

Outro exemplo da LSBC pode ser demonstrado para a determinação de V na análise da amostra A1, que apresentou fundo estruturado como pode ser verificado na Figura 35(a). Para corrigir e confirmar a possível identidade do interferente, a correção por LSBC foi realizada primeiramente utilizando como referência um espectro obtido a partir de um padrão aquoso de Si. Entretanto, a leitura do padrão aquoso de Si não resultou em um espectro estruturado de absorção na região espectral da linha do V, eliminando a possibilidade do fundo estruturado ter sido causado pela molécula de SiO.

A próxima investigação foi feita utilizando como referência um espectro obtido a partir do padrão aquoso contendo S, obtido a partir de um padrão aquoso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Para esta correção a temperatura de pirólise teve que ser diminuída para 200 °C para que perdas de S fossem evitadas. A medida deste padrão resultou em um espectro molecular com estrutura rotacional fina muito similar ao espectro da amostra, atribuído a uma molécula diatômica que contém S ainda não identificada, como pode ser visto na Figura 35(b). Após a LSBC ter sido realizada utilizando o espectro da Fig. 35(b) como referência, o espectro da amostra resultante da correção apresentou um menor número de linhas de absorção em relação ao espectro sem a correção por LSBC, como pode ser visto na Figura 35(c).

Apesar da correção por LSBC ter eliminado a maioria das estruturas moleculares, algumas ainda podem ser vistas na Fig.35(c), indicando que o fundo estruturado foi causado por mais de uma espécie diatômica molecular. Apesar da correção por LSBC não ter eliminado toda a interferência do espectro da amostra, o valor de absorvância integrada na linha do V em 318,540 nm apresentou-se ao nível do branco, permitindo afirmar que a concentração deste elemento nesta amostra encontra-se abaixo do LOQ da técnica.

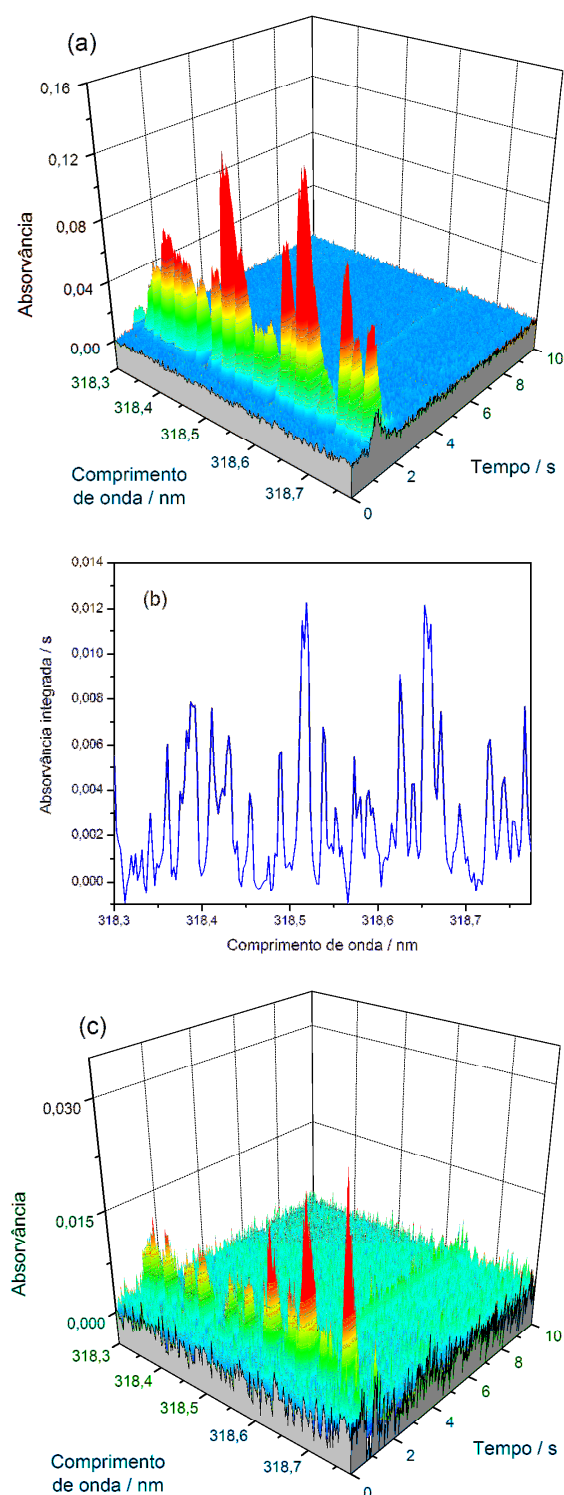


Figura 35. Correção por mínimos quadrados para o V por SS-HR-CS GF AAS na amostra A1 em $318,540 \pm 0,24$ nm. (a) espectro tridimensional para amostra obtido somente com correção para eventos contínuos, (b) espectro para molécula diatômica contendo S obtido a partir do padrão aquoso de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e (c) espectro para amostra após a correção por mínimos quadrados.

8.4. Determinações simultâneas e extensão da faixa linear de trabalho

Uma das desvantagens da técnica de LS AAS frente às técnicas como ICP OES/MS refere-se à sua característica monoelementar, devido ao uso de HCL específicas para cada elemento. Uma vez que a HR-CS AAS utiliza uma fonte contínua de radiação, elementos com linhas de absorção na mesma janela espectral monitorada pelo detector, usualmente de cerca de 0,3 – 1,0 nm, podem ser determinados simultaneamente. Geralmente, uma linha secundária de um elemento, por exemplo Fe, que apresenta mais de 600 linhas de absorção espalhadas na região UV-Vis,⁴ apresenta-se nas vizinhanças de linhas principais de outros elementos possibilitando a avaliação simultânea em ambas as linhas.

A técnica de GF AAS é utilizada para determinações em níveis de traço e ultra traço, particularmente quando a SS é empregada nas análises. Portanto, a determinação de Fe em carvão torna-se um desafio, uma vez que este elemento está presente, geralmente, não em níveis de traço, mas sim em altas concentrações neste tipo de amostra. Por esta razão linhas secundárias de Fe, que sejam adequadas à concentração esperada para este elemento na amostra, devem ser utilizadas para sua determinação.

Durante o curso das determinações foram encontradas linhas secundárias de Fe nas mesmas janelas espectrais que as linhas principais do Cr, Cu, Mo, Ni e V. A determinação simultânea de Fe e Cr foi realizada utilizando a linha secundária do Fe em 358,119 nm, cerca de 100 vezes menos sensível que a linha principal, presente na mesma janela espectral que a linha principal do Cr em 357,868 nm, conforme apresentado na Figura 33. É importante ressaltar que o programa de temperatura deve utilizar condições de compromisso para todos os elementos a ser determinados simultaneamente. Para a determinação de Cr, as temperaturas escolhidas de pirólise e atomização de 1000 °C e 2650 °C, respectivamente, são adequadas para a determinação simultânea de Fe.

Devido à alta concentração de Fe presente nas amostras analisadas (A3 e A7) para determinação simultânea com Cr, a faixa linear de trabalho teve que ser estendida pelo uso das asas da linha. Neste tipo de avaliação do sinal analítico o centro da linha de absorção é desprezado, e somente os pixels laterais ao pixel central (CP) são avaliados por sua soma simétrica, representados por +1, -1; +2, -2; +3, -3, como mostra a Figura 36.

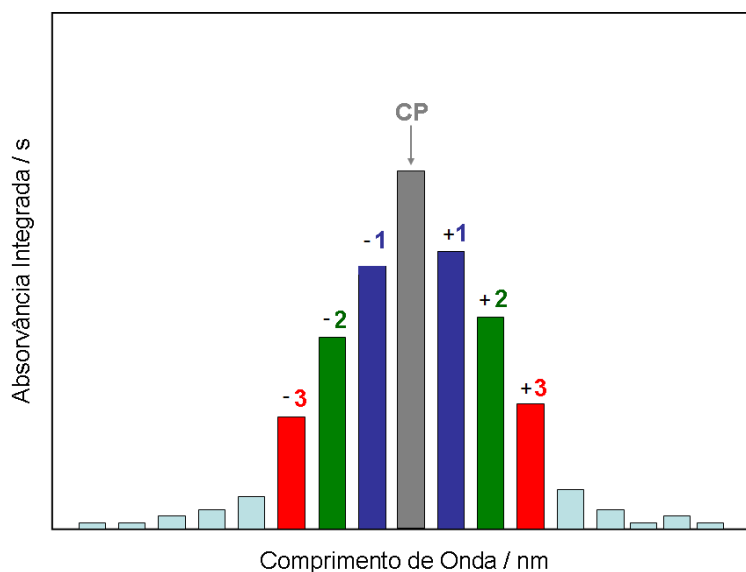


Figura 36. Representação da avaliação das asas da linha para a determinação de concentrações maiores. As asas da linha são avaliadas por +1, -1; +2, -2; +3, -3.

Utilizando-se as asas da linha a sensibilidade da medida pode ser diminuída de acordo com a concentração do analito presente na amostra. Portanto, com uma única série de medidas de uma única curva de calibração é possível estender-se a faixa linear de trabalho pela simples reavaliação do sinal analítico nos pixels laterais, como pode ser visto para as curvas de calibração medidas para a determinação de Fe em 358,119 nm apresentadas na Figura 37. À medida que o sinal de absorvância integrada é avaliado afastando-se do centro da linha, a sensibilidade diminuiu e a faixa linear de trabalho aumentou, tornando possível determinar concentrações relativamente altas por SS-GF AAS sem que nenhum procedimento de diluição seja empregado.

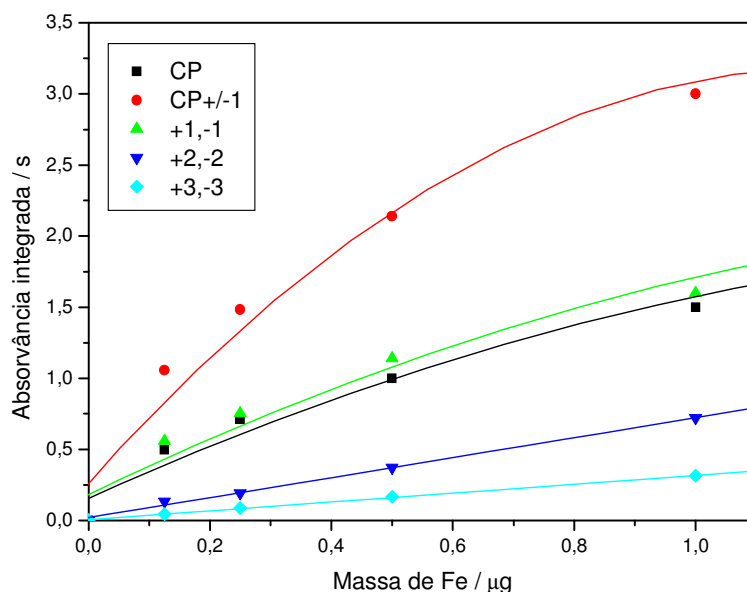


Figura 37. Curvas de calibração com padrões aquosos para o Fe medidas nas vizinhanças de 258,119 nm utilizando diferentes modos de avaliação do sinal analítico.

Os resultados obtidos para a determinação de Fe nas amostras A3 e A7, utilizando as asas da linha em 358,119 nm, foram comparados com os resultados obtidos para determinações realizadas nas linhas secundárias de Fe em 344,061 nm e 344,098 nm, também avaliadas simultaneamente. A avaliação simultânea destas linhas permitiu estender a faixa linear de trabalho para o Fe em cerca de 2,5 vezes mesmo sem usar as asas das mesmas, como pode ser visto na Figura 38. O mesmo pode ser visto para a determinação de Ni utilizando as linhas principal e secundária em 232,003 e 232,138 nm, respectivamente. Neste caso, a avaliação simultânea das linhas permitiu a extensão da faixa linear em cerca de 6 vezes.

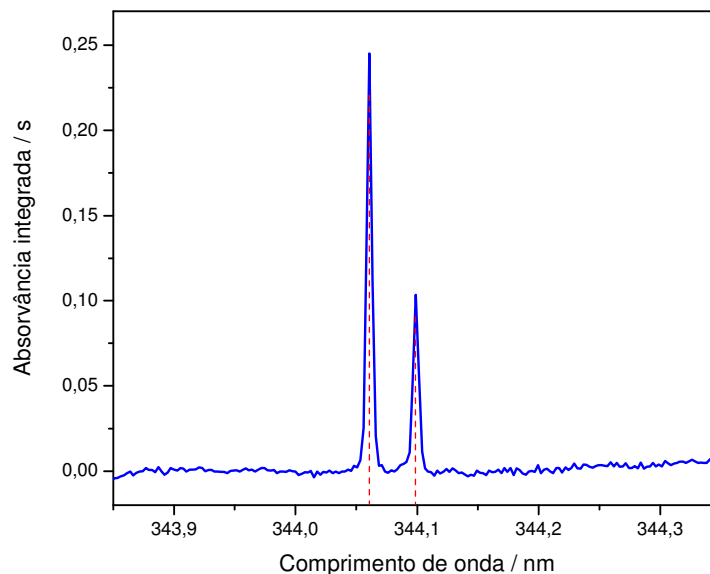


Figura 38. Espectro obtido por SS-HR-CS GF AAS na amostra A6 nas vizinhanças da linha secundária do Fe em $344,098 \pm 0,25$ nm.

8.5. Determinação e parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito obtidos para o método proposto são apresentados na Tabela 10. A massa característica é a massa de analito necessária para produzir um sinal de 0,0044 s ao avaliar o sinal analítico utilizando absorvância selecionada em volume de pixel (PVSA), entretanto, para o Ni a absorvância foi medida somente no pixel central (A_{int}). O limite de detecção (LOD) foi calculado de acordo com a “resposta de massa zero”, ou seja, três vezes o desvio padrão de dez medidas consecutivas da plataforma de SS vazia, dividido pela inclinação da curva de calibração. O limite de quantificação (LOQ) foi calculado com sendo dez vezes o desvio padrão, dividido pela inclinação da curva de calibração.

Tabela 10. Parâmetros de mérito para análise de carvão ativado e fuligem por SS-HR-CS GF AAS baseado na introdução de 0,2 mg de amostra no forno de grafite; todos os valores baseados em $CP \pm 1$, exceto para a determinação de Ni em 232,003 nm, baseada na absorvância integrada utilizando o pixel central (CP) somente.

	Cr	Cu	Fe		Mn	Mo	Ni		V
Comprimento de onda / nm	357,869	324,754	344,099	344,388	403,076	313,259	232,003	232,138	318,540
Faixa de calibração	0,1–0,5 ng	0,05–0,5 ng	2,0–16 ng	8,0–50 ng	1,0–5,0 ng	0,1–0,4 ng	0,1–1,0 ng	1,0–10 ng	0,5–5,0 ng
Inclinação / s ng^{-1}	0,913	1,370	0,019	0,005	0,332	0,637	0,156	0,027	0,172
R	0,9927	0,9992	0,9995	0,9992	0,9900	0,9992	0,9995	0,9979	0,9982
m_0 / pg	5	3	200	900	1	7	25	162	26
LOD / $mg\ kg^{-1}$	0,05	0,03	0,9	n.d. ^a	0,06	0,04	0,006	n.d. ^a	0,01
LOQ / $mg\ kg^{-1}$	0,2	0,09	3	n.d. ^a	0,18	0,12	0,02	n.d. ^a	0,03

^a n.d. = não determinado; usado somente para determinação de altas concentrações.

A exatidão e precisão do método proposto foram avaliadas pela análise de CRM de carvão e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11. A calibração com padrões aquosos foi avaliada para a determinação de todos os sete elementos nos CRM e foi eficiente para Cu, Fe e Mo, demonstrando a ausência de interferências do método proposto para estes elementos. Para a determinação de Ni utilizando calibração com padrões aquosos o sinal analítico teve de ser avaliado utilizando-se somente o pixel central (CP), devido à presença do fundo estruturado causado pela molécula de SiO.

Para a determinação de Cr, Mn e V, a calibração teve que ser realizada com CRM sólido. Uma explicação plausível, ao menos para Cr e V, baseia-se na tendência de formação de carbeto refratário de alto ponto de fusão, que pode impossibilitar a liberação completa dos analitos da matriz carbonácea, diminuindo a eficiência de atomização quando comparado com o padrão aquoso.

O teste *t*-Student aplicado com um nível de confiança de 95% confirmou que os resultados obtidos foram concordantes com os valores certificados ou informados dos CRM, demonstrando a boa exatidão do método proposto, e que o mesmo é adequado para as determinações em carvão.

Tabela 11. Resultados (mg kg^{-1} , $n=5$) obtidos para análise de CRM de carvão por SS-HR-CS GF AAS.

Elemento	CRM	Certificado	Determinado	RSD / %
Cr	SARM 18	16 (14–18)	$16,6 \pm 2,6$	16
	BCR 180	12–15,7	$14,7 \pm 1,9$	13
Cu	NIST 1635	$3,6 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,5$	15
	SARM 18	5,9 (5,2–6,4)	$5,7 \pm 0,4$	7
Mn	NIST 1632a	28 ± 2	$27,1 \pm 1,2$	4
	SARM 18	22 (21–23)	$21,2 \pm 3,4$	16
Ni	NIST 1635	$1,70 \pm 0,10$	$1,69 \pm 0,11$	7
Mo	SARM 18	1	$1,0 \pm 0,2$	20
	SARM 19	2	$1,6 \pm 0,2$	13
Fe ^a	NIST 1635	239 ± 5	268 ± 21	8
V	BCR 181	$12,0 \pm 0,4$	$14,1 \pm 1,6$	11

^a Linha secundária em 344,388 nm.

A determinação de Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e V por SS-HR-CS GF AAS foi então realizada em amostras de carvão vegetal ativado e fuligem. A Tabela 12 apresenta os resultados obtidos pelo método proposto e por ICP OES após digestão ácida assistida por microondas. Os valores para as determinações por HR-CS GF AAS são a média de cinco medidas com intervalo de confiança com nível de 95%.

Como mencionado anteriormente a SS-HR-CS GF AAS é uma técnica utilizada para determinações em níveis de traço e ultra traço, portanto, nem todas as amostras puderam ser analisadas devido à alta concentração de analito presente nas mesmas. Contrariamente, algumas amostras não apresentaram resultados expressivos quando analisadas por ICP OES, uma vez que as concentrações de analito estiveram abaixo do LOQ desta técnica. Entretanto, existe um número significativo de amostras que puderam ser analisadas por ambas as técnicas, particularmente as que apresentaram alta concentração de analito, analisadas por SS-HR-CS GF AAS utilizando-se linhas alternativas.

Tabela 12. Comparação de resultados (mg kg^{-1}) obtidos para análise de carvão ativado e fuligem por SS-HR-CS GF AAS e ICP OES (n.d.= não determinado).

Amostra	Cr		Cu		Fe		Mn	
	ICP OES	SS-HR-CS GF AAS	ICP OES	SS-HR-CS GF AAS	ICP OES	SS-HR-CS GF AAS	ICP OES	SS-HR-CS GF AAS
A1	< 1	n. d.	2,4	$1,4 \pm 0,1$	14,2	n. d.	< 1	$18,9 \pm 0,9$
A2	106	n. d.	8,5	$7,3 \pm 0,2$	684	n. d.	4,9	$7,5 \pm 0,5$
A3	< 1	$0,86 \pm 0,3$	< 1	$2,5 \pm 0,1$	78,0	$75,2 \pm 8,7$	< 1	$1,5 \pm 0,3$
A4	4,1	$5,3 \pm 0,5$	18	n. d.	307	n. d.	9,6	$13,7 \pm 0,1$
A5	< 1	n. d.	10	n. d.	174	n. d.	8,1	$13,9 \pm 0,7$
A6	< 1	$1,5 \pm 0,2$	10	$7,8 \pm 0,3$	61,0	$44,4 \pm 5,7$	5,0	$4,2 \pm 0,1$
A7	< 1	$2,6 \pm 0,4$	12,7	$11,4 \pm 0,3$	62,0	$77,8 \pm 6,4$	4,3	$7,5 \pm 1,1$
CB1	< 1	$1,3 \pm 0,1$	< 1	$0,2 \pm 0,03$	28,0	$12,7 \pm 0,7$	< 1	$0,8 \pm 0,2$
CB2	< 1	$8,4 \pm 0,3$	< 1	$1,2 \pm 0,2$	204	n. d.	< 1	$2,9 \pm 0,2$

Continuação da Tabela 12.

Amostra	Mo		Ni		V	
	ICP OES	SS-HR-CS GF	ICP OES	SS-HR-CS GF	ICP OES	SS-HR-CS GF
		AAS		AAS		AAS
A1	< 2	< 0,12	10,2	6,57 ± 0,37	< 1	< 0,03
A2	< 2	2,90 ± 0,23	18	9,35 ± 0,09	< 1	0,22 ± 0,02
A3	< 2	< 0,12	5,0	0,78 ± 0,04	< 1	0,09 ± 0,01
A4	< 2	0,16 ± 0,03	7,3	2,56 ± 0,12	< 1	1,88 ± 0,02
A5	12	< 0,12	7,9	1,07 ± 0,05	< 1	1,90 ± 0,06
A6	< 2	< 0,12	6,5	1,43 ± 0,12	< 1	0,11 ± 0,01
A7	< 2	< 0,12	7,4	2,01 ± 0,14	< 1	0,15 ± 0,01
CB1	< 2	< 0,12	5,0	0,44 ± 0,04	< 1	< 0,03
CB2	< 2	< 0,12	307	n.d.	653	n.d.

Alguns dos resultados apresentados na Tabela 12 apresentaram uma concordância razoável, por exemplo, para a determinação de Cu e Fe. Entretanto, os valores obtidos para Ni por SS-HR-CS GF AAS situaram-se abaixo dos valores determinados por ICP OES. Uma possível explicação seria a contaminação por Ni presente nos materiais e reagentes utilizados no preparo da amostra por digestão ácida. Entretanto, os resultados determinados para Cr e em parte para Mn e V por SS-HR-CS GF AAS situaram-se acima dos valores obtidos por ICP OES. Uma explicação plausível seria a de que a digestão ácida assistida por microondas não resultou em todos os casos em uma completa dissolução das amostras ou extração quantitativa dos analitos para a fase líquida. Por exemplo, o minério cromita [(Fe, Mg)Cr₂O₄] é praticamente insolúvel em ácidos, enquanto que a técnica de SS-HR-CS GF AAS utilizando temperatura de atomização de 2400 °C ou ainda maior foi capaz de liberar e também atomizar os analitos da matriz carbonácea mais quantitativamente.

8.6. Temperatura de início de reações exotérmicas e resultados obtidos por SS-HR-CS GF AAS

A temperatura de início das reações exotérmicas ($T_{início}$), relacionada com a quantidade de metais presente no carvão adicionado às fibras, é geralmente medida por calorimetria de reação (RC). Entretanto, este método consome um longo tempo para a análise; além disso, só é possível medir a $T_{início}$ após a solução da fibra da amostra ter sido preparada. Uma maneira mais rápida e viável de se prever a $T_{início}$ se dá pelo cálculo utilizando-se a concentração dos elementos traço presente nas amostras de carvão.

A Tabela 13 apresenta as $T_{início}$ medidas por calorimetria de reação, e também as calculadas utilizando-se as concentrações de elementos traço determinadas por SS-HR-CS GF AAS, para amostras de fibras de celulose utilizando carvão ativado ou fuligem como aditivo. Pode ser observado que os valores obtidos para a $T_{início}$ utilizando-se as concentrações dos elementos traço determinados por SS-HR-CS GF AAS situaram-se muito próximos dos valores medidos por RC, demonstrando que esta técnica possibilitou o uso de cálculos baseados nas concentrações de elementos traço presentes no carvão incorporado às fibras para predição da $T_{início}$ de reações exotérmicas.

Tabela 13. Comparação das $T_{\text{início}}$ medidas de RC e calculadas com base nas concentrações de elementos traço determinadas por SS-HR-CS GF AAS presentes em carvão vegetal e fuligem utilizados como aditivos nas fibras de celulose.

Carvão	$T_{\text{início}}$ medida por RC	$T_{\text{início}}$ calculada
A1	147,0	146,0
A2	144,0	143,0
A3	140,0	139,3
A4	139,0	139,8
A5	134,0	134,0
A6	141,0	139,9
A7	137,0	136,7
CB1	144,0	144,0
CB2	146,0	145,8

Uma comparação entre as técnicas de ICP OES e SS-HR-CS GF AAS foi feita pela correlação entre as concentrações dos elementos traço e a $T_{\text{início}}$. A comparação baseou-se na regressão de mínimos quadrados parciais (PLS) entre os valores obtidos para a $T_{\text{início}}$ por calorimetria de reação e os valores calculados à partir das concentrações de metais presentes no carvão. Para a técnica de ICP OES, a concentração de 16 elementos traço e Fe(II), assim como as concentrações de 7 elementos traço e Fe(II), foram consideradas como variáveis para os cálculos da $T_{\text{início}}$. Para a técnica de SS-HR-CS GF AAS, os resultados obtidos para os 7 elementos traço (Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni e V) determinados nas amostras de carvão e fuligem foram considerados para os cálculos de PLS. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 14.

A técnica de ICP OES forneceu resultados apenas aceitáveis empregando-se os 16 elementos traço e Fe(II) como variáveis, com coeficiente de correlação de validação de 0,7714 e o erro de predição de $T_{\text{início}}$ de 2,66%. Quando a concentração de somente 7 elementos traço e Fe(II) determinados por ICP OES foi considerada, o coeficiente de correlação de validação diminuiu para 0,4160 e o erro de predição de $T_{\text{início}}$ aumentou para 3,67%. Os resultados obtidos com a técnica de

SS-HR-CS GF AAS, usando somente a concentração de 7 elementos traço como variáveis, apresentaram o ótimo coeficiente de correlação de 0,99 e o erro de predição da $T_{início}$ foi de apenas 0,68%, cerca de 4 e 5 vezes menor do que os obtidos com a técnica de ICP OES utilizando 16 elementos+Fe(II) e 7 elementos+Fe(II), respectivamente.

Tabela 14. Resultados para os cálculos de regressão por PLS para a predição da $T_{início}$ utilizando a concentração de elementos traço determinados por ICP OES e SS-HR-CS GF AAS como variáveis.

Grupo de variáveis	Coeficiente de correlação de validação	Erro de predição da $T_{início}$ / %
ICP OES com 16 elementos+Fe(II)	0,7714	2,66
ICP OES com 7 elementos+Fe(II)	0,4160	3,67
SS-HR-CS GF AAS com 7 elementos	0,9903	0,68

9. CONCLUSÕES

A técnica de HR-CS AAS possibilitou o uso de estruturas moleculares de absorção do CS para determinação de S em materiais biológicos por SS-HR-CS GF MAS. Desta forma, espécies moleculares com estrutura rotacional fina, que antes eram vistas como indesejáveis devido às interferências espectrais que as mesmas causavam, agora podem ser utilizadas para avaliação da concentração elementar via HR-CS GF MAS. Este é um exemplo de que a HR-CS AAS oferece novas possibilidades, como a determinação de cinco novos elementos por esta técnica, enxofre e os halogênios. Deve ser mencionado que nenhum destes elementos pode ser determinado facilmente com qualquer outra técnica analítica.

A HR-CS GF AAS foi utilizada como uma ferramenta diagnóstica na investigação de modificadores químicos e na elucidação do mecanismo de atomização para o P. O uso desta técnica confirmou que o P esteve presente na fase vapor sob a forma atômica ou sob a forma de PO, dependendo das condições utilizadas. A HR-CS GF AAS também auxiliou na investigação sobre a Z-BC para corrigir os vários tipos de fundo na determinação de P utilizando LS GF AAS, e concluiu-se que a Z-BC foi eficiente na correção do fundo estruturado causado pelo PO e pelo NO.

A HR-CS GF AAS foi utilizada também como uma ferramenta analítica na determinação de elementos traço por SS-HR-CS GF AAS em amostras de carvão. Os cálculos da $T_{\text{início}}$ utilizando os resultados obtidos com esta técnica situaram-se muito mais próximos dos valores reais, medidos por RC, em comparação com os cálculos usando os resultados obtidos por ICP OES após digestão ácida das amostras. Isto demonstrou que os resultados obtidos por HR-CS GF AAS podem ser utilizados para o cálculo da $T_{\text{início}}$ com grande exatidão, auxiliando no controle da temperatura durante o processo de fabricação das fibras de celulose em função da concentração de metais presentes no carvão utilizado como aditivo. Este sucesso é devido ao maior poder de detecção da técnica, além da maior exatidão devido a significativa diminuição no preparo da amostra.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Walsh, A., The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, ***Spectrochim. Acta Part B***, **7** (1955) 108 – 117.
2. B. Welz, M. Sperling. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rded., Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1999.
3. M.T.C. de Loos-Vollebregt, L. De Galan, Theory of Zeeman atomic absorption spectrometry, ***Spectrochim. Acta Part B***, **33** (1978) 495-511.
4. Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., *High-Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – The Better Way to do Atomic Absorption Spectrometry*, Weinheim: Wiley – VCH, 2005.
5. Borges, D. L. G., Curtius, A. J., Welz, B., Heitmann, U., Fundamentos da espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, ***Revista Analytica***, **18** (2005) 58 – 67.
6. Welz, B., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Vale, M. G. R., High – Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – What Can We Expect?, ***J. Braz. Chem. Soc.***, **14** (2003) 220 – 229.
7. Huang, M. D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Orkruss, M., Determination of phosphorus by molecular absorption of phosphorus monoxide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air–acetylene flame, ***J. Anal. Atom. Spectrom.***, **21** (2006) 338 – 345.
8. Huang, M. D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame, ***Spectrochim. Acta Part B***, **61** (2006) 181 – 188.
9. Huang, M. D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Determination of halogens via molecules in the air – acetylene flame using high – resolution continuum source spectrometry, Part I: Fluorine, ***Spectrochim. Acta Part B***, **61** (2006) 572 – 578.
10. Huang, M. D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Determination of halogens via molecules in the air – acetylene flame using high – resolution continuum source spectrometry, Part II: Chlorine, ***Spectrochim. Acta Part B***, **61** (2006) 959 – 964.

11. Heitmann, U., Becker-Ross, H., Florek, S., Huang, M. D., Orkruss, M., Determination of non – metals *via* molecular absorption using high – resolution continuum source absorption spectrometry and graphite furnace atomization, ***J. Anal. Atom. Spectrom.***, **21** (2006) 1314 – 1320.
12. Huang, M. D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., High-resolution continuum source electrothermal absorption spectrometry of AlBr and CaBr for the determination of bromine, ***Spectrochim. Acta Part B***, **63** (2008) 566 – 570.
13. Huang, M. D., Becker-Ross, H., Florek, S., Okruss, Welz, B., Morés, S., Determination of iodine via the spectrum of barium mono-iodide using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace, ***Spectrochim. Acta Part B***, **64** (2009) 697 – 701.
14. Rossete, A. L. M. R., Bendassolli, J. A., Trivelin, P. C. O., Organic sulfur oxidation to sulfate in soil samples for total sulfur determination by turbidimetry, ***Revista Brasileira de Ciência do Sol***, **6** (2008) 2547 – 2553.
15. Brienza, S. M. B., Sartini, R. P., Neto, J. A. G., Zagatto, E. A. G., Crystal seeding in flow-injection turbidimetry – Determination of total sulfur in plants, ***Anal. Chim. Acta***, **308** (1995) 269 – 274.
16. Norton, G. A., Peters, R. E., Elimination of the precipitation digestion step in the gravimetric determination of sulfate sulfur in coal, ***Fuel***, **72** (1993) 1573 – 1574.
17. Padma, D. K., A gravimetric procedure for the determination of wet precipitated sulphur, dissolved sulphur, soluble sulphides and hydrogen sulphide, ***Talanta***, **33** (1986) 550 – 552.
18. Pepkovitz, L. P., Volumetric determination of microgram quantities of acid – soluble sulfur, ***Anal. Chem.***, **20** (1948) 968 – 970.
19. Darjaa, T., Yamada, K., Sato, N., Fujino, T., Waseda, Y., Determination of sulfur in metal sulfides by bromine water-CCl₄ oxidative dissolution and modified EDTA titration, ***Fresen. J. Anal. Chem.***, **361** (1998) 442 – 444.
20. Hassan, S. S. M., Hamza, M. S. A., Mohamed, A. H. K., A novel spectrophotometric method for batch and flow injection determination of sulfite in beverages, ***Anal. Chim. Acta***, **570** (2006) 232 – 239.

21. Burakham, R., Higuchi, K., Oshima, M., Grudpan, K., Motomizu, S., Flow injection spectrophotometry coupled with a crushed barium sulfate reactor column for the determination of sulfate ion in water samples, *Talanta*, **64** (2004) 1147 – 1150.
22. Kass, M., Ivaska, A., Spectrophotometric determination of sulphur dioxide and hydrogen sulphide in gas phase by sequential injection analysis technique, *Anal. Chim. Acta*, **449** (2001) 189 – 197.
23. Kurzawa, J., Janowicz, K., Suszka, A., Stopped-flow kinetic determination of thiocyanates and thiosulphates with the application of iodine-azide reaction, *Anal. Chim. Acta*, **431** (2001) 1149 – 155.
24. Atanassov, G. T., Lima, R. C., Mesquita, R. B. R., Rangel, A.O.S.S., Tóth, I.V., Spectrophotometric determination of carbon dioxide and sulphur dioxide in wines by flow injection, *Analisis*, **28** (2000) 77 – 82.
25. Yang, Y., Xin-Xiang Zhang, X. X., Korenaga, T., Higuchi, K., Determination of passive-sampled sulphur dioxide in ambient air as sulphate ion by flow injection analysis with an in-line reaction column, *Talanta*, **45** (1997) 445 – 440.
26. Yu, L. L., W.R. Kelly, J.D. Fassett, R.D. Vocke, Determination of sulphur in fossil fuels by isotope dilution electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001) 140 – 145.
27. Clough, R., Evans, P., Catterick, T., Evans, H. E., $\delta^{34}\text{S}$ Measurements of Sulfur by Multicollector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal. Chem.*, **78** (2006) 6126 – 6132.
28. Mroczek, A., Werner, G., Schrön, R. W. W., Investigation of sulfur release in ETV-ICP-AES and its application for the determination of sulfates, *Fresen. J. Anal. Chem.*, **361** (1998) 34 – 42.
29. Welz, B., Lepri, F.G., Araújo, R. G. O., Ferreira, S. L. C., Huang, M. D., Okrus, M., Becker-Ross, H., Determination of phosphorus, sulfur and the halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces – A review, *Anal. Chim. Acta*, **647** (2009) 137.

30. Dittrich, K., Vorberg, B., Molecular absorption spectrometry with electrothermal volatilization in a graphite tube. Part 8. A study of molecular absorption of GeS and determination of sulphur species via GeS, ***Anal. Chim. Acta***, **152** (1983) 149 – 161.
31. Tittarelli, P., Lancia, R., Zerlia, T., Simultaneous molecular and atomic spectrometry with electrothermal atomization and diode-array detection, ***Anal. Chem.***, **57** (1985) 2002 – 2005.
32. Parvinen, P., Lajunen, L. H. J., Wieczorek-Ciurowa, K., The measurement of the SO₂ molecular absorption in the graphite furnace for the possible determination of sulfur, ***Anal. Chim. Acta.***, **295** (1994) 205 – 210.
33. Huang, M. D., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okruss, M., Determination of sulfur by molecular absorption of carbon monosulfide using a high-resolution continuum source absorption spectrometer and an air-acetylene flame, ***Spectrochim. Acta Part B***, **61** (2006) 181 – 188.
34. Huang, M., Becker-Ross, H., Florek, S., Heitmann, U., Okrus, M., Direct determination of total sulfur in wine using a continuum-source atomic-absorption spectrometry and an air-acetylene flame, ***Anal. Bioanal. Chem.***, **382** (2005) 1877 – 1881.
35. Mariani, D., Pallotti, G., Cannistra, A., Bruno, A., Trimigno, E., Comparison between two instrumental methods using ionic exchange chromatography (IEC) and atomic spectrophotometry with inductive coupled plasma technique (ICP-AES), for the determination of total phosphorus, and gravimetric method UNI 24048 : 1995, ***Rivista Italiana Delle Sostanze Grasse***, **83** (2006) 275 – 277.
36. Kujur, B., Konar, J., Amritphale, S. S., Determination of total phosphorus in rock phosphate minerals by a modified faster titrimetric method, ***Silicates Industries***, **60** (1995) 59 – 62.
37. Marina, M.A., Lopez, M.C.B., Determination of phosphorus in raw materials for ceramics: comparison between X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ***Anal. Chim. Acta***, **432** (2001) 157 – 163.

38. Wakisaka, T., Morita, N., Hirabayashi, T., Nakahara, T., Rapid determination of trace phosphorus, sulfur, chlorine, bromine and iodine by energy dispersive X-ray fluorescence analysis with monochromatic excitations, **Buns. Kag.**, **47** (1998) 157 – 161.
39. van Dalen, G., Determination of the phosphorus and sulphur content in edible oils and fats by wavelength-dispersive x-ray fluorescence spectrometry, **X-Ray Spectrom.**, **27** (1998) 26 – 30.
40. Levine, H.S., Higgins, K.L., Determination of phosphorus in borophosphosilicate or phosphosilicate glass-films on a silicon-wafer by wavelength-dispersive x-ray spectrometry, **X-Ray Spectrom.**, **20** (1991) 255 – 261.
41. Lonardo, R.F., Yuzefovsky, A.I., Yang, K.X., Michel, R.G., Frame, E.S., Barren, J., Electrothermal atomizer laser-excited atomic fluorescence spectrometry for the determination of phosphorus in polymers by direct solid analysis and dissolution, **J. Anal. Atom. Spectrom.**, **11** (1996) 279 – 285.
42. Lonardo, R.F., Yuzefovsky, A.I., Irwin, R.L., Michel, R.G., Laser-excited atomic fluorescence spectrometry in a pressure-controlled electrothermal atomizer, **Anal. Chem.**, **68** (1996) 514 – 521.
43. Liang, Z.W., Lonardo, R.F., Takahashi, J., Michel, R.G., Preli, F.R., Laser-excited fluorescence spectrometry of phosphorus monoxide and phosphorus in an electrothermal atomizer - determination of phosphorus in plant and biological reference materials and in nickel-alloys, **J. Anal. Atom. Spectrom.**, **7** (1992) 1019 – 1028.
44. Huang, X.L., Zhang, J.Z., Surfactant-sensitized malachite green method for trace determination of orthophosphate in aqueous solution, **Anal. Chim. Acta**, **580** (2006) 55 – 67.
45. Pon, C., Toth, I.V., Rangel, A.O.S.S., Forteza, R., Cerda, V., Multi-pumping flow system for the determination of dissolved orthophosphate and dissolved organic phosphorus in wastewater samples, **Anal. Chim. Acta**, **572** (2006) 148 – 154.
46. Buanuam J, Miro M, Hansen EH, Shioatana J, On-line dynamic fractionation and automatic determination of inorganic phosphorus in environmental solid

- substrates exploiting sequential injection microcolumn extraction and flow injection analysis, ***Anal. Chim. Acta*, 570** (2006) 224 – 231.
47. Grace M, Udnan Y, McKelvie I, Jakmunee J, Grudpan K, On-line removal of sulfide interference in phosphate determination by flow injection analysis, ***Environm. Chem.*, 3** (2006) 19 – 25.
48. Motomizu, S., Li, Z.H., Trace and ultratrace analysis methods for the determination of phosphorus by flow-injection techniques, ***Talanta*, 66** (2005) 332 – 340.
49. Almeida, M.I.G.S., Segundo, M.A., Lima, J.L.F.C., Rangel, A.O.S.S., Multi-syringe flow injection system with in-line microwave digestion for the determination of phosphorus, ***Talanta*, 64** (2004) 1283 – 1289.
50. Miquel, E., Alegria, A., Barbera, R., Farre, R., Microdetermination of phosphorus from infant formulas, casein and casein phosphopeptides, ***Europ. Food Res. Techn.*, 219** (2004) 639 – 642.
51. Vieira, E.C., Nogueira, R.A., Orthophosphate, phytate, and total phosphorus determination in cereals by flow injection analysis, ***J. Agric. Food Chem.*, 52** (2004) 1800 – 1803.
52. Shah, M., Caruso, J. A., Inductively coupled plasma mass spectrometry in separation techniques: Recent trends in phosphorus speciation, ***J. Sep. Sci.*, 28** (2005) 1969 – 1984.
53. Holden, M. J., Rabb, S. A., Tewari, Y. B., Winchester, M. R., Traceable phosphorus measurements by ICP-OES and HPLC for the quantitation of DNA, ***Anal. Chem.*, 79** (2007) 1536 – 1541.
54. Coşkun, N., Akman, S., Determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd+Ca chemical modifier, ***Spectrochim. Acta Part B*, 60** (2005) 415 – 419.
55. Ediger, R. D., Knott, A. R., Peterson, G. E., Beaty, R. D., The determination of phosphorus by atomic absorption using the graphite furnace, ***Atom. Absorp. Newslett.*, 17** (1978) 28 – 32.

56. Welz, B., Curtius, A.J., Schlemmer, G., Ortner, H.M., Birzer, W., Scanning electron microscopy studies on surfaces from electrothermal atomic absorption spectrometry: III. The lanthanum modifier and the determination of phosphorus, ***Spectrochim. Acta Part B***, **41** (1986) 1175 – 1201.
57. Persson, J.A., Frech, W., Investigations of reactions involved in electrothermal atomic absorption procedures: 8. A theoretical and experimental study of factors influencing the determination of phosphorus, ***Anal. Chim. Acta***, **119** (1980) 75 – 89.
58. Saeed, K., Thomassen, Y., Spectral interferences from phosphatematrices in the determination of arsenic, antimony, selenium and tellurium by electrothermal atomic absorption spectrometry, ***Anal. Chim. Acta***, **130** (1981) 281 – 287.
59. Curtius, A.J., Schlemmer, G., Welz, B., Determination of phosphorus by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Part 2. Comparison of different modifiers, ***J. Anal. At. Spectrom.***, **2** (1987) 115 – 124.
60. Resano, M., Belarra, M.A., Castillo, J.R., Vanhaecke, F., Direct determination of phosphorus in two different plastic materials (PET and PP) by solid sampling–graphite furnace atomic absorption spectrometry, ***J. Anal. At. Spectrom.***, **15** (2000) 1383 – 1388.
61. López-García, I., Viñas, P., Romero-Romero, R., Hernández-Córdoba, M., Fast determination of phosphorus in Money, milk and infant formulas by electrothermal atomic absorption spectrometry using a slurry sampling procedure, ***Spectrochim. Acta Part B***, **62** (2007) 48 – 55.
62. Alvarado, J., Cristiano, A.R., Curtius, A.J., Fluoride as a chemical modifier for the determination of phosphorus by electrothermal atomic absorption spectrometry, ***J. Anal. At. Spectrom.***, **10** (1995) 483 – 486.
63. Hernández, E., Alvarado, J., Arenas, F., Vélez, M., Thermal stabilization of phosphorus during electrothermal atomic absorption spectrometry using sodium fluoride as chemical modifier, ***J. Anal. At. Spectrom.***, **12** (1997) 1391 – 1396.

64. Caraballo, E. A. H., Alvarado, J., Arenas, F., Study of the electrothermal atomization of phosphorus in transversely-heated graphite atomizers, ***Spectrochim. Acta Part B*, 55** (2000) 1451 – 1464.
65. Lyra, F. H., Carneiro, M. T. W. D., Brandão, G. P., Pessoa, H. M., de Castro, E. V. R., Direct determination of phosphorus in biodiesel samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry using a solid sampling accessory, ***J. Anal. At. Spectrom.*, 24** (2009) 1262 – 1266.
66. Huang, The influence of calcium and magnesium on the phosphorus monoxide molecular absorption signal in the determination of phosphorus using a continuum source absorption spectrometer and an air–acetylene flame, ***J. Anal. Atom. Spectrom.*, 21** (2006) 346 – 349.
67. Dessuy, M.B., Vale, M.G.R., Lepri, F.G., Borges, D.L.G., Welz, B., Silva, M.M., Heitmann, U., Investigation of artifacts caused by deuterium background correction in the determination of phosphorus by electrothermal atomization using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, ***Spectrochim. Acta Part B*, 63** (2008) 337-348.
68. Wibetoe, G., Langmyhr, F.J., Interference in inverse Zeeman-corrected atomic absorption spectrometry caused by Zeeman splitting of molecules, ***Anal. Chim. Acta*, 198** (1987) 81-86.
69. Massmann, H., El Gohary, Z., Güçer, S., Analysenstörungen durch strukturierten Untergrund in der Atomabsorptionsspektrometrie, ***Spectrochim. Acta Part B*, 31** (1976) 399-409.
70. Zong, Y.Y., Parsons, P.J., Slavin, W., Background correction errors for lead in the presence of phosphate with Zeeman graphite furnace atomic absorption spectrometry, ***Spectrochim. Acta Part B*, 53** (1998) 1031-1039.
71. Manning, D.C., Slavin, W., Silver as a test element for Zeeman furnace AAS, ***Spectrochim. Acta Part B*, 42** (1987) 755-763.
72. Heitmann, U., Schütz, M., Becker-Ross, H., Florek, S., Measurements of Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite

- furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array, ***Spectrochim. Acta Part B***, **51** (1996) 1095-1105.
73. Cekiç, S.D., Filik, H., Apak, R., Use of an o-aminobenzoic acid-functionalized XAD-4 copolymer resin for the separation and preconcentration of heavy metal(II) ions, ***Anal. Chim. Acta***, **505** (2004) 15 – 24.
74. Bianchini, L., da Silva, A. F., Vale, M. G. R., da Silva, M. M., dos Santos, W. N. L., Ferreira, S. L. C., Welz, B., Heitmann, U., Feasibility of employing permanent chemical modifiers for the determination of cadmium in coal using slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, ***Microchem. J.***, **82** (2006) 174 – 182.
75. Xu, Y. H., Iwaschita, A., Nakajima, T., Yamashita, H., Takanashi, H., Ohki, A., Effect of HF addition on the microwave-assisted acid-digestion for the determination of metals in coal by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, ***Talanta***, **66** (2005) 58 – 64.
76. Rodushkim, I., Axelsson, M.D., Buman, E., Multielement analysis of coal by ICP techniques using solution nebulization and laser ablation, ***Talanta***, **51** (2000) 743 – 759.
77. Wang, J., Nakazato, T., Sakanishi, K., Yamada, O., Tao, H., Saito, I., Microwave digestion with HNO₃/H₂O₂ mixture at high temperatures for determination of trace elements in coal by ICP-OES and ICP-MS, ***Anal. Chim. Acta***, **514** (2004) 115 – 124.
78. Lachas, H., Richaud, R., Jarvis, K. E., Herod, A. A., Dugweel, D. R., Kandiyoti, R., Determination of 17 trace elements in coal and ash reference materials by ICP-MS applied to milligram sample sizes, ***Analyst***, **124** (1999) 177 – 184.
79. Nadkarni, R.A., Multi-technique multi-elemental analysis of coal and fly ash, ***Anal. Chem.***, **52** (1980) 929 – 935.
80. W. Slavin, D. C. Manning, G. R. Carrick, The stabilized temperature platform furnace, ***At. Spectrosc.***, **2** (1981) 137 – 145.
81. Kolbe, A., Büttner, R., Vapour phase filtration by active charcoal incorporated in Lyocell fibres, ***Technische Textilien***, **46** (2003) 270.
82. Vorbach, D., Taeger, E., German Patent (1995) DE 19542533.
83. Chanzy, H., Nawrot, S., Peguy, A., Smith, P., Chevalier, J., Phase-behavior of the quasi-ternary system N-Methylmorpholine-N-Oxide, water, and cellulose, ***J.***

- Polymer. Sci.**, **20** (1982) 1909 – 1924.
84. Firgo, H., Eibl, K., Kalt, W., Meister, G., Kritische fragen zur zukunft der NMMO-Tecnologie, **Lenz. Ber.**, **9** (1994) 81.
85. Maron, R., Michels, C., Taeger, E., Investigations for preparation of cellulose solutions in NMMO and the following forming, **Lenz. Ber.**, **9** (1994) 57.
86. Buijtenhuijs, F.A., Abbas, M., Witteveen, A.J., The degradation and stabilization of cellulose dissolved in N-Methylmorpholine-N-Oxide (NMMO), **Papier**, **40** (1986) 615 – 619.
87. Rosenau, T., Potthast, A., Sixta, H., Kosma, P., The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process) **Prog. Polym. Sci.**, **26** (2001) 1763 – 1837.
88. Taeger, E., Franz, H., Mertel, H., Schleicher, H., Lang, H., Lukanoff, B., Formeln, F., **Fertigware**, **4** (1985) 14.
89. Wendler, F., Graneß, G., Heinze, T., Characterization of autocatalytic reactions in modified Cellulose/NMMO solutions by thermal analysis and UV/VIS spectroscopy, **Cellulose**, **12/4** (2005) 411 – 422.
90. Wendler, F., Kolbe, A., Meister, F., Heinze, T., Thermostability of lyocell dopes modified with surface-active additives, **Macromol. Mat. Eng.**, **290** (2005) 826 – 832.
91. Lepri, F. G., Borges, D. L. G., Araujo, R. G. O., Welz, B., Wendler, F., Marcus Krieg, M., Becker-Ross, H., Determination of heavy metals in activated charcoal and carbon black using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace AAS, **Talanta.**, aceito para publicação.
92. U. Kurfürst (1998) *Solid sample analysis*. Springer, Berlin Heidelberg New York.
93. Vale, M. G. R., Oleszczuk, N., dos Santos, W. N. L., Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry - A critical review of the development between 1995 and 2005, **Appl. Spectrosc. Reviews**, **41** (2006) 377 – 400.
94. Nomura, C. S., da Silva, C. S., Oliveira, P. V., Solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry: A review, **Química Nova**, **31** (2008) 104 – 113.

95. Welz, B., Vale, M.G.R., Borges, D.L.G., Heitmann, U., Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, ***Anal. Bioanal. Chem.***, **389** (2007) 2085 – 1095.
96. Ribeiro, A. S., Vieira, M. A., da Silva, A. F., Borges, D. L. G., Welz, B., Curtius, A. J., 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, ***Spectrochim. Acta Part B***, **60** (2005) 693.
97. da Silva, A. F., Lepri, F. G., Borges, D. L. G., Welz, B., Curtius, A. J., Heitmann, U., Determination of mercury in biological samples using high-resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with calibration against aqueous standards, ***J. Anal. Atom. Spectrom.***, **21** (2006) 1321 – 1326.
98. Borges, D. L. G., da Silva, A. F., Welz, B., Curtius, A. J., Heitmann, U., Determination of lead in biological samples using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry with direct solid sampling, ***J. Anal. Atom. Spectrom.***, **21** (2006) 763 – 769.
99. Welz, B., Vale, M. G. R., Silva, M. M., Becker-Ross, H., Huang, M. D., Florek, S., Heitmann, U., Investigation of interference in the determination of thallium in marine sediment reference material using high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization, ***Spectrochim. Acta Part B***, **57** (2002) 1043 – 1055.
100. dos Santos, L. M. G., Araujo, R. G. O., Welz, B., Jacob, S. C., Vale, M. G. R., Becker-Ross, H., Simultaneous determination of Cd and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, ***Talanta***, **78** (2009) 577 – 583.
101. da Silva, A.F., Borges, D.L.G., Lepri, F.G., Welz, B., Curtius, A.J., Heitmann, U., Determination of cadmium in coal using solid sampling graphite furnace high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, ***Anal. Bioanal. Chem.***, **382** (2005) 1835 – 1841.

102. da Silva, A.F., Borges, D.L.G., Welz, B., Vale, M.G.R., Silva, M.M., Klassen, A., Heitmann, U., Method development for the determination of thallium in coal using graphite furnace atomic absorption spectrometry with continuum source, high-resolution monochromator and CCD array detector, ***Spectrochim. Acta Part B***, **59** (2004) 841 – 850.
103. Borges, D.L.G., da Silva, A.F., Curtius, A.J., Welz, B., Heitmann, U., Determination of lead in coal using direct solid sampling and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry, ***Microchim. Acta***, **154** (2006) 101 – 107.
104. Grégoire, D. C., Naka, H., Mechanism of vaporization of sulfur in electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, ***J. Anal. Atom. Spectrom.***, **10** (1995) 823 – 828.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA DURANTE O PERÍODO DO DOUTORADO

1. Silva, A. F., Lepri, F. G., Borges, D. L. G., Welz, B., Curtius, A. J., Heitmann, U., Determination of Mercury in biological samples using solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomization atomic absorption spectrometry with calibration against aqueous standards, **J. Anal. Atom. Spectrom.**, **21** (2006) 1321 – 1326.
2. Lepri, F. G., Dessuy, M. B., Vale, M. G. R., Borges, D. L. G., Welz, B., Heitmann, U., Investigation of chemical modifiers for phosphorus in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B.**, **61** (2006) 934 – 944.
3. Dessuy, M. B., Vale, M. G. R., Lepri, F. G., Welz, B., Heitmann, U., Investigation of phosphorus atomization using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B.**, **62** (2007) 429 – 434.
4. Heitmann, U., Welz, B., Borges, D. L. G., Lepri, F. G., Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B.**, **62** (2007) 1222 – 1230.
5. Welz, B., Borges, D. L. G., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., Heitmann, U., High-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry – An analytical and diagnostic tool for trace analysis, **Spectrochim. Acta Part B.**, **62** (2007) 873 – 883.
6. Amorim, F. A. C., Welz, B., Costa, A. C. S., Lepri, F. G., Vale, M. G. R., Ferreira, S. L. C., Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques, **Talanta**, **72** (2007) 349 – 359.
7. Dessuy, M. B., Vale, M. G. R., Lepri, F. G., Borges, D. L. G., Welz, B., Silva, M. M., Heitmann, U., Investigation of artifacts caused by deuterium background correction in the determination of phosphorus by electrothermal atomization using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, **Spectrochim. Acta Part B.**, **63** (2008) 337 – 348.
8. Welz, B., Lepri, F. G., Araujo, R. G. O., Ferreira, S. L. C., Huang, M.D., Okruss, M., Becker-Ross, H., Determination of phosphorus, sulfur and halogens using high-temperature molecular absorption spectrometry in flames and furnaces – A review, **Anal. Chim. Acta**, **67** (2009) 137 – 148.

9. Wendler, F., Lepri, F. G., Borges, D. L. G., Araujo, R. G. O., Welz, B., Meister, F., Trace element status of activated charcoals and carbon black: Influence on thermal stability of modified Lyocell solutions, **J. Appl. Polym. Sci.**, submetido.
10. Lepri, F. G., Borges, D. L. G., Araujo, R. G. O., Welz, B., Wendler, F., Krieg, M., Becker-Ross, H., Determination of heavy metals in activated charcoals and carbon black using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and direct solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace AAS, **Talanta**, submetido.
11. Lepri, F. G., Welz, B., Dessuy, M. B., Vale, M. G. R., Boher, D., de Loos-Vollebregt, M. T. C., Huang, M. D., Becker-Ross, H., Investigation of the feasibility to use Zeeman-effect background correction for the graphite furnace determination of phosphorus using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry as a diagnostic tool, **Spectrochim. Acta Part B.**, aceito para publicação.