

AVALIAÇÃO DE PROGRAMAS DE AQUECIMENTO PARA ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO

Pedro V. Oliveira*

Instituto de Química - Universidade de São Paulo - CP 26077 - 05513-970 - São Paulo - SP

Marciana Catanho, Joaquim A. Nóbrega, Pedro O. Luccas

Departamento de Química - Universidade Federal de São Carlos - CP 676 - 13565-905 - São Carlos - SP

Recebido em 6/7/99; aceito em 26/4/00

EVALUATION OF HEATING PROGRAMS FOR ELECTROTHERMAL ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY USING A TUNGSTEN COIL. A tungsten coil atomizer was used to investigate the effect of heating programs with constant or variable drying temperatures on the atomization of Al, Cd, Cr and Pb. The variation of the surface temperature in the tungsten coil furnace can occur during each heating step due to the design of the power supply, that may apply constant voltages during a programmed time. For volatile elements (Cd), losses in sensitivity were observed when the program with a variable temperature was used. On the other hand, these effects are negligible for less volatile elements (Al and Cr) and any tested program, in different acidic media, could be used without appreciable changes in sensitivities. The results allow the establishment of proper heating programs for elements with different thermochemical behavior in the tungsten coil atomizer.

Keywords: atomic absorption spectrometry; tungsten coil; heating programs.

INTRODUÇÃO

Nos últimos 10 anos, filamentos de tungstênio de lâmpadas de retroprojetores (150 ou 250 W) vem sendo utilizados como atomizadores eletrotérmicos para espectrometria de absorção atômica¹. O tungstênio apresenta algumas propriedades físico-químicas, tais como ponto de fusão (3407°C), calor específico (0,133 J g⁻¹ K⁻¹) e baixa reatividade com muitos dos elementos de interesse analítico que são favoráveis para a sua utilização como atomizador eletrotérmico. Adicionalmente, a tensão superficial do tungstênio e a geometria do filamento permitem uma distribuição homogênea da solução sobre a superfície do atomizador, o que torna possível a amostragem manual com boa precisão. O atomizador de filamento de tungstênio apresenta baixo custo de implantação e de manutenção: o filamento pode ser adquirido a aproximadamente R\$ 1,00, a fonte de aquecimento é de baixa potência (150 ou 250 W) e não necessita de sistema de refrigeração. Além disso, para alguns elementos que formam carbeto refratários em superfícies de grafite, tais como os lantanídeos, o uso deste atomizador é o mais indicado. A falta de equipamentos comerciais dedicados, bem como o reduzido conhecimento dos processos de formação dos átomos e as interferências observadas são as maiores dificuldades para popularização do atomizador com filamento de tungstênio.

As pesquisas estão sendo desenvolvidas principalmente no Brasil e no Chile, utilizando fornos de filamento de tungstênio adaptados aos espectrômetros comerciais e nos Estados Unidos, utilizando espectrômetros construídos para operar com o filamento de tungstênio², e os trabalhos utilizando o filamento de tungstênio, enfocam principalmente aplicações e instrumentação^{3,4}. Os programas de aquecimento adotados utilizam tensão aplicada constante durante a secagem, o que produz um gradiente de temperatura que está relacionado às variações de resistência devido ao solvente. A temperatura ao final da secagem é de aproximadamente 700°C. Para evitar o gradiente e manter a temperatura de secagem constante foi desenvolvido

um programa de aquecimento utilizando diminuição gradativa da tensão aplicada durante a etapa de secagem⁵. Os primeiros testes mostraram que a sensibilidade para cádmio era afetada quando era utilizado o programa com tensão aplicada constante durante a secagem⁵. Porém, não se conheciam os efeitos desses programas para outros elementos.

A hipótese inicial deste trabalho é que a execução da etapa de secagem em condições de temperatura variável e elevada, quando da utilização do programa de aquecimento com tensão aplicada constante durante a secagem, causaria uma perda parcial de elementos voláteis. Por esse motivo, a proposta dessa nota técnica é verificar a influência dos programas de aquecimento com tensão aplicada constante (temperatura de secagem variável) ou com diminuição gradativa da tensão aplicada durante a secagem (temperatura de secagem constante) sobre a atomização eletrotérmica de elementos mais voláteis (cádmio e chumbo) e menos voláteis (alumínio e crômio).

PARTE EXPERIMENTAL

Instrumentação

O forno com filamento de tungstênio foi adaptado a um espectrômetro de absorção atômica com chama da Varian modelo AA-640 (Varian, Victoria, Australia). O sistema OS2 do instrumento operou no modo geração de hidretos, possibilitando utilizar todas as funções do "Data Station". Foram empregadas lâmpadas de cátodo de alumínio (358,0 nm), cádmio (228,8 nm), chumbo (283,3 nm) e crômio (357,9 nm) e lâmpada de deutério para correção do sinal de fundo, todas da Varian. Os demais parâmetros instrumentais obedeceram às recomendações do fabricante. As medidas foram expressas em altura de pico, em absorbância.

O filamento de tungstênio foi aquecido resistivamente por uma fonte de tensão constante (Anacom Equipments and Systems, São Bernardo do Campo, Brasil), programável em até 10 etapas, com seleção de tensão de 0,01 a 15,0 V durante intervalos de tempo de 1 a 9999 s. Em todos os experimentos, 10 µL das soluções de referência foram manualmente

* pvolivei@quim.iq.usp.br

introduzidas sobre o filamento de tungstênio. Uma mistura contendo 90% (v/v) Ar e 10% (v/v) H₂ (AGA, Campinas, Brasil) foi utilizada como gás de purga a uma vazão de 1,0 L min⁻¹.

As temperaturas na superfície do filamento de tungstênio foram determinadas usando um pirômetro ótico Marathron MR1S (Raytek Corporation, Santa Cruz, USA).

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau analítico, utilizando água desionizada em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford MA, USA). Os ácidos nítrico e clorídrico foram purificados em destiladores de quartzo (Kürner, Rosenheim, Alemanha).

Soluções analíticas de referência contendo 200 µg Al³⁺ L⁻¹, 10 µg Cd²⁺ L⁻¹, 20 µg Cr⁶⁺ L⁻¹ ou 200 µg Pb²⁺ L⁻¹ foram preparadas em 0,1% (v/v) HNO₃ ou HCl a partir de diluições sucessivas das soluções estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de: Al Tritisol em HCl (Merck), CdO dissolvido em HCl (Merck), K₂Cr₂O₇ dissolvido em HCl (Merck) e Pb(NO₃)₂ dissolvido em HNO₃ (Merck).

Metodologia

As temperaturas na superfície do filamento de tungstênio, para diferentes tensões aplicadas (no intervalo entre 1,5 a 15,0 V), foram determinadas com o pirômetro ótico usando dois intervalos de comprimentos de onda (750 - 1100 nm e 950 - 1100 nm). Para tensões aplicadas abaixo de 1,5 V, a temperatura na superfície do filamento de tungstênio foi estimada observando-se o ponto de fusão de substâncias orgânicas e inorgânicas⁶.

Os programas de aquecimento estudados envolveram diferentes temperaturas de secagem. O programa de aquecimento 1 (Tabela 1) foi utilizado para o estudo com temperatura de secagem constante e o programa de aquecimento 2 (Tabela 2) para o estudo com temperatura de secagem variável.

Tabela 1. Programa de aquecimento 1 com temperatura de secagem constante.

Etapa	Tempo/s	Tensão Aplicada/V	Leitura
Secagem	10	0,70	-
Secagem	5	0,65	-
Secagem	5	0,60	-
Secagem	5	0,50	-
Secagem	5	0,40	-
Secagem	5	0,30	-
Pirólise	5	X ^a	-
Atomização	1	Y ^b	sim

^a Etapa de pirólise: variável para obtenção da curva de pirólise.

^b Etapa de atomização: variável para obtenção da curva de atomização.

Tabela 2. Programa de aquecimento 2 com temperatura de secagem variável.

Etapa	Tempo/s	Tensão Aplicada/V	Leitura
Secagem	35	0,70	-
Pirólise	5	X ^a	-
Atomização	1	Y ^b	sim

^a Etapa de pirólise: variável para obtenção da curva de pirólise.

^b Etapa de atomização: variável para obtenção da curva de atomização.

As avaliações dos programas foram feitas com base nas curvas de pirólise, obtidas para os elementos de interesse nos

dois meios ácidos. Em todos os casos, a duração da etapa da pirólise foi de 2 s. As etapas de atomização foram otimizadas aplicando-se 14,0 V (2840°C) e 13,0 V (2764°C) para Al e Cr, respectivamente, e 10,0 V (2525°C) para Cd e Pb.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O filamento de tungstênio, de massa em torno de 0,1 g e calor específico de 0,133 J g⁻¹ K⁻¹ a 298 K, permitiu o desenvolvimento de uma fonte elétrica com baixa potência (150 W) para seu aquecimento⁷. Esta fonte foi projetada para manter a tensão aplicada ao filamento constante durante cada etapa do programa de aquecimento. Para o programa de aquecimento 2 (Tabela 2), é necessária a aplicação de uma tensão de 0,70 V durante 35 s para promover a secagem completa de 10 µL da solução. Neste caso, observou-se um gradativo aumento da temperatura durante este intervalo de tempo de 35 s. Este aumento de temperatura pode estar relacionado a dois processos que ocorrem no filamento de tungstênio. Inicialmente, o calor fornecido é consumido para aquecimento do filamento e evaporação do solvente. Em seguida, após completa remoção do solvente, o calor fornecido passa a ser utilizado predominantemente para promover o aquecimento do filamento. Experimentalmente observou-se que a temperatura nesta etapa pode atingir 700°C (0,70 V), após completa evaporação do solvente. Assim, verificou-se que para o programa de aquecimento 2 (Tabela 2), a primeira etapa engloba a secagem e a pirólise em condições brandas de temperatura.

Para contornar este efeito e promover uma etapa de secagem com temperatura menor e constante, desenvolveu-se o programa de aquecimento 1 (Tabela 1) com temperatura de secagem constante. Neste programa, promove-se uma diminuição gradativa da tensão aplicada simultaneamente à remoção do solvente, evitando-se o aquecimento excessivo do filamento de tungstênio durante a etapa de secagem e a temperatura permanece relativamente constante, não excedendo 300°C (0,30 V)⁶. Comparativamente, verifica-se que o programa de aquecimento 1 (Tabela 1) se caracteriza por uma etapa de secagem sob temperatura constante.

Inicialmente, esperava-se que a execução da etapa de secagem sob temperatura variável causaria uma perda parcial de elementos voláteis e, contrariamente ao que se observa na literatura, o programa de aquecimento 2 (Tabela 2) não seria recomendável para estes elementos. A hipótese foi parcialmente confirmada a partir dos resultados experimentais obtidos.

As curvas de pirólise de Cd (Figura 1) indicam perdas de sensibilidade, devidas à volatilização, de 35% em meio de HNO₃ e 20% em meio de HCl, quando se comparam os sinais de absorbância em altura, obtidos para cada um dos programas de aquecimento. Ressalte-se que a curva de pirólise com o programa de aquecimento 2 (Tabela 2) começa em 700°C pois, conforme comentário anterior, esta é a temperatura final quando se usa 0,70 V para secagem da solução.

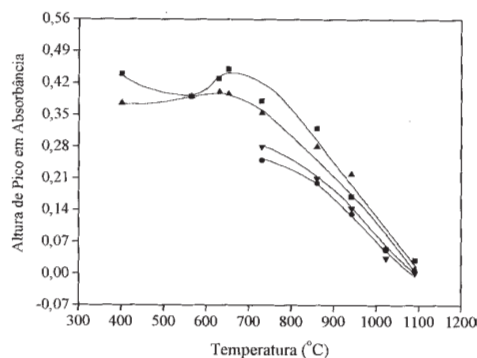


Figura 1. Curvas de pirólise para Cd: programa de aquecimento 1 (■) HNO₃, (▲) HCl e programa de aquecimento 2 (●) HNO₃, (▼) HCl. Temperatura de atomização 2525°C.

Em meio de HCl, os resultados obtidos para Pb foram semelhantes em termos de sensibilidade e da temperatura de pirólise (1000°C) para ambos os programas de aquecimento utilizados (Figura 2). Entretanto, em meio de HNO₃, a sensibilidade para Pb foi melhorada quando foi utilizado o programa de aquecimento 2 (Tabela 2). A máxima temperatura de pirólise observada sem perdas de Pb por volatilização foi de 1100°C. O ganho em sensibilidade pode estar relacionado à formação de precursores atômicos, em maiores temperaturas, que melhoram a eficiência de atomização do chumbo⁷. Inicialmente, esperava-se que a sensibilidade para Pb fosse afetada tanto quanto relativamente à do Cd, com a utilização do programa de aquecimento 2 com temperatura de secagem variável (Tabela 2). Entretanto o efeito foi mais acentuado para Cd, provavelmente devido à maior volatilidade deste metal (pontos de ebulição 767°C e 1744°C, para Cd e Pb)⁸.

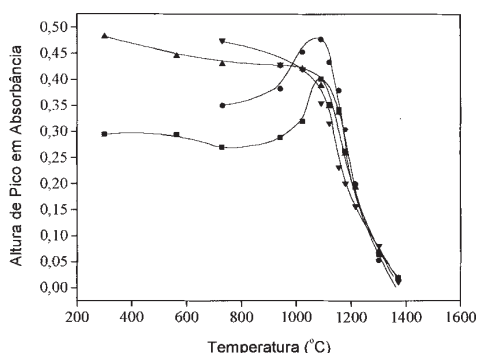


Figura 2. Curvas de pirólise para Pb: programa de aquecimento 1 (■) HNO₃, (▲) HCl e programa de aquecimento 2 (●) HNO₃, (▼) HCl. Temperatura de atomização 2525°C.

Para Cr (Figura 3), observou-se um pequeno aumento de sensibilidade, em meio de HNO₃, quando o programa de aquecimento 2 (Tabela 2) foi utilizado. Estes efeitos ainda não foram esclarecidos, mas podem estar relacionados com as espécies geradas sob diferentes condições de aquecimento. Em meio de HCl, as curvas de pirólise obtidas foram bastante coincidentes, indicando que nestas condições tanto faz o programa de aquecimento adotado. A melhor temperatura de pirólise nos dois meios ácidos utilizados foi de 1700°C. O Al apresentou comportamento térmico semelhante, independente do meio ácido e do programa de aquecimento utilizado, acima de 1300°C as curvas de pirólise foram bastante coincidentes. A máxima temperatura de pirólise, sem a ocorrência de perdas de Al por volatilização, foi 1500°C. Os resultados observados para Al e Cr reforçam a idéia inicial de que, para elementos menos voláteis os efeitos provocados pelos programas de aquecimento com temperatura de secagem variável ou constante são desprezíveis.

As influências destes programas de aquecimento sobre a ocorrência de interferências na atomização de Al, Cd, Cr e Pb ainda não são conhecidas, mas pode-se supor que a variação de temperatura durante a etapa de secagem, verificada no programa de aquecimento 2 (Tabela 2), deva agravar os processos de interferência que ocorrem em fase condensada, pois poderiam incrementar a formação de compostos refratários sem que a temperatura fosse suficientemente elevada para sua posterior dissociação⁹. Resultados preliminares enfocando a atomização de Pb em presença de interferentes como Na⁺, K⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ confirmam essa hipótese¹⁰.

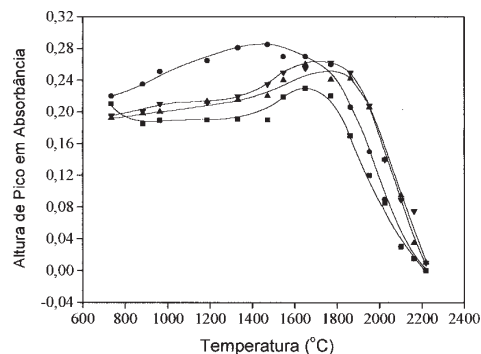


Figura 3. Curvas de pirólise para Cr: programa de aquecimento 1 (■) HNO₃, (▲) HCl e programa de aquecimento 2 (●) HNO₃, (▼) HCl. Temperatura de atomização 2764°C.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Pode-se concluir que para Cd, o uso do programa com temperatura de secagem variável não é recomendado devido à perda de sensibilidade causada por volatilização indesejável do analito. O Pb, apesar de ser um elemento com características voláteis, não sofreu perdas significativas de sensibilidade. Porém, a utilização do programa de aquecimento 2 (Tabela 2) com temperatura de secagem variável favorece a ocorrência de interferências¹⁰ devidas a Na⁺ e K⁺. Para elementos menos voláteis, como Al e Cr, qualquer dos programas de aquecimento pode ser empregado sem comprometer a sensibilidade.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) e ao Programa de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (PADCT/CNPq) pelo suporte financeiro e bolsa fornecida.

REFERÊNCIAS

1. Bruhn, C. G.; Nóbrega, J. A.; *Quim. Ind.* **1998**, 37.
2. Neira, J. Y.; Bruhn, C. G.; Vega, J.; Valenzuela, G. D.; Nóbrega, J. A.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 490
3. Luccas, P. O.; Nóbrega, J. A.; Oliveira, P. V.; Krug, F. J.; *Talanta* **1999**, 48, 695.
4. Batchelor, J. D.; Thomas, S. E.; Jones B. T.; *Appl. Spectrosc.* **1998**, 52, 1086.
5. Oliveira, P. V.; *Tese de Doutorado*, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.
6. Oliveira, P. V.; Queiroz, Z. F.; Krug, F. J.; Lima, E. C.; Nóbrega, J. A.; 5th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Cancun, Mexico, 1998, pp.133.
7. Nóbrega, J. A.; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1992.
8. Weast, R. In *Handbook of Physics and Chemistry*; Boca Raton, 74th ed., CRC Press, 1984.
9. Bruhn, C. G.; Neira, J. Y.; Valenzuela, G. D.; Nóbrega, J. A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **1998**, 13, 29.
10. Oliveira, P. V.; Krug, F. J.; Silva, M. M.; Nóbrega, J. A.; Queiroz, Z. F.; Rocha, F. R. P.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 136.