ABSORÇÃO ATÔMICA

Ademário Iris da Silva Junior

Antônio Marcos Fonseca Bidart

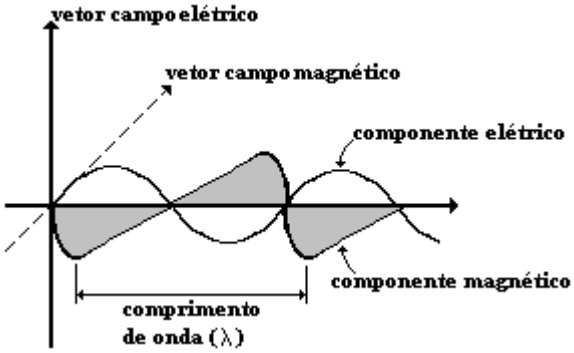
Ricardo Jorgenssen Casella

PROPRIEDADES ONDULATÓRIAS E CORPUSCULARES DA LUZ

Atualmente matéria e energia não são consideradas entidades distintas e se interconvertem uma na outra, de acordo com a equação de Einstein: $E = mC^2$. Mas é mais do que isso. É como se matéria e energia fossem duas faces da mesma moeda. Medem-se o comprimento de onda e a freqüência (propriedades ondulatórias) de partículas como elétron, próton ou nêutron. Do mesmo modo, a luz é um conjunto de partículas se deslocando no espaço (fótons) com comprimento de onda e freqüência.

O que caracteriza a energia luminosa é a energia dos fótons, determinada pelo comprimento de onda (λ-lâmbda) e freqüência (ν-ni), pois a velocidade (outro parâmetro de energia) dos diversos fótons é a mesma e constante em cada meio.

A luz é dita onda eletromagnética porque na Física clássica ela foi descrita como uma oscilação de um campo elétrico e de um campo magnético se propagando no espaço. Essa aproximação permite calcular vários fenômenos ondulatórios e, paradoxalmente, a energia das partículas de luz:



A energia de um trem de ondas é proporcional à freqüência, pois quanto maior o número de ondas que passam por segundo (maior freqüência, ν), maior a energia transportada. Do mesmo modo, se a velocidade é a mesma, quanto maior a distância entre as ondas (o comprimento de onda, λ), menor a freqüência e menor a energia. Se ν pode ser expressa como *c* (velocidade da luz) dividida por λ, teremos:

$$E = h\nu \qquad \text{ou} \qquad E = hc/\lambda$$

E *é energia e h é a constante de proporcionalidade (constante de Planck).*

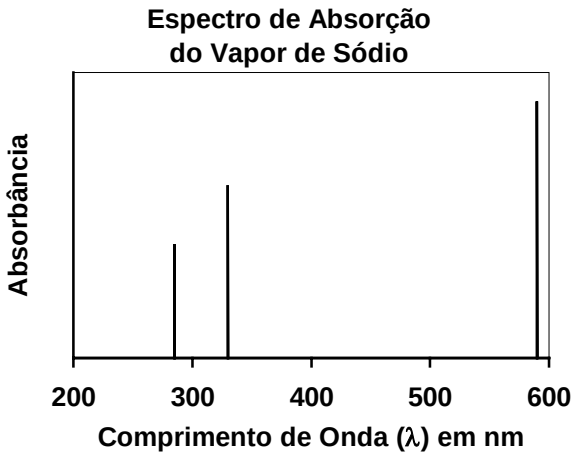
Essa é a energia da partícula (um fóton) de luz. A energia do conjunto de fótons se deslocando no espaço seria dada por $E = Nh\nu$, onde "N" seria o número de fótons.

A INTERAÇÃO DA LUZ COM A MATÉRIA

A teoria quântica, modelo atual da estrutura química, informa que os níveis de energia dos elétrons em átomos neutros são quantizados, isto é, os elétrons assumem estados discretos[1] de energia e só passam de um nível de energia para outro se receberem uma quantidade exata. Essa energia pode ser muito alta, e fazer com que o elétron saia da estrutura atômica e o átomo neutro torne-se um íon. A partir desse limite, que é a energia de ionização, o átomo neutro passa a poder receber qualquer quantidade de energia e não mais "pacotes discretos". Cada elemento químico

[1]Discreto, nesse caso, quer dizer uma energia fixa e definida em cada nível.

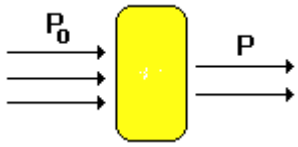
tem estrutura eletrônica e níveis de energia diferenciados, tem uma energia de ionização característica e absorve uma série diferente de "pacotes discretos"[2]:



COMO E PARA QUE MEDIR A ABSORÇÃO DE LUZ

O que se mede *diretamente* não é a quantidade de luz absorvida. Só se poderia fazer isto se houvesse um detector junto a cada átomo, para ver se ele absorveu ou não o fóton. O que se faz normalmente é medir a luz que consegue passar, e não a luz que é absorvida.

Se um feixe de luz com intensidade P_o é incidido sobre a região que contém os átomos capazes de absorver, após passar pela região, ele terá uma nova intensidade P, menor do que P_o, pois uma parte da luz foi absorvida. A nova intensidade é então detectada.



A intensidade de P depende da intensidade de P_o, da concentração dos átomos na região, da distância percorrida pelo feixe de luz, do λ que incide e, é claro, de que espécie são os átomos.

Para medir concentração, os outros fatores que não sejam a concentração dos átomos não podem variar e deve-se manter:

- o mesmo comprimento de onda para o mesmo tipo de amostra.
- a mesma distância percorrida.
- a mesma intensidade de P_o.

Como P depende de P_o, há que se garantir que P_o é sempre igual nas diferentes medições. Para escapar desse problema, mede-se a razão P/P_o, e não P sozinho. Essa razão é chamada de transmitância (T), definida como: $T = \frac{P}{P_o}$

[2] A unidade de absorção no espectro, absorbância, será explicada mais adiante.

Essa razão independe da intensidade isolada de P ou de P_o. Utiliza-se também a porcentagem de transmitância (%T), onde %T = 100 T. Os valores de T vão de 0 a 1, e a porcentagem[3] de T vai de 0 a 100. A medida de P_o é feita com a região desprovida dos átomos que absorvem, por exemplo. Dessa forma, o decréscimo de transmitância em P será devido única e exclusivamente à ação da espécie atômica absorvente.

A transmitância não estabelece uma relação linear com a concentração, mas sim uma relação exponencial inversa, isto é:

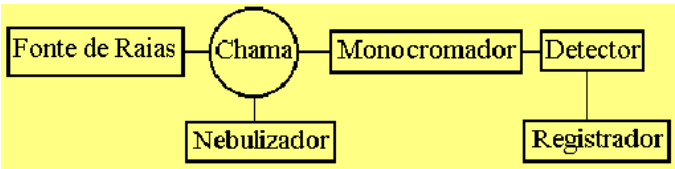
$$T = 10^{-kC}$$

Onde k é uma constante de proporcionalidade, que pode ser alterada pelas condições experimentais, e C é a concentração.

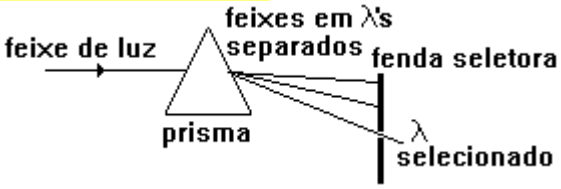
Para escapar de uma relação matemática trabalhosa, utiliza-se o logaritmo do inverso da transmitância, denominado de absorbância (A), que é então diretamente proporcional à concentração. Esta última equação é chamada de lei de Lambert-Beer.

$$A = \log\frac{1}{T} \Rightarrow A = kC$$

Um aparelho concebido para medir a transmitância tem uma **fonte** de luz que emite os comprimentos de onda apropriados. Após essa fonte de luz, existe a **região que contém a espécie atômica**. Após essa região, um **monocromador**, dispositivo que seleciona o comprimento de onda que incide sobre a amostra. Depois do monocromador, existe um **detector** que gera um sinal elétrico proporcional à intensidade de luz percebida. Este sinal elétrico é repassado a um **registrador** qualquer (voltímetro, amperímetro, etc.) e, dependendo do tipo de sinal elétrico gerado, pode ainda ser transformado num sinal digital e armazenado por um computador.



Os monocromadores mais sofisticados são os que contêm prisma ou rede de difração. Um monocromador com prisma teria o seguinte esquema básico:



Para selecionar uma outra faixa de comprimento de onda, basta que o prisma (ou a rede) esteja montado em uma base giratória. Ao girar o prisma, outros comprimentos de onda vão incidir sobre a fenda seletora. O mesmo efeito é obtido ao se girar a fenda ou mudar-se o ângulo de incidência do feixe de luz. Todo o conjunto do monocromador tem que estar fechado para evitar a interferência da luz ambiente.

[3]Se a amostra nada absorve, $P = P_o$ e T = 1. Se a amostra tudo absorve, P = 0 e T = 0.

ABSORÇÃO ATÔMICA

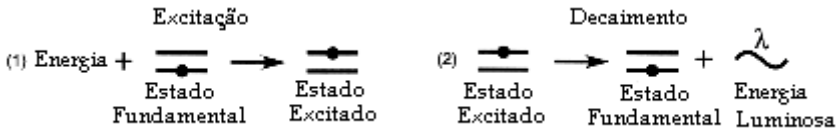
Emissão versus Absorção

A maioria dos equipamentos modernos de espectrofotometria atômica é capaz de medir tanto a radiação absorvida por uma espécie atômica como a sua emissão. Desta forma é muito importante para o operador compreender os processos que ocorrem em cada uma das técnicas.

Cada elemento tem um número específico de elétrons associados com seu núcleo. A configuração mais estável de um átomo é denominada "estado fundamental" e representa a forma como este é comumente encontrado no estado gasoso. Se uma determinada quantidade de energia é aplicada sobre o átomo e esta é absorvida, um dos elétrons mais externos será promovido a um nível energético superior, levando o átomo a uma configuração energética menos estável denominada "estado excitado". Uma vez que esta configuração é instável, o átomo retorna imediatamente para o "estado fundamental", liberando a energia absorvida sob a forma de luz. Esses dois processos (absorção e emissão de luz) são explorados, com fins analíticos, através das técnicas de Emissão Atômica e Absorção Atômica.

Emissão Atômica

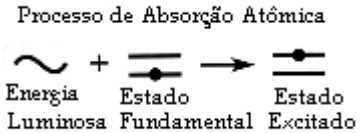
Na técnica de emissão atômica, estão envolvidos os processos de excitação (absorção de energia) e decaimento (liberação de energia), mostrados na figura.



Na técnica de emissão o átomo é colocado em um ambiente com alta disponibilidade de energia a fim de serem produzidos átomos no "estado excitado". Este ambiente pode ser obtido por meio de chama, em forno de grafite, ou, mais recentemente, através de um plasma. Nas fontes de luz para absorção atômica (lâmpadas de catodo oco), o estado excitado é obtido por colisão do átomo com partículas aceleradas (elétrons ou íons). Os átomos excitados, sendo instáveis, retornam espontaneamente para o "estado fundamental", emitindo luz. O espectro de emissão de uma espécie atômica consiste numa coleção de comprimentos de onda de emissão denominadas linhas de emissão, por causa de sua natureza discreta. A intensidade de uma linha de emissão aumenta na medida em que aumenta a proporção de átomos excitados para aquele estado específico de um dado elemento, em relação à população total dos átomos daquele elemento.

Absorção Atômica

O processo de absorção atômica pode ser representado pela figura:



Átomos no “estado fundamental” são capazes de absorver energia luminosa de um comprimento de onda específico, alcançando um “estado excitado”. Aumentando-se o número de átomos presentes no caminho ótico pode-se aumentar a quantidade de radiação absorvida. Medindo-se a variação da quantidade de luz transmitida, pode-se realizar uma determinação quantitativa do analito presente. Na técnica de absorção atômica, fontes especiais de luz conjugadas com sistemas eficientes de seleção de comprimentos de onda permitem a determinação específica de elementos.

Emissão Atômica versus Absorção Atômica

Como podemos ver, existem algumas diferenças básicas entre as técnicas de emissão e absorção atômica. Na técnica de emissão, a chama serve para dois propósitos: (i) ela converte o aerossol da amostra em um vapor atômico (onde se encontram átomos no “estado fundamental”) e (ii) excita, termicamente, estes átomos, levando-os ao “estado excitado”. Quando estes átomos retornam ao estado fundamental, eles emitem a luz que é detectada pelo instrumento. A **intensidade de luz emitida** está relacionada com a **concentração** do elemento de interesse na solução.

Na absorção atômica, a única função da chama é converter o aerossol da amostra em vapor atômico, que pode então absorver a luz proveniente de uma fonte primária. A **quantidade de radiação absorvida** está relacionada com a **concentração** do elemento de interesse na solução.

INSTRUMENTAÇÃO PARA ABSORÇÃO ATÔMICA

Como visto na introdução, os instrumentos empregados na técnica de Absorção Atômica possuem cinco componentes básicos :

1 - A fonte de luz, que emite o espectro do elemento de interesse,

2 - A “célula de absorção”, na qual os átomos da amostra são produzidos,

3 - O monocromador, para a dispersão da luz e seleção do comprimento de onda a ser utilizado,

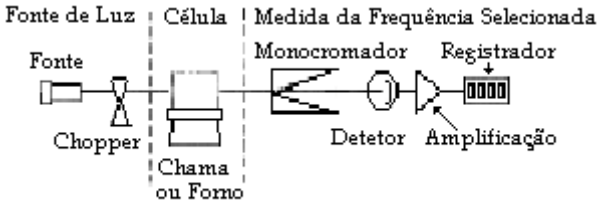
4 - O detector, que mede a intensidade de luz, transforma este sinal luminoso em um sinal elétrico e o amplifica.

5 - Um *display (ou registrador)* que registra e mostra a leitura depois do sinal ser processado.

Existem dois tipos básicos de instrumentos para Absorção Atômica: o de **feixe simples** e o de **feixe duplo**.

Espectrômetro de Feixe Simples

Um diagrama esquemático de um instrumento está mostrada na figura 3:

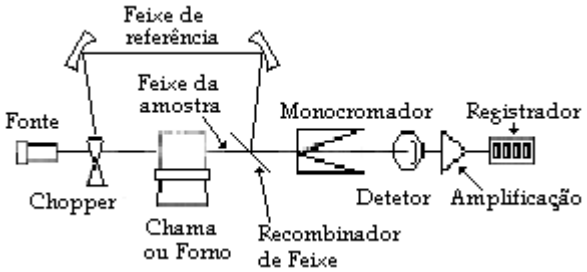


A fonte de luz (lâmpada de catodo oco ou lâmpada de descarga sem eletrodos) emite o espectro específico do elemento da qual é feita, que é focalizado através da célula e do monocromador.

A fonte de luz deve ser modulada (eletronicamente ou mecanicamente) para diferenciar a luz proveniente da própria fonte daquela proveniente da emissão da chama. O monocromador separa a luz em seus diferentes comprimentos de onda, isolando um comprimento de onda específico para alcançar o detector que, na maioria das vezes, é uma fotomultiplicadora. Esse comprimento de onda produz no detector uma corrente elétrica que é proporcional á intensidade de luz.

Espectrômetro de Feixe Duplo

Um esquema de um espectrômetro de feixe duplo pode ser visto na figura.



Neste tipo de instrumento a luz proveniente da fonte é dividida em dois feixes : (i) o feixe da amostra, que é focalizado na "célula" da amostra e (ii) o feixe de referência que passa ao redor da "célula" contendo a amostra. Neste sistema, o sinal analítico representa a razão entre as intensidades de luz do feixe da amostra e do feixe de referência. Desta forma, flutuações na intensidade de luz da fonte não são percebidas, uma vez que ambos os feixes sofrem as mesmas flutuações, que são canceladas no cálculo da transmitância. Este recurso torna o sinal muito mais estável.

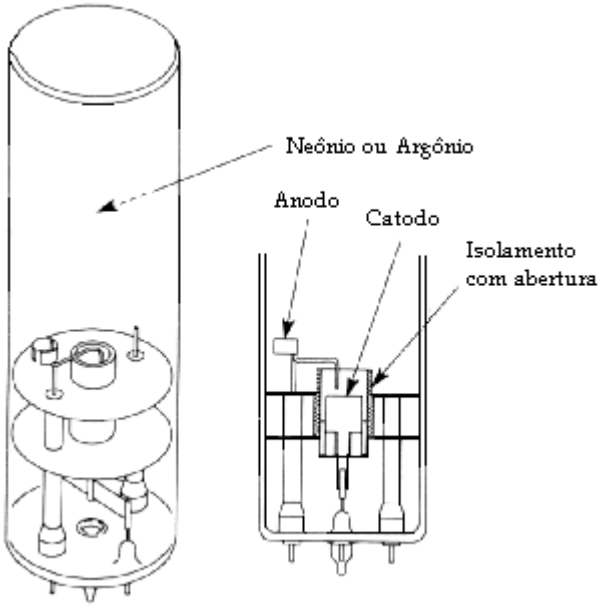
Fontes de luz para Absorção Atômica

Uma vez que os átomos absorvem luz de comprimentos de onda muito específicos, em absorção atômica, torna-se necessária a utilização de fontes que produzam um espectro de emissão composto por linhas estreitas do elemento de interesse e que não emitam radiação de fundo ou outras linhas estranhas. Essas fontes de linhas, de alta intensidade, conferem alta especificidade à técnica de absorção atômica, fazendo-a praticamente livre de interferências. As principais fontes usadas em absorção atômica são a lâmpada de catodo oco (LCO) e a lâmpada de descarga sem eletrodos (EDL).

A lâmpada de catodo oco é uma excelente fonte de linhas para a grande maioria dos elementos devido à sua estabilidade. Entretanto, no caso de alguns elementos mais voláteis, as lâmpadas de catodo oco possuem baixa intensidade de emissão e uma vida útil muito curta. Para estes elementos as EDL podem ser utilizadas. As fontes EDL emitem radiação mais intensa do que as LCO, conferindo maior precisão e sensibilidade às análises.

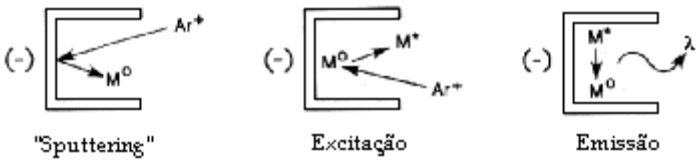
Lâmpadas de Catodo Oco (LCO)

A figura mostra o esquema de uma lâmpada de catodo oco:



Nas LCO o catodo é construído inteiramente, ou em parte, do metal que se deseja o espectro. Seu formato é cilíndrico, sendo totalmente oco. O anodo (que pode ser um fio de tungstênio) e o catodo são selados em uma cápsula de vidro preenchida com um gás inerte à baixa pressão, geralmente neônio ou argônio. O melhor gás deve ser selecionado segundo alguns critérios: (i) aquele que gerar menor interferência na determinação do analito, (ii) aquele que confere maior intensidade de radiação à fonte e (iii) aquele que é mais inerte. A janela por onde a radiação passa deve ser feita de quartzo, pois o vidro absorve na faixa do ultravioleta. Existem, no mercado, LCOs disponíveis para 64 elementos.

O processo de emissão em uma lâmpada de catodo oco está ilustrado abaixo:



Um potencial elétrico (300 a 500 V) é aplicado entre o anodo e o catodo, e a descarga elétrica ioniza alguns átomos do gás de preenchimento. Os íons positivos formados colidem com o cátodo carregado negativamente, deslocando átomos do elemento de interesse que estavam depositados sobre a superfície do catodo (o processo todo é denominado "sputtering"). Posteriormente, os átomos metálicos deslocados são excitados através do choque com os íons do gás ou com os elétrons. Ao voltarem para o estado fundamental, estes átomos liberam a energia absorvida sob a forma de luz, resultando em um espectro de emissão de linhas.

As lâmpadas LCO possuem um tempo de vida útil limitado. Com o seu uso contínuo, o processo de "sputtering" remove átomos do metal do catodo, depositando-os nas paredes do tubo de vidro. Este processo provoca uma diminuição da intensidade de emissão e ocorre mais rapidamente em lâmpadas de elementos mais voláteis.

Lâmpadas Multi-elementares

O catodo de uma LCO deve ser construído a partir do metal puro, de modo que o espectro de emissão desta lâmpada contenha somente as linhas de emissão do elemento de interesse. Entretanto, é possível construir um catodo a partir de uma liga contendo diversos metais. A lâmpada resultante, dita multi-elementar, pode ser usada como uma fonte eficiente para a determinação de todos os metais constituintes do catodo. Existem, atualmente, 17 tipos de lâmpadas multi-elementares disponíveis no mercado. Nem todos os metais podem ser usados em combinações devido a limitações metalúrgicas e espectrais. Certos elementos não formam ligas ao serem combinados, ou possuem raias importantes que se sobrepõem.

A intensidade de emissão de uma lâmpada multi-elementar, para um dado elemento, é consideravelmente menor do que a intensidade de emissão para o mesmo elemento, quando se utiliza uma lâmpada mono-elementar. Deste modo, quando empregamos uma lâmpada multi-elementar a relação sinal/ruído pode influenciar decisivamente a precisão das análises e o limite de detecção. Pode-se, então, concluir que, quando se trabalha próximo ao limite de detecção ou quando se requer uma análise mais precisa, é imperativo utilizar uma lâmpada mono-elementar.

Corrente da Lâmpada

Cada lâmpada tem uma corrente ótima de trabalho que depende, basicamente, do seu tamanho, do tipo de gás interno, da pressão deste gás e do material do qual o catodo é feito. À medida que a corrente de trabalho aumenta, a intensidade de emissão também aumenta, alcançando um ponto máximo, que é a corrente ótima, a partir do qual a intensidade de emissão diminui. Correntes de trabalho muito altas produzem uma nuvem de vapor atômico muito densa ao redor do catodo, de modo que os átomos mais externos desta nuvem absorvem parte da radiação produzida pela lâmpada (auto-absorção), diminuindo a sua eficiência. Correntes de trabalho muito baixas produzem luz de baixa intensidade, fazendo o detector trabalhar em condições inapropriadas para compensar esta baixa intensidade.

À medida que a lâmpada é utilizada, torna-se necessário um aumento da corrente de trabalho desta lâmpada, de modo que ele produza uma intensidade de emissão semelhante ao longo do tempo. O tempo de vida útil de cada lâmpada depende da freqüência de utilização e dos cuidados tomados durante a operação (deve-se evitar trabalhar com a lâmpada em uma corrente acima da necessária). Antes da operação, as LCO devem ser pré-aquecidas durante um tempo, que pode variar de 10 a 20 minutos, dependendo do tipo de lâmpada. Em equipamentos de feixe duplo este tempo de aquecimento não é necessário, podendo-se trabalhar imediatamente.

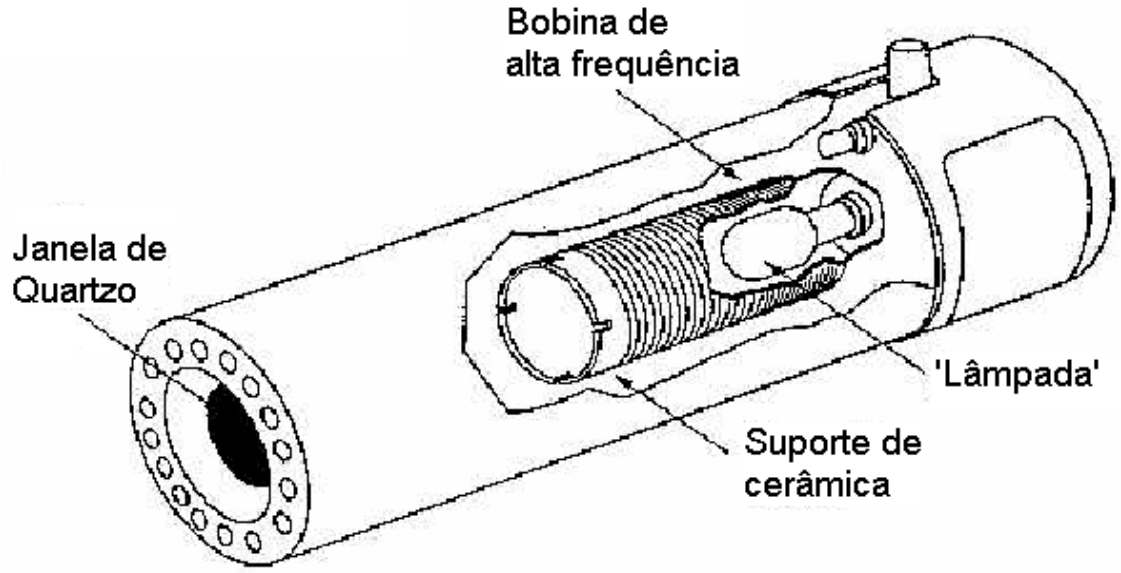
Lâmpadas de Descarga sem Eletrodos (EDL)

As EDLs são fontes empregadas em absorção atômica, alimentadas com energia na faixa das freqüências de rádio. Elas produzem espectros intensos, de linhas estreitas, com pouca auto-absorção. Nas EDLs, uma pequena quantidade do elemento ou de um sal do elemento (ou ainda a combinação das duas coisas), é selada dentro de um bulbo de quartzo ou de vidro junto com uma pequena quantidade de um gás inerte. Este bulbo é então colocado dentro de um cilindro cerâmico que é envolvido por uma bobina helicoidal ressonante, que irá gerar a energia empregada para o

processo de atomização. Quando um campo de rádiofreqüência é aplicado (10 a 3000 MHz), através da bobina helicoidal, a energia gerada por este campo ioniza o gás inerte e excita os átomos metálicos dentro do bulbo que, quando voltam ao estado fundamental, liberam esta energia absorvida, emitindo luz com o espectro característico do elemento.

A maior vantagem da EDL é a sua alta intensidade, que pode ser várias ordens de grandeza maior do que a lâmpada de catodo oco usual. Esse aumento de intensidade não leva a um aumento de sensibilidade, mas pode, ocasionalmente, melhorar a razão sinal/ruído, levando a uma maior precisão e menor limite de detecção.

As EDL's são de grande vantagem para o trabalho na faixa de comprimento de onda abaixo de 200 nm, uma vez que aí são maiores as perdas da fonte de radiação pela absorção da luz pelo ar, chama e parte ótica do aparelho. As principais desvantagens das primeiras EDLs eram o tempo de vida curto e o longo tempo de aquecimento necessário para alcançar a intensidade máxima de emissão. Mas estes problemas foram contornados e atualmente algumas EDLs praticamente substituíram as LCO, como é o caso da lâmpada para determinação de arsênio.



SISTEMA NEBULIZADOR-QUEIMADOR

Produção do Vapor Atômico

A função da célula de absorção é converter a amostra em átomos no estado fundamental, no eixo ótico do sistema de absorção atômica, obtidos de maneira reprodutível, de modo que os dados obtidos sejam quantitativos. A amostra deve encontrar-se, inicialmente, na forma líquida. São várias as etapas envolvidas no processo de conversão da amostra líquida em átomos:

$$\underset{\text{solução}}{M^+X^-} \rightleftharpoons \underset{\text{névoa}}{M^+X^-} \rightleftharpoons \underset{\text{isolado}}{M^+X^-} \overset{\text{atomização}}{\rightleftharpoons} M + X$$

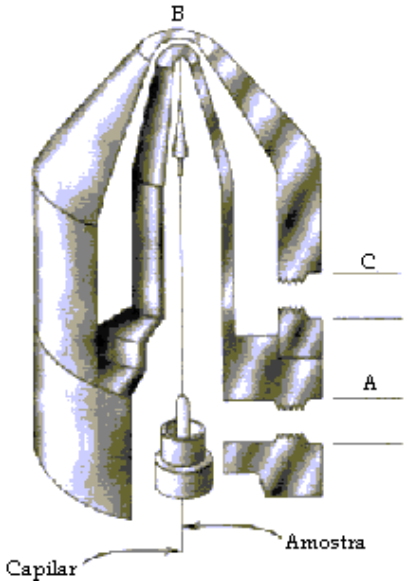
$$M \rightleftarrows M^* \text{ estado excitado}$$

O processo de nebulização é responsável pela conversão da amostra em pequenas gotículas, que são direcionadas para a chama, onde o solvente é evaporado, produzindo partículas secas. As partículas secas são fundidas e, posteriormente, vaporizadas. No último estágio os

átomos são dissociados, produzindo as espécies absorventes. Alguns processos indesejáveis podem ocorrer, como (i) excitação dos átomos pela chama, com a conseqüente emissão da energia de excitação; (ii) átomos excitados podem reagir com outros átomos e moléculas na chama produzindo espécies moleculares e/ou radicais, que produzem espectros moleculares; (iii) ionização dos átomos.

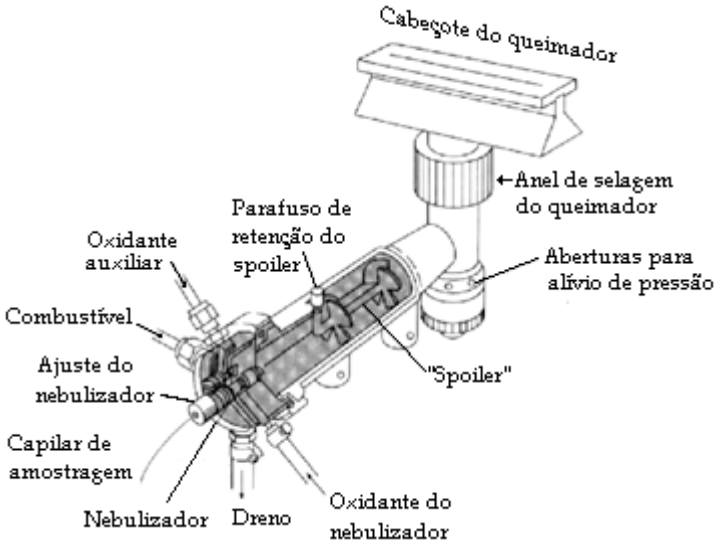
Nebulização da amostra

A nebulização é a produção de pequenas gotículas da amostra, sendo a primeira etapa na produção do vapor atômico. Um método comum de nebulização se dá pela utilização de um gás se movendo em alta velocidade e perpendicularmente à saída de um capilar, arrastando o líquido através do capilar por efeito Venturi, e espargindo o líquido em gotículas na saída do capilar: a nebulização pneumática. No queimador de consumo total, toda a amostra aspirada vai para a chama, independentemente do tamanho das gotículas.



Neste queimador, uma sobrepressão é criada na fenda (B) de saída dos gases oxidante (A) e combustível (C), que é onde se forma a chama. Esta sobrepressão é responsável pela aspiração da amostra, já que a pressão no topo do capilar é menor do que a pressão atmosférica à qual a amostra líquida está submetida. As gotículas são formadas durante o processo de transporte até o queimador pela alta velocidade do gás de arraste.

Estes queimadores estão em desuso, substituídos pelos que produzem pequenas gotas de líquido em uma câmara de pré-mistura, antes que a amostra chegue na chama. A figura mostra o esquema de um queimador de pré-mistura:



A câmara de pré-mistura é feita de Ryton (polipropileno), de modo a evitar problemas de corrosão e facilitar o escoamento eficiente do líquido (amostra) que é drenado durante a aspiração. Neste queimador o gás oxidante (ar) é introduzido a uma certa pressão, dentro do sistema de nebulização, gerando uma zona de baixa pressão na saída do capilar ao qual a amostra está ligada (efeito Venturi). Da mesma forma que no queimador de consuma total, a pressão atmosférica à qual a amostra é submetida é maior do que a pressão na saída do capilar, "empurrando" a amostra para o interior da câmara de pré-mistura. Durante esta etapa as pequenas gotículas são formadas.

Ao contrário do que ocorre no queimador de consumo total, nem todas as gotículas formadas são direcionadas para a chama, havendo uma seleção prévia daquelas que serão inseridas na célula de absorção. Esta etapa de seleção tem por objetivo inserir no caminho ótico gotas de tamanho uniforme, melhorando assim a precisão das medidas. Neste queimador apenas 5 % do líquido injetado alcança a chama, podendo este número variar dependendo do sistema de seleção utilizado (pérola de impacto ou *flow spoiler*).

Dois dispositivos básicos são empregados para a seleção das gotículas a serem injetadas, podendo ser utilizados separadamente ou em conjunto: (I) a pérola de impacto, construída em vidro de borosilicato, Pyrex, que intensifica o processo de formação das gotículas, selecionando as menores para serem injetadas na chama e desprezando as maiores através do dreno; e (II) o *flow spoiler*, construído em polipropileno, que são anteparos dispostos seqüencialmente, que tem por função permitir que apenas as menores gotas alcancem a chama. Neste processo as gotas maiores, e portanto mais pesadas, não conseguem se desviar dos anteparos, chocando-se com estes e sendo drenadas.

Pérola de Impacto versus Flow Spoiler

Algumas diferenças podem ser notadas no uso de um ou de outro sistema de seleção de gotículas utilizados em absorção atômica. De uma maneira geral, o *flow spoiler* confere à análise maior reprodutibilidade do que a pérola de impacto. Entretanto, observa-se, na prática, que a pérola de impacto confere maior sensibilidade à técnica. Estas observações são facilmente explicadas pelo fato de que a pérola de impacto permite a injeção de uma maior quantidade de material na chama e o *flow spoiler*, permite a injeção de uma nuvem de gotas mais homogênea. Esse efeito é mais pronunciado quando se utiliza a chama de óxido nitroso-acetileno ao invés da chama de ar-acetileno. A escolha por cada um dos sistemas de seleção pode ser resumidamente pautada em alguns pontos:

- Quando usar o *flow spoiler*?

1. Quando as soluções de análise contêm alta concentração de sólidos dissolvidos.
2. Quando as soluções de análise contêm componentes capazes de atacar o vidro da pérola de impacto, tais como soluções altamente alcalinas e soluções contendo HF.
3. Quando a análise requer o uso da chama de óxido-nitroso acetileno.

- Quando usar a pérola de impacto?

1. Quando se necessita de uma melhora na sensibilidade para a análise.

Cabeçotes para o Queimador

O cabeçote é o dispositivo onde se forma a chama. Ele é construído em titânio, resistente à corrosão e livre da maioria dos elementos determinados em absorção atômica. Existem atualmente três diferentes tipos, que podem ser acoplados ao queimador de pré-mistura para uso freqüente em absorção atômica: (i) cabeçote com fenda de comprimento de 10 cm, para uso com a chama de ar-acetileno, que possui um caminho ótico mais longo para análises mais sensíveis, (ii) cabeçote com fenda de 5 cm, empregado com a chama de óxido nitroso-acetileno que por ter uma velocidade maior de queima necessita de uma velocidade maior de saída do gás para evitar o retorno da chama e (iii) o cabeçote com três fendas, que pode ser utilizado com a chama de ar-acetileno em situações onde existe uma grande quantidade de sólidos dissolvidos nas soluções em análise.

Chama - Combustíveis e Oxidantes

Um grande número de combinações de combustível e oxidante pode ser usado para produzir a chama. Entretanto, as combinações mais comuns de oxidante/combustível, empregadas, atualmente, em absorção atômica são ar-acetileno e óxido nitroso-acetileno. Na escolha de uma chama para o trabalho prático, os parâmetros mais importantes a serem analisados são a temperatura da chama, a velocidade linear de queima e a razão entre o combustível e o oxidante (estequiometria da chama). A tabela 1 lista características de diversas combinações.

Tabela 1 – Composição, velocidade e temperatura para várias chamas utilizadas em AAS.

Combustível	**Oxidante**	**Vel. linear de queima (cm/s)**	**Temperatura Máxima (^oC)**
Propano	ar	82	1725
Hidrogênio	ar	320	2025
Acetileno	ar	160	2300
Hidrogênio	oxigênio	1300	2650
Propano	oxigênio	-	2900
Acetileno	oxigênio	1130	3050
Acetileno	óxido nitroso	285	2950

Inicialmente, os equipamentos para absorção atômica só utilizavam chamas de baixa temperatura (ar-acetileno, por exemplo), o que limitava a aplicação da técnica aos elementos capazes de serem convertidos em átomos nessas temperaturas. Posteriormente, chamas de mais alta temperatura passaram a ser empregadas como, por exemplo, a chama de O_2-acetileno. Entretanto, os problemas não foram de todo resolvidos, uma vez que a utilização de chamas com alta concentração de oxigênio favorecia a conversão de certos elementos em seus respectivos óxidos, que não se dissociavam na chama para formar os átomos requeridos. O ajuste da estequiometria da chama foi uma das alternativas tentadas, tornando a chama mais rica em combustível e criando um ambiente mais redutor. Porém esta alternativa aumentou muito o perigo

de se trabalhar com chamas de O_2-acetileno, uma vez que nestas condições a velocidade de queima desta chama é muito alta (3110 cm/s), aumentando muito o risco de *flashback* com a conseqüente explosão da câmara de mistura.

Em 1965, Amos e Willis propuseram a utilização de uma chama composta por óxido nitroso-acetileno, que alcança temperaturas bem mais altas que a chama de ar-acetileno e possui uma concentração de oxigênio livre relativamente baixa, além de queimar a uma velocidade (180 cm/s) que permite uma operação segura, mesmo utilizando os queimadores de pré-mistura. Para a utilização desta chama é necessária a utilização de um cabeçote para queimador apropriado, capaz de suportar as altas temperaturas produzidas. A chama de óxido nitroso-acetileno é largamente utilizada na determinação de vários elementos metálicos que possuem uma forte tendência a formar óxidos refratários, tais como Al, Zr, Cr, Ca , etc.

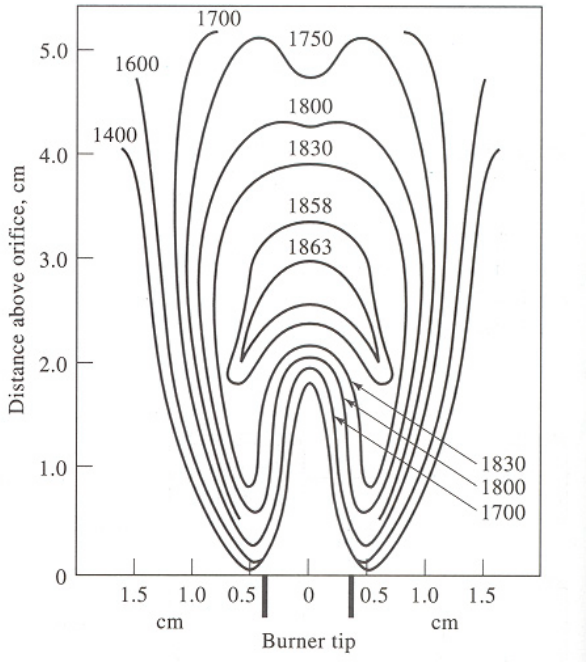
Atualmente, a chama de ar-acetileno é preferencialmente utilizada na determinação de aproximadamente 35 elementos. Sua temperatura pode alcançar 2300°C e pode ser utilizada com qualquer cabeçote. Usualmente, trabalha-se com um consumo de acetileno de cerca de 4 litros/minuto. Alguns cuidados devem ser observados quando se utiliza a chama de ar acetileno, principalmente aquele relacionado com a pressão do gás no tanque. O acetileno comercial é vendido em tanques de diferentes tamanhos com o gás dissolvido em acetona. Deve-se evitar que a pressão no tanque de gás seja menor do que 75 psig, para evitar o arraste de acetona, que afetaria a transparência da chama, além de alterar a sua temperatura. A acetona pode ainda causar forte contaminação na determinação de alguns elementos.

Eventualmente, outras chamas podem ser utilizadas em absorção atômica, tais como a chama de ar-hidrogênio e a chama de argônio-hidrogênio-ar. A chama de ar-hidrogênio pode alcançar uma temperatura máxima de aproximadamente 2000°C, enquanto a chama de argônio-hidrogênio-ar é utilizada na determinação de elementos que se ionizam a baixas temperaturas, uma vez que a sua temperatura máxima é extremamente baixa, tipicamente 800°C. A chama de ar-hidrogênio é mais empregada em procedimentos para a determinação de metais alcalinos, pois sua baixa temperatura minimiza os efeitos de ionização na chama. A chama de argônio-hidrogênio-ar pode ser utilizada na determinação de arsênio e selênio. Em ambos os casos, devido às baixas temperaturas alcançadas, diversos problemas podem ser verificados, tais como interferências químicas e de matriz.

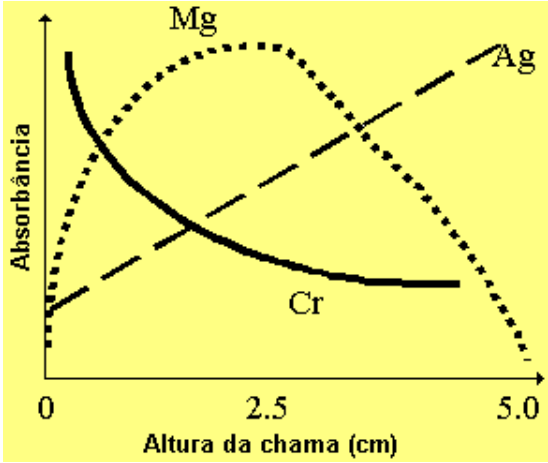
Chama – Distribuição da população de átomos

A chama não é uniforme ao longo do seu comprimento. À medida que se distancia do queimador, ela muda em forma, temperatura e composição. Em vista do processo de produção do estado atômico, é compreensível que o tempo de vida dos átomos livres seja limitado e que a maior concentração destes átomos seja encontrada numa altura de chama definida, que seria, é claro, o melhor ponto para a passagem do feixe de luz.

Esta altura ótima varia com o solvente e os outros componentes da solução, pois todos podem modificar a liberação da espécie em estudo para atingir o estado atômico. O fluxo dos gases para a chama altera também, é claro, as temperaturas (e a população de átomos) ao longo de toda a chama.



Mas mesmo que todas essas condições se mantenham constantes, a mudança do analito também afeta a altura ótima em que se encontra a maior população de átomos livres, como pode ser visto no gráfico.



MONOCROMADOR

A função do monocromador é isolar totalmente a linha espectral desejada, evitando que outras linhas alcancem o detector. Dois parâmetros básicos controlam a capacidade do monocromador em separar as linhas de um espectro: (i) a abertura da fenda de entrada, que é o espaço físico por onde a radiação pode penetrar no sistema monocromador e (ii) o poder de resolução do elemento dispersor, que na grande maioria das vezes é uma rede de difração.

Na realidade, a influência da abertura da fenda pode ser discutida sobre dois aspectos. Ela controla o poder de resolução do monocromador e também, a quantidade de radiação que alcança o detector (fotomultiplicadora). A quantidade de radiação que alcança o detector não pode ser pequena pois implicaria a necessidade de maior amplificação eletrônica do sinal, já que a quantidade de radiação não seria capaz de gerar um sinal significativo. Quanto maior a amplificação eletrônica do sinal, maior o nível de ruído no sinal. O ruído é todo sinal gerado a partir de variações eletrônicas da instrumentação e que não corresponde a um sinal analítico, causando grandes inconvenientes para a precisão e exatidão da análise. Assim a fenda ótima é

aquela que permite uma boa resolução das linhas espectrais, sem sacrifício da radiação que alcança o detector, ou seja, é aquela que leva à melhor **razão sinal/ruído**.

INTERFERÊNCIAS

A absorção atômica é uma técnica muito específica e com muito poucas interferências. As que existem, podem ser classificadas em seis categorias: interferência química, interferência de ionização, interferência de matriz, interferência de emissão, interferência espectral, interferência de fundo. Como são muito bem determinadas, existem métodos acessíveis que podem corrigir a maioria dos problemas.

Interferência Química

Se a amostra na chama pode produzir um composto termicamente estável do analito que se quer analisar e que não se decompõe com a energia da chama, a população de átomos do analito que podem absorver será reduzida. Isto diminuirá a sensibilidade da análise.

Normalmente este problema é resolvido de duas maneiras: ou uma temperatura mais alta da chama (onde o composto é instável e pode ser quebrado), ou a adição de um agente seqüestrante. Este agente seqüestrante é um cátion que compete com o analito de interesse pela formação do composto estável. Se o agente seqüestrante está em concentração mais alta, o analito de interesse é liberado para formar o estado atômico.

Um bom exemplo de agente seqüestrante é a adição de lantânio na determinação de Ca em amostras que contém fosfato. A adição de lantânio em excesso, que também forma um composto termicamente estável com o fosfato, libera o cálcio para o estado atômico e permite que ele seja detectado com boa sensibilidade, mesmo quando se usa ar/acetileno como mistura para produzir chama. No caso de se usar óxido nitroso/acetileno, esta técnica não é necessária, já que esta chama é bem mais quente e consegue quebrar o fosfato de cálcio.

Interferência de Ionização

A interferência de ionização ocorre quando a temperatura da chama é muito alta para o analito e, por isso, tem energia suficiente para levá-lo além do estado atômico neutro e produzir íons. Isto também abaixa a população de átomos que podem absorver.

Uma estratégia para resolver este problema é adicionar um supressor de ionização à amostra, padrões e branco. Os mais comuns são K, Na, Rb e Cs, metais alcalinos que se ionizam facilmente e tornam a chama rica em elétrons, desfavorecendo a formação de outros cátions. O analito presente na amostra se ionizará menos facilmente.

Outra estratégia é trabalhar com chamas mais frias, que diminuem os efeitos da ionização.

Interferência de Matriz

As interferências de matriz podem aumentar ou diminuir o sinal. Elas ocorrem por que as características físico-químicas da matriz de amostra (viscosidade, velocidade de queima, tensão superficial), podem diferir consideravelmente dos padrões da curva de calibração. Isto pode ocorrer pela diferença na concentração de sais, ácidos, ou bases dissolvidos; pelo uso de solventes

diferentes; ou quando as temperaturas de padrões e amostra estão muito diferentes. Quando não for possível reproduzir ou aproximar as condições da amostra nos padrões, recomenda-se utilizar a técnica da adição-padrão.

Interferência de Emissão

Se o analito de interesse emite com muita intensidade, poderá ocorrer uma diminuição da absorbância, pela diminuição da população de átomos no estado fundamental. A modulação do sinal da lâmpada elimina o problema do detector medir o sinal de emissão da chama misturado com o sinal vindo da lâmpada. A utilização de chamas mais frias pode diminuir a queda da absorbância.

Interferência Espectral

Em alguns casos raros pode ocorrer que dois elementos presentes na amostra absorvam na mesma linha espectral escolhida. Se o problema for detectado, a solução é simples: basta trocar a linha espectral utilizada. É muito importante a obtenção prévia da informação de quais elementos podem interferir na raia utilizada e se há possibilidade de que eles estejam na amostra, para que isto possa ser confirmado e o erro possa ser corrigido.

Interferência de fundo

Este problema também não pode ser corrigido pela técnica da adição padrão e ocorre pelo espalhamento de luz, causado por partículas presentes na chama, ou pela absorção de luz, causada por fragmentos moleculares de materiais provenientes da matriz de amostra.

Para solucionar o problema, a absorbância de fundo deve ser determinada e subtraída do total. Esta determinação é facilitada pelo fato do analito absorver numa raia estreita e o fundo formar uma banda larga de absorção. Pode-se então utilizar uma lâmpada acessória que emita um espectro contínuo, como a lâmpada de deutério. Ora a amostra recebe a luz da lâmpada de catodo oco, ora a amostra recebe o sinal da lâmpada de deutério. Como o analito absorve muito pouco do espectro contínuo, a absorbância do contínuo é toda da interferência e pode ser subtraída da absorbância total medida com a lâmpada de catodo oco.

BIBLIOGRAFIA

-Principles of Instrumental Analysis; Skoog, Holler & Nieman; 5ª edição; Saunders College Publishing, 1998.

-Manual do AAnalyst 100, Perkin Elmer.

-Atomic Absorption Spectroscopy; Juan Ramírez-Muñoz; Elsevier Publishing Company, 1968.

-Flame Emission and Atomic Absorption Spectrometry, Volume 1, Theory; J. A. Dean & T. C. Rains; Marcel Dekker, Inc., 1969.