

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MODIFICADORES
QUÍMICOS PARA FÓSFORO EM FORNO DE GRAFITE USANDO
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE FONTE DE LINHA
E FONTE CONTÍNUA DE ALTA RESOLUÇÃO**

MORGANA BAZZAN DESSUY

Porto Alegre, maio de 2007.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MORGANA BAZZAN DESSUY

**INVESTIGAÇÃO DO COMPORTAMENTO DE MODIFICADORES
QUÍMICOS PARA FÓSFORO EM FORNO DE GRAFITE USANDO
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE FONTE DE LINHA
E FONTE CONTÍNUA DE ALTA RESOLUÇÃO**

Dissertação apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de Mestre em Química

Profa. Dra. Maria Goreti R. Vale

Orientadora

Profa. Dra. Márcia Messias da Silva

Co-orientadora

Porto Alegre, maio de 2007.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais.

SINCEROS AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo incentivo, apoio e compreensão.

Às Professoras Maria Goreti e Márcia Messias, pela valiosa orientação, incentivo, confiança e paciência.

Ao professor Dr. Bernhard Welz pela oportunidade de realizar o estudo com o HR-CS AAS e pela sua contribuição, que foi fundamental para a concretização deste trabalho.

Ao Fábio e Daniel, pela grande ajuda e paciência nos experimentos realizados na UFSC.

Ao grupo do laboratório, pela ajuda e apoio. Deste convívio nasceram grandes amizades.

À minha amiga Cris, pela grande ajuda e hospedagem nas minhas idas à Florianópolis.

Aos meus amigos, pelo incentivo e bons momentos de descontração.

À CAPES, pela bolsa concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul pelo suporte financeiro deste trabalho através do projeto PROAD 3 Processo nº 0521850.

Aos professores e ao Programa de Pós-Graduação do Instituto de Química da UFRGS, pela oportunidade.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

Muito obrigada.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

1. Trabalhos resumidos apresentados em eventos

1.1. VII European Furnace Symposium on Atomic Absorption Spectrometry, 2006

Título: Investigation of chemical modifiers for the determination of phosphorus in a graphite furnace using High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry

Autoria: Maria Goreti R. Vale, Morgana B. Dessuy, Fábio G. Lepri, Daniel L. G. Borges, Bernhard Welz, Uwe Heitmann

Sessão: Oral

Local: Rússia

1.2. Ninth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, 2006

Título: Investigation of chemical modifiers for phosphorus in a graphite furnace using High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry

Autoria: Fábio G. Lepri, Morgana B. Dessuy, Maria Goreti R. Vale, Daniel L. G. Borges, Bernhard Welz, Uwe Heitmann

Sessão: Poster

Local: Venezuela

1.3. Colloquium Analytische Atomspektroskopie CANAS 07, 2007

Título: High-resolution continuum source atomic absorption spectrometry for the investigation of phosphorus in a graphite furnace using different chemical modifiers

Autoria: Bernhard Welz, Fábio G. Lepri, Daniel L. G. Borges, Morgana B. Dessuy, Maria Goreti R. Vale, Uwe Heitmann

Sessão: Poster

Local: Alemanha

1.4. IV Congreso Argentino de Química Analítica, 2007: Aceito

Título: Investigação de modificadores químicos para determinação de fósforo em forno de grafite usando espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

Autoria: Márcia M. Silva, Morgana B. Dessuy, Fábio G. Lepri, Bernhard Welz, Daniel L. G. Borges, Maria Goreti R. Vale, Uwe Heitmann

Sessão: Poster

Local: Argentina

2. Artigos completos publicados em periódicos

2.1. Investigation of chemical modifiers for phosphorus in a graphite furnace using high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry.

Autoria: Fábio G. Lepri, Morgana B. Dessuy, Maria Goreti R. Vale, Daniel L. G. Borges, Bernhard Welz, Uwe Heitmann

Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy, 61, 934 - 944, 2006.

2.2. Investigation of phosphorus atomization using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry.

Autoria: Morgana B. Dessuy, Maria Goreti R. Vale, Fábio G. Lepri, Bernhard Welz, Uwe Heitmann

Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy, doi:org/10.1016/j.sab.2007.04.008

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABELAS	iv
LISTA DE ABREVIATURAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT.....	vii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Espectrometria de Absorção Atômica.....	3
2.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS).....	3
2.1.2. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte de Contínua (HR-CS AAS).....	6
2.1.3. Espectrometria de absorção atômica com Forno de Grafite (GF AAS).....	11
2.2. Determinação de Fósforo.....	12
2.2.1. Determinação de Fósforo por Espectrometria de Absorção Atômica.....	13
2.2.2. O Uso de Modificadores Químicos para Determinação de Fósforo por GF AAS.....	16
3. PARTE EXPERIMENTAL	18
3.1. Equipamentos	18
3.2. Materiais.....	20
3.2. Reagentes e soluções	20
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1. ESTABELECIMENTO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE TRABALHO.....	22
4.2. Avaliação do Sinal Analítico para Fósforo com Diferentes Modificadores Químicos Usando HR-CS AAS.....	23
4.2.1. Fósforo sem Modificador	23
4.2.1.1. Fósforo sem Modificador Usando Plataforma de Grafite.....	23
4.2.1.2. Fósforo sem Modificador Usando Plataforma de Tântalo.....	27
4.2.2. Modificador nitrato de lantânio	28
4.2.3. Modificador Paládio	31
4.2.4. A Mistura de Paládio e Cálcio como Modificador	33

4.2.5.	Modificador Fluoreto de Sódio.....	36
4.3.	OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA DE ATOMIZAÇÃO.....	38
4.4.	ESTABELECIMENTO DAS CURVAS DE PIRÓLISE.....	39
4.5.	ESTABELECIMENTO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	40
4.5.1.	Curvas de calibração sem modificador.....	41
4.5.1.1.	Curvas de calibração sem modificador usando HR-CS AAS.....	41
4.5.1.2.	Curvas de calibração sem modificador usando LS AAS.....	44
4.5.2.	Curvas de Calibração com Nitrato de Lantânio.....	46
4.5.3.	Curvas de Calibração com Paládio.....	53
4.5.4.	Curvas de Calibração com Paládio e Cálcio.....	60
4.5.5.	Curvas de calibração com Fluoreto de Sódio.....	63
5.	CONCLUSÕES	67
6.	ETAPAS FUTURAS	69
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática de um HR-CS AAS.....	8
Figura 2.	Curvas de pirólise para 0,25 µg de fósforo a 327,040 nm, utilizando HR-CS AAS com e sem 10 µg de Ca como modificador químico.....	23
Figura 3.	Sinal de absorvância resolvido no tempo para 10 µg de fósforo, usando HR-CS AAS sem adição de modificador: (a) tempo de atomização 3 s; (b) tempo de atomização 12 s.....	24
Figura 4.	Espectro de absorvância para 10 µg de fósforo usando HR-CS AAS, sem adição de modificador: (a) espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda; (b) espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda, usando um tempo de integração de 0,7 s.....	26
Figura 5.	Espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda para 4 µg de fósforo, usando HR-CS AAS, sem adição de modificador, usando plataforma de tântalo.....	28
Figura 6.	Espectro de absorvância para 1 µg de fósforo, usando HR-CS AAS, com 10 µg de lantânio como modificador: (a) espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda; (b) espectro de absorvância resolvido no comprimento de onda depois da subtração do espectro de PO, usando LSBC.....	30
Figura 7.	(a) espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda obtido pela “atomização” de 20 µL de HNO ₃ 5 mol L ⁻¹ ; (b) espectro de absorvância integrada resolvido no tempo e comprimento de onda para 1µg de fósforo com adição de 10 µg de lantânio como modificador após subtração do espectro de NO e do espectro do PO usando LSBC.....	31
Figura 8.	Espectro de absorvância para 1 µg de fósforo usando HR-CS AAS, com 20 µg de paládio como modificador: (a) espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda; (b) espectro de absorvância resolvido no comprimento de onda depois da subtração do espectro de PO, usando LSBC.....	33
Figura 9.	Espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda para 1 µg de fósforo, a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, com 20 µg de paládio e 5 µg de	35

	cálcio como modificadores. (a) sem correção por LSBC; (b) após subtração do espectro de NO e do espectro do PO usando LSBC.....	
Figura 10.	Espectro de absorvância para 1 µg de fósforo usando HR-CS AAS, com adição de 20 µg de NaF como modificador: a) espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda; b) espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda após a subtração do espectro do PO usando LSBC.....	37
Figura 11.	Curvas de pirólise para fósforo, usando HR-CS AAS e CP±1; sem LSBC.....	40
Figura 12	Curvas de calibração para fósforo usando HR-CS AAS, sem modificador e forno com plataforma de grafite.....	42
Figura 13.	Curva de calibração para fósforo, usando HR-CS AAS, sem modificador e forno de grafite com plataforma de tântalo.....	43
Figura 14.	Perfil de absorvância para diferentes massas de fósforo usando LS AAS, sem modificador químico e forno de grafite com plataforma de grafite.....	45
Figura 15.	Otimização da massa de modificador químico, lantânio, usando 3 µg de fósforo e HR-CS AAS.....	47
Figura 16.	Curvas de calibração para fósforo usando HR-CS AAS, utilizando La como modificador químico.	48
Figura 17.	Curva de calibração para fósforo, utilizando HR-CS AAS e 30 µg de La como modificador químico	50
Figura 18.	Perfil de absorvância para diferentes massas de fósforo usando LS AAS com corretor de deutério diferentes massas de La como modificador.....	51
Figura 19.	Curva de calibração para fósforo usando LS AAS e 30 µg de La como modificador químico: com e sem D ₂ como corretor de fundo.....	52
Figura 20.	Otimização da massa de modificador químico, paládio, usando 3 µg de fósforo e HR-CS AAS.....	54
Figura 21.	Curvas de calibração para fósforo utilizando HR-CS AAS e Pd como modificador químico.....	55
Figura 22.	Perfil de absorvância obtido para diferentes massas de fósforo, usando LS AAS com corretor de deutério e 300 µg de Pd como modificador.....	56
Figura 23.	Espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda para 3 µg de fósforo, usando HR-CS AAS, com adição de 300 µg de Pd como modificador.....	57
Figura 24.	Curva de calibração para fósforo, usando LS AAS e 300 µg de Pd como	58

	modificador: com e sem D ₂ como corretor de fundo.....	
Figura 25.	Perfil de absorvância obtido para solução branco, usando LS AAS, sem corretor de deutério, e 300 µg de Pd como modificador.....	58
Figura 26.	Curvas de calibração para fósforo, utilizando HR-CS AAS e 240 µg de Pd e 60 µg de Ca como modificador químico.....	60
Figura 27.	Perfil de absorvância obtido para diferentes massas de fósforo, usando LS AAS com corretor de deutério e 240 µg de Pd e 60 µg de Ca como modificador.....	61
Figura 28.	Curva de calibração para fósforo usando LS AAS, com e sem D ₂ como corretor de fundo, e 240 µg de Pd e 60 µg de Ca como modificador.....	62
Figura 29.	Espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda para 3 µg de fósforo, usando HR-CS AAS e 20 µg de NaF como modificador	64
Figura 30.	Perfil de absorvância obtido para diferentes massas de fósforo, usando LS AAS com corretor de deutério e 20 µg de NaF como modificador.....	65

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I.	Programa de temperatura para fósforo sem ou com diferentes modificadores químicos usado em LS AAS e HR-CS AAS.....	08
Tabela II.	Influência da temperatura de atomização nos valores de absorvância integrada para fósforo e para PO, medidos à 213,618 nm usando CP±2; 1 µg de fósforo na presença de 20 µg de NaF como modificador químico.....	38
Tabela III.	Equações das regressões lineares e fator de correlação obtido para as curvas de calibração feitas para fósforo usando HR-CS AAS e plataforma de grafite e de tântalo, sem modificador químico.....	44
Tabela IV.	Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração para fósforo sem modificador químico usando LS AAS e plataforma de grafite; curvas de calibração com e sem corretor de D ₂	46
Tabela V.	Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração feitas para fósforo, usando HR-CS AAS e La como modificador químico. Curvas de calibração corrigidas usando LSBC.....	49
Tabela VI.	Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração feitas para massas de 0,025 à 0,5 µg de fósforo com 30 µg de La, usando HR-CS AAS e LS AAS (λ 213,6 nm).....	53
Tabela VII.	Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração de fósforo, usando HR-CS AAS e 300 µg de Pd.....	59
Tabela VIII.	Equações das regressões lineares e fator de correlação para as curvas de calibração de fósforo, para 240 µg de Pd e 60 µg de Ca, usando HR-CS AAS e LS AAS.....	63
Tabela IX.	Equações das regressões lineares e fator de correlação das curvas de calibração para fósforo com 20 µg de NaF, usando HR-CS AAS e LS AAS.....	66

LISTA DE ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de absorção atômica (do inglês: Atomic absorption spectrometry).
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (do inglês: Inductively coupled plasma mass spectrometry).
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês: Graphite furnace atomic absorption spectrometry).
HR-CS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (do inglês: High resolution continuum source atomic absorption spectrometry).
LS AAS	Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (do inglês: Line source atomic absorption spectrometry).
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês: Flame atomic absorption spectrometry).
CP	Pixel central (do inglês: center pixel)
LSBC	Correção por algoritmo de mínimos quadrados (do inglês: Least Square Background Correction)
T _p	Temperatura de pirólise
T _a	Temperatura de atomização

RESUMO

Neste trabalho espectrometria de absorção atômica de fonte de linha (LS AAS) e de fonte contínua com alta resolução (HR-CS AAS) foram empregadas para investigar alguns modificadores, citados na literatura, para a determinação de fósforo usando forno de grafite. Modificadores químicos são necessários para produzir fósforo atômico e evitar a formação de subóxidos e outras moléculas voláteis. Com o emprego da HR-CS AAS ficou claro que, sem a adição de modificador, átomos de fósforo são formados somente numa reação secundária na parede do tubo. A medida de absorção, no início da fase de atomização, é inteiramente devido à molécula de PO. Paládio, paládio misturado com cálcio e lantânio, propostos como modificadores químicos para determinação de fósforo, foram os que produziram predominantemente fósforo atômico. Estes modificadores levaram, ainda a uma maior sensibilidade, em comparação com aquela obtida quando fluoreto de sódio foi empregado. O corretor de fundo de deutério não é capaz de corrigir eficientemente o fundo estruturado devido à PO, conseqüentemente, muitos dos resultados obtidos com LS AAS são artefatos. Constatou-se que HR-CS AAS é uma ferramenta bastante adequada para elucidar o comportamento do fósforo, podendo ser aplicada para outros elementos, pois toda a vizinhança da linha analítica é visível à alta resolução.

ABSTRACT

In this work line-source (LS) and high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry (HR-CS AAS) have been used to investigate some modifiers recommended in the literature for the determination phosphorus in a graphite furnace. Modifiers are necessary to produce phosphorus atoms and to avoid the formation of volatile suboxides and other molecules. Using HR-CS AAS it has been found that, without the addition of a modifier, phosphorus atoms are only formed in a secondary reaction on the wall of the graphite tube. The absorption measured at the beginning of the atomization stage is not due to phosphorus atoms, but to the PO molecule. Palladium, with or without the addition of calcium, and lanthanum, used as modifiers, produced predominantly atomic phosphorus. With these modifiers the sensitivity was also higher than that obtained with the sodium fluoride modifier. Deuterium background correction is not capable of correcting efficiently for the structured background due to PO and, consequently, many of the results obtained with LS AAS are artifacts. HR-CS AAS has been found to be an extremely useful tool to elucidate the behavior of phosphorus, and it might be equally useful for other analytes due to the visibility of the vicinity of the analytical line at high resolution.

1. INTRODUÇÃO

Fósforo é um nutriente essencial para a vida na terra, ocorrendo em solos e sedimentos, em águas naturais e residuais, nas de plantas, organismos e animais, sendo um elemento-chave, necessário para o crescimento de plantas e animais¹. Devido a sua reatividade, nunca ocorre na forma elementar, somente na forma de fosfatos estáveis. Ele está presente em complexos de DNA e RNA para armazenagem e transmissão de informações genéticas e, na forma de trifosfato de adenosina (ATP), para armazenagem e produção de energia². Fosfato e fosfolípidios são os maiores componentes estruturais de ossos e membranas celulares, respectivamente². Uma ampla variedade de produtos contendo fósforo está disponível, desde fertilizantes usados na agricultura a semicondutores para indústria de tecnologia. Portanto, um método simples, rápido e confiável para determinação de fósforo é de grande importância para diversas áreas, como, agricultura, medicina, metalurgia e meio ambiente^{1,2}.

O fósforo é um elemento que pode ser determinado pelas mais diversas técnicas analíticas, abrangendo desde métodos clássicos como gravimetria e espectrofotometria, aos modernos métodos instrumentais como espectrometria de absorção atômica (AAS). Entretanto, não é um elemento tipicamente determinado por AAS, devido às suas complexas características espectroquímicas. Ele tem três linhas de ressonância situadas entre 167,16 nm e 178,77 nm, no ultravioleta de vácuo, que não são acessíveis em espectrômetros de absorção atômica convencionais, alternativamente, o dublete não ressonante em 213,5-213,6 nm é usado para a análise. Neste caso, a determinação de fósforo torna-se fortemente dependente da temperatura, pois o analito além de ser atomizado, deve ser excitado. O fósforo é propenso a perdas por volatilização antes da etapa de atomização, na forma de espécies moleculares como PO e P₂. Portanto, a sua determinação requer o uso de modificadores químicos. O modificador químico é um reagente adicionado para converter o analito a uma forma termicamente mais estável e/ou facilitar a volatilização da matriz³.

Várias alternativas têm sido propostas para contornar os problemas relacionados às linhas de ressonância, entre elas o uso de bandas de PO². Dentro deste contexto, o instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) surge como uma nova possibilidade para determinação de fósforo via AAS. Usando uma fonte contínua todos os comprimentos de onda na faixa

de 189 a 900 nm são acessíveis. Portanto, as estruturas de absorção molecular podem ser usadas para determinação elementar, desde que a largura espectral dessas estruturas seja comparável à largura das linhas de absorção atômica, como é o caso para moléculas diatômicas⁴.

Este trabalho teve como principal objetivo a investigação de diferentes modificadores químicos para fósforo, usando Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS) e de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS). Durante toda a pesquisa o foco principal foi avaliar alguns modificadores, citados na literatura, quanto a sua capacidade de produzir fósforo atômico e evitar a formação de subóxidos voláteis. Posteriormente, após uma criteriosa investigação os resultados serão usados, em um trabalho futuro, para o desenvolvimento de método analítico para a determinação de fósforo por GF AAS usando LS e HR-CS.

Objetivos específicos:

- Investigação das linhas de absorção de fósforo e das bandas de absorção molecular de PO, produzidas entre 200 nm e 350, nm para definição do comprimento de onda de trabalho;
- Investigação de diferentes modificadores químicos quanto ao favorecimento da formação de fósforo atômico e molecular, usando HR-CS AAS;
- Otimização dos parâmetros instrumentais, como temperatura de pirólise e atomização, sem e com diferentes modificadores químicos, utilizando HR-CS AAS;
- Estudo da linearidade das curvas de calibração para fósforo atômico e total (atômico e molecular) com LS AAS e HR-CS AAS, empregando diferentes modificadores químicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA

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

A técnica analítica que utiliza o fenômeno de absorção de radiação de frequência específica por átomos livres (estado gasoso) para medir a concentração de analito em uma dada amostra é denominada espectrometria de absorção atômica (AAS). Um átomo no estado fundamental absorve quantidades de energia específicas, isto é, radiação de frequência definida, para ser excitado. A energia necessária para promover a excitação é relacionada ao comprimento de onda, ou frequência, pela equação de Planck:

$$E = hv = hc/\lambda$$

onde: E é a energia necessária para transição eletrônica no átomo; h é a constante de Planck; ν é a frequência de onda; c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda⁵.

A equação de Planck demonstra que a mudança de energia E no átomo deve ser igual a energia $h\nu$ do fóton associado. A teoria quântica estabelece que somente certos níveis de energia bem definidos são permitidos em átomos. Portanto, a diferença de energia entre esses níveis é bem definida e então só certos comprimentos de onda podem ser emitidos ou absorvidos por um átomo⁵. Como cada elemento químico tem sua configuração eletrônica bem definida em níveis energéticos específicos somente algumas transições eletrônicas são permitidas e estas transições definem o espectro de absorção/ emissão de cada elemento⁶.

Em AAS, as transições de uso prático são quase sempre as que ocorrem entre o estado fundamental e um estado excitado, as chamadas linhas de ressonância. A transição mais provável (absorção mais forte) normalmente ocorre entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, pois requer menor energia. Devido à grande diferença de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado, elementos não metálicos tais como cloro, flúor, enxofre e fósforo têm suas linhas de ressonância localizadas no ultravioleta de vácuo e não podem ser determinados em espectrômetros

convencionais. No caso do fósforo, a alternativa é utilizar linhas não ressonantes que são originadas de estados metaestáveis, localizados ligeiramente acima do estado fundamental^{5,6}.

A absorvância (A) é relacionada à concentração do analito através da Lei de Beer:

$$A = \epsilon bc$$

onde ϵ é a absorvidade molar; b é o comprimento do caminho óptico e c é a concentração da espécie absorvente.

Os primeiros equipamentos para medida de absorção atômica desenvolvidos na segunda metade do século XIX utilizavam, sem sucesso, uma fonte contínua, uma vez que essa era a única fonte de radiação disponível na época. Devido a essas limitações instrumentais métodos instrumentais de emissão óptica evoluíram mais rapidamente devido à maior facilidade em se detectar um sinal luminoso em frente a um anteparo escuro do que uma pequena redução na intensidade de emissão em um pequeno intervalo espectral em frente a um fundo luminoso^{6, 7}. Por este motivo, Alan Walsh, o primeiro grande entusiasta da técnica de AAS chegou à conclusão, em 1952, que fontes de linhas (LS) com linhas as mais estreitas possíveis seriam necessárias para medidas em AAS, uma vez que uma resolução de aproximadamente 2 pm seria necessária, no caso de uso de uma fonte contínua. Esta resolução, entretanto, não poderia ser alcançada nem mesmo com o melhor monocromador da época. Assim, instrumentos de AAS com fontes de linha (LS AAS) passaram a ser e são utilizados até hoje, com todas as suas vantagens e limitações^{8,9}.

As fontes de emissão de linhas, como o próprio nome sugere, consistem em lâmpadas especialmente desenvolvidas para emitir radiação com uma pequena largura (alguns picômetros), específica para cada elemento, o que torna a técnica altamente seletiva e dispensa o uso de monocromadores de alta resolução. As fontes de radiação mais utilizadas são lâmpadas de cátodo oco, que são constituídas por um ânodo de tungstênio e um cátodo cilíndrico, selados em um tubo de vidro preenchido com gás nobre (argônio ou neônio), a uma pressão de 1 a 5 torr. O cátodo é construído, ou revestido, com o elemento ou composto do elemento de interesse. O gás é ionizado pela aplicação de um potencial através dos eletrodos, esses íons carregados positivamente se chocam com a superfície do cátodo, arrancando átomos metálicos pelo processo de *sputtering*. Estes átomos passam pela região de intensa descarga onde eles encontram

um fluxo de íons e átomos excitados do gás nobre e, são então excitados, emitindo radiações específicas⁶.

A linha analítica deve ser separada das outras linhas espectrais através de um monocromador. O monocromador é constituído de uma fenda de entrada, de um elemento de dispersão (normalmente uma rede de difração), de espelhos para promover a reflexão da radiação e de uma fenda de saída ou fenda geométrica. Após passar pelo monocromador, a radiação chega ao detector, normalmente um tubo fotomultiplicador, no qual é convertida em sinal elétrico, que é amplificado e convertido para fornecer a absorvância⁶.

A medida de absorção na linha analítica pode ser causada não somente por átomos, mas também por moléculas (absorvem radiação) e por partículas (espalham a radiação) provenientes de constituintes da matriz dando origem ao chamado fundo. A absorção de fundo proveniente de moléculas pode ser de dois tipos: absorção molecular contínua em relação ao intervalo espectral analisado ou absorção de fundo estruturado típica de espectros de excitação eletrônica causada em geral por moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina. Com LS AAS só é possível medir a absorção total, de maneira que o fundo deve ser determinado em uma segunda medida e subtraído da absorção total, para fornecer a absorção atômica líquida. Para minimizar erros devido ao fundo que muda rapidamente com o tempo, estas duas medidas devem ser realizadas em seqüência rápida. Com este intuito, foram desenvolvidos vários sistemas para correção de fundo: (a) correção de fundo com fonte contínua; (b) pulso de alta corrente da fonte de emissão; (c) correção de fundo baseada no efeito Zeeman^{7, 6}.

Os três sistemas apresentam uma razoável eficiência, desde que o fundo espectral seja contínuo. Entretanto, problemas podem ser esperados quando a absorção de fundo varia rapidamente com o tempo, como é geralmente o caso dos sinais transientes em GF AAS, e o sistema de medida seqüencial não permite o acompanhamento da rápida mudança na absorção de radiação. Este problema é mais pronunciado com a técnica de pulso de alta corrente, pois esta possui a menor freqüência de medida¹⁰.

No sistema de correção de fundo com fonte contínua, que normalmente utiliza uma lâmpada de arco de deutério, as radiações da fonte primária e da fonte contínua passam alternadamente pelo atomizador. Após passarem pelo monocromador, ambas atingem o mesmo detector. Este tipo de corretor não é capaz de corrigir o fundo estruturado, pois o mesmo sempre calcula uma média da absorção de radiação sobre a

faixa espectral selecionada, que dificilmente coincide com a absorção real do fundo na linha analítica, resultando em uma sub ou sobre-correção, tendo como consequência uma medida errônea da absorção atômica^{10, 6}.

No caso da técnica de pulso de alta corrente, o fundo é medido próximo à linha analítica com um perfil fortemente alargado, causado pela auto-reversão devido à alta corrente aplicada na fonte de radiação. Este sistema é eficiente se a absorção de fundo é causada por uma absorção atômica em comprimento de onda suficientemente distante da linha analítica de interesse. Porém, o sistema torna-se ineficiente para correção de fundo estruturado, pois o fundo pode não ser igual na linha analítica e na sua vizinhança^{10, 11}.

O mais efetivo sistema de correção de fundo disponível para LS AAS é a correção de fundo baseada no efeito Zeeman, onde a absorção total e a absorção de fundo são medidas exatamente no mesmo comprimento de onda. Este sistema pode corrigir fundos estruturados, desde que eles não sejam afetados pelo campo magnético aplicado. E mais, o fundo não deve variar bruscamente em relação ao tempo entre as duas medidas (campo magnético ligado e desligado), pois a velocidade de leitura do sistema pode não ser capaz de acompanhar essa variação. Além de todos esses requisitos para uma eficiente correção, o sistema não é capaz de corrigir o fundo causado pela molécula de PO, pois a mesma é afetada pelo campo magnético^{10, 11}.

Todas estas configurações tornaram os equipamentos de LS AAS complexos e caros. Embora o sistema de correção por efeito Zeeman tenha atingido um alto nível de desempenho, nenhuma das soluções é ideal, e, particularmente os dois primeiros corretores citados possuem sérias limitações práticas e podem introduzir erros quando são aplicados sem um conhecimento da natureza da absorção de fundo – o que é quase impossível descobrir com a LS AAS.

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

Mesmo com o estabelecimento da LS AAS, a idéia de usar uma fonte contínua (CS) como fonte de radiação primária nunca foi esquecida, e os resultados obtidos com esta técnica tornaram-se cada vez mais promissores, especialmente com os trabalhos do grupo de Harnly¹²⁻¹⁵. Entretanto, a substituição da LS pela CS sem que ocorressem modificações no restante do instrumento não seria viável. A instabilidade da mais

intensa CS, isto é, uma lâmpada de arco curto de xenônio resultava em flutuação da linha base (ruído) e, conseqüentemente, limites de detecção ruins. Monocromadores de média resolução, que são ideais para isolar as linhas de emissão da LS, oferecem uma largura de banda que é muito grande para ser utilizada com CS, resultando em uma baixa sensibilidade e especificidade, curvas de calibração não lineares e maior suscetibilidade a interferências espectrais. Além disso, a intensidade de emissão da maioria das CS diminui drasticamente abaixo de 280 nm; conseqüentemente o uso de uma CS exige uma remodelagem de todo o instrumento^{8,7}. Harnly e todos outros pesquisadores usaram equipamentos e componentes disponíveis no mercado para suas pesquisas, fazendo modificações segundo suas necessidades. O grupo de pesquisas de Becker-Ross, do Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada (ISAS) em Berlim, Alemanha (hoje denominado Instituto de Ciências Analíticas) foi o primeiro a determinar as necessidades da CS AAS e projetar um instrumento segundo essas necessidades¹⁶⁻¹⁸.

O primeiro instrumento de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), cuja configuração é a mais próxima da utilizada atualmente, foi descrito em 1996 pelo grupo de Becker-Ross¹⁸. O equipamento conta com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade de emissão, um duplo monocromador *echelle* (DEMON) com um poder de resolução de $\lambda / \Delta\lambda = 140.000$ e um detector com arranjo linear com dispositivo de carga acoplada (CCD) com uma resolução de cerca de 2 pm por *pixel* na faixa do UV distante⁸. A Figura 1 apresenta um arranjo esquemático de um HR-CS AAS, com a configuração utilizada atualmente.

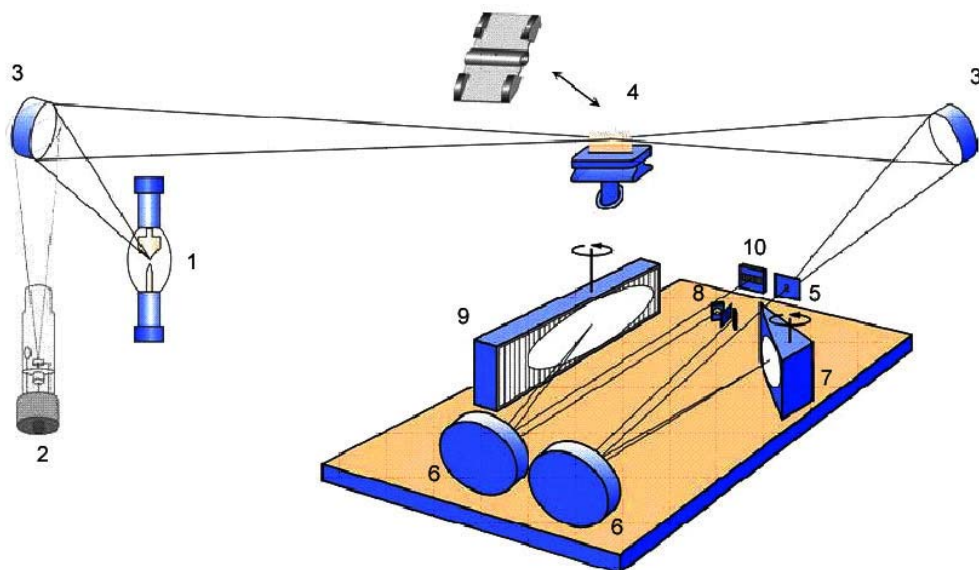


Figura 1. Representação esquemática de um HR-CS AAS. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) lâmpada de neônio; (3) espelhos elipsoidais; (4) atomizador; (5) fenda de entrada do monocromador; (6) espelhos parabólicos; (7) prisma em arranjo Littrow; (8) espelhos de deflexão e fenda intermediária; (9) rede *echelle*; (10) detector CCD.

A lâmpada de arco curto de xenônio (1) de alta pressão (17 bar quando fria) opera em modo *hot spot*, que é caracterizado pelo aparecimento de um plasma extremamente pequeno próximo ao cátodo, e emite radiação numa faixa contínua de 190 a 900 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300 W e é constituída por dois eletrodos com uma distância de 1 mm entre eles. O pequeno tamanho e um típico movimento irregular do plasma requerem um sistema de estabilização rápido do feixe luminoso. Este é realizado por um piezelétrico posicionado atrás do espelho elipsoidal fora do eixo. Este dispositivo tem como objetivo manter o feixe de radiação no centro do volume de absorção¹¹.

A radiação da CS é focada através do atomizador para a fenda de entrada do espectrômetro usando dois espelhos elipsoidais (3) e é, então, dirigida ao monocromador duplo de alta resolução (DEMON), onde incidirá em um prisma (7) e em uma rede de difração *echelle* (9) em arranjo Littrow⁷. O prisma é usado para dispersão da radiação incidente, uma fenda intermediária (8) separa a faixa espectral de interesse que entra no segundo monocromador, a rede de difração *echelle*, que fornece a alta resolução, de aproximadamente 2 pm por *pixel* no ultravioleta. O comprimento de onda de interesse é, desta forma, selecionado pela rotação do prisma e da rede de difração para posições pré-ajustadas, através de motores de passo sobre os quais estes

componentes estão fixados. A estabilização do comprimento de onda é realizada por uma lâmpada de neônio (2) cujo feixe está posicionado em frente à fenda intermediária. As linhas emitidas pela lâmpada de Ne são resolvidas pela rede *echelle* e incidem sobre determinados *pixels* do detector. O *software* do instrumento confere se a linha está posicionada no *pixel* esperado para o intervalo espectral selecionado. As linhas são separadas pela rede *echelle* em várias ordens sobrepostas, o que implica no fato que para cada posição da rede há ao menos uma linha de Ne que irá atingir o detector.

A radiação, altamente resolvida, atinge o detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) - identificado na Figura 1 pelo número (10) - com 512 *pixels*, 200 dos quais são utilizados com propósitos analíticos. Todos os 200 *pixels* são iluminados e lidos simultaneamente e, a intensidade de radiação é convertida em absorbância para cada *pixel* individualmente. Isto significa que todo ambiente espectral a ± 200 pm em torno da linha analítica na região do ultravioleta e até ± 500 pm na região visível torna-se “visível”, fornecendo uma série de informações indisponíveis em instrumentos convencionais de AAS^{7, 8, 11}. Enquanto em LS AAS só a absorbância (com chama como atomizador) ou absorbância *versus* tempo (com atomizador eletrotérmico) é medida, o detector com arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD - empregado no HR-CS AAS) acrescenta o comprimento de onda como terceira dimensão.

Entre as principais vantagens oferecidas pela HR-CS AAS estão:

- i) uma única fonte de radiação é requerida para todos os elementos e linhas;
- ii) oferece uma melhora na razão sinal/ruído devido a elevada intensidade da emissão da CS, resultando em melhores precisão e limites de detecção;
- iii) pelo mesmo motivo não há mais linhas fracas, portanto raias secundárias têm a mesma intensidade e podem ser usadas sem comprometimentos, por exemplo, se a concentração do analito na amostra é elevada, reduzindo ou eliminando a necessidade de diluição da mesma;
- iv) a região espectral nas vizinhanças da linha analítica torna-se “visível”, possibilitando muito mais informações do que as obtidas por instrumentos convencionais de fonte de linha;

- v) a detecção com arranjo de carga acoplada permite uma correção verdadeiramente simultânea da radiação de fundo;
- vi) o *software* possibilita o armazenamento de espectros de referência, por exemplo, espectros de absorção molecular de estruturas rotacionais finas e, a subsequente subtração deste do espectro de uma amostra, usando-se um algoritmo de mínimos quadrados – Seção 3.1 - tornando possível a correção de fundo estruturado mesmo sob a raia analítica;
- vii) correção automática para todos eventos contínuos, tais como ruído de lâmpada ou absorção de fundo contínuo;
- viii) sistema de pós-processamento dos dados;
- ix) embora ainda não disponível, se um detector bidimensional apropriado for usado, o sistema permitirá em AAS medidas simultâneas multielementares, prática comum em espectrometria de emissão óptica¹⁰.

A intensidade de radiação da CS é cerca de duas ordens de grandeza maior do que a intensidade de uma lâmpada de cátodo oco. Como em AAS o ruído é inversamente proporcional a raiz quadrada da intensidade de radiação, uma melhora na intensidade da radiação emitida resulta em uma correspondente melhora na precisão e no limite de detecção. Como a CS tem a mesma intensidade de emissão em toda a faixa espectral de interesse, linhas secundárias podem ser utilizadas sem compromissos ou perdas de precisão⁸.

Uma importante característica do *software* é a correção automática para todos os eventos que são contínuos em relação à faixa espectral observada, isto é, eventos que influenciam similarmente todos os *pixels* do detector. Embora todos os *pixels* sejam iluminados pela mesma fonte de radiação e “lidos” simultaneamente, apenas alguns deles serão utilizados para medir a absorção atômica. Com isto, os outros *pixels* podem ser utilizados para corrigir variações na intensidade de emissão da CS bem como absorção contínua de fundo. Uma vez que todos os *pixels* são iluminados e “lidos” simultaneamente, mesmo as mudanças mais rápidas na intensidade de emissão serão perfeitamente corrigidas. O *software* também possibilita a correção de qualquer absorção molecular com estrutura rotacional fina (como as causadas por PO, por exemplo), mesmo se houver uma sobreposição espectral e temporal com o sinal do analito. A correção deste tipo de fundo é feita pela subtração de um espectro de referência utilizando um algoritmo dos mínimos quadrados. Como já foi comentado

anteriormente, este tipo de fundo não pode ser corrigido com nenhum dos corretores de fundo disponíveis para LS AAS, ao menos no caso do PO.

2.1.3 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS)

A técnica de GF AAS foi desenvolvida por L'vov em 1959. Nesta técnica o forno de grafite é aquecido por resistência a passagem de uma alta corrente elétrica a baixa voltagem através do forno¹⁰. Antes da etapa de atomização um volume conhecido de amostra é dispensado dentro do forno e a temperatura é aumentada gradativamente para remover o solvente e concomitantes. Programas típicos de temperatura incluem etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza do forno.

A técnica de GF AAS oferece limites de detecção de 2-3 ordens de grandeza melhores que a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). Esses menores limites de detecção devem-se ao maior tempo de permanência do analito no atomizador e maior percentagem de atomização da amostra introduzida, virtualmente 100% para GF AAS, enquanto que para F AAS apenas 5% da solução aspirada chega à chama.

A introdução do conceito Forno-Plataforma de Temperatura Estabilizada (STPF) por Slavin *et al.*¹⁹ tornou a técnica de GF AAS altamente sensível, versátil e confiável para a determinação de traço e ultra traço em uma ampla variedade de matrizes. As condições STPF se sintetizam em:

- i) atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do forno;
- ii) uso de fornos de grafite recobertos piroliticamente;
- iii) medida de absorbância integrada;
- iv) uso de forno aquecido transversalmente;
- v) aquecimento rápido durante a atomização;
- vi) uso de modificador químico;
- vii) correção de fundo eficiente;
- viii) eletrônica rápida.

O uso de modificadores tornou-se parte essencial da GF AAS com a introdução do conceito STPF. O conceito de modificador químico (inicialmente modificação da matriz) foi introduzido por Ediger em 1973²⁰. O modificador químico é um reagente que é adicionado em excesso à solução a ser medida no forno de grafite para converter o

analito a uma forma menos volátil (de tal modo que maiores temperaturas de pirólise possam ser utilizadas) e / ou aumentar a volatilidade de concomitantes. Ambas ações servem para realizar uma separação mais efetiva do analito e de seus concomitantes durante o pré-tratamento térmico⁶.

Schlemmer e Welz³ listaram alguns critérios para o uso de modificadores em GF AAS:

- i) o analito deve ser estabilizado às mais altas temperaturas de pirólise possível;
- ii) o modificador deve ser aplicável ao maior número de elementos possível;
- iii) o modificador deve estar disponível em alta pureza;
- iv) o modificador não deve conter um elemento em altas concentrações que possa vir a ser determinado em nível traço;
- v) o modificador não deve diminuir o tempo de vida do forno de grafite;
- vi) o modificador não deve produzir sinal de fundo excessivo em torno do comprimento de onda do analito.

2.2. DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO

A literatura é bastante pródiga no que se refere à determinação de fósforo. As técnicas abrangem desde as técnicas clássicas de volumetria^{21, 22} e espectrofotometria²³⁻²⁵ aos modernos métodos instrumentais, tais como ressonância magnética nuclear (NMR)²⁶, espectrometria de massas (MS)²⁷⁻³⁰, análise por ativação de nêutrons (NAA)³¹⁻³², polarografia³³, amperometria³⁴, cromatografia iônica³⁵, espectrometria de fluorescência de raios-X³⁶⁻³⁸, espectrometria de fluorescência atômica (AFS)³⁹, espectrometria de absorção atômica (AAS)⁴⁰⁻⁵⁵ e espectrometria de emissão ótica⁵⁶⁻⁶¹.

O fósforo é um dos poucos elementos que ainda é intensivamente determinado por métodos espectrofotométricos, os quais estão baseados na formação do fosfomolibdato amarelo²⁴ e ácido vanádio-3 fosfomolibdico²³ ou em produtos de redução conhecidos como “azul de molibdênio”. Tais métodos não requerem instrumentação cara e podem ser aplicados numa grande variedade de circunstâncias. Entretanto, estes métodos requerem a oxidação dos compostos de fósforo a ortofosfato, demandam maior tempo de análise e tem elevados limites de detecção: na faixa de mg L⁻¹. Além disso, eles não são específicos e são susceptíveis a interferências de muitos elementos tais como

arsênio, cromo, germânio, silício, titânio, tungstênio e zircônio, por formarem compostos análogos^{25, 62-63}.

A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) tem sido usada na determinação de fósforo, um elemento monoisotópico (^{31}P). Infelizmente, este isótopo não é livre de interferências - quando a amostra é introduzida pelo processo de nebulização - tais como $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}^+$ e por fortes picos de fundo adjacentes causados pela presença de $^{16}\text{O}_2^+$. Outra desvantagem do uso da ICP-MS é a baixa sensibilidade alcançada devido à elevada energia de ionização do fósforo, resultando em uma ionização parcial no plasma de argônio. A introdução de amostras por vaporização eletrotérmica vem sendo pesquisada e permite a remoção da água e a redução de interferências poliatômicas, além de melhorar os limites de detecção²⁹.

O fósforo também pode ser determinado por técnicas de espectrometria atômica. O principal problema na determinação de fósforo por espectrometria de absorção, emissão e fluorescência atômica é o fato de que as linhas de ressonância deste elemento estão situadas entre 167,16 nm e 178,77 nm, no ultravioleta de vácuo, onde ocorre forte absorção por moléculas de oxigênio ou vapor d'água. Esta faixa espectral não é acessível em nenhum AAS convencional e requer equipamentos especiais em espectrometria de emissão óptica⁵⁷.

2.2.1. Determinação de fósforo por espectrometria de absorção atômica

Para superar as limitações associadas ao fato das linhas de ressonância do fósforo estarem localizadas no ultravioleta de vácuo, L'vov e Khartsyzov⁴⁰ propuseram o uso de um dublete não ressonante em 213,5 nm e 213,6 nm para determinação por GF AAS. Essas linhas são originadas dos termos $^2\text{D}^0_{3/2}$ e $^2\text{D}^0_{5/2}$, respectivamente, que estão 1,4 eV acima do estado fundamental $^4\text{S}^0_{3/2}$, de modo que uma razoável população pode ser esperada à temperaturas superiores a 2600 °C. Como a população atômica nos níveis excitados que se originam dessas linhas é fortemente dependente da temperatura, a sensibilidade torna-se igualmente dependente da temperatura. L'vov e Khartsyzov⁴⁰ calcularam uma população de aproximadamente 0,4% para o nível $^2\text{D}^0_{5/2}$ e reportaram um limite de detecção de 0,2 ng usando um forno de grafite aquecido a uma temperatura de 2400 °C.

Após a introdução de uma lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) Ediger *et al.*⁴⁸ investigaram a determinação de fósforo em um GF comercial do tipo Massmann e,

encontraram que a maioria dos compostos, exceto fosfato de cálcio, não deu essencialmente nenhum sinal de absorção, a menos que suficiente lantânio fosse adicionado como modificador. Os problemas encontrados por esses autores foram, ao menos em parte, devido ao uso de atomizador sem plataforma e de um forno não-isotérmico, o que resultou em uma menor temperatura da fase gasosa.

A primeira investigação minuciosa dos fatores que influenciam na determinação de fósforo por GF AAS foi feita por Persson e Frech⁴⁹. Eles observaram que havia dois problemas principais associados à determinação desse elemento: alto risco de perdas por volatilização na forma de subóxidos e/ ou dímeros moleculares e a necessidade do fósforo não somente ser atomizado, mas também excitado para sua determinação no dublete não ressonante. Eles concluíram que, a menos que uma fase de alta estabilidade térmica seja formada pela adição de um modificador, resultados reprodutivos podem ser obtidos somente se a taxa de aquecimento e a temperatura final do GF, bem como a atmosfera dentro do forno, possam ser controladas durante o decorrer da determinação.

A maioria dos autores, nos anos seguintes, usou lantânio como modificador conforme proposto por Ediger *et al.*⁴⁸, embora tenha sido encontrado, mais tarde, que este modificador danifica fornos de grafite e plataformas muito rapidamente⁵⁰. Saeed e Thomassen⁵¹ listaram 21 elementos que aumentaram a sensibilidade do fósforo e, concluíram que alumínio, bário, cério, cádmio, cobalto, césio, ferro, lítio, tório e zircônio são mais efetivos que o lantânio ou níquel. Welz *et al.*⁴³ empregaram lantânio para determinação de fósforo em aço, e observaram que a atomização da amostra em um forno de grafite não recoberto promoveu um ambiente ótimo para determinação de fósforo. Russeva *et al.*⁶⁴ usaram níquel como modificador para determinação de fósforo em ligas de níquel-cobre. O níquel estabilizou o fósforo até uma temperatura de pirólise de 1200 °C em um forno com plataforma de L'vov.

Curtius *et al.*⁵⁵ investigaram a determinação de fósforo sem modificador. Eles observaram que a superfície do grafite, a temperatura de pirólise e as condições de atomização têm substancial influência e a sensibilidade pode variar mais do que uma ordem de grandeza. Entretanto, mesmo utilizando as condições mais favoráveis, grandes quantidades de fósforo eram perdidas antes da etapa de atomização. Portanto, a determinação sem modificador não é de importância analítica prática. Curtius *et al.*⁵² também investigaram 10 diferentes modificadores para a determinação de fósforo por GF AAS: cálcio, ferro, ítrio, lantânio, magnésio, níquel, paládio, mistura de paládio e cálcio, tório e tungstênio. Paládio sozinho ou misturado com cálcio foi encontrado ser o

melhor modificador. O paládio apresentou a mesma sensibilidade que o lantânio e o níquel e permitiu o uso da mesma temperatura de pirólise. Entretanto, lantânio e níquel apresentaram uma maior flutuação do sinal de absorbância integrada, com o lantânio apresentando ainda, um pronunciado efeito de memória e detrimento na vida útil do tubo⁵². Curtius *et al.*⁶⁵ usaram a mistura de paládio e cálcio como modificador para determinação de fósforo, por GF AAS, em amostras de tecidos de plantas e animais.

Alvarado e Cristiano⁵³ investigaram o ácido fluorídrico e vários fluoretos alcalinos como modificadores para fósforo. Todos os fluoretos estabilizaram o fósforo a temperaturas de pirólise maiores do que quando modificador não foi usado. Eles obtiveram os melhores resultados com NaF, embora a sensibilidade tenha sido menor que quando Pd foi usado. Kharbade e Agrawal⁶⁶ utilizaram nitrato de lantânio como modificador para determinação de fósforo em artefatos de cobre. Os resultados foram concordantes com os valores certificados. Curtius⁶⁷ propôs um método para determinação de fósforo em amostras de aço usando ferro (III), presente na amostra, como modificador químico. Ele verificou que o ferro é um excelente modificador, estabilizando termicamente o fósforo até 1400 °C.

Resano *et al.*⁴⁵, utilizando análise por amostragem direta de sólidos para a determinação de fósforo em materiais plásticos, obtiveram os melhores resultados com a combinação de paládio e ácido ascórbico como modificador. Zakharov *et al.*⁶⁸ utilizaram GF AAS e lantânio como modificador para determinação direta de fósforo em óleos vegetais. Recentemente, a mistura de paládio e cálcio, foi usada como modificador, com sucesso, por Coşkun e Akman⁵⁴ para a determinação de fósforo em amostras de alimentos empregando, também, análise por amostragem direta de sólidos.

Haraguchi e Fuwa⁶⁹, em 1976, reportaram pela primeira vez a determinação de elementos não-metálicos usando absorção molecular e F AAS. Eles determinaram fósforo através de bandas de absorção molecular do monóxido de fósforo, PO, usando uma chama de óxido nitroso e acetileno e uma lâmpada de deutério como fonte contínua. Eles encontraram um limite de detecção de 20 mg L⁻¹.

Recentemente Huang *et al.*^{2, 70} determinaram fósforo por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e chama (HR-CS F AAS), usando bandas de PO. Usando um HR-CS AAS, interferências espectrais devido a outras linhas atômicas e particularmente, devido ao espectro de excitação eletrônica de moléculas diatômicas são facilmente reconhecidas. Como uma fonte contínua é usada, qualquer linha do espectro está disponível, e até mesmo “linhas” de absorção molecular

podem ser usadas para determinação quantitativa, como demonstrado por Huang *et al.*². Nesse trabalho eles investigaram o espectro de absorção molecular de PO, produzido entre 200 e 350 nm, gerado em uma chama ar-acetileno. Quatro bandas principais de PO, localizadas a 246,40 nm, 247,78 nm, 324,62 nm e 327,04 nm, foram selecionadas e avaliadas para a determinação de fósforo. Eles encontraram um limite de detecção de 1,3 mg L⁻¹ e, concluíram que a determinação de fósforo *via* PO é possível, além de ser um método rápido e confiável. A principal vantagem do uso da F AAS para determinação de fósforo é o efeito tampão dos gases da chama⁶. Porém, já é bem conhecido da literatura que a análise por F AAS tem como principais desvantagens os seus limites de detecção (LOD), que são mais elevados (devido principalmente à deficiência na amostragem), a intolerância a amostras orgânicas e a impossibilidade da amostragem direta de sólidos. GF AAS é geralmente preferida sobre outras técnicas para a determinação de fósforo, porque ela oferece suficiente sensibilidade, alta tolerância à matrizes complexas e ela torna possível a análise direta de amostras sólidas^{45, 54}.

2.2.2. O uso de modificadores químicos para determinação de fósforo por GF AAS

Depois da introdução do conceito de “modificação da matriz” por Ediger *et al.*⁷¹,²⁰, uma incrível variedade de modificadores químicos foi proposta para aplicação em GF AAS, na maioria das vezes na tentativa e erro, sem considerar mecanismos potenciais de estabilização. Esta situação mudou significativamente depois que a mistura de nitrato de paládio e magnésio foi proposta como modificador “universal”^{3, 72} e após o mecanismo de estabilização deste modificador ter sido explicado⁷³. Entretanto, no caso do fósforo a situação parece não ter mudado. Há poucos elementos para os quais tantos modificadores tenham sido propostos, e vários novos tenham sido adicionados somente na última década^{45, 54}. A gama de modificadores abrange desde vários elementos terra-rara, incluindo o freqüentemente utilizado lantânio, além de alumínio, cádmio, céσιο, lítio, níquel, paládio sozinho ou misturado com cálcio ou ácido ascórbico, tório e zircônio até vários fluoretos, incluindo fluoreto de sódio. Muitos desses metais ou sais não têm nada em comum que possa indicar um mecanismo potencial de estabilização e os resultados publicados usando esses modificadores geralmente são contraditórios. Isto pode, obviamente, ser devido às diferenças nos

atomizadores e/ ou às condições usadas para determinação deste elemento, que é particularmente sensível a estas variáveis.

Welz *et al.*⁵⁰ usaram microscopia de varredura eletrônica para investigar o modificador lantânio e, Curtius *et al.*^{52, 55} propuseram a formação de carbetos, bem como, fosfeto de lantânio como mecanismo potencial de estabilização. Kubota *et al.*⁷⁴ estudaram um mecanismo para aumentar a sensibilidade do fósforo na presença de zircônio como modificador utilizando difração de raio X, espectroscopia fotoeletrônica de raio X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e espectrometria de massa de íon secundário. Eles não detectaram a presença de ZrP e o aumento de sensibilidade do fósforo na presença de zircônio foi devido a formação de ZrP_2O_7 , que é retido na estrutura do cristal de ZrO_2 até 1400 °C. Hughes *et al.*²⁹ investigaram lantânio e outros modificadores para a determinação de fósforo por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado e vaporização eletrotérmica (ETV-ICP-MS). Eles também propuseram a formação de espécies termicamente estáveis, tais como LaP, como responsáveis pela estabilização do fósforo. Hernández *et al.*⁷⁵ investigaram o uso de fluoreto de sódio como modificador e chegaram à conclusão que a estabilização é de “natureza física”, na qual o analito é retido na “matriz do modificador”.

A técnica de HR-CS AAS permite não só medir absorção atômica, mas também absorção molecular, que é considerada particularmente importante no caso do fósforo, pois pode ajudar a identificar perdas de analito na forma molecular. No caso do fósforo, a transição eletrônica da molécula de PO se encontra na mesma faixa espectral do dublete não ressonante¹¹ a 213,547 / 213,618 nm, tornando possível a observação simultânea de absorção atômica e molecular. Isso permite investigar alguns dos modificadores propostos quanto a sua capacidade de produzir átomos de fósforo e evitar a formação de subóxidos voláteis, tais como PO. Um maior conhecimento do mecanismo de ação do modificador poderá, obviamente, ajudar a escolher o melhor modificador para uma aplicação específica e tornar GF AAS mais atrativa para análise de rotina. A HR-CS AAS¹¹ é particularmente adequada para investigação de mecanismos de ação do modificador, uma vez que todo o ambiente espectral em torno da linha analítica é visível à alta resolução.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS

As medidas foram feitas utilizando um protótipo de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, desenvolvido pelo Instituto de Ciências Analíticas (ISAS), em Berlim. O protótipo é baseado em um modelo AAS 6 Vario (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), do qual todo compartimento óptico, incluindo o detector e controles associados, foram removidos e substituídos por um monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON, semelhante ao sistema descrito por Heitmann *et al.*¹⁸. O instrumento utiliza uma lâmpada de arco curto de xenônio XBO 301 (GLE, Berlim, Alemanha), com potência nominal de 300 W como fonte contínua. Um dispositivo de carga acoplada (CCD) S7031-0906 linear com 512x58 *pixels* com tamanho individual de 24x24 μm (Hamamatsu Photonics, Herrsching, Alemanha), onde todos os *pixels* são iluminados e lidos simultaneamente, foi utilizado como detector, operando de forma que a carga armazenada em cada um dos 58 *pixels* dispostos em uma coluna vertical seja transferida para um armazenador, que envia a carga total para o registrador. A linha analítica do fósforo usada neste trabalho foi 213,618 nm e a resolução foi de 1,9 pm por *pixel*. Uma fenda intermediária de 428 μm foi usada, tornando possível a observação simultânea de 200 *pixels*, correspondendo a $\pm 0,2$ nm em torno do comprimento de onda analítico. A absorção do fósforo foi medida utilizando a medida do *pixel* central (CP), $CP \pm 1$ ou $CP \pm 2$, i.e. sobre um intervalo espectral de 2 à 9,5 pm. O espectrômetro foi controlado por um computador pessoal, utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido por Heitmann *et al.*¹⁸ no ISAS, em Berlim.

Uma das características do software usado neste equipamento é a possibilidade de medir e armazenar espectros de referência, que podem ser subtraídos do espectro da amostra real, usando um algoritmo de mínimos quadrados¹¹ (LSBC, Least Square Background Correction). O procedimento matemático usado neste caso é uma regressão linear do espectro de referência para cada espectro da amostra (no mínimo 20 espectros completos da amostra são armazenados por segundo). O espectro de referência será aumentado ou reduzido pela multiplicação por um fator de correção. Os quadrados das diferenças entre as intensidades dos espectros de referência e o da amostra serão

calculados *pixel* por *pixel*, e a soma destes valores associados a cada *pixel* será efetuada. Em seguida, o fator de correção mencionado é variado para reduzir esta soma, ou em outras palavras, encontrar os mínimos quadrados. Usando este procedimento parte do sinal de fundo estruturado será especificamente eliminado no que corresponde às estruturas finas do espectro de referência.

Para comparação, foram feitas medidas usando um Espectrômetro de Absorção Atômica Modelo AAS 5 EA (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), com lâmpada de deutério como corretor do sinal de fundo. Uma lâmpada de cátodo oco de fósforo (NARVA GLE, Berlim, Alemanha) foi usada como fonte de radiação com uma corrente de 5,0 mA, comprimento de onda de 213,6 nm e uma fenda espectral de 0,5 nm. O espectrômetro foi conectado a um computador IBM PC/AT.

Os experimentos foram feitos utilizando fornos de grafite piroliticamente recobertos, com aquecimento transversal e, as soluções padrões e de modificadores foram introduzidas no forno através de um amostrador automático MPE 5 (Analytik Jena). Foram utilizados fornos de grafite, com plataforma PIN (Analytik Jena, Part No. 407-A81.025) e, para os experimentos com plataforma de tântalo, foram utilizados fornos de grafite sem plataforma (Analytik Jena, Part No. 407-A81.011). A plataforma de tântalo foi desenvolvida pela Perkin Elmer (Bodenseewerk Perkin Elmer, Alemanha) na década de 70 para ser utilizada na amostragem direta de sólidos. Absorbância integrada (área do pico) foi usada exclusivamente para avaliação do sinal. Argônio, com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil), foi usado como gás de purga. O programa de temperatura do forno de grafite usado para a determinação de fósforo é dado na Tabela I.

Tabela I. Programa de temperatura para fósforo sem ou com diferentes modificadores químicos usado em LS AAS e HR-CS AAS.

Etapa	Temperatura / °C	Rampa / °C s ⁻¹	Patamar / s
Secagem	110	5	20
Secagem	140	5	15
Pirólise ^a	variável	100	15
Atomização ^b	2700	3000	3
Limpeza	2700	0	3

^a Variável conforme o modificador químico utilizado: sem modificador 400 °C, NaF 1100 °C, La, Pd e Pd e Ca 1600 °C; ^b Etapa de leitura; fluxo de argônio 2 L min⁻¹ exceto na atomização.

3.2 MATERIAIS

Os frascos utilizados para armazenar as soluções padrão e de modificadores, assim como toda vidraria utilizada para a preparação das soluções, foram lavados e descontaminados através da imersão destes em um banho de 10% ácido nítrico em água Milli-Q Plus, por pelo menos 24 horas. Após os frascos foram enxaguados por, no mínimo, três vezes com água MilliQ- Plus.

3.3 REAGENTES E SOLUÇÕES

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico e água purificada por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA), resultando em uma água com uma resistividade de 18 MΩ cm a 25 °C. O ácido nítrico (Carlo Erba, Milão Itália, no. 4080150) foi purificado por dupla destilação usando um destilador *sub-boiling* de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha).

Uma solução padrão de fósforo contendo 10,00 g P L⁻¹ foi preparada por dissolução de apropriada quantidade do sal NH₄H₂PO₄ 99% m/m (Merck) em água. A solução não foi acidificada, sendo diluída somente em água para obtenção das soluções de trabalho. Uma alíquota de 10 ou 20 µL de solução foi introduzida dentro do forno para a medida.

Uma solução estoque de La foi preparada por dissolução do óxido La_2O_3 84,66% m/m (SPEX) em ácido nítrico concentrado, sob aquecimento, e diluída em água; a concentração final de HNO_3 na solução foi de 5% v/v. A partir da diluição apropriada desta solução foram obtidas as soluções de trabalho. As soluções de paládio foram preparadas por diluição de uma solução $10 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ de Pd em 15% v/v HNO_3 (Merck) em água. As soluções de paládio e cálcio foram preparadas a partir da mistura de uma solução $10 \pm 0,2 \text{ g L}^{-1}$ de Pd em 15% v/v HNO_3 (Merck) e de uma solução $10,0 \text{ g L}^{-1}$ de cálcio. Esta foi preparada, separadamente, dissolvendo-se apropriada quantidade de CaCO_3 100% (SPEX) em 15% v/v HNO_3 . As soluções foram diluídas com água. Uma solução de $2,0 \text{ g L}^{-1}$ de NaF foi preparada por dissolução de NaF 99% m/m (Merck) em água. A solução não foi acidificada.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dentre os vários modificadores citados na literatura, foram selecionados alguns para esta investigação: fluoreto de sódio, nitrato de lantânio, paládio e a mistura de paládio e cálcio. O comportamento do fósforo sem adição de modificadores também foi investigado. As medidas foram feitas com forno de grafite aquecido transversalmente, com plataforma PIN, visando obter condições próximas a isotérmica, similares aquelas usadas por L'vov e Khartsyzov⁴⁰ em suas primeiras investigações sobre este elemento. Para avaliar a penetração do fósforo na estrutura do grafite foram feitas medidas utilizando plataforma de tântalo inserida em um forno de grafite sem plataforma, aquecido transversalmente.

4.1. ESTABELECIAMENTO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE TRABALHO

Baseado no trabalho de Huang *et al.*^{2, 70}, que desenvolveu um método para determinar fósforo usando HR-CS F AAS, foram feitos experimentos usando HR-CS GF AAS e as mesmas bandas moleculares usadas por Huang *et al.*^{2, 70}, situadas em 246,40; 247,78; 324,62 e 327,04 nm foram investigadas. A idéia inicial era a investigação das “linhas moleculares”. Como o cálcio é um interferente nas determinações de fósforo por F AAS, o mesmo foi escolhido como “modificador” no forno de grafite. Entretanto, em todas as faixas de comprimento de onda investigadas, observou-se um comportamento imprevisível na formação das “linhas moleculares”. Na Figura 2 são mostradas as curvas de pirólise para padrão aquoso de fósforo, com e sem modificador. Observa-se que nas temperaturas de trabalho não há um valor que possa ser definido para a etapa de pirólise. O sinal varia de modo inconsistente, fato que pode ser explicado pela ausência no forno de grafite do efeito tampão presente nas chamas.

Após inúmeros experimentos sem sucesso, decidiu-se concentrar as investigações na linha atômica não ressonante do fósforo em 213,6 nm sendo que, essas investigações preliminares deixaram bem claro que ela era afetada pela presença de bandas moleculares provenientes do PO. Deve-se lembrar que a transição eletrônica $X^2\Pi \rightarrow D^2\Pi$ da molécula de PO está situada na mesma faixa espectral do dublete não ressonante do fósforo: 213,547 / 213,618 nm.

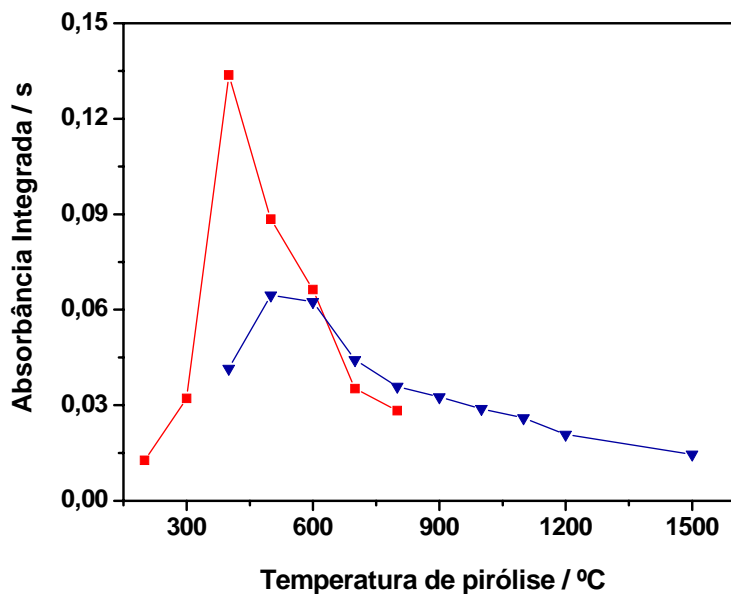


Figura 2. Curvas de pirólise para 0,25 μg de fósforo a 327,040 nm, utilizando HR-CS AAS com (▼) e sem (■) 10 μg de Ca como modificador químico; CP \pm 1; Ta 2400 °C.

4.2. AVALIAÇÃO DO SINAL ANALÍTICO PARA FÓSFORO COM DIFERENTES MODIFICADORES QUÍMICOS USANDO HR-CS AAS

4.2.1. Fósforo sem Modificador

4.2.1.1. Fósforo sem Modificador usando plataforma de grafite

O sinal de absorbância, resolvido no tempo, para 10 μg de fósforo no *pixel* central (CP) à 213,618 nm, usando uma temperatura de atomização de 2700 °C e tempo de 3 s, é mostrado na Figura 3a. Observa-se um pico de absorção bem definido com uma pequena cauda. Durante o desenvolvimento e otimização do método um aumento na cauda foi observado quando tempos maiores de atomização foram usados, como é mostrado na Figura 3b para 12 s de atomização. Este fenômeno será discutido detalhadamente mais adiante.

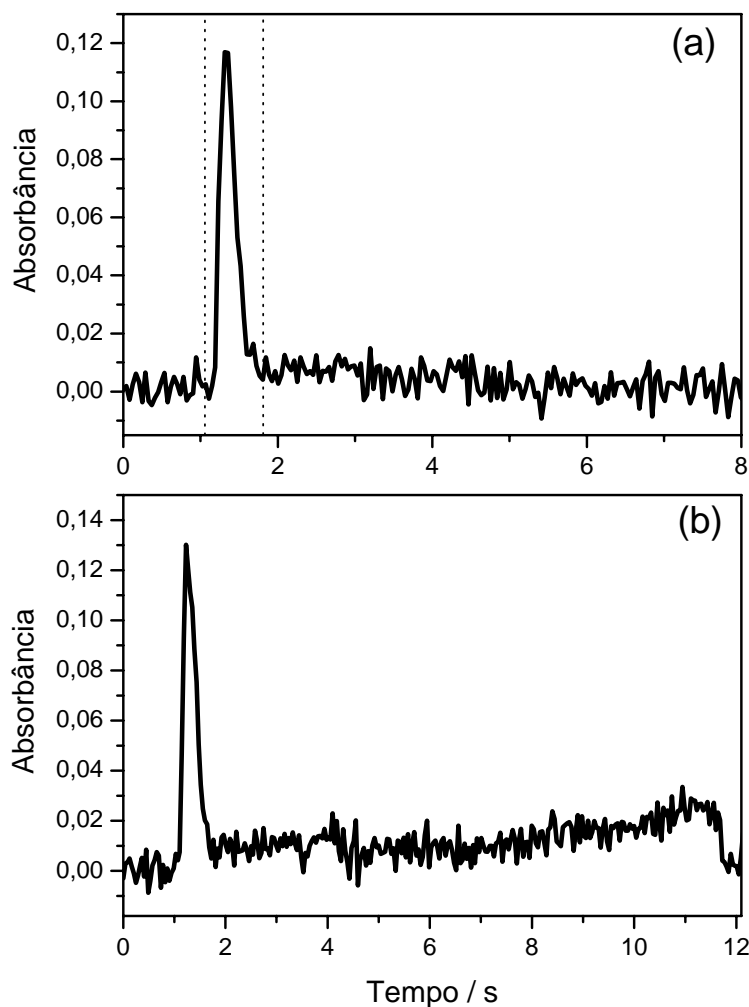


Figura 3. Sinal de absorvância resolvido no tempo para 10 μg de fósforo a 213,618 nm, usando HR-CS AAS sem adição de modificador; T_p 400 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$: (a) tempo de atomização 3 s; (b) tempo de atomização 12 s.

Entretanto, no espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda, mostrado na Figura 4a observou-se que o perfil do espectro de absorvância não é obviamente devido à absorção atômica, mas sim molecular, mais precisamente ao espectro de excitação eletrônica de uma molécula diatômica com estrutura rotacional fina. Isto se torna ainda mais evidente no espectro de absorvância integrada, resolvido no comprimento de onda, mostrado na Figura 4b, em que a posição da linha atômica dublete a 213,547 / 213,618 nm é marcada por linhas pontilhadas. A estrutura fina pode ser claramente identificada como parte da transição eletrônica $X \ ^2\Pi \rightarrow D \ ^2\Pi$ da molécula de PO e não exibe nenhum indício de absorção atômica. Deve-se aqui ressaltar que um sinal de absorção pode ser medido com HR-CS AAS no CP somente porque

uma das “linhas” devido a transições rotacionais está sobreposta à 213,618 nm, o comprimento de onda selecionado para a determinação de fósforo. Isto significa que, mesmo usando LS AAS, a medida de absorbância é absorção molecular devido ao PO e não absorção atômica, uma vez que ambas linhas dublete, que são emitidas por lâmpadas de cátodo oco ou de descarga eletrônica, estão sobrepostas às bandas de absorção do PO. Portanto, a absorção atômica não é medida na prática, pelo menos na ausência de um modificador.

O espectro na Figura 4b foi registrado com um tempo de integração de 0,7 s, isto é, somente o estreito pico de absorção que aparece na Figura 3a foi considerado, como indicado pelas linhas pontilhadas. Um ligeiro aumento na medida de absorbância integrada à 213,618 nm foi observado quando tempos maiores de integração foram usados, enquanto nenhuma das “linhas” moleculares aumentou. Isto mostra que a cauda é devido a fósforo atômico, um fato que torna-se óbvio quando o sinal mostrado na Figura 3b é integrado em um tempo de 12 s. Neste caso, a medida de absorbância integrada, à 213,618 nm, aumentou cerca de duas vezes, enquanto a absorbância em todos os outros comprimentos de onda não mudou. Este fenômeno não pode ser devido a um efeito de memória do tubo ou contaminação do GF, pois ele aparece sempre, desde a primeira queima de fósforo em um forno novo, mas não aparece quando se faz leitura de um branco. Isto pode ser devido a penetração do fósforo na estrutura do grafite durante as etapas de secagem e pirólise, formando um carbetto P_2C_6 ⁷⁶, que é liberado, muito lentamente, na forma atômica na etapa de atomização. Tal penetração na estrutura do grafite pirolítico foi reportada para outros elementos^{50, 73}. A extensão da interação do fósforo com o grafite depende, como já reportado, da massa de amostra introduzida no forno. A massa de 10 µg de fósforo não formará, com certeza, uma monocamada, mas exibirá propriedades de volume, portanto limitando a interação com a plataforma de grafite a uma pequena fração do analito. O resto do analito, que não está em contato com o grafite, aparentemente não é atomizado, mas sim liberado na forma molecular na etapa de atomização.

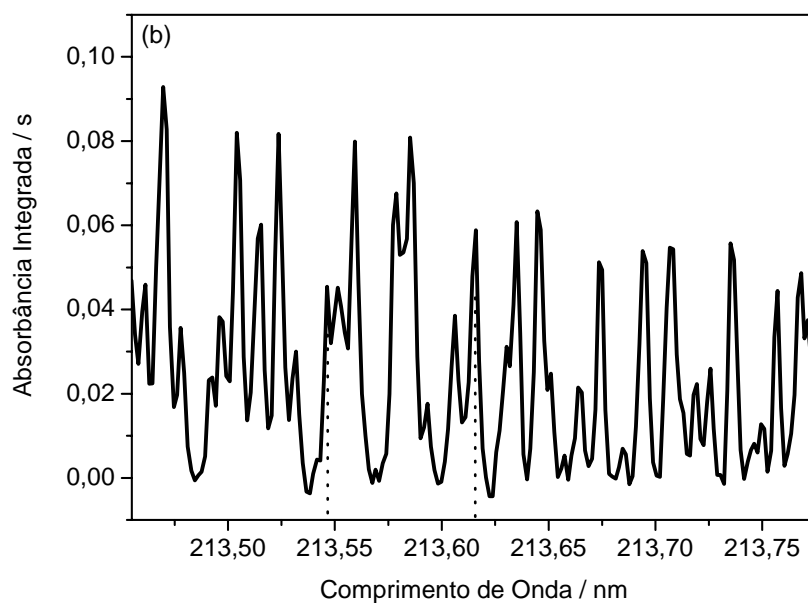
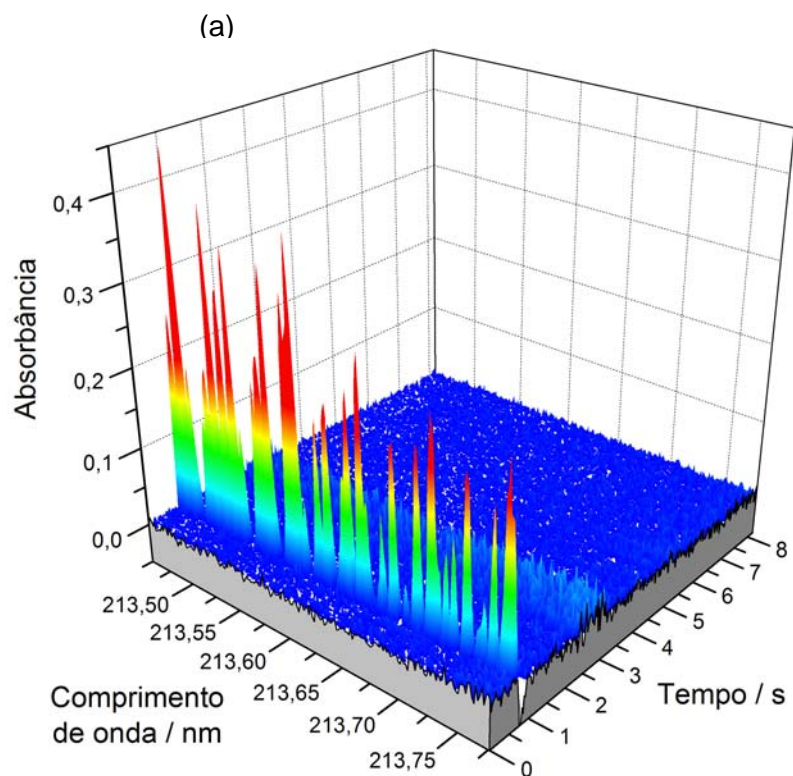


Figura 4. Espectro de absorvância para 10 μg de f3sforo, a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, sem adi33o de modificador; T_p 400 $^\circ\text{C}$; T_a 2700 $^\circ\text{C}$: (a) espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda; (b) espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda, usando um tempo de integra33o de 0,7 s. A posi33o do dublete de f3sforo a 213,547 / 213,618 nm est33 marcada por linhas pontilhadas.

4.2.1.2. Fósforo Sem Modificador usando plataforma de tântalo

Para investigar melhor o fenômeno da penetração ou interação do fósforo com a estrutura do grafite foram feitas medidas utilizando uma plataforma de tântalo. A plataforma metálica foi inserida em um forno de grafite, aquecido transversalmente, sem plataforma. O programa de temperatura utilizado neste caso foi exatamente o mesmo utilizado para o forno com plataforma de grafite. Para evitar qualquer contato do fósforo com o grafite, antes da etapa de atomização, o volume máximo utilizado na plataforma foi de 20 μL . A Figura 5 apresenta o espectro de absorvância, resolvido no tempo e comprimento de onda, para 4 μg de fósforo, usando uma temperatura de atomização de 2700 $^{\circ}\text{C}$ e tempo de 3 s. Pode-se observar que o perfil do espectro não difere do espectro obtido com a plataforma de grafite, exceto pela significativamente maior sensibilidade obtida com a plataforma de tântalo e, aqui, a cauda é ainda mais pronunciada. Portanto, a cauda não pode ser devido a penetração do fósforo na estrutura do grafite da plataforma. A única explicação plausível é que ela resulta de uma reação das moléculas de fósforo, na fase gasosa, com o grafite das paredes do forno, formando um carbeto metálico, como comentado anteriormente (Seção 4.2.1), de onde é liberado muito lentamente na forma de átomos livres de fósforo. Este fenômeno já foi descrito na literatura para outros elementos^{77, 78}.

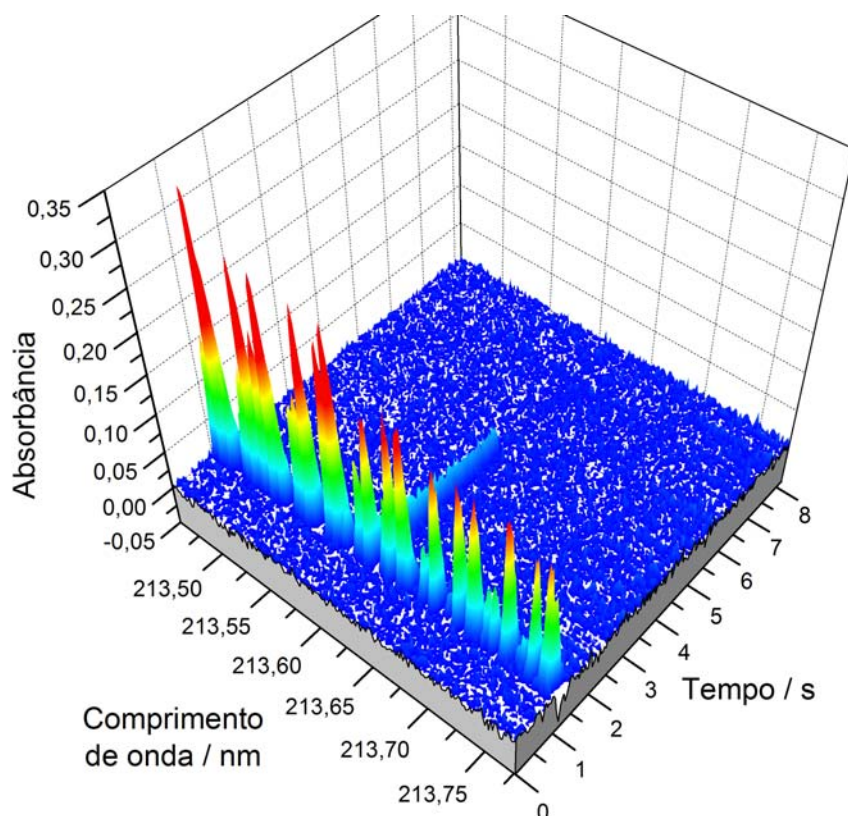


Figura 5. Espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda para 4 μg de f3sforo, a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, sem adi33o de modificador, usando plataforma de t3ntalo. T_p 400 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$.

4.2.2. O Modificador Nitrato de Lant3nio

O lant3nio 3 sem d3vida o modificador mais usado para f3sforo. O espectro de absorv3ncia resolvido no tempo e comprimento de onda obtido para o f3sforo na presen3a deste modificador, usando uma temperatura de pir3lise de 1600 $^{\circ}\text{C}$, 3 mostrado na Figura 6a. Pode-se observar que, com este modificador, a absor33o molecular 3 bem menos pronunciada que na aus3ncia de um modificador e um sinal de absor33o at3mica bem definido 3 obtido. O sinal de absor33o at3mica agora aparece como um pico estreito quase simultaneamente 3 absor33o do PO e n3o h3 uma cauda muito vis3vel ap3s o pico de absor33o at3mica. Isto sugere que o lant3nio previne a penetra33o do f3sforo na estrutura do grafite, j3 que ele pr3prio penetra profundamente nas camadas do grafite pirol3tico⁵⁰. Al3m disso, em contraste com a determina33o sem modificador, algumas estruturas moleculares apresentam uma pequena cauda, que se mant3m durante toda a etapa de atomiza33o.

Para determinar a contribuição do sinal de absorção atômica na Figura 6a, a absorção molecular do PO mostrada na Figura 4b foi subtraída usando algoritmo de mínimos quadrados (LSBC) já descrito na parte experimental. O resultado desta correção é mostrado no espectro de absorbância integrada, resolvido no comprimento de onda, da Figura 6b. A absorção molecular não foi removida completamente, provavelmente devido à presença de outra espécie molecular. Apesar disso o sinal de absorção atômica aparece claramente e, a linha secundária do dublete, a 213,547 nm, que é cerca de uma ordem de grandeza menos sensível que a linha de 213,618 nm, torna-se visível. A questão que surgiu, entretanto foi, que outra espécie molecular poderia gerar este espectro de absorção? Como todos os reagentes utilizados sempre foram de elevada pureza e, nenhuma matriz estava envolvida, foi simples concluir que o espectro de absorção era devido ao NO, oriundo dos modificadores, na forma de sais de nitrato e do ácido nítrico também presente nas soluções dos modificadores.

A Figura 7a mostra o espectro de absorbância integrada resolvido no comprimento de onda, que foi obtido pela “atomização” de 20 μL de ácido nítrico 5 mol L^{-1} sob as mesmas condições usadas para o fósforo. O espectro de absorbância integrada, resolvido no comprimento de onda, resultante da subtração do espectro do NO (Figura 7a), usando LSBC, e do espectro do PO (Figura 4b) do espectro da Figura 6 é mostrado na Figura 7b. Após a correção, usando LSBC, não restou nenhuma absorção molecular. O pico estreito de absorção obtido para o fósforo, usando lantânio como modificador, pode ser devido à estabilização do fósforo pela formação de um fosfeto de lantânio^{29, 52, 55}, LaP, que é totalmente decomposto na etapa de atomização.

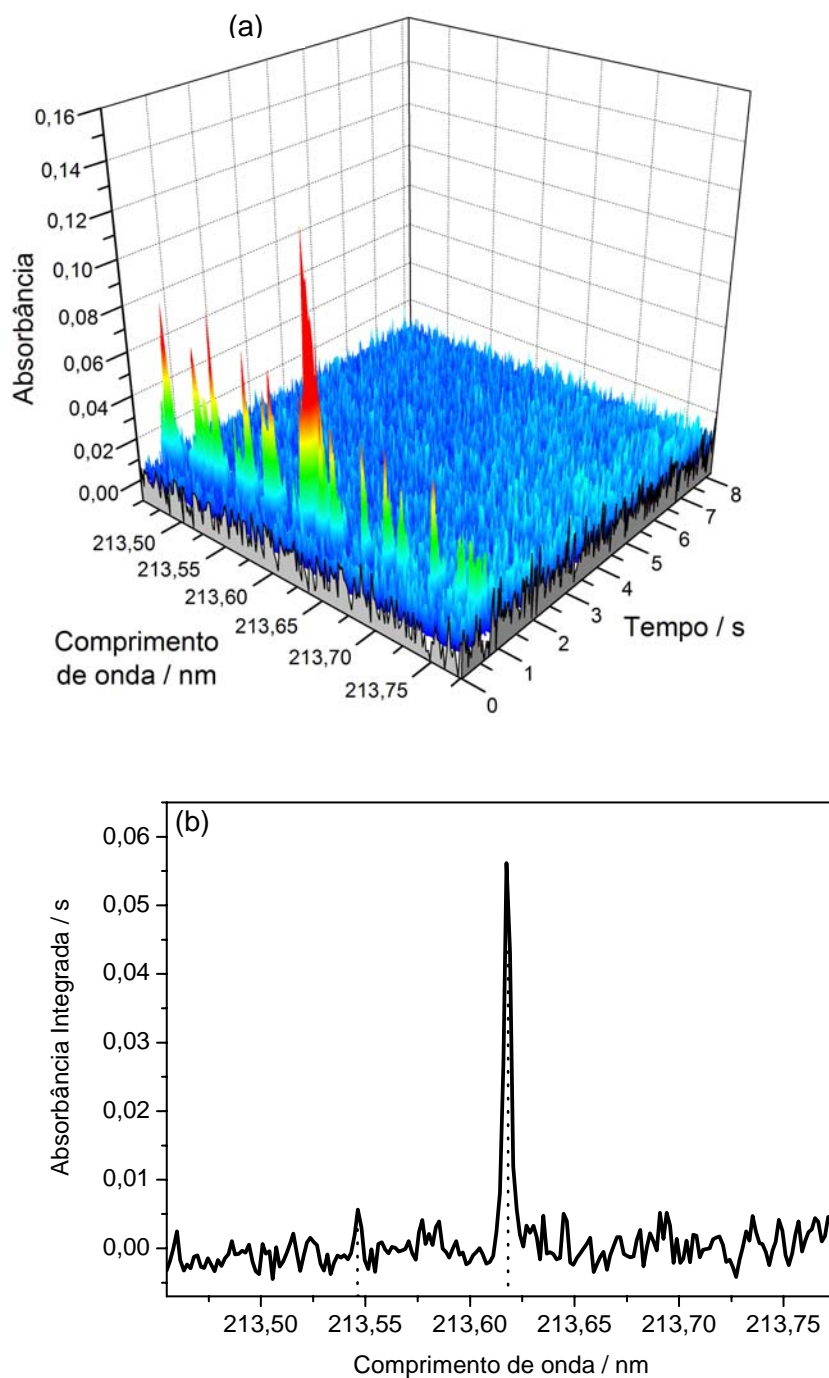


Figura 6. Espectro de absorvância para 1 μg de f3sforo, a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, com 10 μg de lant4nio como modificador; T_p 1600 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$: (a) espectro de absorv4ncia resolvido no tempo e comprimento de onda; (b) espectro de absorv4ncia resolvido no comprimento de onda depois da subtra73o do espectro de PO (Figura 4b), usando LSBC. A posi73o do dublete de f3sforo a 213,547 / 213,618 nm est4 marcada por linhas pontilhadas.

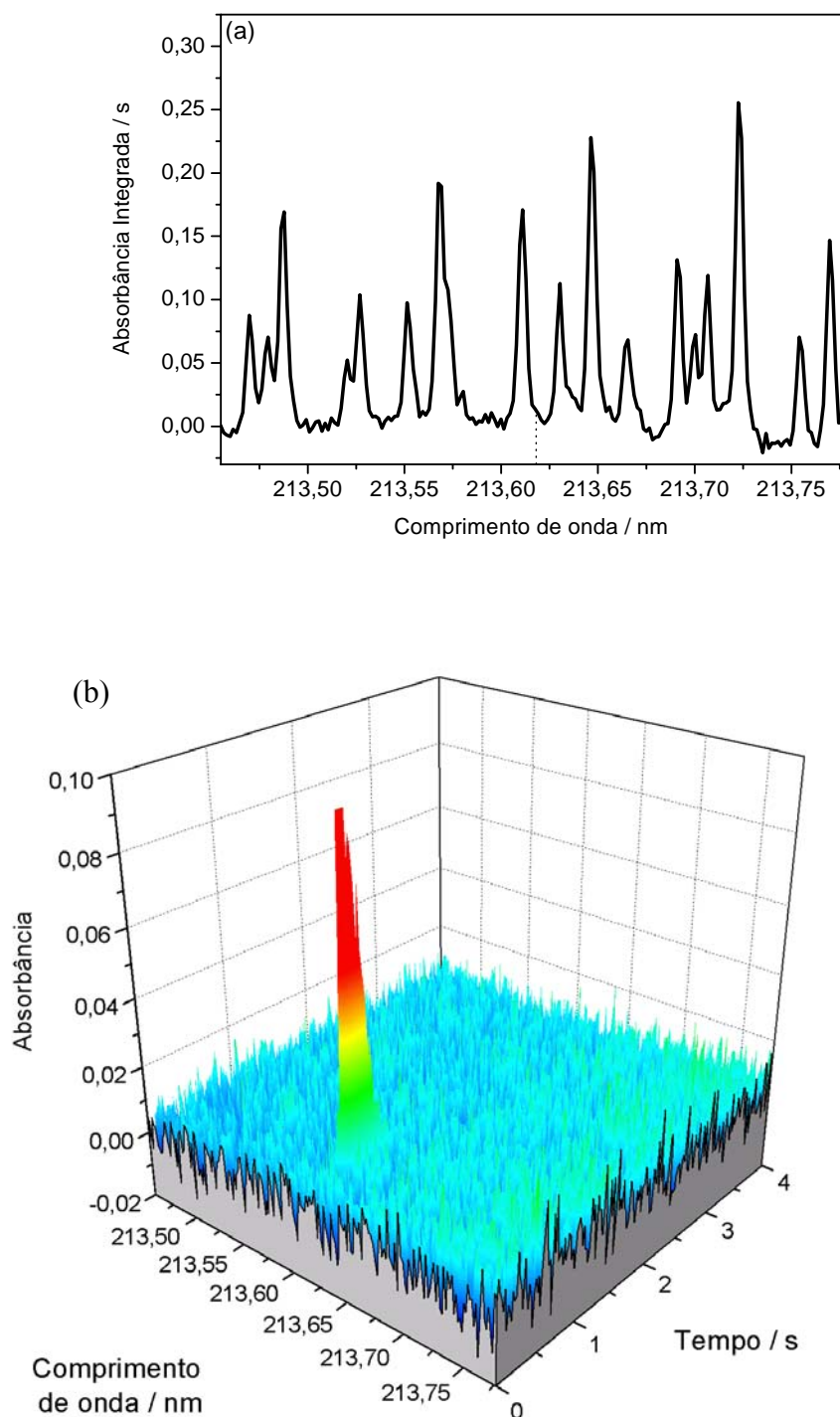


Figura 7. (a) espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda obtido pela “atomização” de 20 μL de HNO_3 5 mol L^{-1} ; (b) espectro de absorvância integrada resolvido no tempo e comprimento de onda para 1 μg de fósforo com adição de 10 μg de lantânio como modificador após subtração do espectro de NO (Figura 7a) e do espectro do PO (Figura 4b) usando LSBC; T_p 1600 $^\circ\text{C}$; T_a 2700 $^\circ\text{C}$.

4.2.3 Modificador Paládio

O espectro de absorvância, resolvido no tempo e comprimento de onda, obtido para fósforo na presença de paládio como modificador, usando temperatura de pirólise de 1700 °C, é mostrado na Figura 8a. Nestas condições pode-se observar, claramente, que a absorção atômica é predominante a 213,618 nm e, a absorção molecular é muito baixa. Novamente, como já foi comentado para o lantânio, o sinal de absorção atômica aparece junto com a absorção molecular do PO e, exibe um pico fino sem cauda. A explicação para isto pode ser a mesma usada para o lantânio, o paládio penetra na estrutura do grafite, evitando assim a penetração do fósforo. A penetração do paládio na estrutura do grafite já foi demonstrada anteriormente⁷³.

Assim como para o lantânio, algumas estruturas moleculares apresentam cauda. Essa cauda não é facilmente visível na Figura 8a, porque essas estruturas têm valores de absorvância baixos, mas podem ser detectadas por variação do tempo de integração. A Figura 8b mostra o espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda, depois da subtração do espectro de PO usando LSBC (Figura 4b). Observa-se que a sensibilidade da absorção atômica do fósforo na presença de paládio é muito maior quando comparada à do lantânio, também a segunda linha do dublete aparece claramente sob essas condições. Novamente, o espectro do sinal de fundo não é totalmente eliminado, devido à absorção do NO. Após a subtração do espectro do NO em adição ao do PO foi obtida uma maior “limpeza espectral”, como já observada para o lantânio.

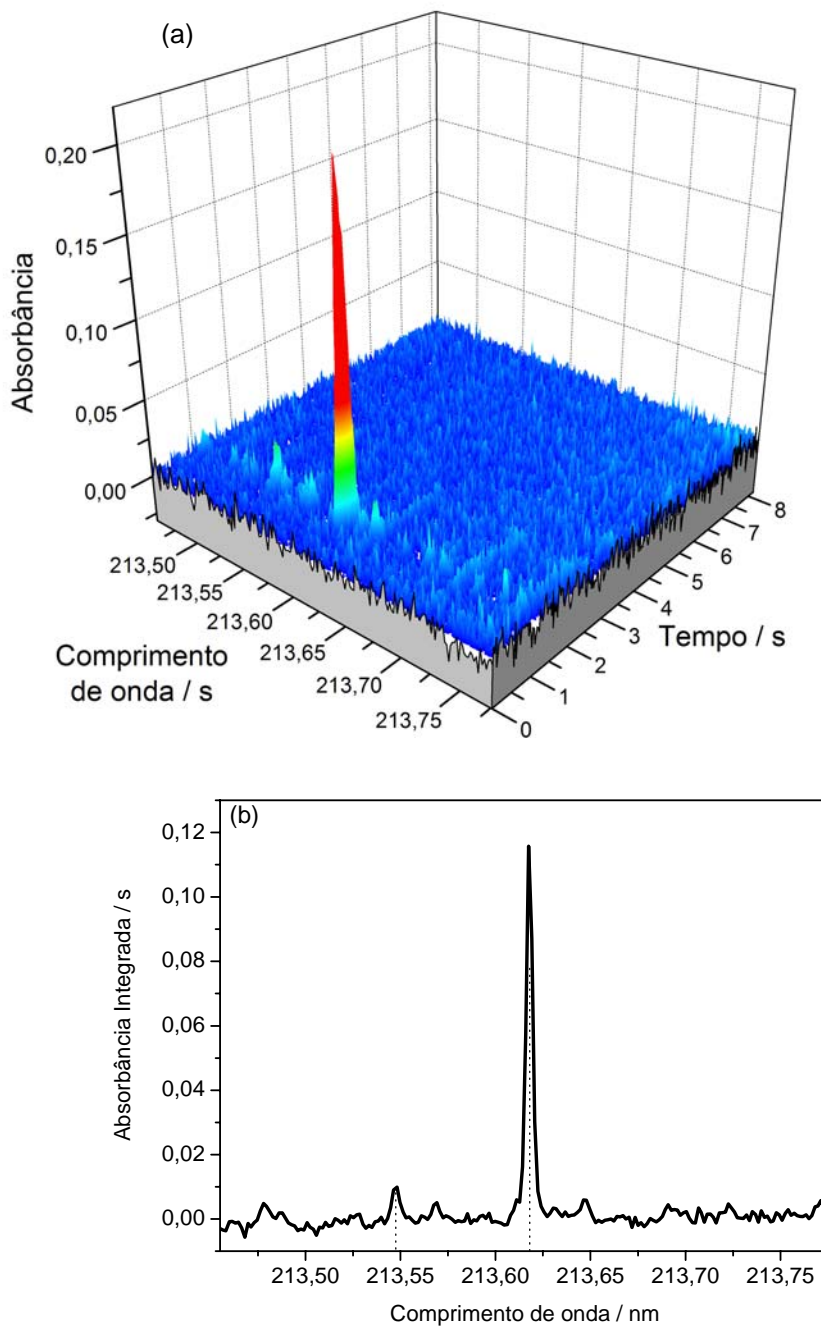


Figura 8. Espectro de absorvância para 1 μg de f3sforo, a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, com 20 μg de pal3dio como modificador; T_p 1700 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$: (a) espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda; (b) espectro de absorvância resolvido no comprimento de onda depois da subtraç3o do espectro de PO (Figura 4b), usando LSBC. A posiç3o do dublete de f3sforo a 213,547 / 213,618 nm est3 marcada por linhas pontilhadas.

4.2.4 A Mistura de Paládio e Cálcio como Modificador

O espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda obtido para o fósforo na presença da mistura paládio e cálcio, usando temperatura de pirólise de 1700 °C, é mostrado na Figura 9a. O espectro da Figura 9a é bastante semelhante àquele obtido com paládio, porém ele tem uma sensibilidade ligeiramente mais elevada, as estruturas de absorção molecular aparecem em maior número e, suas posições espectrais são diferentes. Isto pôde ser visualizado pela subtração do espectro de PO daquele mostrado na Figura 8, usando LSBC. O espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda, depois desta correção foi idêntico àquele sem correção, indicando que a absorção molecular na Figura 9a não é, ou somente tem uma pequena contribuição, devido ao PO. O espectro de absorvância integrada, resolvido no comprimento de onda, resultante da subtração do espectro do NO (Figura 7a), usando LSBC, e do espectro do PO (Figura 4b) do espectro da Figura 9a é mostrado na Figura 9b. Após a correção, usando LSBC, não restou nenhuma absorção molecular.

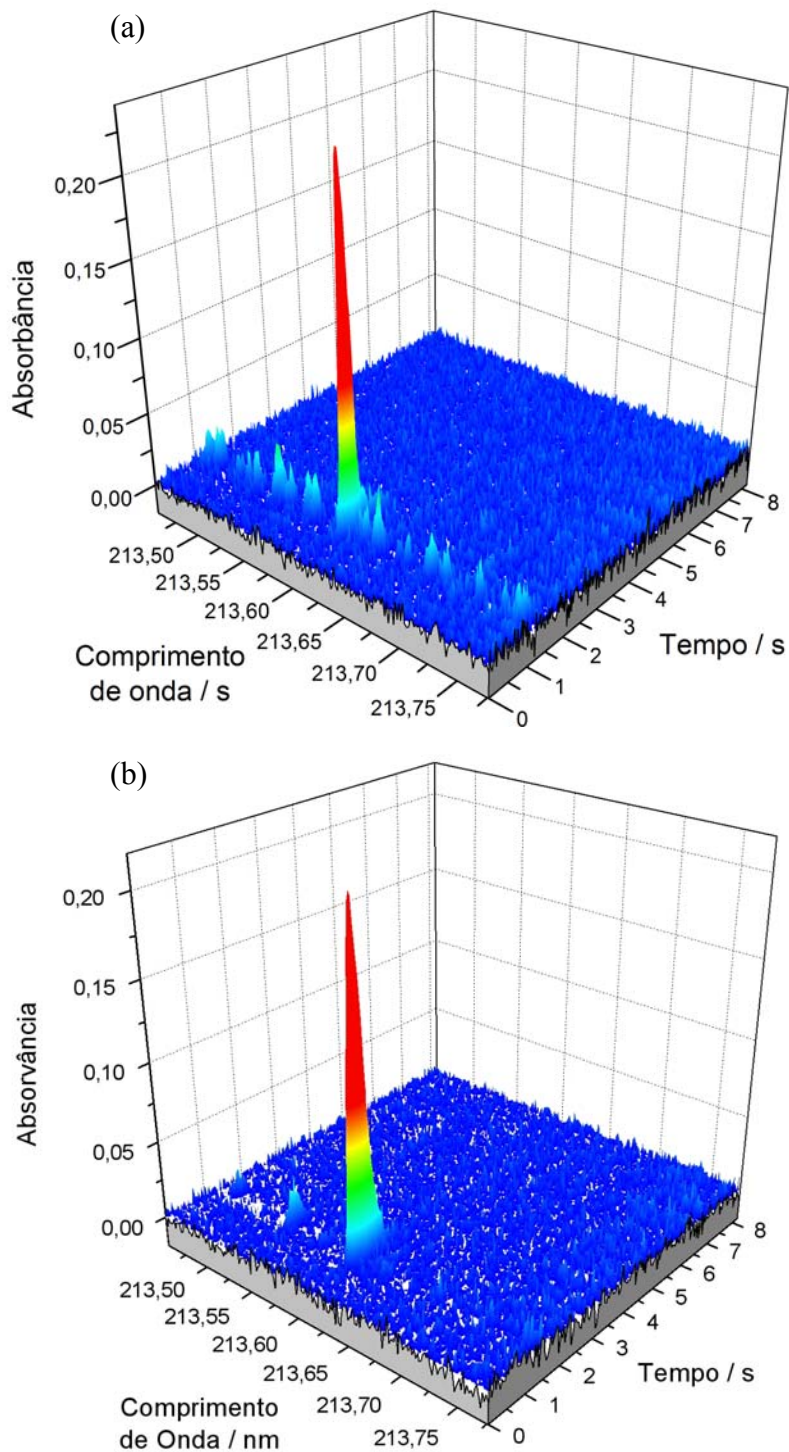


Figura 9. Espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda para 1 μg de fósforo, a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, com 20 μg de paládio e 5 μg de cálcio como modificadores; T_p 1700 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$. (a) sem correção por LSBC; (b) após subtração do espectro de NO (Figura 7a) e do espectro do PO (Figura 4b) usando LSBC.

4.2.5. Modificador Fluoreto de Sódio

O espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda, obtido para o fósforo na presença do fluoreto de sódio, usando uma temperatura de pirólise de 1100 °C, é mostrado na Figura 10a. Um sinal de absorvância estreito foi obtido, sem nenhuma cauda visível. A absorção molecular do PO, neste caso, é menos pronunciada, quando comparada com o sinal obtido para o fósforo sem modificador. A contribuição da absorção atômica torna-se visível no espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda, mostrado na Figura 10b, após subtração do espectro de PO, Figura 4b, usando correção por mínimos quadrados.

Esta estabilização do fósforo pelo NaF pode ser de natureza física, ou seja, o fósforo é retido na matriz do modificador como reportado por Hernández *et al.*⁷⁵. Eles observaram também, que pode haver perdas do analito devido à formação de compostos moleculares, resultando em uma menor sensibilidade, principalmente quando comparado aos resultados obtidos com paládio. Porém, é difícil explicar a ausência da cauda através de um aprisionamento físico.

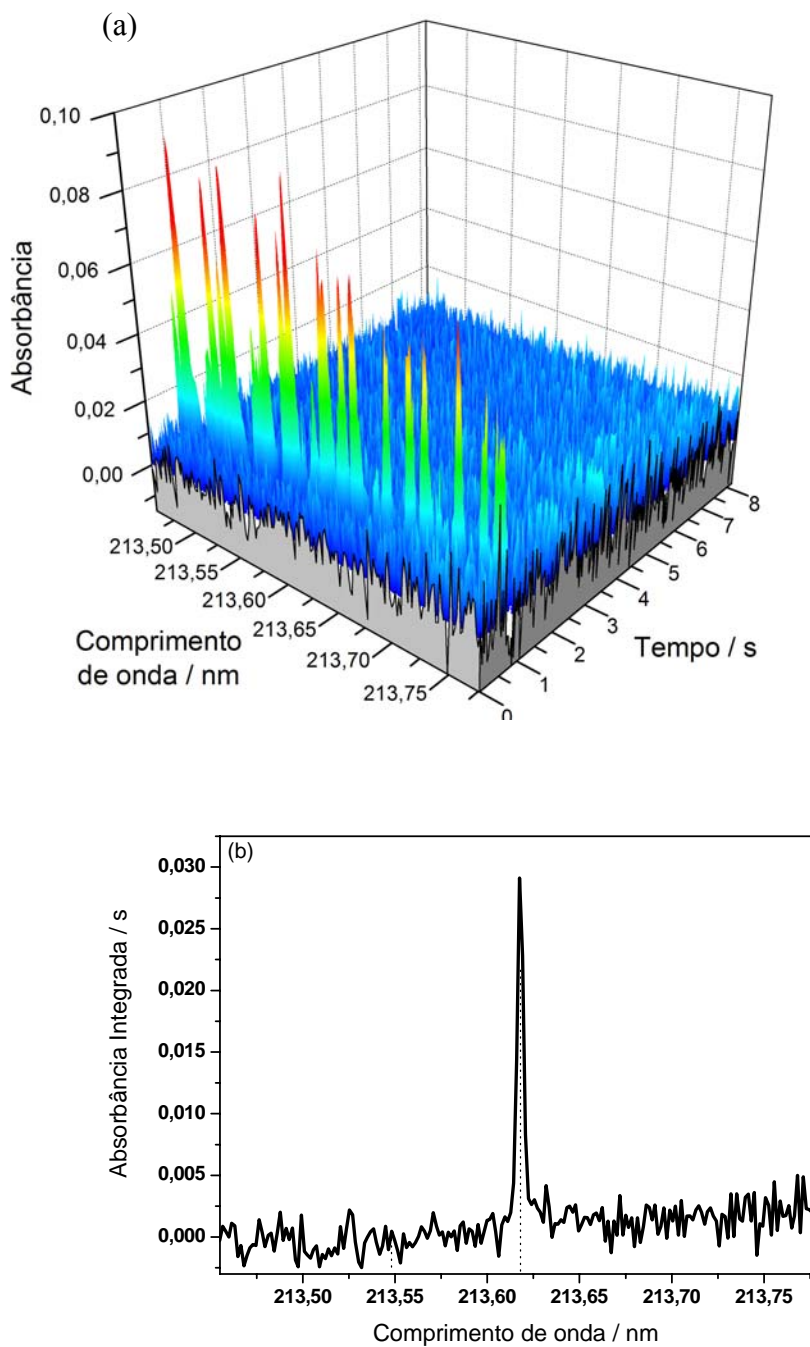


Figura 10. Espectro de absorvância para 1 μg de fósforo a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, com adição de 20 μg de NaF como modificador; T_p 1100 $^{\circ}\text{C}$ e T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$: a) espectro de absorvância resolvido no tempo e comprimento de onda; b) espectro de absorvância integrada resolvido no comprimento de onda após a subtração do espectro do PO (Figura 4b) usando LSBC. A posição do dublete não ressonante de fósforo está marcada por linhas pontilhadas.

4.3. OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA DE ATOMIZAÇÃO USANDO HR-CS AAS

Desde o trabalho pioneiro de L'vov e Khartsyzov⁴⁰ é conhecido que a absorção atômica na linha não ressonante 213,6 nm é fortemente dependente da temperatura de atomização. Entretanto, como a absorção medida neste comprimento de onda na ausência de um modificador químico (condições usadas por L'vov e Khartsyzov⁴⁰) é muito mais devido ao PO, os resultados obtidos por esses autores podem não ser conclusivos para absorção atômica. Como para o NaF absorção atômica e molecular podem ser medidas simultaneamente e calculadas separadamente usando LSBC, este modificador parece ser bastante adequado para estudar a influência da temperatura de atomização em ambas espécies. Os resultados desta investigação são mostrados na Tabela II. A absorbância integrada total aumentou cerca de 3,5 vezes quando a temperatura de atomização foi aumentada de 2400 °C para 2700 °C; entretanto a absorção atômica, obtida após a correção por LSBC, aumentou em uma ordem de grandeza para o mesmo intervalo de temperatura. A absorção do PO, obtida por diferença, apresenta um máximo em 2500 °C e decresce ligeiramente para temperaturas mais altas. Este decréscimo pode ser devido à maior dissociação do PO em átomos ou a mais rápida difusão das moléculas de PO para fora do volume de absorção. O aumento da absorção atômica e a diminuição da absorção molecular em 2700 °C determinaram a escolha desta como temperatura de atomização para o estudo. Pelo exposto decidiu-se trabalhar com a temperatura de atomização de 2700 °C.

Tabela II. Influência da temperatura de atomização na absorbância integrada do P (obtidos pela subtração do PO usando LSBC) e do PO (obtidos pela subtração da absorção do fósforo da absorção total), medida à 213,618 nm usando CP±2; 1 µg de fósforo na presença de 20 µg de NaF como modificador químico; T_p 1000 °C.

T _{atom} / °C	A _{int} (total) / s	A _{int} (P) / s	A _{int} (PO) / s
2400	0,0277	0,0057	0,0220
2500	0,0534	0,0274	0,0260
2600	0,0616	0,0390	0,0227
2700	0,0963	0,0769	0,0194

4.4. ESTABELECIMENTO DAS CURVAS DE PIRÓLISE

As curvas de pirólise foram construídas à 213,618 nm, usando forno com plataforma PIN e temperatura de atomização de 2700 °C. Foram feitas curvas de pirólise sem a adição de modificador químico e com adição dos quatro modificadores citados na seção 4.2. As curvas de pirólise são mostradas na Figura 11. Os valores apresentados nas curvas são para CP±1 e sem LSBC. As menores sensibilidade e estabilidade térmica, como esperado, foram obtidas para o fósforo sem adição de modificador. O sinal atinge absorbâncias próximas de zero para temperaturas de pirólise maiores que 600 °C. A maior sensibilidade foi obtida para o paládio e a mistura de paládio e cálcio, que está concordante com os resultados encontrados por Curtius *et al.*⁵². Estes modificadores também proporcionaram o uso da maior temperatura de pirólise, 1700 °C. Este comportamento semelhante dos dois modificadores sugere que o mesmo mecanismo de estabilização está atuando nos dois casos, isto é, que o paládio é o composto ativo e o cálcio não tem nenhuma contribuição significativa. O lantânio exibiu uma menor sensibilidade que o paládio e também uma menor estabilidade térmica. Dentre os modificadores estudados o fluoreto de sódio foi o que apresentou a menor sensibilidade, em concordância com os dados publicados por Alvarado *et al.*⁵³, apresentando também a menor estabilidade térmica.

Todas as curvas de pirólise apresentaram a mesma tendência: com o aumento da temperatura de pirólise a sensibilidade também aumenta. Isto pode ser devido a uma maior eficiência na redução da concentração das espécies de oxigênio contidas no volume de absorção e então a formação de um número maior de átomos de fósforo. Esta tendência pode ser confirmada qualitativamente pela comparação da quantidade de absorção molecular produzida nos espectros feitos usando temperaturas de pirólise mais baixas com aqueles à mais altas temperaturas de pirólise.

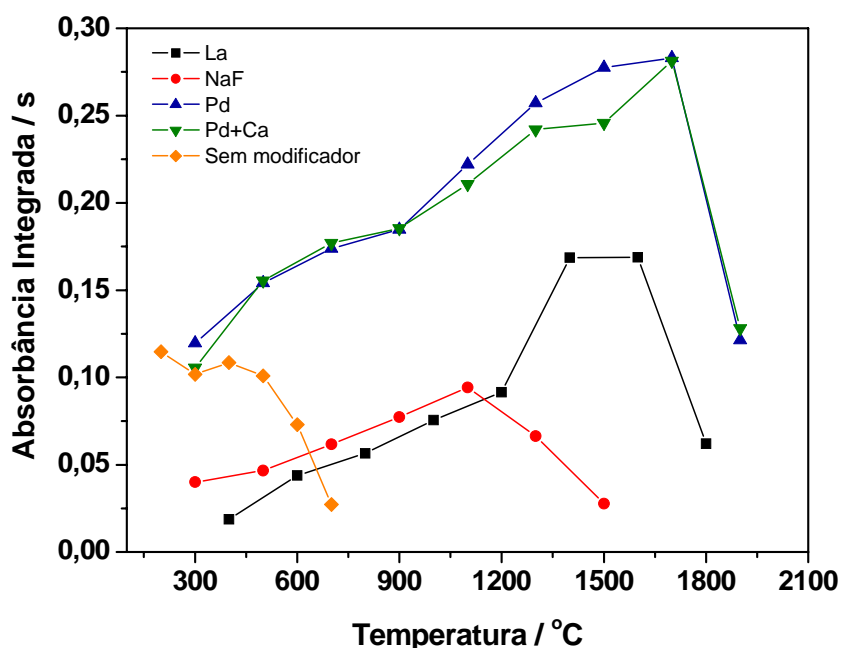


Figura 11. Curvas de pirólise para fósforo a 213,618 nm, usando HR-CS AAS e usando CP±1; sem LSBC; Ta 2700 °C; -♦- sem modificador usando 2,5 µg de fósforo; as demais usando 1 µg de fósforo.

4.5. ESTABELECIMENTO DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Para ajudar no entendimento da interação do fósforo com o grafite foram construídas curvas de calibração. Com o objetivo de comparar e avaliar a eficiência do deutério como corretor de fundo e possíveis erros nas medidas, as curvas de calibração foram elaboradas usando as técnicas de LS AAS e HR-CS AAS. Os primeiros experimentos para o estabelecimento das curvas de calibração foram realizados com as mesmas massas de modificador usadas na construção das curvas de pirólise. A definição dessas quantidades foi através de valores encontrados na literatura^{52, 53}. Porém, quando essas massas de modificador foram usadas na obtenção das curvas de calibração, observou-se uma não-linearidade bastante acentuada. Esse fato foi observado tanto para LS AAS quanto para HR-CS AAS o que levou ao estudo da variação da massa dos modificadores utilizando HR-CS AAS. Os resultados desta otimização, assim como os das curvas de calibração obtidos com LS AAS e HR-CS AAS, serão discutidos separadamente para cada modificador.

4.5.1 Curvas de calibração sem modificador

4.5.1.1 Curvas de calibração sem modificador usando HR-CS AAS

As curvas de calibração usando HR-CS AAS são mostradas na Figura 12. Vale comentar que as curvas de calibração foram construídas com fornos novos, partindo de massas pequenas de fósforo para massas altas (0-15 μg). Inicialmente, para massas de 1 à 3,5 μg de fósforo o sinal de absorvância obtido era muito baixo e, a partir de 4 μg ele aumentou dando origem a duas curvas de calibração com inclinações completamente diferentes. Essa diferença de sensibilidade demonstra que o grafite é, primeiramente, saturado, ou seja, uma determinada massa de fósforo penetra na plataforma de grafite para depois atingir a sensibilidade “normal”. Para confirmar esta hipótese uma curva de calibração foi construída partindo de massas maiores para massas menores (15 à 0 μg de fósforo), usando o mesmo forno. A curva possui a mesma inclinação para todo o intervalo de massa estudado, isto é, as massas menores agora têm a mesma sensibilidade do restante da curva. Também pode ser observado na Figura 12 que os valores de absorvância são idênticos para as massas de 4 a 15 μg de fósforo das duas curvas. Isto confirma o fato de que o grafite deve ser saturado, irreversivelmente, para depois atingir a sensibilidade “normal” ou um comportamento “constante” do atomizador. Essas curvas foram repetidas diversas vezes e esse comportamento sempre foi reproduzido.

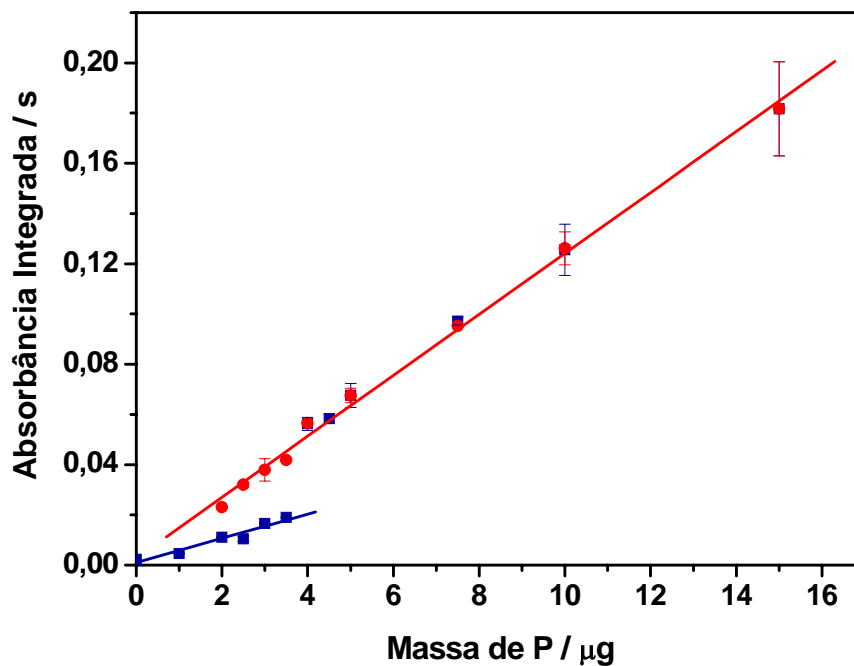


Figura 12. Curvas de calibração para fósforo a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, sem modificador; forno com plataforma de grafite, primeiramente partindo de massas baixas de fósforo para massas altas (■) e depois de massas altas para baixas (●); $CP \pm 1$; $n = 2$; T_p 400 °C e T_a 2700 °C.

Foi construída uma curva de calibração, mostrada na Figura 13, usando plataforma de tântalo começando com massas pequenas de fósforo. Para esta curva não foi observada diferença na sensibilidade com o aumento da concentração de fósforo, como observado para a plataforma de grafite (Figura 12), ou seja, o fósforo não penetra na plataforma de tântalo.

É interessante observar também a falta de linearidade da curva de calibração da Figura 13. Embora possa ser estabelecida uma regressão polinomial, observa-se que existem duas inclinações bem diferentes e podem ser aplicadas duas regressões lineares. Essa mudança na inclinação da curva de calibração também foi observada por Curtius *et al.*⁶⁵, mas nenhuma explicação plausível foi encontrada para esse fenômeno.

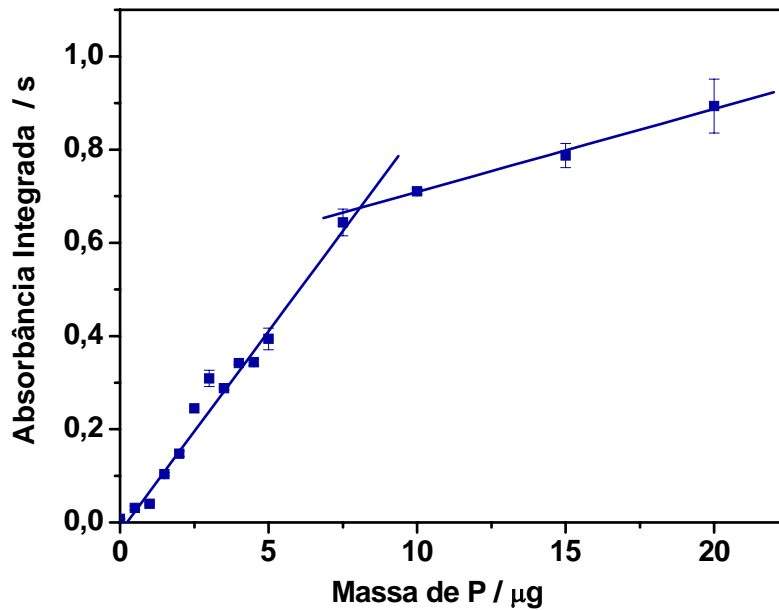


Figura 13. Curva de calibração para fósforo a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, sem modificador; forno de grafite com plataforma de tântalo, partindo de massas baixas de fósforo para massas altas; $CP \pm 1$; $n = 2$; $T_p 400\text{ }^\circ\text{C}$ e $T_a 2700\text{ }^\circ\text{C}$.

A Tabela III apresenta as equações das regressões lineares obtidas para as curvas feitas com as duas plataformas, grafite e tântalo; os resultados mostrados para a plataforma de grafite são referentes à curva de calibração feita partindo de massas maiores para menores. Pode-se observar claramente que a sensibilidade obtida com a plataforma de tântalo é bem maior que a obtida com a de grafite. Além disso, a contribuição da absorção molecular do PO para o sinal sem correção é bem menor para a plataforma de tântalo, cerca de 20%, quando comparada com a plataforma de grafite que é de aproximadamente 40%. Tanto a maior sensibilidade quanto a menor formação de PO confirmam a mais eficiente atomização do fósforo em uma plataforma de tântalo.

Tabela III. Equações das regressões lineares e fator de correlação obtido para as curvas de calibração feitas para fósforo usando HR-CS AAS e plataforma de grafite e de tântalo, sem modificador químico. Os valores são para $CP \pm 1$ com e sem LSBC. λ 213,618 nm; n = 2; Tp 400 °C; Ta 2700 °C.

Plataforma	LSBC	Massa de P (μg)	Equação da Curva	R
Grafite	Não	15 – 0,0	$A = 0,0101 + 0,0325m$	0,9946
Grafite	Sim	15 – 0,0	$A = -0,0125 + 0,0203m$	0,9964
Tântalo	Não	0,0 – 7,5	$A = -0,0197 + 0,0860m$	0,9959
Tântalo	Sim	0,0 - 7,5	$A = -0,0267 + 0,0688m$	0,9917

4.5.1.2. Curvas de calibração sem modificador usando LS AAS

Para as medidas com LS AAS foi utilizado o mesmo programa de temperatura que foi usado para HR-CS AAS, a única diferença entre eles é que na HR-CS AAS a leitura começou 1 s antes do que com LS AAS. A Figura 14 mostra o sinal de absorbância obtido para diferentes massas de fósforo sem modificador, usando LS AAS e plataforma de grafite. A absorção molecular do PO pode ser observada pela linha pontilhada que representa o sinal de fundo, ela começa em aproximadamente 0,5 s e retorna a linha base em 1,2 s e tem o formato de um pico estreito, assim como o observado com HR-CS AAS (Figura 3a). Já se sabe, pelos resultados obtidos com HR-CS AAS, que esse fundo é estruturado e é ocasionado por uma transição eletrônica da molécula de PO. Essa absorção do PO resulta em uma sobrecorreção do sinal analítico, o que já era esperado uma vez que o deutério não é capaz de corrigir fundo estruturado. Essa sobrecorreção é seguida por um sinal de absorbância positivo, bastante alargado que corresponde, obviamente à cauda, que também é visível em HR-CS AAS e que é devido à absorção atômica do fósforo. Assim como para HR-CS AAS, o sinal é cortado ou interrompido no começo da etapa de limpeza. Pela Figura 14 pode-se observar que com o aumento das massas de fósforo no atomizador observa-se um aumento tanto no sinal de fundo quanto na cauda, o que era de se esperar uma vez que o fundo é causado pelo próprio

analito. Assim, este se torna uma interferência multiplicativa afetando a inclinação da curva de calibração.

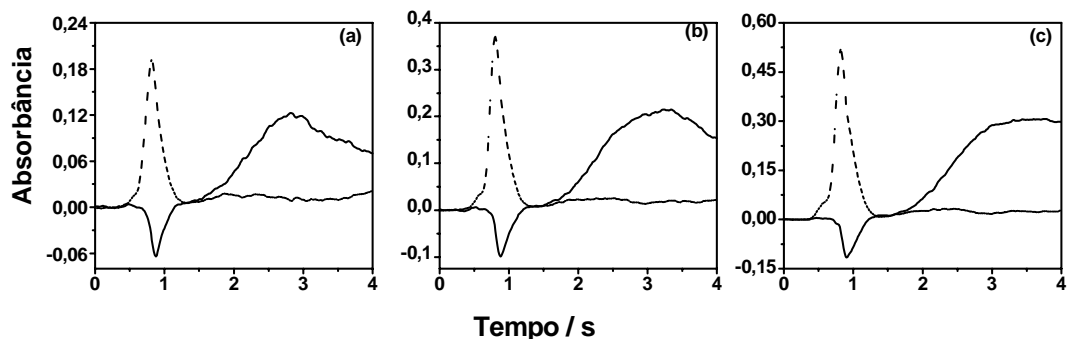


Figura 14. Perfil de absorbância para diferentes massas de fósforo a 213,6 nm, usando LS AAS, sem modificador químico; forno de grafite com plataforma de grafite; (a) 5 μg de P; (b) 10 μg de P; (c) 15 μg de P. Sinal analítico - linha contínua; Sinal de Fundo - linha pontilhada; T_p 400 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$.

Foram construídas curvas de calibração com LS AAS utilizando plataforma de grafite e deutério como corretor de fundo. Seguiu-se o mesmo procedimento empregado na HR-CS AAS: utilizou-se um forno novo começando pelas massas mais baixas de fósforo até as massas maiores e depois, utilizando o mesmo forno, das massas maiores para as menores. As curvas construídas com LS AAS apresentaram o mesmo perfil das curvas feitas com HR-CS AAS, ou seja, observou-se uma menor sensibilidade para massas mais baixas de fósforo quando o forno era novo e, a partir de 4 μg de fósforo a sensibilidade aumentou, dando origem a duas curvas com inclinações diferentes. Esse fato já foi explicado na Seção 4.4.1.1.

As equações das curvas de calibração obtidas, partindo das massas maiores para menores, com e sem corretor de fundo são mostradas na Tabela IV. A curva sem correção de fundo apresenta um coeficiente angular relativamente elevado, porém o branco é água pura e não poderia dar um sinal de absorbância, como já foi confirmado pelas medidas com HR-CS AAS. A única explicação para isto é que seja um artefato causado pelo corretor de fundo, a lâmpada de deutério. A diferença nas inclinações das curvas da Tabela IV, com e sem correção de fundo, fornece a contribuição do PO para o sinal de absorção total, sendo esta diferença de aproximadamente 22%. Essa diferença,

empregando HR-CS AAS e plataforma de grafite (Tabela III), foi de aproximadamente 40%, ou seja, com LS AAS somente a metade da absorção do PO é corrigida.

Tabela IV. Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração para fósforo sem modificador químico usando LS AAS e plataforma de grafite; curvas de calibração com e sem corretor de D₂. λ 213,6 nm; n = 3; T_p 400 °C; T_a 2700 °C.

	Massa de P (μ g)	Equação da Curva	R
Com Correção / D ₂	15 -0,0	A = 0,0011 + 0,0388m	0,9991
Sem Correção / D ₂	15 - 0,0	A =0,0462 + 0,0497m	0,9971

4.5.2 Curvas de Calibração com Nitrato de Lantânio

Primeiramente foi construída uma curva de calibração usando 10 μ g de La como modificador, observando-se uma curvatura bastante acentuada para massas de fósforo maiores que 1 μ g. A partir deste resultado decidiu-se fazer um estudo para otimização da massa de La necessária para estabilizar o fósforo, que é mostrado na Figura 15. Este estudo foi feito com uma massa de 3 μ g de fósforo. As massas de La foram variadas de 10 à 40 μ g e, com o aumento da massa de La, o sinal de absorbância do fósforo aumentou cerca de três vezes, porém não atingiu valores constantes de absorbância. Apesar disso, devido ao forte efeito corrosivo do La sobre o forno de grafite, massas maiores de La não foram testadas. Para garantir um tempo de vida razoável para o forno decidiu-se utilizar a massa de 30 μ g de La.

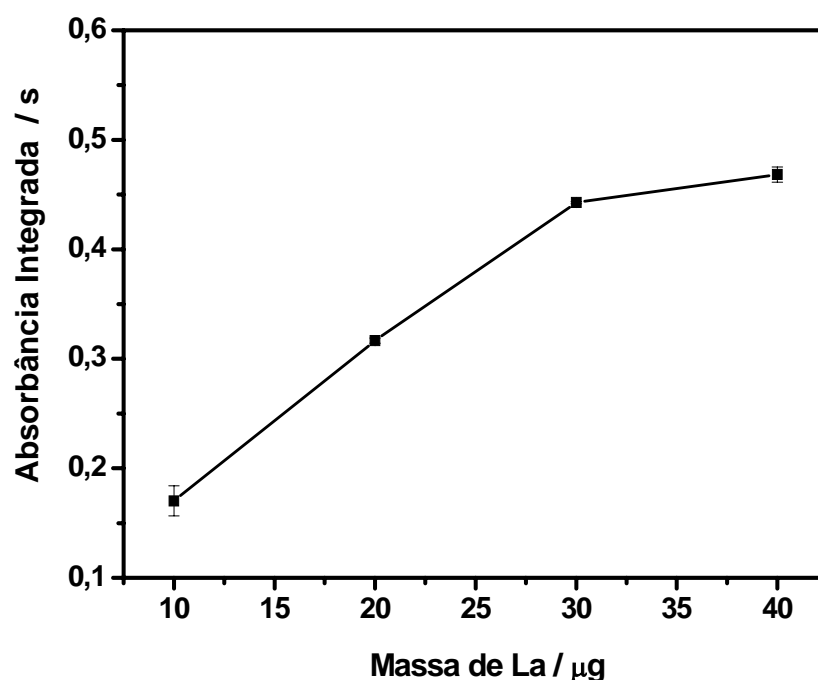


Figura 15. Otimização da massa de modificador químico, lantânio, usando 3 μg de fósforo e HR-CS AAS, a 213,618 nm; $\text{CP}\pm 1$; T_p 1600; T_a 2700 $^\circ\text{C}$.

A Figura 16 mostra as curvas de calibração obtidas com HR-CS AAS para massas de 0 a 3 μg de fósforo, usando uma temperatura de pirólise de 1600 $^\circ\text{C}$ e massas de 10 e 30 μg de modificador La. A Figura 16 também mostra as curvas com 30 μg de La após correção, usando LSBC, para PO, NO e PO e NO juntas. Pode-se observar a forte curvatura obtida na curva de calibração construída com 10 μg de La. Além disso, quando comparamos as duas curvas sem correção observa-se também uma menor sensibilidade para o fósforo na presença de 10 μg de La. Quando 30 μg de La foram usados para construção da curva de calibração a faixa linear aumentou e a curva foi linear de 0 à 3 μg de fósforo, massa máxima utilizada neste trabalho.

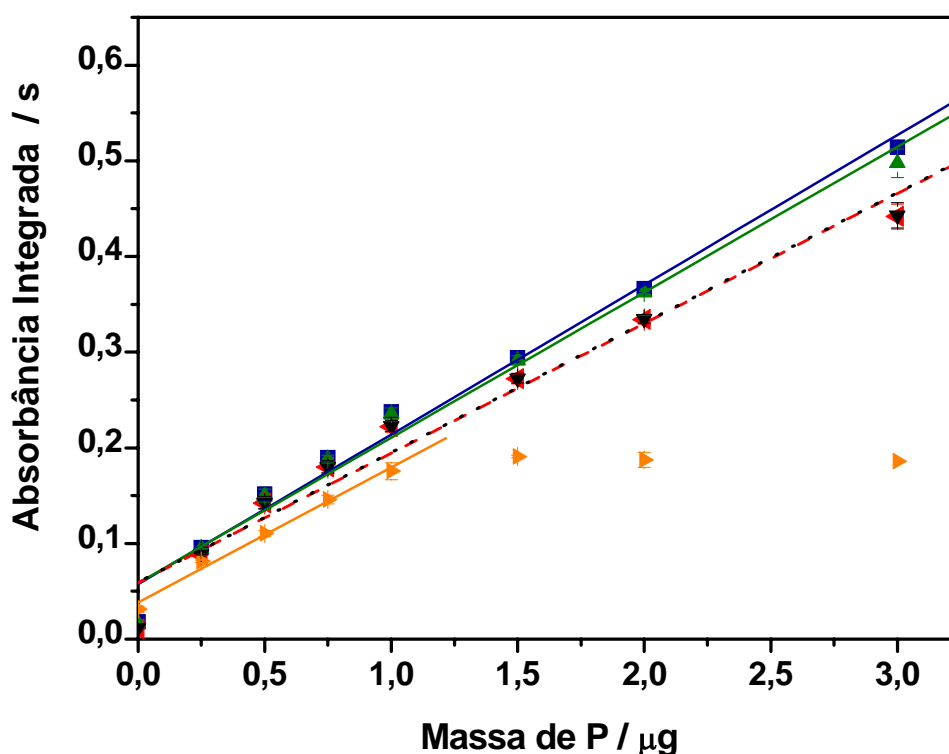


Figura 16. Curvas de calibração para fósforo usando HR-CS AAS, a 213,618 nm, utilizando La como modificador químico. (■) 30 μg de La sem correção; (▲) 30 μg de La com correção para PO usando LSBC; (▲) 30 μg de La com correção para NO usando LSBC; (▼) 30 μg de La com correção para PO + NO usando LSBC; (▶) 10 μg de La sem correção. CP \pm 1; n = 2; Tp 1600; Ta 2700 °C.

A Tabela V apresenta as equações das curvas de calibração da Figura 16 e o coeficiente de correlação para cada uma delas. A partir das equações das curvas de calibração com 30 μg de La é possível calcular a contribuição do PO e do NO na absorbância total. O NO têm somente uma pequena contribuição de 3% no sinal de absorbância total - a presença do NO no sinal de absorbância foi comentada e explicada na Seção 4.2.2. Já o PO tem uma maior contribuição, aproximadamente, 13%, porém esse valor é cerca de 1/3 do valor observado para o fósforo na ausência de modificador. A contribuição do PO é maior para massas mais altas de fósforo, entre 1,5 e 3 μg , isto pode ser devido à insuficiência de modificador ou seja, a quantidade de La presente não é suficiente para estabilizar todo o fósforo e parte dele está sendo volatilizada na forma de PO; existe uma relação direta entre a massa de modificador e a massa de fósforo que

pode ser estabilizada, sugerindo que a massa de modificador deve ser uma ordem de grandeza maior que a massa de analito.

Tabela V. Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração feitas para fósforo, usando HR-CS AAS e La como modificador químico. Curvas de calibração corrigidas usando LSBC. λ 213,618 nm; CP \pm 1; n = 2; Tp 1600 °C; Ta 2700 °C.

Curva	Massa de P (μ g)	Massa de La (μ g)	Equação da Curva	R
Sem correção	0,0 – 1,0	10	$A = 0,0382 + 0,1413m$	0,9947
Sem correção	0,0 – 3,0	30	$A = 0,0574 + 0,1565m$	0,9921
Corrigida para PO	0,0 – 3,0	30	$A = 0,0588 + 0,1356m$	0,9833
Corrigida para NO	0,0 – 3,0	30	$A = 0,0586 + 0,1521m$	0,9903
Corrigida para PO+NO	0,0 – 3,0	30	$A = 0,0594 + 0,1357m$	0,9836

Como pode ser observado na Tabela V, todas as curvas apresentam um intercepto positivo quando são extrapoladas linearmente, este fenômeno já foi reportado por Curtius *et al.*⁶⁵. Para entendê-lo melhor foi feita uma curva de calibração com massas menores de fósforo, de 0 à 0,5 μ g, usando 30 μ g de La, que é mostrada na Figura 17. Pode-se observar claramente que a curva é linear até 0,1 μ g de fósforo e, a partir desta massa há uma mudança de inclinação, aparecendo então uma segunda curva, linear, para massas de 0,2 a 0,5 μ g de fósforo, porém, de menor inclinação. Esse fato foi observado anteriormente neste trabalho para o fósforo sem modificador atomizado em uma plataforma de tântalo. Sabe-se que o La forma compostos de intercalação com o grafite da plataforma⁵⁰ e pequenas quantidades do analito são ligadas fortemente a este La intercalado, enquanto massas maiores de fósforo são estabilizadas por ligações mais fracas com o La que não está intercalado ao grafite. A quantidade de La que pode ser intercalada na plataforma de grafite é limitada, portanto, massas maiores de fósforo possivelmente são estabilizadas pelo segundo mecanismo, menos eficiente, que resulta em uma função de calibração diferente. Embora os dados desta curva possam ser relacionados por uma regressão quadrática, parece ser mais adequado usar duas regressões lineares como mostrado na Figura 17. As equações dessas regressões lineares

são mostradas na Tabela VI. Se uma regressão linear for traçada para massas de 0,025 a 0,1 μg de fósforo, um coeficiente linear bastante próximo de zero é obtido. Para massas de fósforo maiores que 0,1 μg uma extensa faixa com relação linear entre massa e absorvância integrada pode ser observada e, se for traçada uma regressão linear, ela originará um intercepto positivo. Com LS AAS e corretor de deutério esses fenômenos nem sempre são visíveis devido à limitada capacidade de correção do sinal de fundo e artefatos que podem distorcer o sinal medido.

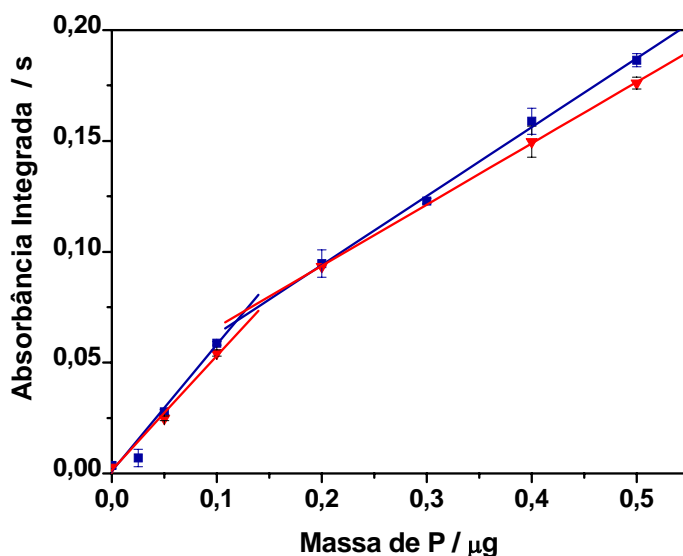


Figura 17. Curva de calibração para fósforo 213,618 nm, utilizando HR-CS AAS e 30 μg de La como modificador químico. (■) sem LSBC; (▼) corrigido para PO + NO usando LSBC. $CP \pm 1$; $n = 2$; T_p 1600; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$. As equações das regressões polinomiais são apresentadas na Tabela VI.

Quando LS AAS com corretor de deutério e uma massa de 10 μg de La foram usadas o sinal analítico aparece distorcido e há uma sobre-correção; como pode ser visto na Figura 18a, parece haver dois picos sobrepostos. Este problema aparentemente desaparece quando massas de 30 μg de La foram usadas, como é mostrado na Figura 18 b e c. Entretanto o sinal ainda está um pouco distorcido, principalmente quando comparado com o pico estreito e bem definido obtido com HR -CS AAS da Figura 6a. Fazendo uma comparação direta dos sinais de absorvância obtidos pelas duas técnicas claramente o primeiro pico, que é melhor observado na presença de 10 μg de La, é de

fato um artefato do corretor de deutério; o sistema de correção não reconhece a absorção como fundo. Outro artefato é a cauda que aparece no sinal de fundo e no corrigido das figuras 18 b e c e, que está ausente na HR-CS AAS. Esse artefato pode ser devido a um sinal de fundo contínuo, que muda rapidamente com o tempo e aumenta com o aumento da concentração de analito, e que foi corrigido automaticamente com HR-CS AAS.

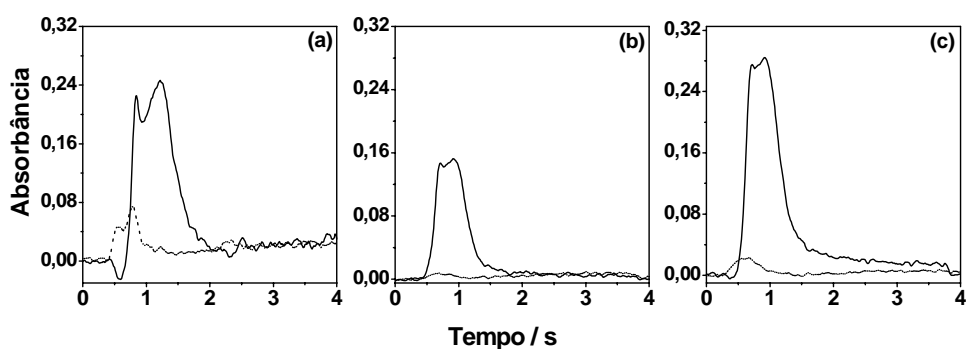


Figura 18. Perfil de absorbância para diferentes massas de fósforo a 213,6 nm, usando LS AAS com corretor de deutério: (a) 2 µg de P com 10 µg de La como modificador; (b) 0,5 µg de P com 30 µg de La como modificador; (c) 2 µg de P com 30 µg de La como modificador. Sinal analítico - linha contínua; Sinal de Fundo - linha pontilhada; Tp 1600 °C; Ta 2700 °C.

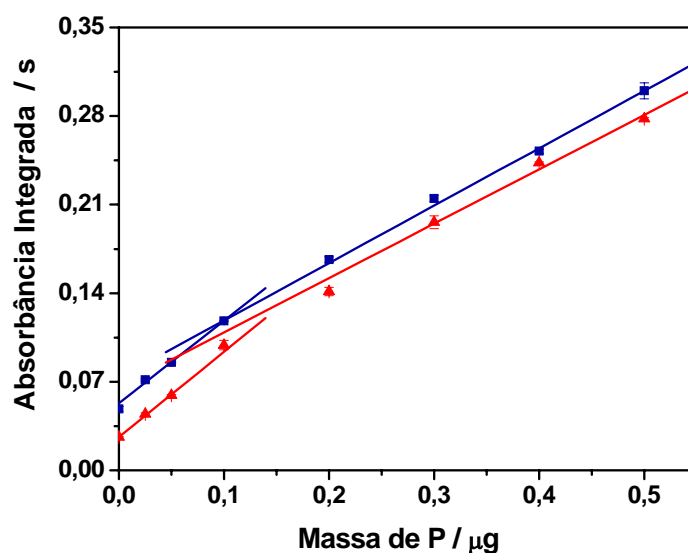


Figura 19. Curva de calibração para fósforo a 213,6 nm, usando LS AAS e 30 µg de La como modificador químico: com (▲) e sem (■) D₂ como corretor de fundo. n = 3; Tp 1600 °C; Ta 2700 °C.

Em contraste com as curvas de calibração obtidas com HR-CS AAS para massas de fósforo entre 0 e 0,5 μg , que passam pela origem, observaram-se valores elevados de branco quando essas mesmas curvas foram feitas usando LS AAS e 30 μg de La, usando ou não corretor de fundo, como é mostrado na Figura 19. A Tabela VI apresenta as equações das regressões lineares das curvas de calibração feitas com HR-CS AAS e LS AAS para massas de 0,025 à 0,5 μg de fósforo. Pelos resultados obtidos com HR-CS AAS, sabe-se que a contribuição da absorção molecular do PO para absorbância total é de aproximadamente 6%, para a faixa de 0,025 à 0,1 μg de fósforo. Portanto, os elevados interceptos positivos obtidos com LS AAS não devem ser devido ao PO, o que é confirmado pela proximidade das inclinações dessas curvas. Esses elevados valores da solução branco podem ser causados pela absorção de um fundo contínuo ou então pela absorção do NO. Embora o espectro molecular do NO não se sobreponha à linha atômica do fósforo, ele pode causar problemas de correção em LS AAS com corretor de deutério. Pode-se observar que as curvas feitas com LS AAS também apresentam duas curvaturas, assim como observado com HR-CS AAS. As curvas para um intervalo de massas maiores de fósforo, de 0 à 3 μg , com LS AAS também resultaram em interceptos positivos e deram uma sensibilidade muito semelhante às obtidas com HR-CS AAS para a mesma faixa de massas, ou seja, aproximadamente $0,15 \text{ s} \cdot \mu\text{g}^{-1}$.

Tabela VI. Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração feitas para massas de 0,025 à 0,5 µg de fósforo com 30 µg de La, usando HR-CS AAS (λ 213,618 nm; CP \pm 1; n = 2) e LS AAS (λ 213,6 nm; n = 3). Tp 1600 °C; Ta 2700 °C.

Equipamento	Correção	Massa de P (µg)	Equação	R
HR-CS AAS	Sem LSBC	0,0 – 0,10	$A = 0,0024 + 0,5511m$	0,9974
		0,20 – 0,50	$A = 0,0318 + 0,3112m$	0,9986
HR-CS AAS	LSBC para PO	0,0 – 0,10	$A = 0,0016 + 0,5150m$	0,9966
		0,20 – 0,50	$A = 0,0384 + 0,2766m$	0,9999
LS AAS	Sem	0,0 – 0,10	$A = 0,0531 + 0,6510m$	0,9980
		0,20 – 0,50	$A = 0,0730 + 0,4539m$	0,9994
LS AAS	Lâmpada de D ₂	0,0 – 0,10	$A = 0,0263 + 0,6735m$	0,9985
		0,20 – 0,50	$A = 0,0660 + 0,4299m$	0,9925

4.5.3 Curvas de Calibração com Paládio

Assim como para o La, primeiramente foi construída uma curva de calibração usando 20 µg de Pd como modificador, obtendo-se valores de absorvância integrada baixos e uma curvatura bastante acentuada. Fez-se, então, uma otimização da massa de modificador, necessária para estabilizar o fósforo, usando uma massa de 3 µg de fósforo, cujos resultados são mostrados na Figura 20. A sensibilidade aumentou cerca de duas vezes com o aumento da massa de Pd de 20 para 200 µg e, para massas maiores de modificador, o valor de absorvância integrada permaneceu praticamente constante. Embora seja uma quantidade bastante alta de modificador, o que não é muito atrativo para análises de rotina devido ao seu alto custo, a massa de 300 µg de Pd foi adotada neste estudo por se tratar de um número limitado de experimentos.

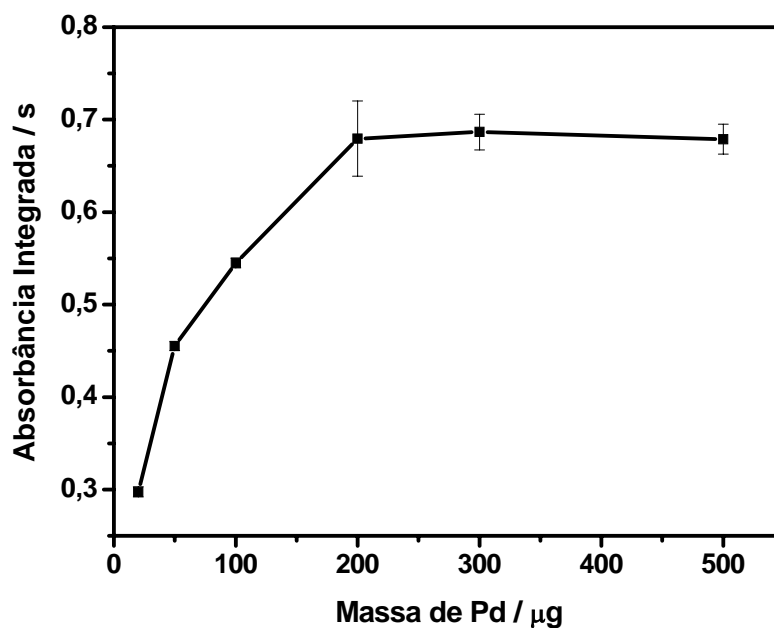


Figura 20. Otimização da massa de modificador químico, paládio, usando 3 μg de fósforo e HR-CS AAS, a 213,618 nm; CP \pm 1; Tp 1600; Ta 2700 $^{\circ}\text{C}$.

A Figura 21 mostra as curvas de calibração construídas para o fósforo na presença de 20 e 300 μg de Pd. Pode-se observar que os perfis das curvas são muito similares àqueles obtidos com La. Embora a sensibilidade para a massa de 0,25 μg de fósforo seja basicamente a mesma quando massas baixas ou altas de modificador são empregadas, a curva com 20 μg de Pd perde a linearidade a partir de uma massa de 0,5 μg de fósforo. Para massas maiores de modificador, a linearidade das curvas aumenta até 0,75 μg de fósforo e, então, aparece uma segunda curva, linear, para massas de 0,75 a 3 μg de fósforo, porém, com uma menor inclinação. Esse fato foi observado anteriormente neste trabalho para o fósforo sem modificador atomizado em uma plataforma de tântalo e para as curvas de calibração com lantânio. Sabe-se que o Pd forma compostos de intercalação com o grafite da plataforma e estabiliza o analito através de ligações covalentes⁷³. A quantidade de Pd que pode ser intercalada na plataforma de grafite é limitada, portanto, massas maiores de fósforo possivelmente são estabilizadas por outro mecanismo menos eficiente que resulta em duas funções de calibração com inclinações diferentes. As regressões lineares dessas curvas, assim como os coeficientes de correlação são mostrados na Tabela VII. Como as curvas de calibração com 300 μg de Pd, usando correção para PO, NO e PO e NO juntos, são bastante semelhantes, na

Figura 21 serão mostradas somente as curva sem correção e a corrigida para PO a fim de facilitar a visualização dos pontos.

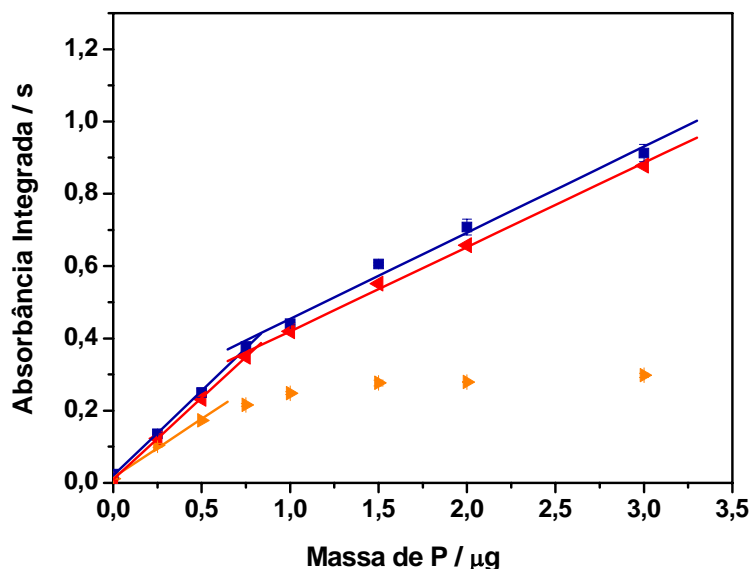


Figura 21. Curvas de calibração para fósforo a 213,618 nm, utilizando HR-CS AAS e Pd como modificador químico: (■) 300 μg de Pd sem correção; (◄) 300 μg de Pd com correção para PO usando LSBC; (►) 20 μg de Pd sem correção. CP \pm 1; n = 2; Tp 1600 °C; Ta 2700 °C.

A Figura 22 mostra os sinais transientes de absorbância obtidos para diferentes massas de fósforo na presença de 300 μg de Pd quando LS AAS foi utilizado com deutério como corretor de fundo. O perfil dos picos de 0,5 e 0,75 μg de fósforo, Figura 22a e b respectivamente, são muito parecidos: ambos são picos estreitos e bem definidos e, nos dois casos a absorção de fundo, representada pela linha pontilhada, é muito baixa e aparece na forma de uma banda larga em aproximadamente 0,5 s de leitura e permanece durante a etapa de atomização. Já o pico da Figura 22c, que corresponde à massa de 1 μg de fósforo, tem um perfil diferente, sua base é mais alargada e um pequeno pico de absorção “atômica” pode ser observado em aproximadamente 0,5 s. Este pico coincide temporalmente com um sinal de fundo na forma de um pico estreito que não era observado para massas menores de fósforo. Esta mudança no perfil do pico não foi observada quando HR-CS AAS foi utilizada, como

mostrado na Figura 23 e, portanto, deve ser devido a algum artefato do corretor de deutério, uma vez que o fundo do qual estamos tratando é estruturado.

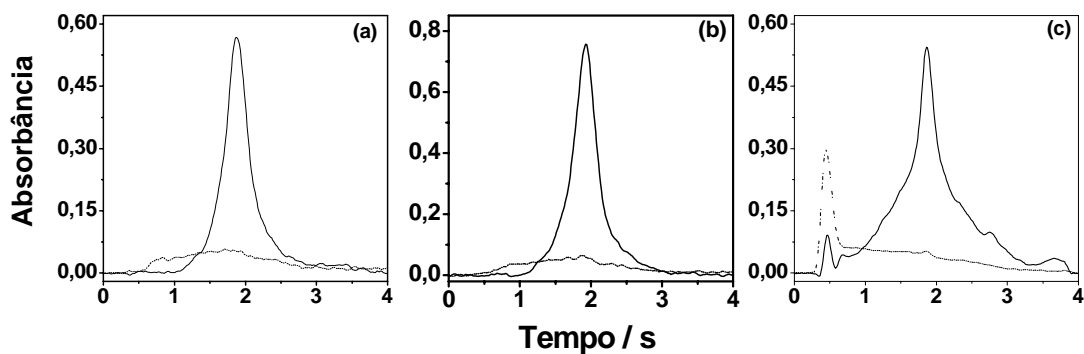


Figura 22. Perfil de absorbância obtido para diferentes massas de fósforo a 213,6 nm, usando LS AAS com corretor de deutério e 300 μg de Pd como modificador: (a) 0,5 μg de P; (b) 0,75 μg de P e (c) 1 μg de P. Sinal analítico: linha contínua; Sinal de Fundo: linha pontilhada; T_p 1600 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$.

A Figura 23 apresenta o espectro de absorbância para 3 μg de fósforo com 300 μg de Pd, usando HR-CS AAS. O sinal atômico do fósforo aparece como um pico estreito e simétrico e, em ambos os “lados” do pico de absorção atômica estão as “linhas” de absorção molecular do PO e as longas caudas oriundas da absorção molecular do NO. Essas bandas de absorção do NO se parecem muito com o sinal de fundo observado nas Figuras 22 a e b, o que sugere que este último também seja causado pela molécula de NO.

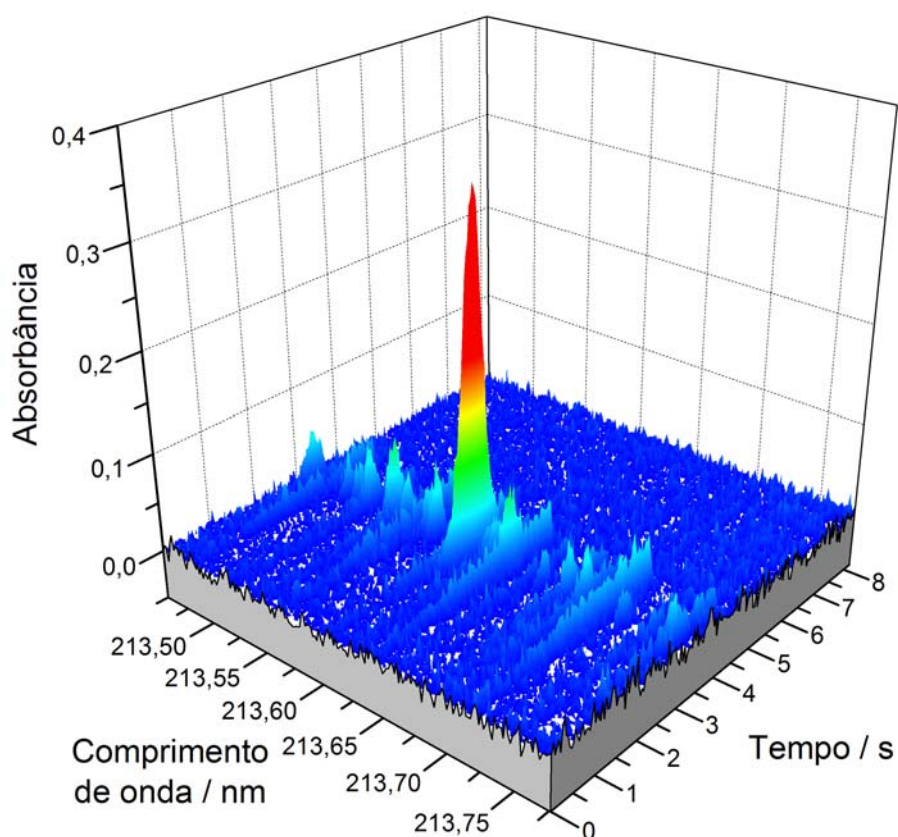


Figura 23. Espectro de absorbância resolvido no tempo e comprimento de onda para 3 μg de fósforo a 213,618 nm, usando HR-CS AAS, com adição de 300 μg de Pd como modificador; T_p 1600 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$.

A Figura 24 mostra as curvas de calibração obtidas no LS AAS com e sem correção da absorção de fundo pela lâmpada de deutério. A curva sem correção de fundo apresenta elevados valores de absorbância para o branco, como o branco é somente água e modificador se torna óbvio que essa absorbância é devido ao NO oriundo do modificador. A Figura 25 apresenta o sinal analítico obtido para a solução branco. O sinal é uma banda larga e achatada, que permanece durante toda a etapa de atomização, que é exatamente o perfil de absorbância do NO.

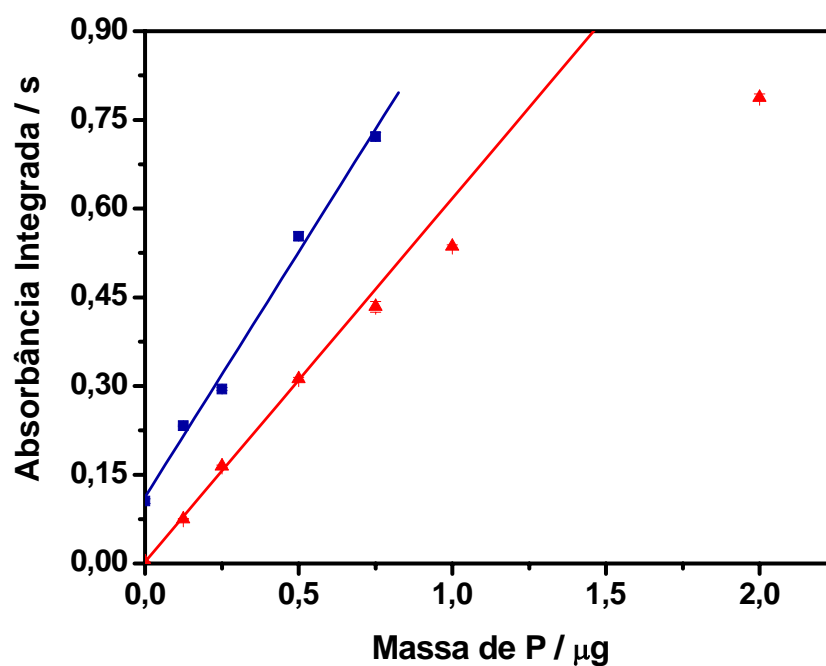


Figura 24. Curvas de calibração para fósforo a 213,6 nm, usando LS AAS e 300 μg de Pd como modificador: com (\blacktriangle) e sem (\blacksquare) D_2 como corretor de fundo. $n = 3$; T_a 2700 $^\circ\text{C}$; T_p 1600 $^\circ\text{C}$.

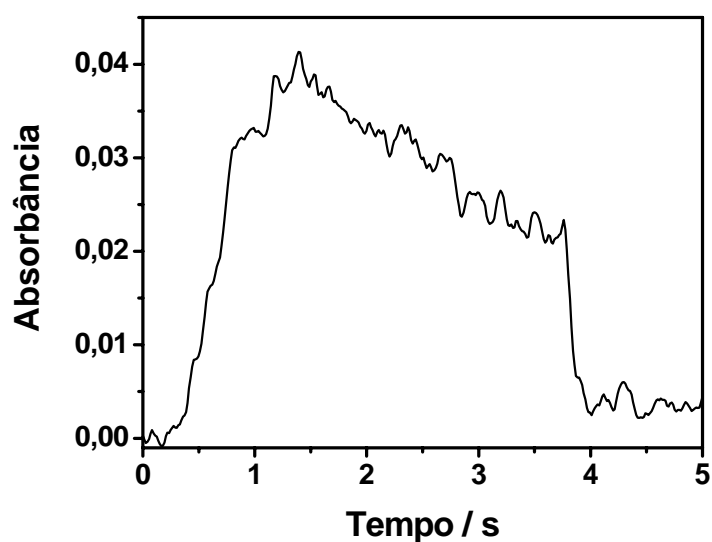


Figura 25. Perfil de absorbância obtido para solução branco a 213,6 nm, usando LS AAS, sem corretor de deutério, e 300 μg de Pd como modificador. T_p 1600 $^\circ\text{C}$; T_a 2700 $^\circ\text{C}$.

As equações das regressões lineares das curvas das Figuras 21 e 24 são mostradas na Tabela VII. Elas confirmam que a contribuição da absorção molecular do PO para absorção total é muito pequena quando HR-CS AAS é usada, cerca de 6%. No entanto, para LS AAS essa contribuição é de aproximadamente 25%, bem maior que a obtida por HR-CS AAS. Esta constatação está de acordo com o esperado, pois em HR-CS AAS somente a absorção molecular que incide sobre os três *pixels* usados para a medida contribui para a absorção total, enquanto em LS AAS toda absorção molecular que está no caminho óptico e que atinge o detector é medida. A aparentemente maior sensibilidade obtida nas curvas de calibração feitas com LS AAS pode ser devido a uma espécie molecular do analito que está sobreposta com o perfil de emissão da lâmpada de cátodo oco, mas não com os três *pixels* usados para a medida em HR-CS AAS.

Tabela VII. Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração de fósforo das Figuras 21 e 24, para 300 µg de Pd, usando HR-CS AAS (λ 213,618 nm; CP \pm 1; n = 2) e LS AAS (λ 213,6 nm; n = 3). Tp 1600 °C; Ta 2700 °C.

Equipamento	Correção	Massa de P (µg)	Equação	R
HR-CS AAS	Sem LSBC	0,0 – 0,75	$A = 0,0206 + 0,4695m$	0,9995
		0,75 – 3,0	$A = 0,2357 + 0,2299m$	0,9932
HR-CS AAS	LSBC para PO	0,0 – 0,75	$A = 0,0018 + 0,4410m$	0,9999
		0,75 – 3,0	$A = 0,1697 + 0,2334m$	0,9990
LS AAS	Sem	0,0 – 0,75	$A = 0,1121 + 0,8291m$	0,9964
LS AAS	Lâmpada de D ₂	0,0 – 0,75	$A = 0,0027 + 0,6147m$	0,9993

4.5.4 Curvas de Calibração com Paládio e Cálcio

Assim como para o paládio e o lantânio, a massa de Pd e Ca foi otimizada; a proporção da mistura foi mantida constante em quatro partes de Pd para uma de Ca. A melhor sensibilidade foi obtida para massas de 240 μg de Pd e 60 μg de Ca. Na Figura 26 são mostradas as curvas de calibração feitas no HR-CS AAS usando 240 μg de Pd e 60 μg de Ca sem correção e corrigida para PO usando LSBC. Assim como observado para o Pd e para o fósforo sem modificador com plataforma de tântalo, as funções de calibração da Figura 26 também podem ser representadas por duas inclinações diferentes. Uma de 0 à 1 μg de fósforo e outra de 1 à 3 μg de fósforo.

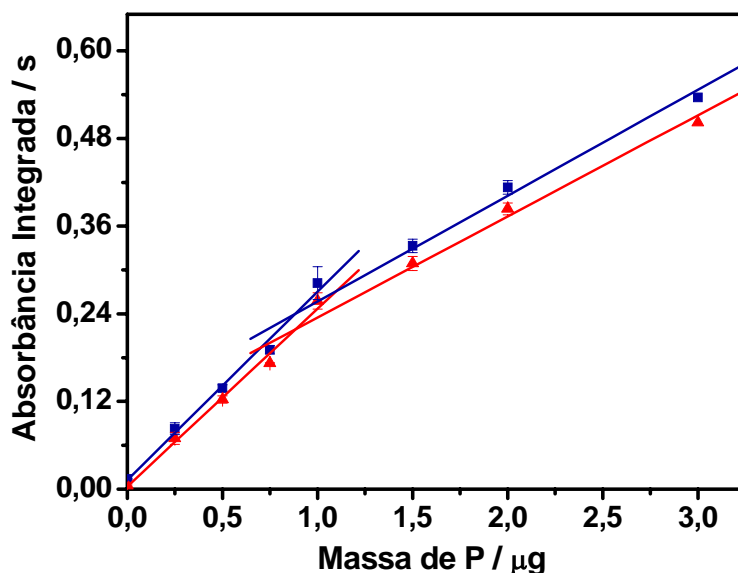


Figura 26. Curvas de calibração para fósforo a 213,618 nm, utilizando HR-CS AAS e 240 μg de Pd e 60 μg de Ca como modificador químico: (\blacktriangle) sem correção; (\circ) com correção para PO usando LSBC; $CP \pm 1$; $n = 2$; T_p 1600; T_a 2700 $^\circ\text{C}$. As equações das regressões lineares são mostradas na Tabela VIII.

Na Figura 27 são mostrados os sinais de absorbância de diferentes massas fósforo com 240 μg de Pd e 60 μg de Ca e LS AAS. Os sinais analíticos são significativamente diferentes daqueles obtidos para o Pd (Figura 22), mais lembrando os sinais obtidos para o La; a similaridade do sinal de fundo no início da etapa de atomização, seguido por uma significativa cauda é de fato notável. A similaridade entre as reações de metais alcalinos terrosos e lantânio é bastante conhecida. A principal

diferença, comparada aos resultados obtidos com La, é que o sinal de atomização do fósforo, aqui aparece atrasado no tempo, provavelmente devido à presença do Pd em adição ao cálcio, resultando em uma menor distorção do sinal. O pico de absorção do fósforo não é bem definido e exibe um pronunciado ombro que resulta em um pico duplo para massas maiores de fósforo (Figura 27 d). Este comportamento não foi observado quando HR-CS AAS foi usada, neste caso foi obtido um espectro bem semelhante ao obtido para o Pd (Figura 23). Devido ao aparecimento desses artefatos juntamente com a cauda da absorção de fundo, provavelmente a absorção molecular do NO seja responsável por estes fenômenos.

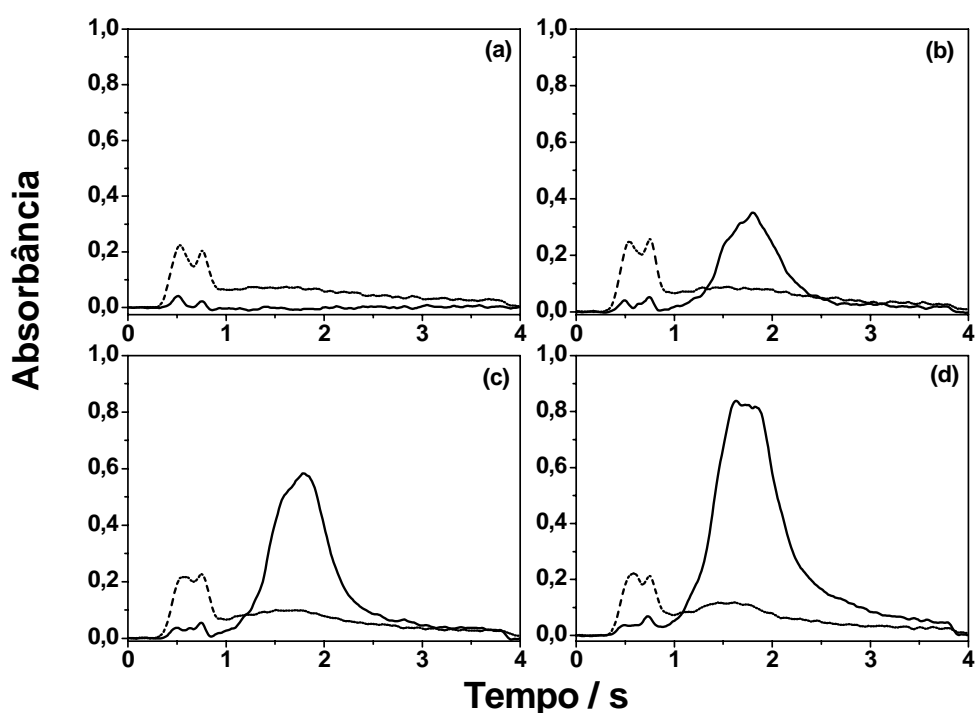


Figura 27. Perfil de absorbância obtido para diferentes massas de fósforo a 213,6 nm, usando LS AAS com corretor de deutério e 240 µg de Pd e 60 µg de Ca como modificador. (a) branco; (b) 0,5 µg de P; (c) 1 µg de P e (d) 2 µg de P. Sinal analítico - linha contínua; Sinal de Fundo - linha pontilhada; Tp 1600 °C; Ta 2700 °C.

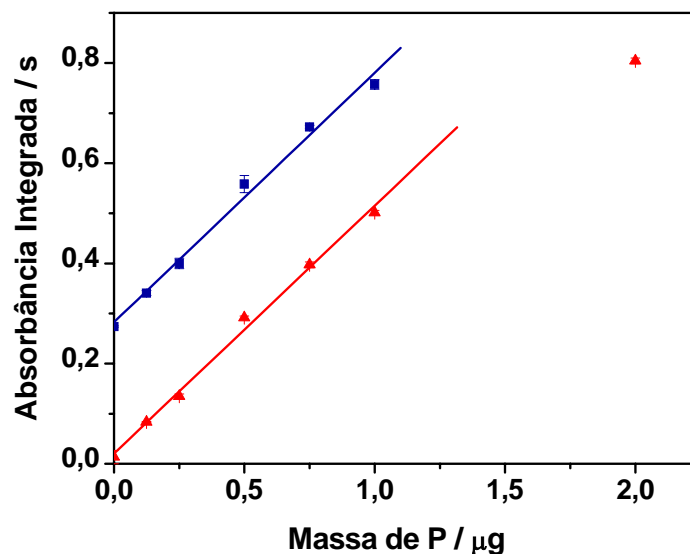


Figura 28. Curvas de calibração para fósforo a 213,6 nm usando LS AAS, com (▲) e sem D₂ (■) como corretor de fundo, e 240 μg de Pd e 60 μg de Ca como modificador. $n = 3$; T_p 1600 °C; T_a 2700 °C.

As curvas de calibração feitas com LS AAS, mostradas na Figura 28, são lineares até 1 μg de fósforo. Pode-se observar através das regressões lineares, mostradas na Tabela VIII, que as curvas com e sem correção de fundo são praticamente paralelas, indicando que o sinal de fundo não está relacionado ao analito. Entretanto, há um pronunciado intercepto positivo na curva sem corretor de deutério, que é provocado por um sinal de fundo contínuo. Embora esse fundo possa ser corrigido para a solução branco, com o aumento da massa de analito ele parece influenciar na absorbância integrada total, através do aumento da cauda. Com isso, a sensibilidade obtida com LS AAS, como pode ser visto na Tabela VIII, é cerca de duas vezes maior que a obtida com HR-CS AAS. Esse aumento na sensibilidade é consequência da incapacidade do corretor de deutério de corrigir o fenômeno comentado acima. A contribuição da absorção molecular do PO para absorção total é muito pequena quando HR-CS AAS é usada, cerca de 6%.

Tabela VIII. Equações das regressões lineares e fator de correlação obtidos para as curvas de calibração de fósforo das Figura 26 e 28, para 240 µg de Pd e 60 µg de Ca, usando HR-CS AAS (λ 213,618 nm; CP±1; n = 2) e LS AAS (λ 213,6 nm; n = 3). Tp 1600 °C; Ta 2700 °C.

Equipamento	Correção	Massa de P (µg)	Equação	R
HR-CS AAS	Sem LSBC	0,0 – 1,0	$A = 0,0127 + 0,2580m$	0,9951
		1,0 – 3,0	$A = 0,1120 + 0,1449m$	0,9870
HR-CS AAS	LSBC para PO	0,0 – 1,0	$A = 0,0036 + 0,2435m$	0,9954
		1,0 – 3,0	$A = 0,0966 + 0,1384m$	0,9877
LS AAS	Sem	0,0 – 1,0	$A = 0,2825 + 0,4982m$	0,9955
LS AAS	Lâmpada de D ₂	0,0 – 1,0	$A = 0,0205 + 0,4949m$	0,9974

4.5.5 Curvas de calibração com Fluoreto de Sódio

Foi feita a otimização da massa de modificador usando 3 µg de fósforo. A melhor sensibilidade foi obtida com uma massa de 20 µg de NaF, a massa que já vinha sendo utilizada neste trabalho. O NaF causa um fundo contínuo no começo da etapa de atomização, que coincide temporalmente à absorção do PO. Esta absorção contínua é facilmente corrigida pelo sistema de correção automática do HR-CS AAS. A Figura 29 mostra o espectro de absorbância de 3 µg de fósforo com 20 µg de NaF, após a correção automática do fundo contínuo, sendo visível somente a absorção molecular do PO e a absorção atômica do fósforo. Pode-se observar o aparecimento de uma cauda, igual à observada para o fósforo sem modificador, mas que não havia sido observada anteriormente para o NaF. A presença da cauda é mais condizente com o mecanismo de estabilização do NaF do que a sua ausência, pois este modificador é o que produz maior quantidade de PO, o qual fica adsorvido na superfície do grafite e é liberado posteriormente, provocando o aparecimento da cauda.

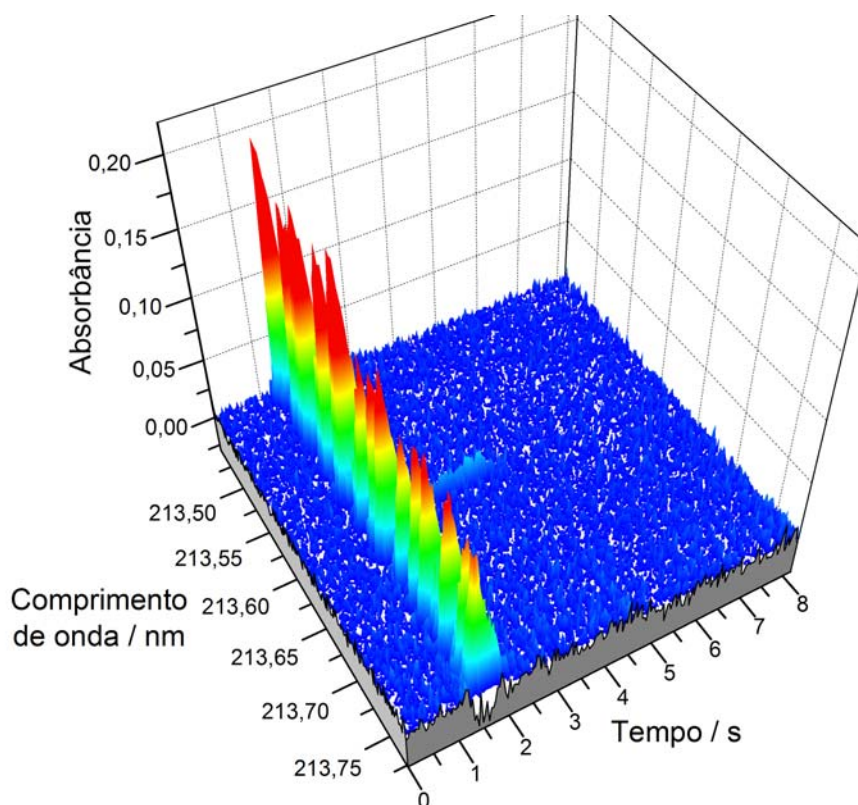


Figura 29. Espectro de absorbância resolvido no tempo e comprimento de onda para 3 μg de fósforo a 213,618 nm, usando HR-CS AAS e 20 μg de NaF como modificador; T_p 1100 $^{\circ}\text{C}$; T_a 2700 $^{\circ}\text{C}$.

Em LS AAS o fundo contínuo do NaF ocasiona problemas de correção, que aparecem como uma sobrecorreção, mostrada na Figura 30. Este fundo é observado para o branco e para os padrões de fósforo, os quais exibem uma significativa distorção, como pode ser visto na Figura 30 b, c e d. É interessante observar que a absorção de fundo diminui, em altura, com o aumento da massa de fósforo, este fenômeno também foi observado com HR-CS AAS. Não existe uma explicação lógica para este fato, pois o sinal de fundo deveria aumentar com o aumento da massa de fósforo, como a absorção molecular do PO deveria contribuir para a absorção de fundo. Os espectros de absorbância do fósforo da Figura 30 c e d também exibem uma cauda, como observado para HR-CS AAS e, como já comentado, deve-se a uma adsorção das moléculas de PO à superfície do grafite e a lenta liberação destas na forma de fósforo atômico (ver Seção 4.2.1.2.).

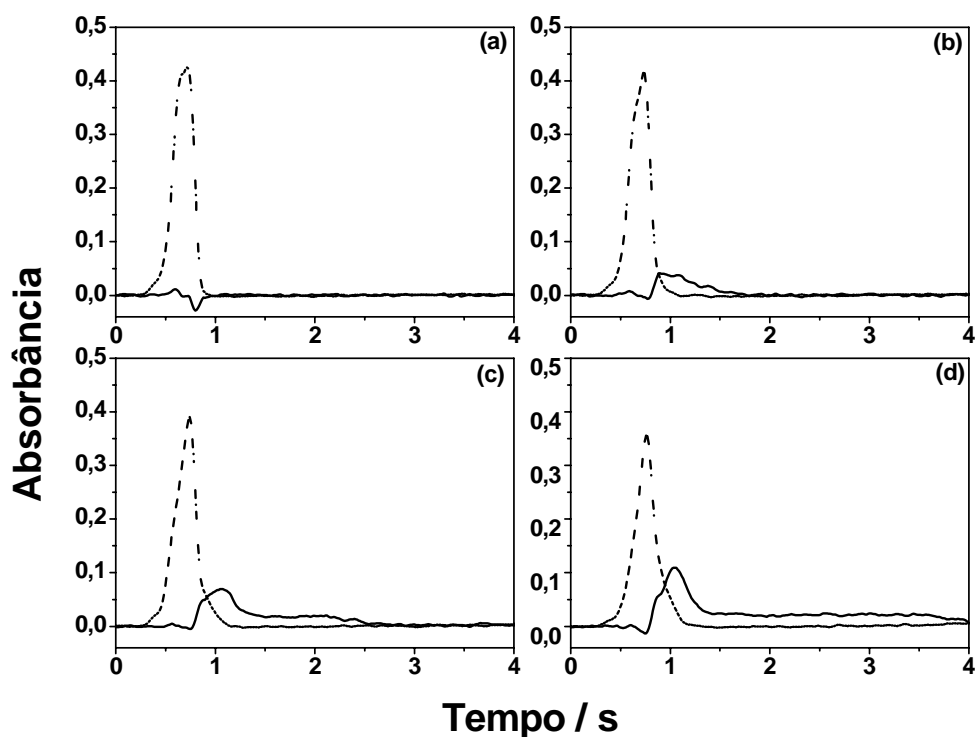


Figura 30. Perfil de absorvância obtido para diferentes massas de fósforo a 213,6 nm, usando LS AAS com corretor de deutério e 20 µg de NaF como modificador. (a) branco; (b) 0,5 µg de P; (c) 1,0 µg de P e (d) 2,0 µg de P. Sinal analítico - linha contínua; Sinal de Fundo - linha pontilhada; Tp 1100 °C; Ta 2700 °C.

As curvas de calibração construídas usando HR-CS AAS e LS AAS são lineares até 3 µg de fósforo. A Tabela IX mostra as equações das regressões lineares e o fator de correlação das curvas de calibração obtido para essas curvas. Os resultados obtidos com HR-CS AAS mostram que a contribuição do PO para a absorção total é de aproximadamente 50%, entretanto as curvas de calibração com LS AAS, com e sem correção de fundo, apresentam praticamente a mesma inclinação, ou seja, o sistema de correção não reconhece nenhuma absorção molecular. O elevado intercepto positivo obtido com LS AAS sem correção é, provavelmente, provocado pela absorção contínua do NaF e, quando HR-CS AAS, é usada este fenômeno não é observado, ambas as curvas com e sem correção com LSBC passam muito próximo à origem.

Tabela IX. Equações das regressões lineares e fator de correlação das curvas de calibração para massas de 0,0 à 3,0 µg de fósforo com 20 µg de NaF, usando HR-CS AAS (λ 213,618 nm; CP±1; n = 2) e LS AAS (λ 213,6 nm; n = 3). Tp 1100 °C; Ta 2700 °C.

Equipamento	Correção	Equação	R
HR-CS AAS	Sem LSBC	$A = 0,0086 + 0,0413m$	0,9978
HR-CS AAS	LSBC para PO	$A = 0,0088 + 0,0191m$	0,9958
LS AAS	Sem	$A = 0,1061 + 0,04467m$	0,9919
LS AAS	Lâmpada de D ₂	$A = - 0,0038 + 0,0429m$	0,9948

Vale comentar que os valores obtidos para a contribuição do PO no sinal de absorvância total nesta seção são diferentes daqueles obtidos anteriormente, Seção 4.3, para o NaF. Embora as curvas de calibração tenham sido repetidas num intervalo de seis meses e os resultados foram reproduzidos perfeitamente, estas alterações podem ser devido a diferenças na temperatura efetiva de atomização ou número de queimas a que o forno de grafite foi submetido, já que a reatividade do grafite aumenta com o número de ciclos de atomização.

5. CONCLUSÕES

Os resultados alcançados até o momento permitem tecer algumas conclusões. Com o emprego da plataforma de tântalo foi possível compreender melhor os fenômenos e mecanismos que estão envolvidos na atomização do fósforo na ausência de um modificador. A possibilidade de corrigir, com confiabilidade, a absorção molecular do PO, que é parcialmente sobreposta à absorção atômica do fósforo, usando correção de fundo por mínimos quadrados por HR-CS AAS é de fundamental importância uma vez que nenhum dos sistemas convencionais de correção de fundo disponíveis, inclusive aquele baseado no efeito Zeeman, é capaz de resolver este tipo de absorção de fundo.

Usando HR-CS AAS uma atomização em duas etapas foi proposta para o fósforo, onde a primeira etapa é a dissociação térmica, resultando em um rápido sinal de absorção no início da etapa de atomização e, a segunda etapa é uma lenta liberação dos átomos de fósforo da superfície do grafite, resultando em uma cauda, proveniente da adsorção das moléculas de fósforo, na fase gasosa, nas paredes do forno. Na ausência de um modificador somente o segundo mecanismo parece ocorrer enquanto na presença dos modificadores lantânio, paládio e a mistura de paládio e cálcio o primeiro mecanismo parece ser dominante. A intercalação do fósforo na estrutura da plataforma de grafite foi observada; uma fração do fósforo, entretanto, parece ser permanentemente retido na estrutura do grafite e não contribui para o sinal de absorção.

Na presença de modificadores químicos, a absorção molecular do PO é bem menos pronunciada que na ausência de um modificador. Dentre os modificadores químicos propostos para a determinação de fósforo neste trabalho, lantânio, paládio e a mistura de paládio e cálcio foram os que produziram predominantemente fósforo atômico. Para esses modificadores a contribuição do PO na absorção total foi de aproximadamente 5% para o lantânio, para o paládio e para a mistura de paládio e cálcio. Para o modificador fluoreto de sódio essa contribuição foi de 50% , sendo maior que a obtida na ausência de um modificador (com plataforma de grafite), a qual foi de aproximadamente 40%.

Uma não-linearidade nas curvas analíticas foi observada para o fósforo na presença dos modificadores lantânio, paládio e a mistura de paládio e cálcio. Embora uma regressão polinomial possa ser utilizada, os dados são mais bem interpretados se

duas regressões lineares forem traçadas. A diferença entre os modificadores é a massa na qual ocorre a mudança de inclinação. O mesmo fenômeno foi observado para o fósforo sem modificador.

A sensibilidade obtida para as curvas de calibração com LS AAS sempre foi maior que a obtida com HR-CS AAS após correção usando LSBC: em torno de 15% para o lantânio, 30% para o paládio e cerca de 100% para o fósforo sem modificador e na presença de fluoreto de sódio ou paládio e cálcio. A razão específica para esses artefatos foi diferente em cada caso, porém sempre com origem na incapacidade do sistema de correção de fundo em corrigir os vários tipos de absorção de fundo.

O lantânio parece ser o melhor modificador para a determinação de fósforo a 213,618 nm, pois apresentou a melhor sensibilidade e uma baixa contribuição do PO. Este modificador tem, no entanto, como principal desvantagem, o forte efeito corrosivo sobre o grafite, diminuindo bastante o tempo de vida dos fornos de grafite.

Usando HR-CS AAS foi possível demonstrar que LS AAS com corretor de deutério não é capaz de corrigir eficientemente o fundo estruturado do PO, como era esperado. Mais, como já reportado anteriormente, a LS AAS apresenta deficiências na correção de sinais de fundo que mudam rapidamente com o tempo (no caso do modificador NaF) devido à medida da absorção total e de fundo ser seqüencial; isto já foi reportado anteriormente, portanto não é surpresa. O corretor de deutério não corrige totalmente a absorção molecular do NO observada nos espectros de absorbância obtidos com os modificadores lantânio, paládio e paládio e cálcio, o que resulta, por exemplo, em uma *artificialmente* alta sensibilidade das curvas com paládio.

Evidenciou-se que a HR-CS AAS é uma técnica bastante adequada para elucidar o comportamento do fósforo, uma vez que toda vizinhança da linha analítica é visível à alta resolução. A HR-CS AAS também pode ser extremamente útil para investigar outros problemas de correção de sinal de fundo, não só com corretor de deutério, mas também, com corretor baseado no efeito Zeeman, contribuindo para esclarecer as discrepâncias reportadas na literatura.

6. ETAPAS FUTURAS

Este trabalho faz parte de dois projetos maiores que visam o desenvolvimento e otimização de métodos analíticos sensíveis, exatos e rápidos para a determinação de fósforo em amostras de cereais e biodiesel usando a técnica de espectrometria de absorção atômica. Para alcançar estes objetivos maiores as seguintes etapas deverão ser seguidas:

1. Investigação dos mesmos modificadores químicos usados neste trabalho usando espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e corretor de fundo baseado no efeito Zeeman;
2. Investigação de modificadores químicos que produzam, predominantemente, PO para determinação de fósforo usando bandas de absorção molecular do PO por HR-CS GF AAS;
3. Elaboração de método analítico para determinação de fósforo e aplicação em amostras biológicas e de biodiesel, *via* absorção atômica ou molecular do PO, por GF AAS.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Motomizu, S.; Li, Z.-H.; *Talanta* **2005**, *66*, 332-340.
2. Huang, M. D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Okruss, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 338-345.
3. Schlemmer, G.; Welz, B.; *Spectrochim. Acta* **1986**, *41B*, 1157-1165.
4. Heitmann, U.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Huang, M. D.; Okruss, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, *21*, 1314-1320.
5. Robinson, J. W.; *Atomic Spectroscopy*; 2^a ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, New York, 1996.
6. Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*; 3^a ed.; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 1999.
7. Borges, D. L. G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U.; *Analytica* **2005**, *18*, 58-67.
8. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Vale, M. G. R.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 220-229.
9. Welz, B.; *Anal. Bional. Chem.* **2005**, *381*, 69-71.
10. Lepri, F. G.; Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua como ferramenta analítica para o desenvolvimento de método analítico para determinação de níquel e vanádio por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite em amostras de óleo cru, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, Dissertação de Mestrado, **2005**.
11. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *High-Resolution Continuum Source AAS*; Wiley-VCH: Weinheim, New York, 2005.
12. Harnly, J. M.; Gilmudtinov, A.; Schuetz, M.; Murphy, J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2001**, *16*, 1241-1252.
13. Shuetz, M.; Murphy, J.; Fields, R. E.; Harnly, J. M.; *Spectrochim. Acta* **2000**, *55B*, 1895-1912.
14. Harnly, J. M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, *14*, 137-146.
15. Harnly, J. M.; Smith, C. . M.; Wichems, D. N.; Valdi, J. C.; Lundberg, P. L.; Radziuk, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1997**, *12*, 617-627.
16. Florek, S.; Becker-Ross, H.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, *10*, 145-147.
17. Becker-Ross, H.; Florek, S.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 137-141.

18. Heitmann, U.; Schütz, M.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; *Spectrochim. Acta* **1996**, *51B*, 1095-1105.
19. Slavin, M.; Manning, D. C.; Carnrick, G. R.; *At. Spectrosc.* **1981**, *2*, 137-145.
20. Ediger, R.D.; *At. Absorpt. Newslett.* **1975**, *14*, 127-130.
21. Kujur, B.; Konar, J.; Amritphale, S. S.; *Silicates Industriels* **1995**, *60*, 59-62.
22. Zall, D. M.; Wagman, E.; Ingber, N.; *Analytical Chemistry* **1955**, *27*, 277-279.
23. Mission, G.; *Chemiker Zeitung* **1908**, *32*, 633.
24. Pakalns, P.; *Anal. Chim. Acta* **1968**, *40*, 1-12.
25. Robert, B. L.; Jakob, F.; *Talanta* **1963**, *10*, 322-324.
26. Stanislawski, D. A.; Van Wazer, J. R.; *Anal. Chem.* **1980**, *52*, 96-101.
27. Hayashi, H., Ohe, I.; Tanaka, T.; Hiraide, M.; *Anal. Sci.* **2002**, *18*, 1387-1389.
28. Pröfrock, D.; Leonhard, P.; Prange, A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 708-713.
29. Hughes, D. M.; Gregoire, D. C.; Naka, H.; Chakrabarti, C. L.; *Spectrochim. Acta* **1997**, *52B*, 517-529.
30. Vonderheide, A.; Meija, J.; Montes-Bayon, M.; Caruso, J. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2003**, *18*, 1097-1102.
31. Caletka, R.; Vorwalter, C.; Krivan, V.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *141*, 393-397.
32. Henderson, P.; *Anal. Chim. Acta* **1967**, *39*, 512-515.
33. Hight, S. C.; Bet-Pera, F.; Jaselskis, B.; *Talanta* **1982**, *29*, 721-724.
34. Hinkamp, S.; Schwedt, G.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, *236*, 345-350.
35. Buldini, P. L.; Ferri, Sharma, D.; J. L.; *J. Chromatogr. A* **1997**, *789*, 549-555.
36. Anderson, M.; Olin, A.; *Talanta* **1990**, *37*, 185-191.
37. Van Dalen, G.; *X-ray Spectrom.* **1998**, *27*, 26-30.
38. Jastrzebska, A.; Brudka, B.; Szymanski, E.; *Szlyk Food Chem.*, **2003**, *83*, 463-467.
39. Demers, D. R.; *Spectrochim. Acta* **1985**, *40B*, 93-105.
40. L'vov, B. V.; Khartsyzov, A. D.; *Zh. Prakt. Spekt.* **1969**, *11*, 9-12.
41. Manning, D. C.; Slavin, S.; *At. Absorption Newslett.* **1969**, *8*, 132.
42. Kirkbright, G. F.; Marshall, M.; *Anal. Chem.* **1973**, *45*, 1610-1613.
43. Welz, B.; Völlkopf, U.; Grobanski, Z.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, *136*, 201-214.
44. Ramchandran, R.; Gupta, P. K.; *Talanta* **1988**, *35*, 653-654.
45. Resano, M.; Belarra, M.A.; Castillo, J.R.; Vanhaecke, F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, *15*, 1383-1388.
46. Ramakrishna, T. V.; Robinson, J. W.; West, P. W.; *Anal. Chim. Acta* **1969**, *45*, 43-49.

47. Bernal, J. L.; del Nozal, M. J.; Deban, L.; Aller, A.; *Talanta* **1981**, 28, 469-472.
48. Ediger, R.D.; Knott, A.R.; Peterson, G.E.; Beaty, R.D.; *At. Absorpt. Newslett.* **1978**, 17, 28-32.
49. Persson, J.A.; Frech, W.; *Anal. Chim. Acta* **1980**, 119, 75-89.
50. Welz, B.; Curtius, A. J.; Schlemmer, G.; Ortner, H. M.; Birzer, W.; *Spectrochim. Acta* **1986**, 41B, 1175-1201.
51. Saeed, K.; Thomassen, Y.; *Anal. Chim. Acta* **1981**, 130, 281-287.
52. Curtius, A.J.; Schlemmer, G.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, 2, 115-124.
53. Alvarado, J.; Cristiano, A.R.; Curtius, A.J.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1995**, 10, 483-486.
54. Coşkun, N.; Akman, S.; *Spectrochim. Acta* **2005**, 60B, 415-419.
55. Curtius, A.J.; Schlemmer, G.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1986**, 1, 421-427.
56. Jahl, M. J.; Barnes, R. M.; *Spectrochim. Acta* **1992**, 47B, 923-934.
57. Kregel-Rothensee, K.; Richter, U.; Heitland, P.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1999**, 14, 699-702.
58. Marina; M. A.; Lopez, M. C. B.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 432, 157-163.
59. Wittmann, A.A.; Schuster, L. G.; *Spectrochim. Acta* **1987**, 42B, 413-415.
60. Mroczek, A.; Wennrich, R.; Werner, G.; Schron, W.; *Spectrochim. Acta* **2000**, 55B, 1527-1538.
61. Okamoto, Y.; Kanda, K.; Kishiwada, S.; Fujiwara, T.; *Applied Spectroscopy* **2004**, 58, 105-110.
62. Pakalns, P.; *Anal. Chim. Acta* **1970**, 49, 511-517.
63. Pakalns, P.; *Anal. Chim. Acta* **1970**, 50, 103-108.
64. Russeva, E.; Havezov, I.; Spivakov, B. Y.; Shkinev, V. M.; *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie* **1983**, 315, 499-501.
65. Curtius, A.J.; Schlemmer, G.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1987**, 2, 311-315.
66. Kharbade, B. V.; Agrawal, K. C.; *Atomic Spectroscopy* **1997**, 18, 130-131.
67. Curtius, A. J.; *Química Nova* **1998**, 21, 253-258.
68. Zakharov, Y. A.; Motygullin, E. K.; Gil'mutdinov, A. K.; *Journal of Analytical Chemistry* **2000**, 55, 649-652.
69. Haraguchi, H.; Fuwa, K.; *Analytical Chemistry* **1976**, 48, 784-786.
70. Huang, M. D.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; Okruss, M.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2006**, 21, 346-349.
71. Ediger, R.D.; Peterson, G.E.; Kerber, J.D.; *At. Absorpt. Newslett.* **1974**, 13, 61-64.

72. Welz, B.; Schlemmer, G.; Mudakavi, J.R.; *J. Anal. At. Spectrom.***1992**, 7, 1257-1271.
73. Ortner, H.M.; Bulska, E.; Rohr, U.; Schlemmer, G.; Weinbruch, Welz, S.; B.; *Spectrochim. Acta* **2002**, 57B, 1835-1853.
74. Kubota, T.; Okutani, T.; Inamoto, I.; Takimoto, K.; *Bunseki Kagaku* **1992**, 41, 57-62.
75. Hernández, E.; Alvarado, J.; Arenas, F.; Vélez, M.; *J. Anal. At. Spectrom.***1997**, 12, 1391-1396.
76. Fin Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, 1975, p. 122.
77. Styris, D. L.; Prell, L. J.; Redfield, D. A.; *Anal. Chemistry* **1991**, 63, 503-507.
78. Gilmutdinov, A. K.; Zakharov, Y. A.; Ivanov, V. P.; Voloshin, A. V.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1991**, 6, 505-519.