UFSM

Tese de doutorado

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE NITRETO DE ALUMÍNIO E NITRETO DE SILÍCIO POR ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS SÓLIDAS EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE

Julio Cezar Paz de Mattos

PPGQ

Santa Maria, RS – Brasil

2008

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE NITRETO DE ALUMÍNIO E NITRETO DE SILÍCIO POR ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS SÓLIDAS EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE

por

Julio Cezar Paz de Mattos

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química**, Área de Química Analítica**, da Universidade Federal de Santa Maria (RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **DOUTOR EM QUÍMICA.**

Orientador: Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores (UFSM, RS)

Co-orientadores: Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler (UFSM, RS)

Prof. Dr. Viliam Krivan (UNIULM, Ulm, Alemanha)

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

A Comissão Examinadora abaixo assinada aprova a Tese de Doutorado.

DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE NITRETO DE ALUMÍNIO E NITRETO DE SILÍCIO POR ANÁLISE DIRETA DE AMOSTRAS SÓLIDAS EM ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE

Elaborada por
Julio Cezar Paz de Mattos

Como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Química

COMISSÃO EXAMINADORA:

_____

Érico de Marlon Moraes Flores (UFSM - Orientador)

_____

Adilson Ben da Costa (UNISC)

_____

Pedro Vitoriano de Oliveira (USP)

_____

Valderi Luis Dressler (UFSM – Co-Orientador)

_____

Viliam Krivan (UNIULM – Co-Orientador)

Santa Maria, 28 de Março de 2008.

Dedico este trabalho

A minha família, especialmente aos meus pais Cacilio e Jurema e aos meus irmãos Marcelo e Viviane, que acompanharam todas as etapas da minha vida sempre me incentivando a superar as dificuldades do caminho percorrido. A minha esposa, Gabriela Fernandes, pelo convívio nas horas difíceis e pela atenção, carinho e amor sempre. Aos amigos que fiz na minha vida e que, de alguma forma, ajudaram no meu amadurecimento e na formação do meu caráter.

AGRADECIMENTOS

Ao **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Maria, pela oportunidade de execução deste trabalho.

Ao **Prof. Dr. Érico Marlon de Moraes Flores**, pela oportunidade única de aprendizado proporcionada, pelos conselhos das horas difíceis, pela postura exemplar e amizade. Por sua dedicação, estímulo, paciência e ensinamentos que ajudaram na minha formação pessoal e profissional.

Ao **Prof. Dr. Valderi Luiz Dressler**, pela amizade, pelos ensinamentos, por sua dedicação exemplar e elevado senso crítico que ajudaram muito na minha evolução, além de exemplo como pesquisador e professor.

Ao **Prof. Dr. Viliam Krivan**, pela paciência, pelos ensinamentos e tempo dedicado para a efetiva conclusão deste trabalho. ***To Prof. Dr. Viliam Krivan for the patience, the teachings and for the time dedicated for the successful conclusion of this work.***

Ao **Prof. Dr. Adilson Ben da Costa**, pela valiosa contribuição para a elaboração da versão final deste trabalho bem como pela amizade de longa data.

Ao **Prof. Dr. José Neri Gottfried Paniz**, pela participação na banca examinadora do Exame de Qualificação da Tese de Doutorado, pelo digno exemplo de professor e pesquisador.

Aos colegas e amigos do **Setor de Química Industrial e Ambiental**, pela parceria e convívio que contribuíram para a elaboração e conclusão deste trabalho especialmente para **Luis Frederico Rodrigues**.

.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS..... *VIII*
LISTA DE TABELAS..... *XI*
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....*XII*
RESUMO..... *XIII*
ABSTRACT..... *XIV*
1. INTRODUÇÃO..... 1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... 5
2.1. Análise de materiais de alta pureza..... 5
2.2.Técnicas analíticas usadas para análise de elementos-traço em materiais de alta pureza..... 8
2.2.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado..... 8
2.2.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado..... 10
2.2.3. Análise por ativação neutrônica..... 12
2.2.4. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite..... 17
2.2.4.1. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e análise direta de amostras sólidas..... 19
2.2.4.1.1. Atomizadores comerciais para DSS-GF AAS..... 19
2.2.4.1.2. Homogeneidade das amostras..... 22
2.2.4.1.3. Modificadores químicos..... 23
2.2.4.1.4. Calibração..... 26
2.2.4.1.5. Aplicações da DSS-GF AAS para a análise de materiais de

alta pureza..... 27
3. MATERIAIS E MÉTODOS..... 29
3.1. Instrumentação e condições de operação..... 29
3.2. Reagentes e amostras..... 31
3.3. Materiais diversos..... 32
3.4. Procedimentos..... 33
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 36
4.1. Determinação de elementos-traço em amostra de nitreto de alumínio..... 37
4.1.1. Comportamento térmico de nitreto de alumínio..... 37
4.1.2. Ajuste dos programas de aquecimento 39
4.1.3. Sinais analíticos 44
4.1.4. Análise das amostras..... 50
4.1.5. Resultados e parâmetros de mérito..... 55
4.2. Determinação de elementos-traço em amostra de nitreto de silício 57
4.2.1. Comportamento térmico de nitreto de silício 57
4.2.2. Ajuste dos programas de aquecimento..... 60
4.2.3. Análise das amostras 63
4.2.4. Resultados e parâmetros de mérito..... 66
5. CONCLUSÕES..... 68
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 70

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática dos métodos baseados na vaporização de amostras em um tubo de grafite. Adaptado de Belarra *et al.* 7

Figura 2. Princípio da análise por ativação neutrônica..... 14

Figura 3. (A) decaimento de ^{28}Al para ^{28}Si no estado fundamental, (B) decaimento de ^{24}Na para ^{24}Mg no estado fundamental..... 15

Figura 4. Representação esquemática das formas de introdução de amostra para GF AAS. Adaptado de Sturgeon *et al.* 18

Figura 5. Atomizadores comerciais usados para análise direta de amostras sólidas: (A) *Cup cuvette* (B) *Platform-tube*, (C) *L'vov platform* (D) *Boat*, (E) *Microboat* (F) *Miniature cup* (G) *Cup-in-tube*, (H) *Carbon rod*, (I) *Probe*, (J) *Ring chamber tube* e (K) *Second surface*. Adaptado de Bendicho *et al.* 21

Figura 6. Moderno sistema de introdução direta de amostras sólidas empregando GF AAS: (**A**) manual e (**B**) automatizado..... 22

Figura 7. Possíveis maneiras de atingir a vaporização/atomização seletiva do analito em função da relação entre as volatilidades relativas do analito e da matriz. Adaptado de Belarra *et al.* 26

Figura 8. Perfil de perda de massa para amostra de AlN (≈ 10 mg) a partir da plataforma com o aumento de temperatura da etapa de atomização..... 38

Figura 9. Registros fotográficos da aparência de nitreto de alumínio (≈ 10 mg) com o aumento da temperatura na etapa de atomização..... 39

Figura 10. Curvas de pirólise e atomização para Cu (A), Fe (B) e Sb (C) em AlN (■, □) e soluções de referência aquosas (♦, ◊). Onde: marcadores pretos (■, ♦) experimento feito usando Z-DSS-GF AAS

e vazados (□, ◊), D_2-DSS-GF AASS..... 42

Figura 11. Sinais de Cu em AlN usando D_2 – DSS-GF AAS: (**A**) AlN: 0,246 mg; A_{int}: 2,12 s; sem modificador químico; (**B**) AlN: 0,321 mg; A_{int}: 2,22 s; com 5 µg de Pd; (**C**) AlN: 0,350 mg; A_{int}: 2,63 s; com revestimento de pó de grafite de alta pureza; (**D**) AlN: 0,060 mg; A_{int}: 0,68 s; sem modificador químico; (**E**) AlN: 0,276 mg; A_{int}: 1,49 s; com fluxo mínimo de argônio na etapa de atomização; (**F**) Padrões: (—) 1000 pg; A_{int}: 0,66 s; sem modificador químico e (----) 2500 pg; A_{int}: 1,44 s; com fluxo mínimo de argônio na etapa de atomização. Onde: (—) sinal de absorvância; (—) sinal de fundo..... 46

Figura 12. Sinais de Mn em AlN usando D_2 – DSS-GF AAS: (**A**) AlN: 0,045 mg; A_{int}: 0,55 s; sem modificador químico; (**B**) AlN: 0,114 mg; A_{int}: 1,54 s; com 5 µg de Pd; (**C**) AlN: 0,040 mg; A_{int}: 0,35 s; com revestimento de pó de grafite de alta pureza; (**D**) AlN: 0,060 mg; A_{int}: 0,2419 s; com fluxo mínimo de argônio na etapa de atomização; (**E**) Padrões: (—) 80 pg; A_{int}: 0,18 s; sem modificador químico e (----) 250 pg; A_{int}: 0,25 s; com fluxo mínimo de argônio na etapa de atomização. (**F**) AlN: 0,207 mg; A_{int}: 0,22 s; na linha secundária 403,1 nm. Onde: (—) sinal de absorvância; (—) sinal de fundo..... 47

Figura 13. Sinais de Cr, Fe e Zn em AlN: D_2 – DSS-GF AAS e Z-DSS-GF AAS: (**A**) Cr; D_2 – DSS-GF AAS; 0,104 mg; A_{int}: 0,37 s; (**B**) Cr; Z-DSS-GF AAS; 0,077 mg; A_{int}: 0,35 s; (**C**) Fe; D_2-DSS-GF AAS; 0,129 mg; A_{int}: 0,70 s; λ = 302,1 nm; fluxo mínimo de argônio durante a atomização (**D**) Fe; Z-DSS-GF AAS; 0,119 mg; A_{int}: 0,27 s; modo *3-field dynamic*; 0,6 – 0,8 T; (**E**) Zn; D_2-DSS-GF AAS; 0,037 mg; A_{int}: 0,17 s; fluxo mínimo de argônio durante a atomização; (**F**) Zn; Z-DSS-GF AAS; 0,110 mg; A_{int}: 0,16 s; modo *3-field dynamic*; 0,6 – 0,8 T. (—) sinal de absorvância; (—): sinal de fundo..... 49

Figura 14. Curvas analíticas para Cu, Mn e Zn usando D_2 - DSS-GF AAS e Z-DSS-GF AAS: (**A**)Cu; D_2 - DSS-GF AAS; fluxo interrompido durante a atomização - □; fluxo mínimo de argônio durante a atomização- ■ (**B**) Cu; Z - DSS-GF AAS, ◊ - 2- field, ♦ - 3 - field (0,5 - 0,8 T); (**C**) Mn; D_2 - DSS-GF AAS; fluxo interrompido durante a atomização - □;

fluxo mínimo de argônio durante a atomização - ■; curva de sensibilidade mais baixa: linha 403,1 nm; (**D**) Mn; Z - DSS-GF AAS; ◊ - 2-field; ♦ - 3-field (0,5 - 0,8 T) (**E**) Zn; D_2 - DSS-GF AAS; fluxo interrompido durante a atomização - □; fluxo mínimo de argônio durante a atomização - ■; (**F**) Zn; Z – DSS-GF AAS; ◊ - 2-field, ♦ - 3-field (0,6 - 0,8 T)..... 54

Figura 15. Registro fotográfico de nitreto de silício (≈ 10 mg) com o aumento da temperatura no ciclo de atomização. 59

Figura 16. Perfil de perda de massa para amostra de Si_3N_4 (≈ 10 mg) a partir da plataforma com o aumento de temperatura do tubo de grafite..... 60

Figura 17. Sinais característicos obtidos para soluções de referência (-----) e amostra sólida, Si_3N_4-1 (—) e sinais de fundo da amostra (—). (**A**) **Zn:** (----) 25 pg Zn em solução aquosa, A_{int} = 0,34 s, (—) 25 pg Zn em solução aquosa pipetada em 0,24 mg de matriz residual, A_{int} = 0,34 s, (—) 40.7 pg Zn em 0.37 mg de amostra, A_{int} = 0,49 s, (—) A_{int}(BG) = 0,0002 s; (**B**) **Sb:** (----) 600 pg Sb em solução aquosa, A_{int} = 0,15 s, (—) 620,8 pg Sb em 0,97 mg de amostra, A_{int} = 0,13 s, (—) A_{int}(BG) = 0,29 s; (**C**) **Cr:** (----) 800 pg Cr em solução aquosa, A_{int} = 0,97 s, (—) 525,6 pg Cr em 0,72 mg de amostra, A_{int} = 0,64 s, (—) A_{int}(BG) = 0,55 s;(**D**) **Cu:** (----) 200 pg Cu em solução aquosa, A_{int} = 0,18 s, (—) 234.0 pg Cu em 0,52 mg de amostra, A_{int} = 0,21 s, (—) A_{int}(BG) = 0,16 s. 62

Figura 18. Sinais característicos para Fe (—) e respectivos sinais de fundo (—) obtidos para: A: 0,08 mg de Si_3N_4-1 sem pó de grafite, A_{int} = 0,67 s; B: 0,07 mg da mesma amostra usando pó de grafite, A_{int} = 0,65 s..... 63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Abreviaturas comuns para materiais de alta pureza..... 6
Tabela 2. Comparação do desempenho das técnicas de ICP OES segundo alguns parâmetros de mérito condições empregadas para a determinação de chumbo por GF AAS..... 10
Tabela 3. Comparação do desempenho das técnicas de ICP-MS segundo alguns parâmetros de mérito..... 12
Tabela 4. Desempenho da NAA segundo alguns parâmetros de mérito 13
Tabela 5. Parâmetros usados para determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em amostras de nitreto de alumínio e nitreto de silício..... 30
Tabela 6. Programas de aquecimento usados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em nitreto de alumínio..... 30
Tabela 7. Programas de aquecimento usados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em nitreto de silício. 31
Tabela 8. Comparação dos parâmetros de calibração usados para D_2 - DSS-GF AAS e Z - DSS - GF AAS..... 53
Tabela 9. Resultados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em AlN usando DSS-GF AAS..... 55
Tabela 10. Comparação dos limites de detecção obtidos por DSS-GF AAS com aqueles reportados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em AlN..... 56
Tabela 11. Resultados obtidos no presente trabalho por DSS-GF AAS em duas amostras de nitreto de silício em comparação com aqueles reportados para seis outros métodos independentes..... 65
Tabela 12. Limites de detecção (3 s) obtidos para a análise de nitreto de silício usando DSS-GF AAS em comparação com outros métodos..... 67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

1. ANOVA, análise de variância.
2. DSS, análise direta de amostras sólidas, do inglês *direct solid sampling*.
3. ETV, acessório para vaporização eletrotérmica, do inglês *Electrothermal vaporization*.
4. GF AAS, espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite, do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*.
5. ICP OES, espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*.
6. ICP-MS, espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, do inglês *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*.
7. LA, acessório de vaporização com laser, do inglês *Laser ablation*.
8. LD, limite de detecção, do inglês *limit of detection*.
9. m_0, massa característica (massa de analito que produz absorbância igual a 0,0044 s).
10. NAA, análise por ativação neutrônica, do inglês *neutron activation analysis*.
11. m/v, massa por volume.
12. SIS, análise de suspensões, do inglês *Slurry sampling*.
13. Sol, análise de soluções, do inglês *Solution analysis*.
14. v/v, volume por volume.

RESUMO

Título: Determinação de elementos-traço em amostras de nitreto de alumínio e nitreto de silício por análise direta de amostras sólidas em espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

Elaborado por: Julio Cezar Paz de Mattos

Orientador: Érico Marlon de Moraes Flores

Neste trabalho, foram desenvolvidos métodos para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em AlN e Si_3N_4, usando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e análise direta de amostras sólidas. Devido à vaporização da matriz de AlN durante a etapa de atomização, diferentes estratégias para evitar as interferências causadas pelo sinal de fundo proveniente da decomposição térmica da matriz foram investigadas. Foi feita uma comparação entre os desempenhos dos corretores de fundo baseados em lâmpada de deutério e no efeito Zeeman para a determinação dos elementos citados em AlN. Embora durante a etapa de atomização (exceto para Zn) o Si_3N_4 seja parcialmente convertido em Si^0 e SiC, acompanhada da vaporização parcial de outras espécies químicas, não foram constatados problemas com respeito a intensidade dos sinais de fundo. A calibração dos instrumentos, para ambas amostras, foi sempre feita usando soluções de referência aquosas. Para a determinação de Fe em Si_3N_4, pó de grafite foi usado para alcançar vaporização quantitativa, bem como para aumentar a vida útil da plataforma. Este procedimento foi vantajoso também para a determinação de Cr e Cu. Durante a análise de AlN, a aplicação de grafite ou qualquer outro modificador químico foi desnecessária. Para a análise de AlN, foi possível o uso de até 16 mg de amostra para Sb, os desvio padrão relativo (n = 5) foram entre 2 e 16%. Os limites de detecção atingidos foram entre 7 (Sb e Zn) e 2000 ng g^{-1}(Fe). Durante a análise de Si_3N_4 foram aplicadas massas de amostra até 2 mg, os desvios padrão relativos (n = 5) foram entre 5 e 18% (n = 5). Usando as melhores condições, limites de detecção entre 0,1 (Zn) e 213 ng g^{-1} (Fe) foram atingidos para a análise de Si_3N_4. A exatidão dos métodos foi avaliada através da comparação com os resultados obtidos por outras técnica independentes, incluindo a análise por ativação neutrônica, obtendo-se boas concordâncias para vários elementos.

ABSTRACT

Title: Determination of trace elements in aluminium nitride and silcon nitride using direct solid sampling grafite furnace atomic absorption spectrometry

Elaborated by: Julio Cezar Paz de Mattos

Advisor: Érico Marlon de Moraes Flores

A graphite furnace atomic absorption spectrometry method using direct solid sampling has been developed for the determination of Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb and Zn in powdered AlN and Si_3N_4. Owing to the vaporization of AlN during atomization step, different approachs to avoid the interferences caused by high background arising from matrix thermal decomposition, were investigated. A comparison between the performance of deuterium background correction system and the based on Zeeman effect for the analysis of AlN sample was carried out. For silicon nitride analysis, although during atomization of all analytes, excluding Zn, conversion of Si_3N_4 into Si^0 and SiC was taking place and its essential part vaporized as different species, no problems the resultant background was properly corrected. The calibration for both samples was carried out using aqueous standard solutions. In the determination of Fe in Si_3N_4 powders, graphite powder was used in order to achieve quantitative vaporization and also to increase the lifetime of the platform, this procedure was also advantageous for the determination of Cr and Cu. During AlN analysis, the application of graphite or other chemical modifiers was unnecessary. For AlN analysis, it was possible to apply sample amounts up to 16 mg for Sb, the relative standard deviations (n = 5) were between 2 and 16%. The Achieved limits of detection were between 7 (Sb and Zn) and 2000 ng g^{-1}(Fe). During Si_3N_4 analysis sample masses up to 2 mg could be applied per analysis cycle, the relative standard deviations (n = 5) were between 5 and 18% (n = 5). For the most sensitive conditions, limits of detection between 0.1 (Zn) and 213 ng g^{-1} (Fe) are achievable for the analysis of Si_3N_4. The accuracy was checked by comparison of the results with those obtained using other methods including neutron activation analysis whereby good to reasonable agreement was achieved.

1. INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais vem acompanhando a evolução da humanidade desde a pré-história. Os seres humanos sempre procuraram desenvolver diferentes compostos, adequados às necessidades de cada época, desde a era do bronze até o presente envolvendo os modernos nanomateriais. Atualmente, o advento das cerâmicas de alto desempenho vem impulsionando, também, a necessidade do desenvolvimento de técnicas analíticas capazes de permitir a avaliação da relação existente entre a composição e as propriedades físico-químicas destes materiais.

Atualmente, alguns materiais tais como nitreto de alumínio e nitreto de silício, devido as suas propriedades físico-químicas especiais, vêm sendo bastante usados pelas indústrias eletrônica e aeroespacial. Estes materiais vem se destacando, devido a propriedades tais como: baixa densidade, grande faixa de temperatura de trabalho, resistência ao choque térmico e ao desgaste e boa estabilidade química, o que facilita a sua aplicação para a fabricação de várias peças de motores, turbo-alimentadores, rolamentos e ferramentas de corte. Adicionalmente, possuindo alta pureza, têm sido utilizados em microeletrônica como substratos e moldes para circuitos integrados e, também, para a fabricação de revestimentos e filmes para dispositivos eletrônicos, bem como partes isolantes em circuitos integrados e filmes em transistores. Contudo, muitas de suas propriedades podem ser afetadas pela presença de impurezas, mesmo em nível de traços (da ordem de $\mu g\ g^{-1}$ ou inferior). A presença de metais alcalinos e alcalinos terrosos, por exemplo, diminui a

resistência a oxidação destes materiais, bem como a sua estabilidade mecânica em temperaturas elevadas. Baixas concentrações de elementos de transição afetam a condutividade térmica das cerâmicas baseadas nestes compostos. O processo de sinterização também é dependente da concentração de vários elementos em nível de traço.

Desta forma, o desenvolvimento de métodos analíticos que sejam adequados para a determinação de elementos em nível de traço nestes materiais torna-se de grande relevância. Nas últimas décadas a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com introdução de soluções (Sol-GF AAS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Sol-ICP OES) e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (Sol-ICP-MS), vem sendo utilizadas para a análise de materiais sólidos de alta pureza. Entretanto, a aplicação destas técnicas requer, normalmente, uma etapa prévia de decomposição ou solubilização. Fornos de microondas com frascos fechados que suportam alta pressão e temperatura têm sido aplicados para a digestão deste tipo de amostras usando misturas de ácidos inorgânicos, por exemplo, nítrico e fluorídrico. Porém, dependendo do procedimento de digestão aplicado, os tempos reportados para a digestão destas amostras variam entre 1 e 10 horas. Além disso, estes métodos são complicados e morosos. A fusão alcalina permite atingir uma decomposição mais rápida e efetiva destes compostos. Contudo, devido ao risco de contaminação e a introdução de elevada concentração de sais na solução final, este procedimento, de maneira geral, não é vantajoso se comparado ao uso de ácidos minerais.

Devido as sérias limitações dos métodos de digestão de amostras, principalmente para a análise de materiais de alta pureza, várias estratégias para evitar esta etapa têm sido desenvolvidas. A introdução de amostras na forma de suspensão (SIS-GF AAS) ao invés da Sol-GF AAS, tem mostrado uma significativa melhora no desempenho desta técnica principalmente com respeito aos limites de detecção alcançando, para alguns elementos, a faixa de ng g^{-1}.

A nebulização de suspensões usando ICP OES (SIS-ICP OES) para a análise destes materiais também tem sido aplicada. Porém, um bom desempenho somente pode ser alcançado para amostras com tamanho de partícula igual ou menor que 10 μm. Além disso, os limites de detecção obtidos são, geralmente, da ordem de μg g^{-1}, muito similares ou um pouco melhores que aqueles obtidos com Sol-ICP OES. A introdução de suspensões, bem como de amostras sólidas diretamente, também tem

sido usadas em combinação com a vaporização eletrotérmica (SIS-ETV-ICP OES e SoS-ETV-ICP OES) para a determinação de elementos em nível de traços nestes materiais, obtendo LDs da ordem de ng g^{-1}.

A Sol-ICP-MS tem sido utilizada, com bastante sucesso, para a determinação de elementos em amostras de materiais de alta pureza. Entretanto, esta técnica é bastante susceptível à interferências, tanto isobáricas como poliatômicas devido ao fato de a matriz majoritária não ser completamente eliminada durante a etapa de digestão, resultando em uma solução final com uma concentração relativamente elevada dos componentes majoritários das amostras. A nebulização de suspensões usando a ICP-MS (SIS-ICP-MS) tem sido pouco utilizada e somente poucos trabalhos com bons resultados tem sido reportados. A ETV acoplada a esta técnica (ETV-ICP-MS), tem sido utilizada com desempenho promissor, tanto usando a introdução de soluções (Sol-ETV-ICP-MS) como suspensões (SIS-ETV-ICP-MS) ou, mesmo, amostras sólidas diretamente (SoS-ETV-ICP-MS) para a determinação de elementos em nível de traços em materiais de alta pureza. Entretanto, a vaporização com laser, tem sido a técnica de introdução de amostras mais utilizada para a análise destes materiais e tem se mostrado bastante promissora para esta finalidade acoplada a ICP-MS (LA-ICP-MS).

Embora, as técnicas mencionadas anteriormente venham sendo aplicadas com relativo sucesso, à análise direta de amostras sólidas usando a GF AAS (DSS-GF AAS), agrega várias vantagens quando comparada às demais técnicas. Sua simplicidade e o relativo baixo custo instrumental, aliados ao seu bom desempenho para a análise de materiais de alta pureza, vem destacando esta técnica como uma das mais atrativas e promissoras para esta finalidade.

Desta forma, o objetivo do presente estudo foi o desenvolvimento de métodos para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em nitreto de alumínio e nitreto de silício usando a SoS-GF AAS. Uma comparação entre o desempenho de um espectrômetro de absorção atômica equipado com sistema de correção usando lâmpada de deutério e outro pelo efeito Zeeman, bem como as diferentes estratégias de calibração possíveis foi feita para a determinação dos elementos mencionados em nitreto de alumínio. A determinação destes elementos também foi feita em nitreto de silício usando apenas o espectrômetro equipado com corretor baseado em lâmpada de deutério. A exatidão dos métodos propostos foi verificada através de comparação com aqueles obtidos por diferentes técnicas analíticas, tais como:

análise por ativação neutrônica (NAA), Sol-GF AAS, SIS-GF AAS, Sol-ICP OES, SIS-ETV-ICP OES e ICP-MS.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Análise de materiais de alta pureza

Materiais de alta tecnologia, como por exemplo, Si_3N_4 e AlN vem se destacando tanto para aplicações na indústria microeletrônica como aeroespacial, devido as suas propriedades especiais. Sendo que, para algumas aplicações específicas estes materiais devem possuir elevada pureza, pois, mesmo em nível de traço, alguns contaminantes podem comprometer o seu desempenho alterando as suas propriedades físico-químicas.[91]

Na Tabela 1, encontra-se a classificação comumente adotada para materiais de alta pureza, bem como o limite máximo de impurezas metálicas para cada classe de material. A partir destes dados pode se constatar que, para a determinação da pureza, são necessárias técnicas com limites de detecção bastante baixos, de modo a possibilitar uma avaliação adequada destes compostos, principalmente os que necessitam de pureza mais elevada.[6] Desta forma, existe grande interesse pelo desenvolvimento de técnicas analíticas que possibilitem a determinação de elementos em nível de traço em materiais como nitreto de alumínio e nitreto de

[6]BECKER, J. S., DIETZE, H. J., State-of-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high purity materials, *Int. J. Mass Spectrom.*, 228 (2003) 127-150.
[21]FARIÑAS, J. C., Microwave-assisted acid dissolution of sintered advanced ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1997) 1323-1332.
[91]WESSEL, J. K., Handbook of Advanced Materials, John Wiley & Sons, Nova York, 2004, p. 70.

silício. Entretanto, estes materiais são, geralmente, de difícil digestão[21] e, além disso, os contaminantes presentes encontram-se, comumente, em baixas concentrações (< 1 μg g^{-1}). Além disso, a etapa de digestão prévia das amostras pode restringir o uso de algumas técnicas analíticas, pois a concentração dos analitos nos digeridos podem se situar abaixo dos limites de detecção das técnicas empregadas.

Tabela 1 – Classificação e abreviaturas comuns para materiais de alta pureza.[6]

Pureza (%)	Abreviatura	Limite de impurezas metálicas (μg g^{-1})
99,9	39 ou 3N	1000
99,99	49 ou 4N	100
99,999	59 ou 5N	10
99,9996	59 ou 5N6	4
99,9999	69 ou 6N	1
99,99999	79 ou 7N	0,1

Atualmente, diversos trabalhos têm demonstrado que técnicas empregando análise direta de amostras sólidas são as mais adequadas para a análise de materiais de alta pureza, conforme destacado em recente revisão publicada. [58] Entre as principais características destas técnicas destacam-se a menor manipulação da amostra e, consequentemente, menores riscos de contaminação ou perda de analitos. Isto implica na redução, também, do consumo de reagentes, o que resulta também na redução ou eliminação dos resíduos gerados. Além disso, como não ocorre a diluição das amostras, estas técnicas geralmente apresentam LDs relativamente mais baixos, apresentando também, pelas razões citadas anteriormente, maiores simplicidade e rapidez. Estas técnicas vêm se destacando para a determinação de elementos em nível de traço em materiais de alta pureza.

Entre as principais técnicas analíticas usadas para a análise de materiais de alta pureza podem ser destacadas: a ICP OES, que acoplada com acessórios de vaporização de amostras com laser (LA-ICP OES) ou ETV-ICP OES permitem a

[6]BECKER, J. S., DIETZE, H. J., State-of-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high purity materials, *Int. J. Mass Spectrom.*, 228 (2003) 127-150.
[21]FARIÑAS, J. C., Microwave-assisted acid dissolution of sintered advanced ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1997) 1323-1332.

análise direta de amostras sólidas e a ICP-MS, a qual, também pode ser acoplada com acessórios de vaporização de amostras como a LA-ICP-MS ou eletrotérmica (ETV-ICP-MS), a análise por ativação neutrônica (NAA) e, por fim, a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) com acessório para análise direta de amostras sólidas (DSS-GF AAS).[57] Na Figura 1, é mostrada uma representação esquemática das técnicas acopladas, que possibilitam a análise direta de amostras sólidas, a partir da vaporização de amostras usando um tubo de grafite, envolvendo o ICP, tanto OES, como MS, destacando também a própria GF AAS. [8] As principais características e aplicações das técnicas citadas anteriormente, aplicadas para a determinação de elementos-traço em materiais de alta pureza serão abordadas nesta revisão, enfatizando, principalmente, aquelas empregando a DSS-GF AAS, técnica objeto da presente investigação.

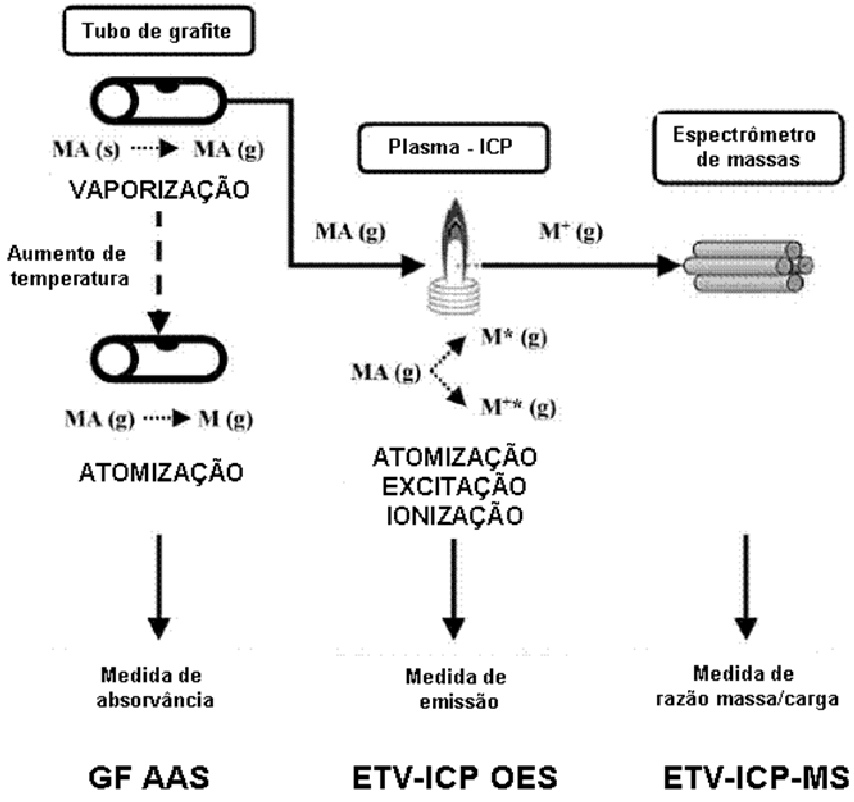

Figura 1 – Representação esquemática dos métodos baseados na vaporização de amostras em um tubo de grafite. Adaptado de Belarra *et al.*[8]

[8]BELARRA, M. A.; RESANO, M., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.
[57]MATSCHAT, R.; CZERWENSKY, M.; PATTBERG, S.; HEINRICH, H. J., Certification of high purity metals as primary reference materials – A challenge for multielement trace analysis, *Phys. Stat. Sol. (a)* 189 (2002) 107-122.

2.2. Técnicas analíticas usadas para determinação de elementos-traço em materiais de alta pureza

2.2.1. Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado, atualmente, é uma técnica de análise elementar bastante difundida. Esta técnica baseia-se na avaliação do espectro de emissão dos elementos em um plasma indutivamente acoplado (ICP) formado, geralmente, por argônio. As temperaturas atingidas neste ambiente são da ordem de 10000 K, as quais são suficientemente elevadas para causar a excitação ou mesmo a ionização de grande parte dos elementos. Com o advento dos detectores de carga acoplada (CCD) combinados com o uso de espectrômetros de alta resolução (p. ex: com óptica do tipo Echelle), tornou-se possível a determinação multielementar simultânea. Esta característica, aliada a boa sensibilidade desta técnica, impulsionou a popularização da ICP OES, que possibilita a determinação de elementos em nível de partes por milhão (ppm) ou, mesmo, partes por bilhão (ppb) para alguns elementos. [14]

Atualmente, a ICP OES vem sendo aplicada para a determinação de uma série de elementos em uma grande variedade de amostras, incluindo materiais de alta pureza. Entre as amostras analisadas por esta técnica após prévia digestão (Sol-ICP OES), podem ser citadas: óxido de zircônio,[15,51] alumina,[27] ferro,[92] nitreto de boro[55] e nitreto de silício.[55] Entretanto, os procedimentos de digestão comumente aplicados para estes materiais, geralmente são demorados, susceptíveis à contaminação ou perda dos analitos durante as etapas de pré-tratamento e, devido à etapa de diluição, levam a LDs, geralmente, inadequados para atender aos requerimentos de análise para algumas classes de materiais de alta pureza.

A ICP OES com nebulização direta de suspensões (SIS-ICP OES) também tem sido aplicada para a análise de cerâmicas à base de óxido de zircônio,[29] alumina,[29] nitreto de alumínio[94], nitreto de silício,[95] carbeto de boro[95] e carbeto de silício[96]. Entretanto, a aplicação desta técnica é limitada pelo tamanho de partícula

---

[14]BROEKAERT, J. A. C., Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH, Weinhein, Alemanha, 2002, p. 306.

[55]MANN S.; GEILENBERG B.; BROECKAERT, J. A. C.; JANSEN, M., Digestion methods for advanced ceramic materials and subsequent determination of silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 975-979.

[95] ZÁRAY, G.; CSEMPESZ, F.; VARGA, I., Effect of pH of aqueous ceramic suspensions on colloidal stability and precision of analytical measurements using slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 253-259.

das amostras, bem como pela estabilidade da suspensão preparada. Além disso, a calibração externa com soluções de referência aquosas nem sempre é possível, fazendo-se necessário o uso de adição padrão.

Quando acoplada a acessórios de vaporização eletrotérmica (ETV-ICP OES), esta técnica pode ter seu desempenho melhorado, principalmente, quanto aos limites de detecção. Usando a ETV-ICP OES é possível a introdução de amostras na forma líquida, como suspensão ou, diretamente como sólida, dependendo da configuração do acessório para ETV. Porém, em todos os casos os limites de detecção são significantemente melhorados quando comparados aos obtidos usando as técnicas convencionais de nebulização de amostras, devido ao aumento da eficiência de transporte de analito até o plasma. A análise de materiais de alta pureza usando a ETV-ICP OES com introdução de suspensões tem sido usada para a determinação de vários elementos em materiais tais como: nitreto de silício[33,70,95] e dióxido de silício[32]. Entretanto, a calibração com soluções aquosas nem sempre é possível havendo, algumas vezes, a necessidade de utilizar a calibração por adição padrão.

Usando esta técnica, a introdução direta de amostras sólidas tem sido aplicada para a determinação de metais em nível de traços em materiais tais como: nitreto de boro[31] e carbeto de silício[23,64] com relativo sucesso para alguns elementos. Esta técnica pode ser considerada bastante promissora para a análise direta de materiais de alta pureza. Porém, estes acessórios ainda não foram suficientemente difundidos em nível comercial e, por esta razão, também o campo de pesquisa encontra-se, atualmente, pouco explorado. A introdução direta de amostras sólidas na forma de partículas finas também pode ser efetuada usando-se alguns acessórios específicos, como por exemplo, o proposto por Pfannerstill *et al.*[71] para a determinação de elementos em nível de traços em amostras de alumina. No entanto, este procedimento não tem sido aplicado rotineiramente. Na Tabela 2, é apresentada uma comparação entre as técnicas de ICP OES para a análise de materiais de alta pureza, embora esta técnica seja multielementar simultânea. Neste

[33] KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element characterization of silicon nitride powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 264 (1992) 345-358.
[64]NAKAMURA, T.; NOIKE, Y; KOIZUMI, Y.; SATO, J., Atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in silicon nitride and silicon carbide by direct atomization, *Analyst* 120 (1995) 89-94.

caso, devido a morosidade no preparo deste tipo de amostra, a freqüência analítica da Sol-ICP OES é prejudicada. A ETV-ICP OES, apresenta a possibilidade de microamostragem (utilizando a introdução direta de amostras sólidas) permitindo a obtenção de informação com relação a resolução espacial, ou seja, quanto a forma como o analito encontra-se disperso na matriz.

Tabela 2 - Comparação do desempenho das técnicas de ICP OES para a análise de materiais de alta pureza segundo alguns parâmetros de mérito. Adaptado de Broeckaert *et al.*[14]

Parâmetro	Sol-ICP OES	ETV-ICP OES
Limites de detecção	ppm - ppb	ppb-ppt
Exatidão	boa (95-105%)	razoável (80-120%)
Precisão (RSD)	excelente (< 5%)	razoável (10-20%)
Efeitos de matriz	poucos	muitos
Resolução espacial	limitada	limitada
Freqüência analítica	baixa-média	média-alta
Análise multiementar simultânea	possível	possível

2.2.2. Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

A ICP-MS é uma das técnicas analíticas mais sensíveis atingindo valores de concentração tão baixos quanto partes por bilhão (ppb) ou mesmo trilhão (ppt). Conforme abordado anteriormente (item 2.2.1), o ICP (comumente formado por argônio) possui temperatura elevada o suficiente para ionizar grande parte dos elementos da tabela periódica. Este fato faz do plasma um ambiente adequado para a geração de íons. Na ICP-MS, estes íons são extraídos em uma interface e em ambiente com pressão reduzida, conduzidos através de um sistema de lentes iônicas a um filtro de massas, sendo o mais comumente usado atualmente o quadrupolo.[14] Esta técnica possibilita a detecção multilementar seqüencial e rápida, a qual, aliada a uma elevada sensibilidade (ppt-ppq), faz desta técnica uma das mais utilizadas rotineiramente para a determinação de elementos em nível de traços e ultratraços em uma grande variedade de amostras, incluindo materiais de alta pureza.[6] Usando a ICP-MS, as amostras podem ser introduzidas na forma líquida através de sistemas de nebulização pneumática, bem como na forma de

[14]BROEKAERT, J. A. C., Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH, Weinhein, Alemanha, 2002, p. 306.

suspensões, principalmente usando o acessório ETV (a aspiração direta de suspensões não é comum nesta técnica)[28] ou mesmo, diretamente, na forma sólida direta usando sistemas de LA ou ETV.

Devido a sua elevada sensibilidade, a análise de materiais de alta pureza vem sendo possível, mesmo após digestão prévia das amostras e conseqüente diluição (Sol-ICP-MS). Obviamente, isto requer o uso de reagentes de elevada pureza e sistemas de digestão com frascos fechados que suportem elevada pressão e temperatura (comumente sistemas de digestão assistidos por microondas). Esta técnica tem sido aplicada para a determinação de elementos ao nível de traços em dióxido de titânio,[28] lantânio, com digestão e posterior separação de matriz,[83] cádmio,[55] cobre,[56]gálio,[56] zinco,[56] ouro,[82] entre outros.

Usando o ETV os limites de detecção da ICP-MS são melhorados, devido às mesmas razões citadas anteriormente para a ETV-ICP OES. A ETV-ICP-MS, vem sendo aplicada para a determinação de elementos em nível de traços, com o uso de amostras em suspensão para materiais de alta pureza tais como: dióxido de titânio, [28] alumina,[61] quartzo[38] e pentóxido de nióbio[93], o que demonstra a potencialidade desta técnica para a análise destes materiais.

Contudo, o acessório acoplado a ICP-MS mais utilizado atualmente para a determinação de elementos em nível de traços em materiais de alta pureza é o LA. Esta técnica, acoplada a ICP-MS, vem sendo aplicada com sucesso para a determinação de elementos-traço em amostras de quartzo,[22] óxido de tântalo,[3] óxido de nióbio,[3] aço,[2] tungstênio,[2] entre outros materiais. Na Tabela 3, são destacadas as principais características das técnicas de ICP-MS empregadas para a análise de materiais de alta pureza. Cabe ressaltar que, embora a Sol-ICP-MS tenha uma freqüência analítica considerada relativamente baixa ou média (devido a digestão das amostras), sua exatidão e precisão são superiores as demais técnicas mostradas. Entretanto, a LA-ICP-MS possui a seu favor uma excelente resolução espacial. A ETV-ICP-MS, possui exatidão e precisão similares a da LA-ICP-MS, mas os efeitos de matriz são, comumente, mais pronunciados nesta técnica.

---

[28]HU, B.; XIANG, G.; JIANG, Z.; GONG, C., A comparison of slurry sampling electrothermal vaporization and slurry nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of trace impurities in titanium dioxide powder, *J. Mass Spectrom.* 41 (2006) 1378-1385.

[61]MIERZWA, J; YANG, M. H., Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of metal impurities in slurries of aluminium oxide, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 667-671.

Tabela 3 - Comparação do desempenho das técnicas de ICP-MS segundo alguns parâmetros de mérito.[6]

Parâmetro	Sol-ICP-MS	LA-ICP-MS	ETV-ICP-MS
Limites de detecção	ppb - ppq	ppt-ppq	ppt-ppq
Exatidão	boa (95-105%)	razoável (80-120%)	razoável (80-120%)
Precisão (RSD)	excelente (< 5%)	razoável (10-20%)	razoável (10-20%)
Efeitos de matriz	poucos	poucos	muitos
Resolução espacial	baixa	boa	baixa
Freqüência analítica	baixa-média	média	média
Análise multiementar	possível	possível	limitada

2.2.3. Análise por ativação neutrônica

As técnicas espectroscópicas de análise baseiam na obtenção de informações (qualitativas e/ou quantitativas) a partir da interação (absorção, emissão ou espalhamento) de radiações eletromagnéticas com átomos ou moléculas. O espectro eletromagnético compreende diversas regiões (relacionadas à energia das ondas eletromagnéticas), cada uma das quais possibilitando a obtenção de diferentes informações acerca da presença de elementos ou moléculas em uma determinada amostra (qualitativa e/ou quantitativamente). As técnicas espectroscópicas mais amplamente empregadas são aquelas que fazem uso de radiações nas regiões visível, infravermelho e ultravioleta.[26] Por outro lado, a espectroscopia de raios gama (γ - radiações eletromagnéticas de alta energia) vem sendo explorada com sucesso, como ferramenta qualitativa e quantitativa para determinação multielementar em amostras de diversas naturezas.[1,52]

As técnicas radioanalíticas, dentre elas, a análise por ativação neutrônica (NAA), são baseadas na interação de partículas produzidas por reações nucleares com núcleos específicos (analitos) em uma determinada amostra.[1] A NAA, foi descoberta em 1936, quando Hevesy e Levi[24] constataram que amostras contendo elementos das terras raras, uma vez submetidas a irradiação com uma fonte de nêutrons, tornavam-se radioativas. A partir desta observação, estes cientistas perceberam o potencial do uso de reações nucleares induzidas, para obter

[1]ALFASSI, Z. B., Encyclopedia of Analytical Chemistry, 1st Ed., John Wiley & Sons, 2000, 1-29.
[6]BECKER, J. S., DIETZE, H. J., State-of-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high purity materials, *Int. J. Mass Spectrom.*, 228 (2003) 127-150.
[26]HOLLAS, J. M., Modern spectroscopy, John Wiley & Sons, 4th ed., 2004, 27-70.

informações tanto qualitativas como quantitativas dos elementos presentes em algumas amostras.

Atualmente, a NAA pode ser considerada uma técnica analítica adequada para determinações multi-elementares tanto qualitativas como quantitativas de elementos majoritários, minoritários, em nível de traços e ultratraços, em diversos tipos de materiais. Adicionalmente, pode se destacar, ainda, que devido a características como boa exatidão, precisão e sensibilidade, esta técnica vem sendo considerada como referência para o desenvolvimento de novos procedimentos empregando outras técnicas analíticas.[67,69,90] Na Tabela 4 são mostradas algumas características da NAA.

Tabela 4 - Comparação do desempenho da NAA segundo alguns parâmetros de mérito.[16]

Parâmetro	**NAA**
Limites de detecção	ppb – ppq
Exatidão	Excelente (95-105%)
Precisão	Boa (<5%)
Efeitos de matriz	Poucos
Resolução espacial	Baixa
Freqüência analítica	Baixa
Análise multiementar simultânea	Possível

As técnicas nucleares de análise para determinação elementar baseiam-se na interação de partículas nucleares com um núcleo alvo (analito) e posterior medida das partículas (e/ou radiações) emitidas por este. Na NAA as amostras são bombardeadas com um fluxo de nêutrons, extraídos de um acelerador de partículas ou de um reator nuclear, durante um intervalo de tempo e, logo após, a atividade da amostra é medida na região espectral dos raios γ. A seqüência de eventos que ocorre durante o tipo mais comum de reação nuclear empregada para NAA, a captura de nêutrons (n, γ), é descrita na Figura 2.[68,89]

[16]CHAI, Z.; HU, Z.; ZHANG, Z.; CHEN, C.; FENG, C.; HU, S.; OUYANG, H., Overview of the methodology of nuclear analytical techniques for speciation studies of trace elements in the biological and environmental sciences *Anal. Bioanal. Chem.* 372 (2002) 407-411

[67]ORVINI E., SPEZIALI M., Applicability and limits of instrumental neutron activation analysis: State of the art in the year 2000 *Microchem. J.* 59 (1998) 160-172.

[69]PAUL, R. L.; LINDSTROM, R. M., Prompt gamma-ray analysis: Fundamentals and applications *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 43 (2000) 181-189.

Quando um nêutron interage com um núcleo alvo via colisão inelástica, a energia de ligação do nêutron com o núcleo do elemento alvo (analito), leva este mesmo ao estado excitado. O núcleo excitado rearranja sua estrutura para uma configuração mais estável, geralmente com emissão de um ou mais raios γ característicos, a taxa com que ocorre este processo está relacionada com a meia vida do nuclídeo gerado.[1,67,89]

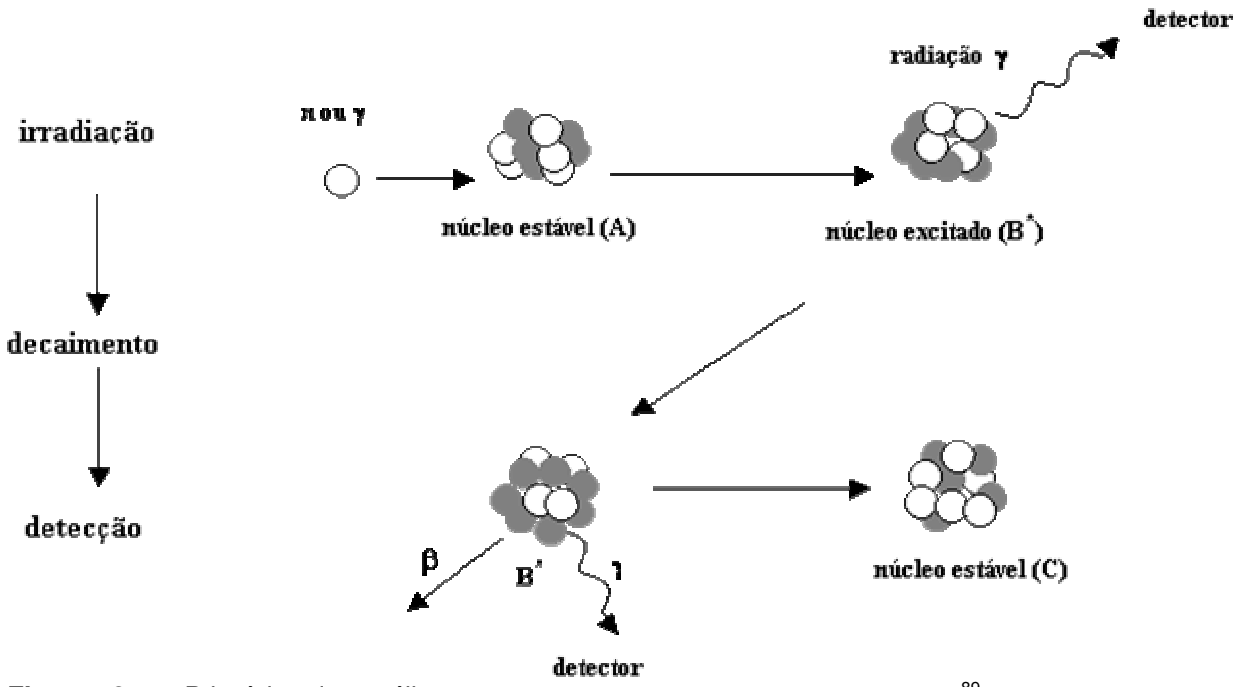

Figura 2 – Princípio da análise por ativação neutrônica.[89]

Existem dois eventos principais que ocorrem quando a NAA é empregada, que podem ocorrer quando um núcleo em seu estado excitado decai para uma configuração mais estável: os decaimentos beta negativo e beta positivo (β^-,β^+, respectivamente) e a emissão de raios γ.[1]

Os decaimentos β^- (Equação 1) e β^+ (Equação 2) ocorrem via transformações nêutron→próton, através da emissão de um elétron (β^-) e um antineutrino (ν), ou via conversão próton→nêutron, com a emissão de um pósitron (β^+) e um neutrino (ν), respectivamente. Os decaimentos β são caracterizados pela conservação do

[1]ALFASSI, Z. B., Encyclopedia of Analytical Chemistry, 1st Ed., John Wiley & Sons, 2000, 1-29.
[67]ORVINI E., SPEZIALI M., Applicability and limits of instrumental neutron activation analysis: State of the art in the year 2000 *Microchem. J.* 59 (1998) 160-172.
[89]WEISI, H. P.; GÖRNER, W.; HEDRICH, M., Determination of elements by nuclear analytical methods, *Fresenius J. Anal. Chem.* 369 (2001) 8-14.

número de massa do elemento, enquanto que o número atômico varia em ± 1. Já nos decaimentos γ não ocorrem variações nos números de massa e atômico.[1]

Equação 2 - Beta positivo (emissão de pósitron): $p^+ \rightarrow n + \beta^+ + \nu$
Equação 1 - Beta negativo: $n \rightarrow p^+ + \beta^- + \bar{\nu}$

No decaimento γ, ocorre a emissão de apenas um fóton. Entretanto, em alguns casos, pode ocorrer a emissão de mais de um fóton a partir do mesmo nuclídeo, porém em sucessivas emissões e não-simultâneas como em alguns processos de decaimento β. Cada decaimento nuclear equivale a uma transição entre dois estados discretos de energia (pode ser feita inclusive uma analogia aos processos de absorção e emissão atômica), envolvendo, porém, quantidades de energia maiores. Uma vez que o decaimento do núcleo vai resultar na liberação de uma quantidade definida de energia, os raios γ emitidos são característicos de cada elemento (trata-se, portanto, de um processo seletivo), podendo ser usados para identificar os núcleos emissores destas radiações (radionuclídeos indicadores). Na Figura 3, são mostrados dois diagramas de decaimento nuclear envolvendo os processos β^- e γ.[1]

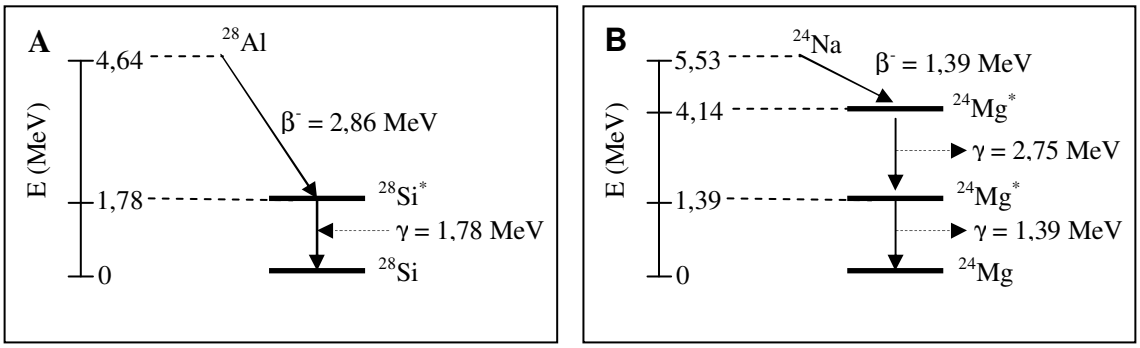

Figura 3 - (A) decaimento de ^{28}Al para ^{28}Si no estado fundamental, **(B)** decaimento de ^{24}Na para ^{24}Mg no estado fundamental.[1]

Basicamente, para fazer determinações elementares empregando a NAA são necessários uma fonte de nêutrons, um detector de raios gama e um conhecimento detalhado das reações que podem ocorrer quando nêutrons interagem com um núcleo alvo.[1] Embora existam diversas fontes de nêutrons (reatores, aceleradores de partículas e radioisótopos emissores de nêutrons)

[1]ALFASSI, Z. B., Encyclopedia of Analytical Chemistry, 1st Ed., John Wiley & Sons, 2000, 1-29.

viáveis para NAA, a melhor sensibilidade para a maioria dos elementos determináveis por esta técnica tem sido obtida com o uso dos reatores nucleares, devido a sua alta densidade de nêutrons (provenientes do processo de fissão de urânio). Dependendo da distribuição de energia e do fluxo de nêutrons nos diferentes tipos de reatores, o que está relacionado com os materiais usados como moderadores para reduzir a energia dos produtos primários da fissão do urânio, as posições para irradiação da amostra dentro de um reator podem variar dependendo dos analitos de interesse.[67]

A instrumentação empregada para medir raios γ provenientes das amostras irradiadas consiste, geralmente, de detectores associados a uma eletrônica rápida e um computador com analisador de canais-múltiplos (do inglês "*multi-channel analyzer*") que, juntos, permitem a avaliação do espectro de raios γ. Até meados da década de 60, os detectores mais utilizados eram os cintilômetros que, no entanto, possuíam uma baixa resolução, fazendo necessário o uso de separações químicas para evitar a emissão de energias similares de diferentes radioisótopos (interferências espectrais). Entretanto, no início dos anos 70, com o desenvolvimento de detectores baseados no uso de semicondutores com alto poder de resolução, bem como a evolução da eletrônica, a separação de radioisótopos tornou-se desnecessária.[1]

A NAA agrega algumas vantagens, entre as quais podem ser citadas: determinação de aproximadamente 74 elementos tanto em altas concentrações (%) quanto em nível de traços ($\mu g\ g^{-1}$) ou ultratraços ($ng\ g^{-1}$ ou inferiores, Tabela 1), determinação multielementar simultânea, calibração simples, adequada para praticamente qualquer tipo de amostra, análise direta de amostras sólidas (sem qualquer preparo da amostra), requer quantidades mínimas de amostra (requisito invariavelmente exigido no caso da análise de amostras forenses e arqueológicas), possibilidade de análise elementar *in vivo* (em desenvolvimento) e análise de abundância isotópica.

Entre as aplicações da NAA para a análise de materiais de alta pureza, as seguintes amostras podem ser citadas: ferro metálico,[84] ligas de níquel,[94] metais

[67]ORVINI E., SPEZIALI M., Applicability and limits of instrumental neutron activation analysis: State of the art in the year 2000 *Microchem. J.* 59 (1998) 160-172.

das terras raras,[12] cerâmicas de carbono,[12] nitreto de silício,[33] nitreto de alumínio,[34] molibdênio,[49] carbeto de silício,[17] entre outros. Embora esta técnica seja bastante vantajosa sob o ponto de vista analítico, a dependência do uso de reatores nucleares ou aceleradores de partículas, faz com que a aplicação rotineira desta técnica seja restrita a apenas poucos laboratórios no mundo.

2.2.4. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite

Desde sua introdução comercial, a GF AAS tem sido amplamente aceita como uma técnica de alta sensibilidade que permite a determinação de elementos em concentrações em nível de ppb ou mesmo ppt em alguns casos. Esta técnica possui muitos atributos, que a tornam adequada para vários tipos de amostras, como materiais para microeletrônica, ambientais, geológicas, biológicas e farmacológicas. Esta técnica é bastante versátil, pois permite a análise de amostras líquidas, sólidas após digestão, bem como na forma de suspensões ou mesmo diretamente (Figura 4).

A GF AAS, devido a versatilidade quanto ao modo como as amostras podem ser introduzidas, tem sido utilizada para a análise de uma grande variedade de materiais de alta pureza usando introdução das amostras sólidas após digestão ou diluição usando solvente apropriado (Sol-GF AAS), na forma de suspensões (SlS-GF AAS) ou mesmo diretamente (DSS-GF AAS).

A Sol-GF AAS tem sido aplicada com sucesso para a análise de materiais de alta pureza tais como: polimiidas,[44] silício,[78] telureto de bismuto,[9] ligas de níquel,[62] grafite,[25] fluoretos metálicos e vidros fluorados,[5] antimônio,[4] entre outros. Entretanto, a etapa de digestão é o principal limitante destes métodos, devido às razões já mencionadas anteriormente, principalmente quando materiais de alta pureza são analisados.

---

[33]KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element characterization of silicon nitride powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 264 (1992) 345-358.
[34]KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element analysis of aluminum-based ceramic powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 199-207.
[44]KRIVAN, V.; KOCH, B., Determination of Ca, Cu, Fe, K, Na, and Si in polyimides for microelectronics by electrothermal atomic absorption spectrometry involving sample dissolution in organic solvents *Anal. Chem.* 67 (1995) 3148-3153.

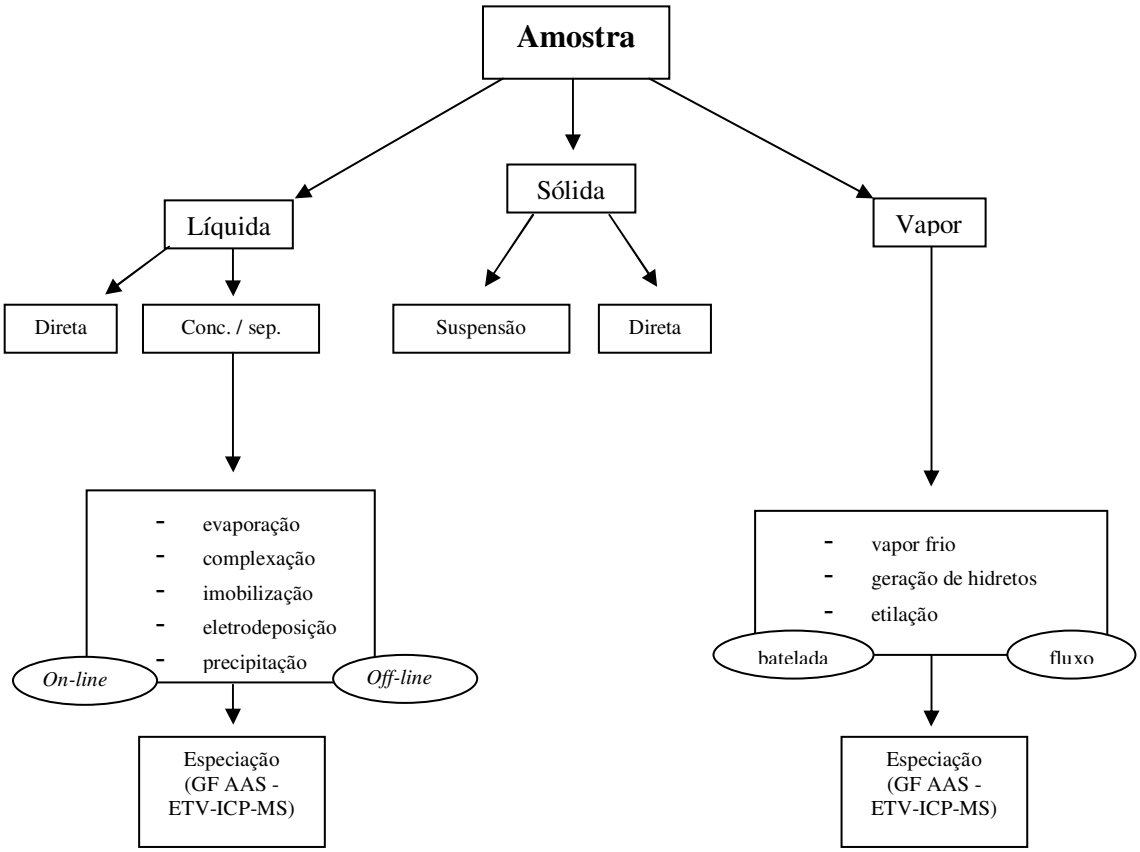

Figura 4 – Representação esquemática dos modos de introdução de amostra para GF AAS. Adaptado de Sturgeon *et al.*[81]

A SIS-GF AAS também tem sido bastante empregada com sucesso para a determinação de elementos-traço em materiais de alta pureza. Entre as principais vantagens deste método em relação a Sol-GF AAS estão a reduzida manipulação das amostras e o menor fator de diluição destas e, consequentemente, melhores limites de detecção. Esta técnica vem sendo aplicada para a determinação de elementos em nível de traços em amostras de nitreto de silício,[35] óxido de alumínio,[63] nitreto de boro,[46] quartzo,[37] grafite,[47] dióxido de titânio,[40] entre outros materiais. Embora a SIS-GF AAS seja uma alternativa bastante interessante para a análise destes materiais, as limitações desta técnica são: a estabilidade das suspensões e a dependência do uso de amostras com tamanho de partícula da

[35]KRIVAN, V.; FRIESE, K. C., Analysis of silicon nitride powders for Al, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na and Zn by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 67 (1995) 354-359.
[81]STURGEON, R. E., Graphite furnace atomic absorption spectrometry and environmental challenges at ultratrace level – a review, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1451-1457.

ordem de 10 μm, o que muitas vezes torna necessária uma etapa de moagem e seleção de partículas.

2.2.4.1. Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e análise direta de amostras sólidas

Embora a GF AAS tenha sido usada, originalmente por L'vov[54], para a análise direta de amostras sólidas, um longo caminho até a introdução de equipamentos com acessórios adequados para a DSS foi percorrido e, ao longo das últimas décadas, vários modelos de atomizadores foram produzidos comercialmente com o intuito de permitir um desempenho satisfatório para este tipo de análise.[10] Contudo, esta técnica, apenas recentemente tem demonstrado mais abrangentemente sua potencialidade para a análise direta de amostras sólidas (DSS-GF AAS).

2.2.4.1.1. Atomizadores para DSS-GF AAS

O desenvolvimento de um atomizador adequado para DSS-GF AAS, principalmente nas duas últimas décadas, permitiu a minimização de muitos problemas encontrados inicialmente para a aplicação rotineira desta técnica. Entre as principais características desejáveis para o atomizador, algumas demandas inicialmente abordadas para o seu desenvolvimento, podem ser destacadas: [50]

- ✓ facilidade de pesar a amostra no carregador (acessório a ser introduzido no atomizador), diretamente na balança;
- ✓ o volume do carregador deve ser grande o suficiente para permitir a introdução de quantidades relativamente elevadas de amostra, dentro das limitações espectroscópicas desta técnica;
- ✓ o carregador deve ser facilmente acoplado a uma ferramenta que permita o seu transporte seguro (sem perdas) até o atomizador;
- ✓ a introdução do carregador no atomizador deve ser feita com o mínimo contato com superfícies que possam introduzir contaminações (extremidades do tubo) ou causar turbulência durante este processo;

[10]BENDICHO, C.J.; DE LOOS VOLEBREGT, M. T. C., Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.
[50]KURFÜRST U., *Solid Sample Analysis,* 1st Ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, pp 26-31.

- ✓ permitir a remoção dos resíduos de amostra remanescentes no carregador com facilidade;
- ✓ o carregador deve permitir a atomização da amostra em um ambiente o mais isotérmico possível (atuar como uma plataforma de L'vov). Assim, vários atomizadores foram desenvolvidos e utilizados ao longo das últimas quatro décadas, com a finalidade de atender as demandas citadas anteriormente e permitir a análise rotineira de amostras sólidas, sendo alguns destes inclusive, disponibilizados comercialmente. Uma revisão detalhada das vantagens e desvantagens de cada um destes sistemas foi reportada por Bendicho *et al.*[10] Entretanto, como atualmente nenhum deles vem sendo utilizado rotineiramente, estes modelos serão apenas mostrados esquematicamente na Figura 5, sem uma descrição detalhada das suas características analíticas.

Atualmente, existe no mercado um único fabricante de instrumentos que comercializa espectrômetros de absorção atômica com forno de grafite com acessório que permite a introdução direta de amostras sólidas. A instrumentação moderna para DSS-GF AAS permite a introdução através de acessório manual ou mesmo completamente automatizada, incluindo a etapa de pesagem, através de uma balança integrada. Neste caso, o carregador da amostra é uma plataforma de grafite que é introduzida e retirada do atomizador através de uma pinça metálica de maneira manual através de um guia mecânico ou usando um braço robótico no caso de sistema automatizado. A microbalança utilizada para esta finalidade possui resolução de 1 μg e pode ser posicionada próxima ao equipamento, no caso do acessório manual, ou mesmo integrada ao sistema de introdução automático de amostras sólidas (Figura 6). [50]

[10]BENDICHO, C.J.; DE LOOS VOLEBREGT, M. T. C., Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.

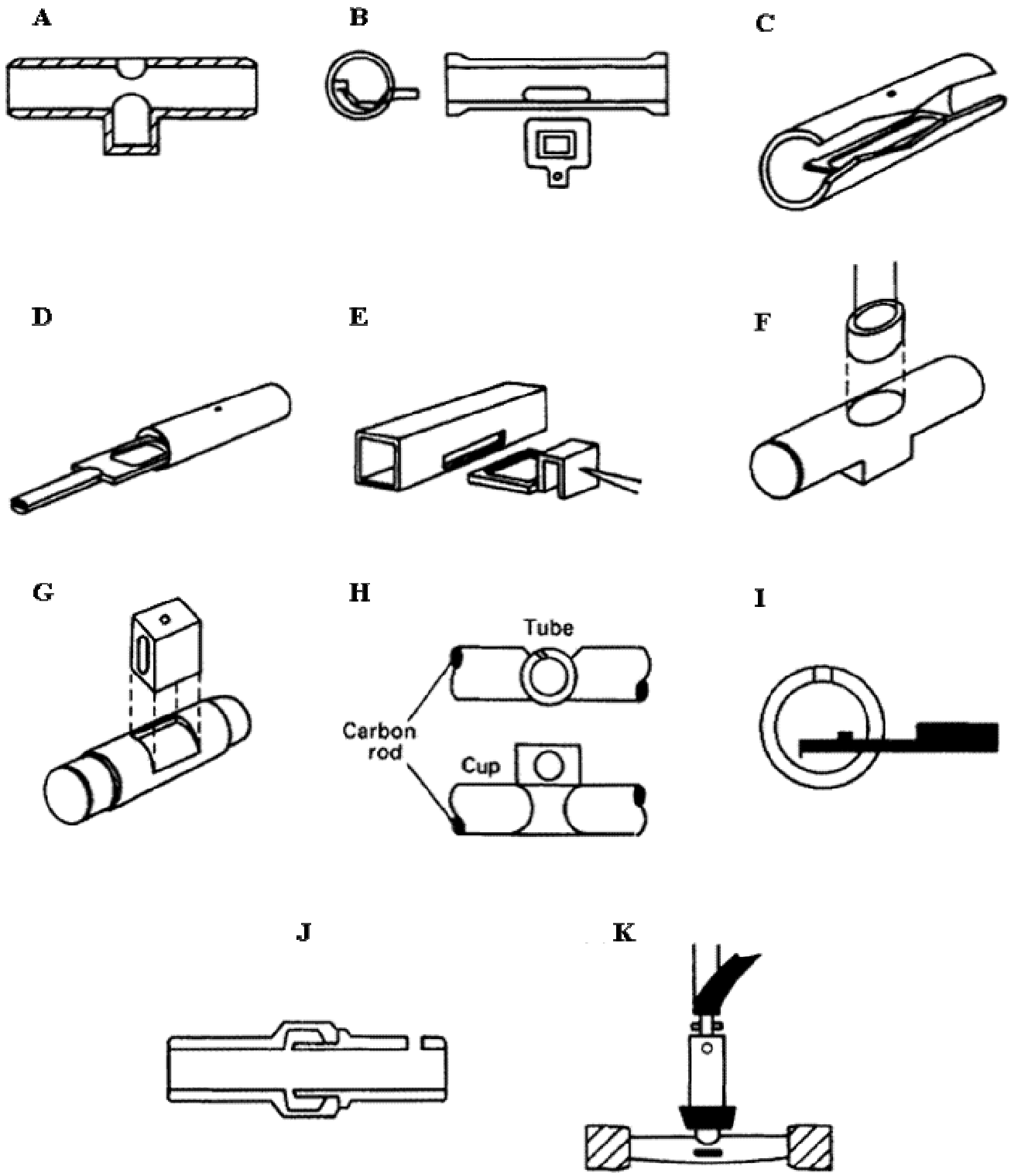

Figura 5 – Atomizadores comerciais usados para análise direta de amostras sólidas: (A) *Cup cuvette* (B) *Platform-tube*, (C) *L'vov platform* (D) *Boat*, (E) *Microboat* (F) *Miniature cup* (G) *Cup-in-tube*, (H) *Carbon rod*, (I) *Probe*, (J) *Ring chamber tube* e (K) *Second surface*. Adaptado de Bendicho *et al.*.[10]

[10]BENDICHO, C.J.; DE LOOS VOLEBREGT, M. T. C., Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.

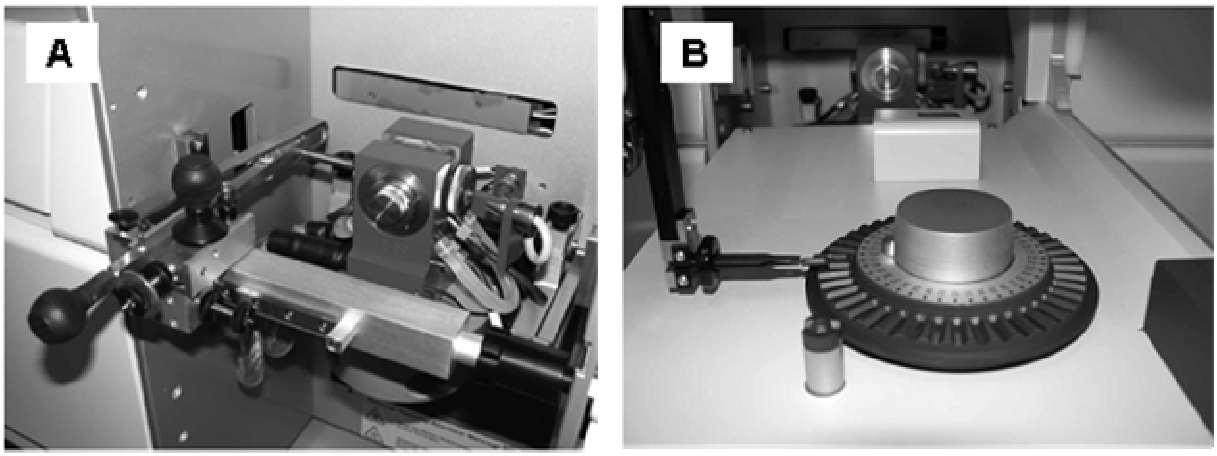

Figura 6 – Moderno sistema de introdução direta de amostras sólidas empregando GF AAS: (**A**) manual e (**B**) automatizado.

2.2.4.1.2. Homogeneidade das amostras

Amostras sólidas de diferentes naturezas tais como orgânicas, inorgânicas e biológicas, geralmente, após a etapa de coleta, devem passar por uma etapa de secagem seguida de procedimentos de homogeneização. Os analitos possuem diferentes graus de homogeneidade em materiais de alta pureza, em amostras biológicas, como órgãos e tecidos de animais ou vegetais, entre outros. Desta forma, a DSS-GF AAS proporciona, através da micro-amostragem (introdução de massas de amostra ≤ 0,1 mg), informações que são comumente perdidas quando se empregam procedimentos de moagem e digestão.[73] Informações com respeito a distribuição espacial dos analitos em diferentes amostras[66,79,80] tem sido obtidas usando a DSS-GF AAS. Durante a determinação da concentração total de elementos-traços, o grau de homogeneidade da amostra pode causar uma variação maior ou menor dos resultados, podendo prejudicar a precisão dos resultados, bem como resultados subestimados ou superestimados.[7] O aumento no número de medições (n) tem se mostrado necessário em alguns casos, para obtenção de melhor precisão, já que, a aplicação de massas maiores é limitada pela faixa linear usada para calibração (que é dependente do elemento), pela capacidade física da plataforma, bem como, pelo aumento de potenciais efeitos negativos causados pela

[73]ROSSBACH, M.; GROBECKER, K. H., Homogeneity studies of reference materials by solid sampling – AAS and INAA, *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.
[7]BELARRA, M. A.; CRESPO C.; GARBAYO, M. P. M.; CASTILLO, J. R., Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does sample mass influence the analytical results?, *Spectrochim. Acta B* 52 (1997) 1855-1860.

co-vaporização de componentes da matriz residual (após pirólise), durante a etapa de atomização.[8]

Amostras inorgânicas, como materiais de alta pureza, comumente são bastante homogêneos, o que permite a obtenção de resultados bastante precisos, mesmo com um número relativamente baixo de medições. Neste caso, as principais causas de imprecisão durante a análise destes materiais são os efeitos de matriz que, dificilmente, podem ser eliminadas durante a etapa de pirólise. Estas matrizes podem co-vaporizar com os analitos (dependendo de sua temperatura de atomização) ou, mesmo, aprisioná-los na matriz, dificultando a sua vaporização e atomização. Nestes casos, pode ser necessário o uso de modificadores químicos para tentar solucionar estes problemas.[86]

2.2.4.1.3. Modificadores químicos

Como resultado de estudos teóricos fundamentais e permanente desenvolvimento na instrumentação, a moderna GF AAS, tem se aproximado da sensibilidade teoricamente atingível para a determinação de muitos elementos. Entretanto, ainda hoje, o desenvolvimento desta técnica é limitado por alguns efeitos adversos causados por algumas matrizes.

O conceito de modificador químico foi proposto, inicialmente, por Ediger em 1975: "*Modificadores químicos podem ser definidos como compostos que são introduzidos no forno de grafite (atomizador) simultaneamente com a amostra e drasticamente diminuem os efeitos de matriz*".[20]

As propriedades de um modificador químico ideal foram posteriormente melhor descritas por Welz e Schlemmer[90] em 1986 e podem ser assim elencadas:

- ✓ ser efetivo para um grande número de analitos;
- ✓ ser efetivo para diferentes formas de analitos;
- ✓ exibir ou causar baixa absorção de fundo;
- ✓ não causar desgaste ou qualquer efeito negativo na vida útil do tubo de grafite;
- ✓ estar disponível em alta pureza;

[8]BELARRA, M. A.; RESANO, M., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.
[20]EDIGER, R. D., *At. Absorpt. Newslett.* 14 (1975) 127-130.
[90]WELZ, B., SCHLEMMER, G., Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry *Spectrochim. Acta B* 11 (1986) 1157-1165.

- ✓ não é desejável que sejam elementos rotineiramente determinados através da GF AAS (ex: Pb, Cd, Se, As);
- ✓ deve apresentar baixa toxicidade;
- ✓ ser estável durante longo tempo de estocagem;
- ✓ deve ser de baixo custo.

Complementarmente, pode ainda ser incluída nesta lista a robustez da ação do modificador e a possibilidade de alcançar efetividade da ação do modificador sem necessidade de otimização morosa do programa de temperatura. [86]

Na DSS-GF AAS a quantidade de analito e, consequentemente de matriz introduzida no atomizador é maior quando comparada à introdução de soluções.

Dentre as várias matrizes analisadas por DSS-GF AAS, a atomização dos analitos pode ser afetada pelo comportamento de fusão, decomposição térmica, composição e, principalmente, da cinética de vaporização dos componentes residuais da matriz da amostra presentes após a etapa de pirólise. Embora a interação do analito com o modificador químico, usando a DSS-GF AAS, seja prejudicada devido ao fato destes geralmente serem aplicados na forma líquida, enquanto que os analitos encontram-se na fase sólida e ligados na matriz, em muitos casos o seu uso tem sido bem sucedido.[10,85]

O objetivo principal da aplicação dos modificadores químicos consiste na atomização seletiva do analito a partir da matriz investigada.[87] De maneira geral, o analito pode encontrar-se em três situações genéricas com relação à matriz onde este se encontra (Figura 7):

1°) mais volátil que a matriz;

2°) volatilidade similar a da matriz;

3°) menos volátil que a matriz.

---

[10]BENDICHO, C.J.; DE LOOS VOLEBREGT, M. T. C., Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.

[85]VALE, M. G. R.; OLESZCZUK, N.; DOS SANTOS, W. N. L.; Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – A critical review of the development between 1995 and 2005, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 377-400.

[86]VOLYNSKII, A. B., Investigation of the mechanisms of the chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how?, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 139-149.

[87]VOLINSKII, A. B., Chemical modifiers in modern electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 905-921.

Se o analito for mais volátil que a matriz, como no caso da análise de compostos inorgânicos refratários, geralmente, esta não pode ser completamente eliminada na etapa de pirólise. Porém esta apresenta uma vaporização mais lenta que o analito, permitindo que o ambiente para vaporização e atomização aconteça na presença de poucos concomitantes. Esta situação, geralmente, não exige o uso de modificadores químicos para estabilizar termicamente os analitos durante a etapa de pirólise, mas para melhorar a sua vaporização/atomização das matrizes das amostras devido ao efeito de estabilização da própria matriz. [8]

Quando a volatilidade do elemento é similar a da matriz, podem ser usados modificadores químicos que alterem as propriedades físico-quimicas do analito e permitam a estabilização/eliminação da matriz ou aumento/estabilização da volatilidade do analito de maneira a atingir a vaporização seletiva. Nesta situação, a escolha do modificador químico adequado é de fundamental importância. [8]

Para elementos mais refratários que a matriz, comumente, esta pode ser eliminada com eficiência durante a etapa de pirólise, permitindo a vaporização/atomização do analito de maneira seletiva, prevenindo quaisquer interferências espectrais. Entretanto, alguns modificadores químicos podem ser usados de maneira a facilitar a modificação/eliminação da matriz sem perda de analito.[8]

[8]BELARRA, M. A.; RESANO, M., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

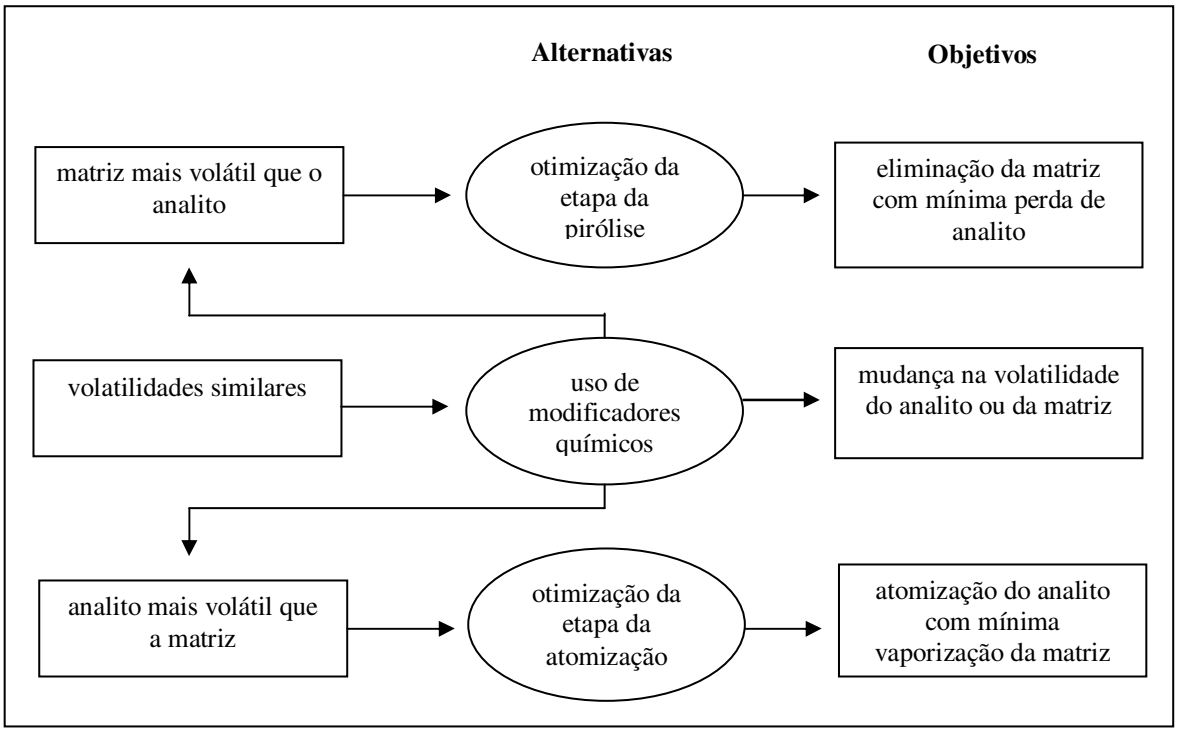

Figura 7- Possíveis maneiras de atingir a vaporização/atomização seletiva do analito em função da relação entre as volatilidades relativas do analito e da matriz. Adaptado de Belarra *et al.*.[8]

2.2.4.1.4 Calibração

A técnica de calibração compatível com as características desejáveis para a aplicabilidade rotineira de um determinado procedimento de análise deve ser simples, rápida e consumir o mínimo de reagentes ou materiais, gerando desta forma, mínima quantidade de resíduos.[11]

Muitas técnicas de calibração para determinação de elementos-traço, empregando DSS-GF AAS, foram propostas desde o início do desenvolvimento desta técnica. Entre elas, podem se destacar a calibração externa com materiais de referência certificados (CRMs), empregando massas crescentes de um mesmo CRM ou massas iguais de CRMs com diferentes concentrações do analito a ser determinado.[11] Entretanto, esta técnica tem desvantagens tais como elevado custo dos CRMs e a disponibilidade de materiais com matrizes e concentrações similares as das amostras investigadas. Além disso, a incerteza dos resultados das determinações será relativamente maior quando comparada com uso de soluções

[11]BERGLUND, M.; BAXTER, D. C., Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 47 (1992) 1567-1586.

de referência aquosas, devido ao fato da incerteza do valor certificado ser completamente introduzida na calibração e, consequentemente, no resultado final.[11]

A técnica de adição de analito é uma alternativa usada principalmente quando a atomização do elemento é afetada de forma diferente nas soluções de referência e na matriz da amostra. Os procedimentos mais usados fazem uso da aplicação de soluções de referência aquosas diretamente nas amostras sólidas, usando o método geral de adição de analito, ou modelos de regressão mais elaborados como a calibração tri-dimensional. Entretanto, quando comparadas com a simplicidade da calibração externa frente a soluções de referência aquosas de maneira geral estas técnicas também são limitadas para uso rotineiro em laboratórios de análise. [11]

A técnica de calibração mais compatível com as características de um procedimento para determinação de elementos traço empregando DSS-GF AAS é a da calibração externa com soluções de referência aquosas. Atualmente, este procedimento tem se mostrado adequado para um grande número de elementos em amostras de diferentes naturezas devido à evolução da instrumentação para DSS-GF AAS, com respeito à introdução reprodutível das amostras, bem como ao ambiente isotérmico durante a atomização, proporcionado pelo conjunto plataforma-atomizador dos equipamentos modernos (mais próximos das condições STPF).[85] Atualmente, uma série de trabalhos empregando a DSS-GF AAS tem demonstrado a viabilidade desta forma de calibração para a determinação de elementos traço em uma série de materiais de alta pureza.[31-50]

2.2.4.1.5. Aplicações da DSS-GF AAS para a análise de materiais de alta pureza

A DSS-GFAAS, após um longo período de desenvolvimento, tem demonstrado sua potencialidade para a determinação de metais em nível de traço em diversos materiais de alta pureza com um desempenho bastante satisfatório, fazendo com que esta técnica venha sendo destacada dentre as demais técnicas analíticas usadas com esta finalidade, devido a sua simplicidade instrumental e

[11]BERGLUND, M.; BAXTER, D. C., Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 47 (1992) 1567-1586.
[31]KRIVAN, V.; BARTH, P.; HASSLER, J.; KUDRIK, I., Determination of trace impurities in boron nitride by graphite furnace atomic absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry using solid sampling, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 924-932.
[85]VALE, M. G. R.; OLESZCZUK, N.; DOS SANTOS, W. N. L.; Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – A critical review of the development between 1995 and 2005, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 377-400.

elevada sensibilidade. Atualmente esta técnica vem sendo aplicada para a determinação de elementos em nível de traço nos seguintes materiais: dióxido de zircônio, [43] tungstênio, [39] titânio, [41] grafite, [30] nitreto de silício, [64] fluoreto de cálcio, [74] pentoxido de nióbio, [42] carbeto de silício, [48] óxido de alumínio, [45] ligas de níquel, [60] silicato de molibdênio, [19] tântalo, [36] entre outros. Desta forma, é possível constatar que se trata de uma técnica bastante promissora e relativamente bem estabelecida dentre as demais técnicas espectrométricas usadas para a determinação de elementos em nível de traço em amostras desta natureza.

Assim, o presente trabalho foi desenvolvido para demonstrar a potencialidade desta técnica para a determinação de elementos em nível de traço em amostras de nitreto de alumínio e nitreto de silício. Devido ao fato de existir apenas uma investigação na literatura com respeito a determinação de elementos em nível de traço em nitreto de silício. Entretanto, esta técnica foi aplicada somente para a determinação de Cu e Pb.[64] Além disso, o procedimento proposto não pode ser considerado realmente como análise direta de amostras sólidas devido ao fato dos autores fazerem uma diluição prévia das amostras com grafite e o atomizador utilizado foi adaptado para esta finalidade. Para nitreto de alumínio, nenhuma investigação com respeito a análise direta de amostras sólidas foi encontrada na literatura.

[43]KRIVAN, V.; JANICKOVA, P., A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometric method for determination of trace elements in zirconium dioxide, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1949-1957.
[45]KRIVAN, V.; LUCIC, M., Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of aluminium oxide powders, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1133-1139.
[64]NAKAMURA, T.; NOIKE, Y; KOIZUMI, Y.; SATO, J., Atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in silicon nitride and silicon carbide by direct atomization, *Analyst* 120 (1995) 89-94.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação e condições de operação

As medições foram feitas empregando um espectrômetro de absorção atômica modelo AAS 5 EA (Analytik Jena, Jena, Alemanha) equipado com um sistema de correção de fundo com lâmpada de deutério e um acessório para introdução manual de amostras sólidas, modelo SSA 5 (Analytik Jena).

Também foi usado um espectrômetro de absorção atômica modelo AAS ZEEnit 60 (Analytik Jena) equipado com um sistema de correção de fundo baseado no efeito Zeeman e um acessório para introdução manual de amostras sólidas modelo SSA 61Z (Analytik Jena). Este espectrômetro permite o uso de campo magnético variável entre 0 e 1 T com resolução de 0,05 T (modo "*3 field dynamic*").

Ambos os espectrômetros foram equipados com fornos de grafite revestidos com grafite pirolítico e aquecidos transversalmente. Foram empregadas plataformas com formato especial para amostragem direta de sólidos. Os parâmetros ópticos e os programas de temperatura para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn amostras de nitreto de alumínio e nitreto de silício, encontram-se nas Tabelas 5, 6 e 7.

Tabela 5. Parâmetros usados para determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em amostras de nitreto de alumínio e nitreto de silício.

Elemento	Comprimento de onda (nm)	Fenda espectral (nm)	Corrente da lâmpada de cátodo oco (mA)
Cr	357,9	0,2	5,0
Cu	324,8	0,8	3,5
Fe	302,1	0,2	8,0
K	766,5	0,2	6,0
Mn	279,5 e 403,1	0,2 e 0,8	9,0
Sb	217,6 e 206,8	0,5	9,0
Zn	213,9	0,8	4,0

Tabela 6. Programas de aquecimento usados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em nitreto de alumínio.

Etapa	Elemento						
	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Sb	Zn
Secagem							
Temperatura, ^{o}C	110	110	110	110	110	110	110
Rampa, $^{o}C\ s^{-1}$	20	20	20	20	20	20	20
Tempo, s	25	25	25	25	25	25	25
Vazão de Ar, $l\ min^{-1}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Pirólise							
Temperatura, ^{o}C	1100	1100	1300	900	1100	900	800
Rampa, $^{o}C\ s^{-1}$	100	100	100	100	100	100	100
Tempo, s	15	15	15	15	15	15	15
Vazão de Ar, $l\ min^{-1}$	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Atomização							
Temperatura, ^{o}C	2550	2450	2450	2100	2450	1900	1900
Rampa, $^{o}C\ s^{-1}$	3000	3000	3000	3000	3000	2000	2000
Tempo de integração, s	10	10	8	8	10	10	10
Vazão de Ar, $l\ min^{-1}$	0,0	0,0	0,0/0,5	0,0/0,5	0,0/0,5	0,0	0,0

Etapa de limpeza para todos os elementos: temperatura 2600 °C, rampa 1000 °C s^{-1}, tempo 6 s. Para os elementos Zn e Sb em nitreto de alumínio esta etapa não foi usada.

Tabela 7. Programas de aquecimento usados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em nitreto de silício.

Etapa	Elemento						
	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Sb	Zn
Secagem							
Temperatura, °C	120	120	120	120	120	120	120
Rampa, °C s^{-1}	20	20	20	20	20	20	20
Tempo, s	25	25	25	25	25	25	25
Vazão de Ar, l min^{-1}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Pirólise							
Temperatura, °C	1300	1100	1300	900	1100	900	800
Rampa, °C s^{-1}	100	100	100	100	100	100	100
Tempo, s	15	15	15	15	15	15	15
Vazão de Ar, l min^{-1}	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Atomização							
Temperatura, °C	2500	2450	2450	2100	2350	2100	1900
Rampa, °C s^{-1}	3000	3000	3000	3000	3000	2000	2000
Tempo de integração, s	10	10	8	8	10	10	10
Vazão de Ar, l min^{-1}	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0/0,5	0,0	0,0

Etapa de limpeza para todos os elementos: temperatura 2600 °C, rampa 1000 °C s^{-1}, tempo 6 s. Para os elementos Cr, Cu, Fe e Zn em nitreto de silício esta etapa não foi usada.

A pesagem das amostras foi feita em uma microbalança modelo M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) com resolução de 0,001 mg e integrada aos espectrômetros de absorção atômica para transferência automática dos dados.

Uma câmera digital modelo Cybershot DSC-W35, resolução de 7.1 megapixels (Sony, New York, Estados Unidos da América) foi utilizada para registro das imagens do aspecto das amostras nas plataformas de grafite em função do aumento das temperaturas de atomização.

3.2. Reagentes e amostras

A água usada neste trabalho foi destilada, desionizada e posteriormente purificada em um sistema Milli-Q (Millipore Corp., Bedford, EUA). O ácido nítrico usado (Merck, Darmstadt, Alemanha) foi bi-destilado em um equipamento para

destilação de ácidos modelo duoPUR 2.01E (Milestone, Bergamo, Itália). As soluções de referência aquosas foram feitas a partir de diluição de soluções estoque de 1000 mg l^{-1} de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em HNO_3 5% v/v (Merck). A solução de paládio foi preparada a partir da solução estoque de $Pd(NO_3)_2$, 10,0 ± 0,2 g l^{-1} em HNO_3 15% v/v (Merck Art. n° 107289), foi preparado através da diluição de 1 ml da solução estoque em um volume final de 10 ml de HNO_3 0,2% v/v. O ácido ascórbico (Merck Art. n° 9215366) utilizado como modificador químico foi preparado através da dissolução de 5 g desta substância em água e posterior diluição até 100 mL. A grafite em pó, grau espectral (tipo RWA, no. 431815/00, série X/62/403), usada como modificador químico, foi produzida pela empresa Ringsdorff GmbH (Bonn, Alemanha).

As amostras de AlN (uma amostra) e Si_3N_4 (duas amostras, identificadas como Si_3N_4, 1 e 2) foram cedidas pelo Prof. Dr. Viliam Krivan da *Faculty of Natural Sciences, Universität Ulm* (Ulm, Alemanha). A amostra de AlN utilizada nesta investigação foi um material fabricado e comercializado pela empresa H. C. Starck (Goslar, Alemanha) e possui tamanho de partícula entre 10 e 50 μm.[54,35] A amostra Si_3N_4-1 (tipo LC 12 SX) foi fabricada pela empresa H. C. Starck (Goslar, Alemanha). Este material tem um tamanho médio de partícula de 0,48 μm. Sendo que 90% das partículas possuem tamanho inferior a 0,80 μm. O material Si_3N_4-2 foi produzido em pequena escala pela empresa ESK Ceramics GmbH & Co. KG (Kempten, Alemanha) e possui distribuição de tamanho de partícula similar a amostra Si_3N_4-1.[33,35]

3.3. Materiais diversos

Toda a vidraria e materiais de uso comum de laboratório foram lavados por imersão em HNO_3 10% v/v durante 24 horas e, posteriormente, enxaguados com água. A balança e os pipetadores utilizados foram periodicamente aferidos,

[33]KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element characterization of silicon nitride powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 264 (1992) 345-358.
[35]KRIVAN, V.; FRIESE, K. C., Analysis of silicon nitride powders for Al, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na and Zn by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 67 (1995) 354-359.

empregando-se pesos para comparação entre o volume e o peso de água, respectivamente.

3.4. Procedimentos

Os tubos de grafite foram, inicialmente, condicionados termicamente usando o programa de formatação próprio do espectrômetro de absorção atômica. As plataformas foram sempre previamente descontaminadas através da aplicação de ciclos de aquecimento consecutivos até que os valores de branco fossem considerados desprezíveis (absorbância integrada inferior a 0,002 s).

As curvas de pirólise e atomização, para todos os elementos investigados, foram estabelecidas tanto para as amostras sólidas quanto para as soluções de referência aquosas. De maneira a permitir uma melhor comparação entre os resultados obtidos para as soluções aquosas e para as amostras sólidas, as absorvâncias integradas destas últimas foram normalizadas para 1 mg de amostra (s mg^{-1}). Os dados obtidos foram representados graficamente com as temperaturas no eixo das abscissas (x) e os valores de absorvância integrada normalizada no eixo das ordenadas (y). Foi introduzido, ainda, um eixo auxiliar de ordenadas (no lado direito), o qual foi relacionado aos valores de absorvância integrada obtidos para as soluções de referência aquosas.

Complementando as curvas de pirólise e atomização, foi estabelecida também uma curva de perda de massa de amostra da plataforma de grafite durante o aumento da temperatura de atomização. Para isto, cerca de 10 mg de amostra foram pesados na plataforma de grafite e, em seguida, foi aplicado um programa de aquecimento constituído de uma etapa de secagem (120 °C, 5 °C s^{-1}, 30 s), seguido de uma etapa de atomização (1700 a 2600 °C, 50 °C s^{-1}, 10 s), sem o uso de etapa de limpeza. Após resfriamento, a plataforma foi então, pesada sem a remoção do material residual e, novamente, introduzida no tubo de grafite para a aplicação de um novo ciclo de aquecimento com aumento crescente da temperatura da etapa de atomização. De maneira similar aos resultados para as curvas de pirólise e atomização, os dados foram representados graficamente, com as temperaturas no eixo das abscissas (x) e os valores de massa relativa, determinados considerando a massa inicial como 100%, no eixo das ordenadas (y). Foi feito, também, o registro

fotográfico do aspecto das plataformas com resíduo após cada ciclo de aquecimento.

As curvas de calibração, para todos os elementos investigados, foram construídas a partir de pipetagem manual de volumes crescentes de soluções de referência aquosas diretamente na plataforma, variando entre 4 e 20 µl. Na determinação dos elementos Zn e Sb na amostra de AlN, cerca de 10 mg de amostra foram pesados e a amostra submetida a repetidos ciclos de aquecimento (de acordo com os respectivos programas destacados nas Tabelas 6 e 7) para a purificação do material (absorbância integrada inferior a 0,002 s) e, posteriormente, as soluções de referência aquosas foram pipetadas manualmente sobre este resíduo. As curvas de calibração foram estabelecidas a partir dos sinais de absorbância integrada obtidos nestas condições. Procedimento similar foi usado para a determinação de Zn nas amostras de nitreto de silício.

Para a determinação de Cu, Cr e Fe nas amostras de nitreto de silício, cerca de 2 a 3 mg de grafite em pó foram uniformemente distribuídos com uso de microespátula na superfície da plataforma e, antes da pesagem das amostras, a plataforma contendo este material, era introduzida no tubo de grafite e submetida a consecutivos ciclos de aquecimento (omitindo a etapa de limpeza para evitar perda do material) até que valores de absorbância integrada desprezíveis fossem observados (< 0,002 s). Após este procedimento, as amostras eram pesadas na plataforma sobre a grafite purificada e as medidas executadas com os programas de aquecimento ajustados para cada elemento. A cada 10 pesagens os resíduos de amostra com a grafite eram removidos da plataforma usando espátula e, uma nova aplicação de grafite era feita, repetindo-se o procedimento descrito anteriormente. Para a determinação das concentrações dos elementos, massas de amostra entre 0,03 e 16 mg foram pesadas diretamente na plataforma usando uma microespátula.

As amostras avaliadas na presente investigação, haviam sido previamente caracterizadas por diferentes técnicas analíticas. Desta forma, a exatidão dos resultados obtidos por DSS-GF AAS foi verificada através da comparação com dados divulgados na literatura para os materiais usados.[33,34,35,53] Os dados foram

[33]KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element characterization of silicon nitride powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 264 (1992) 345-358.
[34]KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element analysis of aluminum-based ceramic powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 199-207.
[35]KRIVAN, V.; FRIESE, K. C., Analysis of silicon nitride powders for Al, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na and Zn by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 67 (1995) 354-359.

avaliados estatisticamente com auxílio do programa InStat, versão 3.0 (Copyright 1992-1998 GraphPad Software Inc., Microsoft Coroporation). Foi usado o teste *t-student* quando duas médias eram comparadas. Entretanto, quando um número superior de valores eram comparados usou-se a análise de variância (ANOVA), optando-se pelo teste de múltiplas comparações de Tukey-Kramer. Os resultados desta investigação foram sempre apresentados considerando um nível de confiança de 95%.

Os limites de detecção e quantificação para cada elemento foram calculados a partir da máxima quantidade de amostra que poderia ser introduzida no forno de forma que o sinal de absorvância integrada esteja situado dentro da faixa linear usada para cada elemento, considerando-se também a recomendação da IUPAC (3s e 10s, n = 10).

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

De maneira a facilitar a compreensão do trabalho, este capítulo foi dividido em duas partes principais, onde são descritos métodos para a determinação de Cu, Cr, Fe, K, Mn, Sb e Zn em nitreto de alumínio e em nitreto de silício. Foi investigado o comportamento térmico destas amostras na plataforma de grafite durante a execução dos programas de aquecimento para a determinação dos elementos avaliados, bem como a sua influência para a determinação dos mesmos. Foram investigados, também, os fenômenos ocorridos com ambas as matrizes em função do aumento da temperatura com base na variação de massa de amostra na plataforma, bem como visualmente, através de registros fotográficos. Estes resultados foram utilizados complementarmente para explicar os sinais de fundo observados para Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn. Para a determinação dos elementos citados anteriormente na amostra de AlN dois espectrômetros de absorção atômica foram utilizados: um com corretor de fundo com lâmpada de arco de deutério (D_2-DSS-GF AAS) e outro baseado no efeito Zeeman (Z-DSS-GF AAS). Também foram investigadas as diferentes estratégias de calibração usando soluções de referência aquosas, bem como a necessidade do uso de modificadores químicos para esta amostra. Para análise das amostras de Si_3N_4 foi usado apenas D_2-DSS-GF AAS, devido ao fato da concentração dos elementos presentes nesta amostra serem adequadas para a determinação usando as condições mais sensíveis para cada elemento e, também, apresentar efeitos de matriz relativamente reduzidos.

4.1. Determinação de elementos traço em amostra de nitreto de alumínio

O nitreto de alumínio possui algumas características físico-químicas singulares que podem ser relevantes para a compreensão dos fenômenos que ocorrem durante a execução de um determinado programa de aquecimento no forno de grafite. Este material começa a sublimar em 2000 °C, a fusão ocorre em aproximadamente 2200 °C em atmosfera de N_2 [13,68] e sua decomposição ocorre em temperaturas em torno de 2500 °C[18,74], além de ser um composto bastante inerte quimicamente. Desta forma, nas temperaturas comumente usadas nas etapas de pirólise dos programas de aquecimento aplicados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn, é provável que esta amostra não apresente qualquer mudança em seu estado físico. Assim, mesmo usando-se a máxima temperatura de pirólise permitida para o mais refratário dos elementos investigados, problemas com sinal de fundo dificilmente serão resolvidos com ajustes nesta etapa. Entretanto, problemas com sinal de fundo podem ser amenizados, principalmente, pelo ajuste adequado das condições de temperatura e vazão de gás inerte na etapa de atomização. Por este motivo, a investigação do comportamento desta matriz, durante a etapa de atomização, foi inicialmente estudada.

4.1.1. Comportamento térmico do nitreto de alumínio

De maneira a ajustar corretamente as melhores condições experimentais dos programas de temperatura, o comportamento do nitreto de alumínio foi cuidadosamente avaliado, principalmente durante a etapa de atomização. Informações com respeito ao perfil de vaporização desta amostra a partir da plataforma foram obtidas avaliando-se a perda relativa de massa em função da temperatura. De acordo com a Figura 8, a vaporização do nitreto de alumínio começa em torno de 2100 °C e é praticamente completada em torno de 2500 °C.

---

[13]BRAUER, G., Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Academic Press, 2nd ed., Nova York, Estados Unidos da América, 1963, 148-289.
[68]PATNAIK, P., Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, 1st. ed., Nova York, Estados Unidos da América, 2003, p. 10.
[18]CLASS, W., An aluminium nitride melting technique, NASA Contractor Report, Nova York, Estados Unidos da América, 1968 p. 3.
[74]SCHRON, W.; DETCHEVA, A.; DRESSLER, B.; DANZER, K., Matrix sensitivity of solid sampling AAS. Determination of zinc in geological samples, *Fresenius J Anal Chem* 361 (1998) 106-109.

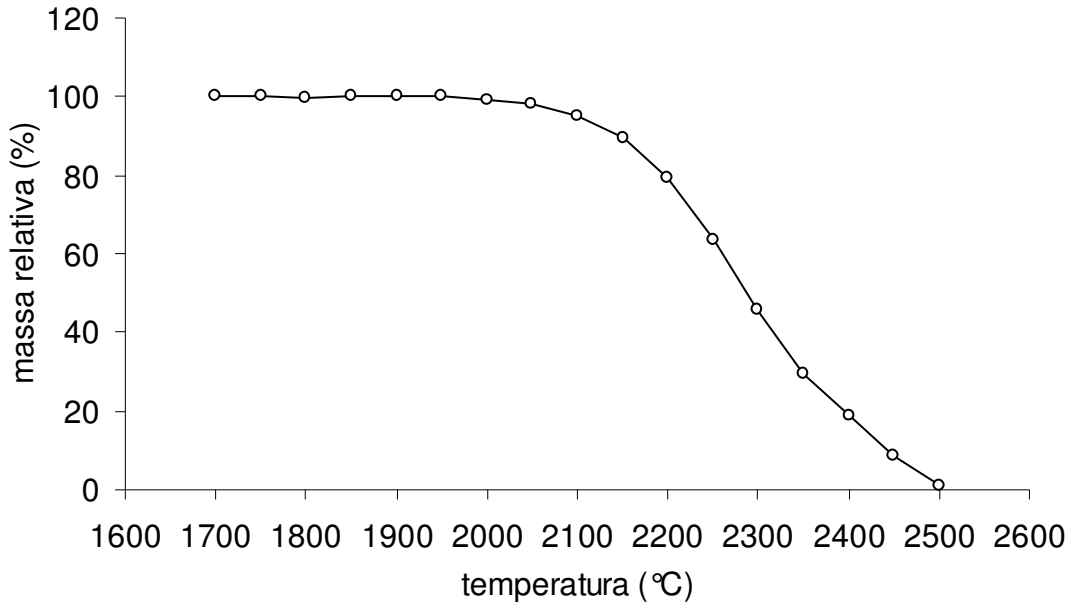

Figura 8 – Perda de massa do AlN (≈ 10 mg) a partir da plataforma com o aumento de temperatura da etapa de atomização.

A partir da curva de perfil de perda de massa e dos registros fotográficos foi possível constatar que, entre 1800 e 2000 °C, nenhuma mudança no aspecto da amostra ocorreu. Entretanto, para temperaturas iguais ou superiores a 2100 °C uma redução na quantidade de amostra contida na plataforma foi constatada (Figura 8), possivelmente causada pela sublimação do AlN. [68] A partir de 2200 °C, a coloração da amostra mudou de branca para esverdeada. A partir de 2300 °C, uma redução acentuada na quantidade de amostra foi observada, entretanto, sem sinais aparentes de fusão. Em torno de 2500 °C observou-se o surgimento de uma camada de pó escuro e homogeneamente distribuído na superfície da plataforma (Figura 9). Nesta temperatura, possivelmente inicia a decomposição térmica do AlN. O nitreto de alumínio sofre decomposição térmica segundo a reação: [18,74]

$$2AlN\ (s) \rightarrow 2Al\ (g) + N_2\ (g)$$

[68]PATNAIK, P., Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, 1st. ed., Nova York, Estados Unidos da América, 2003, p. 10.
[18]CLASS, W., An aluminium nitride melting technique, NASA Contractor Report, Nova York, Estados Unidos da América, 1968 p. 3.
[74]SCHRON, W.; DETCHEVA, A.; DRESSLER, B.; DANZER, K., Matrix sensitivity of solid sampling AAS. Determination of zinc in geological samples, *Fresenius J Anal Chem* 361 (1998) 106-109

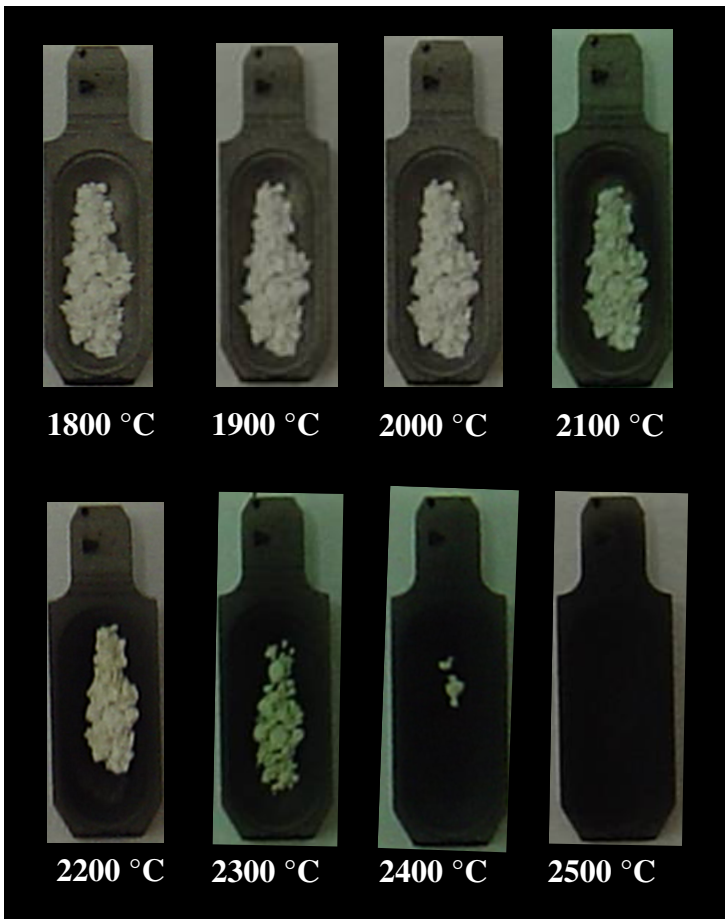

Figura 9 – Registros fotográficos da aparência de nitreto de alumínio (≈ 10 mg) com o aumento da temperatura na etapa de atomização.

Considerando a incerteza da metodologia usada para medir a variação da massa da amostra com a temperatura, estes dados podem ser considerados satisfatórios, apresentando boa concordância com aqueles reportados na literatura.[18,68,74]

4.1.2. Ajuste dos programas de aquecimento

O ajuste dos melhores parâmetros de temperatura do programa de aquecimento do forno de grafite é feito, comumente, através da avaliação das curvas

[18]CLASS, W., An aluminium nitride melting technique, NASA Contractor Report, Nova York, Estados Unidos da América, 1968 p. 3.
[68]PATNAIK, P., Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, 1st. ed., Nova York, Estados Unidos da América, 2003, p. 10.
[74]SCHRON, W.; DETCHEVA, A.; DRESSLER, B.; DANZER, K., Matrix sensitivity of solid sampling AAS. Determination of zinc in geological samples, *Fresenius J Anal Chem* 361 (1998) 106-109

de pirólise e atomização. Uma das características mais desejáveis para um método empregando a DSS-GF AAS é a possibilidade de fazer a calibração do instrumento com soluções de referência aquosas, sem a necessidade do uso de soluções corrigidas com a matriz, materiais de referência sólidos ou a adição de modificadores químicos. Desta forma, as curvas de pirólise e atomização para Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn foram feitas empregando-se, tanto o AlN como soluções de referência aquosas, de maneira a estabelecer condições de compromisso, possibilitando a calibração dos instrumentos usando estas últimas. De maneira a facilitar a comparação dos comportamentos térmicos dos elementos investigados nas amostras e nas soluções de referência aquosas, os sinais de absorvância integrada das amostras sólidas foram normalizados para 1 mg de amostra (expressa nos gráficos como s mg^{-1}).

A partir das curvas de pirólise, foi possível observar que, para Cu, K, Mn e Zn, as temperaturas máximas para esta etapa foram similares, tanto para as soluções de referência como para a amostra de AlN. Perdas significativas para Cu (Figura 10-A) e K não ocorreram até temperatura de pirólise de 1100 °C, para Mn 1200 °C e, para Zn, perdas significativas começaram a ocorrer em temperaturas superiores a 800 °C.

Entretanto, para Fe (Figura 10-B), a temperatura máxima para a etapa de pirólise sem perdas do elemento foi mais elevada para a solução de referência (1400 °C) do que em AlN (1200 °C). Neste caso, a matriz parece facilitar a vaporização deste analito embora, como demonstrado anteriormente (Figuras 8 e 9), não tenham sido observadas alterações, tanto na aparência como na variação de massa que possam evidenciar algum tipo de reação química da matriz nas temperaturas usadas para a pirólise, que possam ser relacionadas com este fenômeno.

As temperaturas máximas de pirólise para Cr e Sb (Figura 10-B) em soluções aquosas (1100 e 900 °C, respectivamente) foram mais baixas que aquelas observadas para estes elementos em AlN (1300 °C, para ambos). Este comportamento é comumente observado usando DSS-GF AAS e pode ser atribuído à interação destes elementos com a matriz, bem como a maneira como estes elementos estão distribuídos no AlN (superficial ou externamente).

O ajuste adequado das temperaturas de atomização, principalmente para a determinação de elementos traço em matrizes refratárias e pouco reativas (como no caso do AlN) é relativamente mais importante que as temperaturas da etapa de

pirólise, visto que, nas temperaturas usadas, não foi constatada nenhuma mudança aparente na matriz. Desta maneira, a temperatura de atomização pode causar a co-vaporização parcial ou total da matriz com os analitos, podendo afetar, mais ou menos intensamente, os resultados, dependendo do sistema de correção de fundo usado e do comprimento de onda do elemento.

A partir do perfil das curvas de atomização foi possível verificar a temperatura mínima para que o máximo sinal de absorvância integrada fosse atingido para os elementos investigados. Este parâmetro foi verificado tanto para os analitos contidos na amostra quanto nas soluções de referência aquosas.

O perfil das curvas de pirólise e atomização para Cr, Cu (Figura 10-A), Fe (Figura 10-B), K e Mn mostraram que a partir das soluções aquosas os sinais de absorvância integrada atingiam seu máximo em temperaturas relativamente mais baixas (Cr: 2300 °C; Cu; 2200 °C; Fe: 2200 °C; K: 2000 °C e Mn: 2200 °C) com relação as observadas para a amostra (Cr: 2500 °C; Cu: 2450 °C; Fe: 2500 °C; K: 2100 °C e Mn: 2350 °C). Isto pode ser explicado pela maior dificuldade de difusão destes elementos a partir da matriz, bem como pela interação deles com componentes da amostra. Entretanto, para Sb (Figura 10-C) e Zn, os perfis das curvas de atomização foram similares para o AlN e para as soluções de referência aquosas (1900 °C).

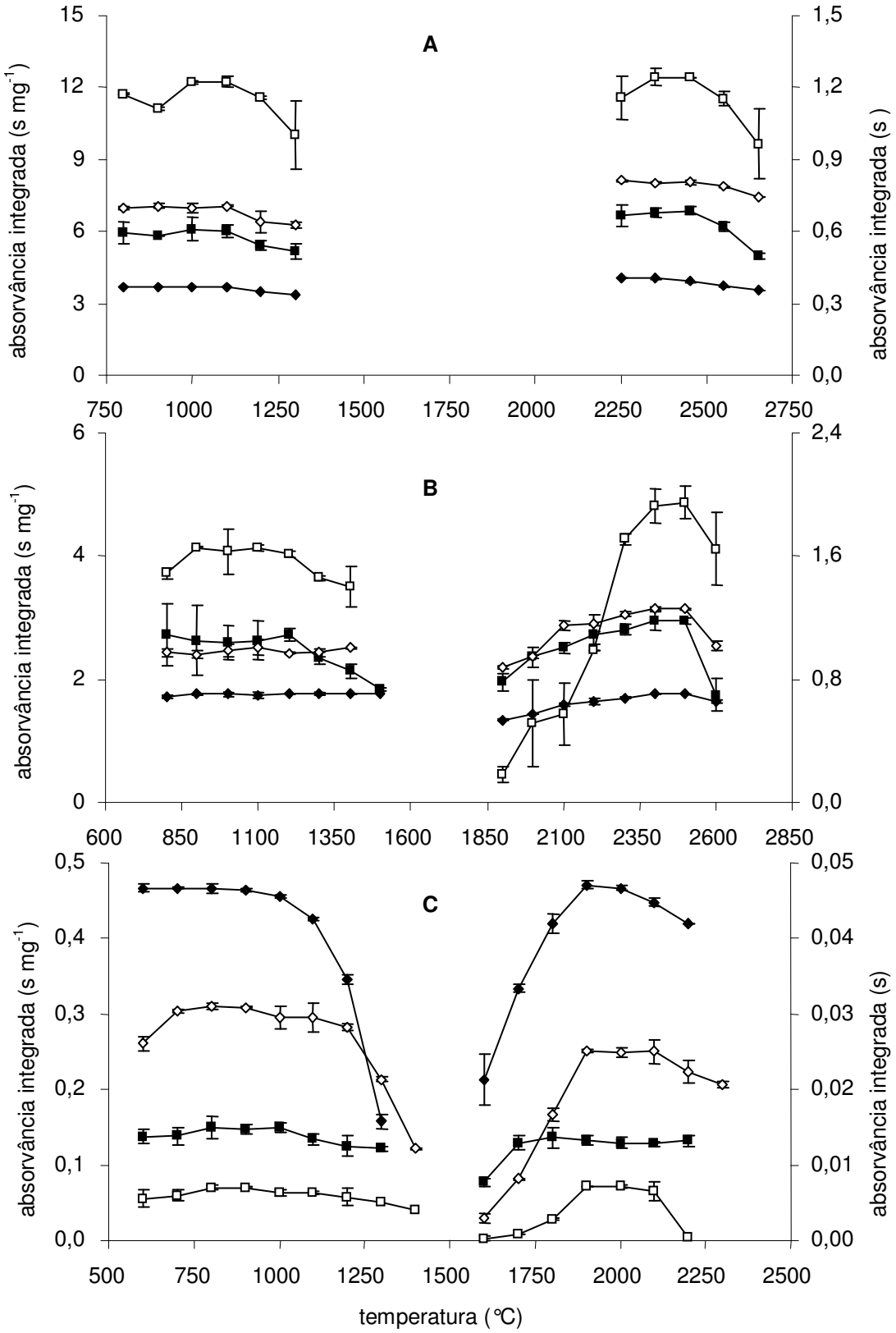

Figura 10 – Curvas de pirólise e atomização para Cu (A), Fe (B) e Sb (C) em AlN (■, □) e soluções de referência aquosas (♦, ◊). Onde: marcadores pretos (■, ♦) experimento feito usando Z-DSS-GF AAS e vazados (□, ◊), D_2-DSS-GF AASS.

Visto que alterações no AlN só foram observadas em temperaturas superiores a 2100 °C (Figuras 8 e 9), investigou-se a possibilidade de omitir a etapa de pirólise dos programas de aquecimento. Estabelecendo, desta forma, programas de aquecimento simplificados e, consequentemente, mais rápidos para determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn.

Usando programas de aquecimento somente com as etapas de secagem e atomização para a amostra sólida, não foram constatadas diferenças significativas entre as absorvâncias integradas normalizadas (A_{int} mg^{-1}) quando comparadas aos resultados obtidos com os programas de aquecimento em que esta etapa foi incluída. Também não foram observadas diferenças entre os sinais de fundo com e sem a presença da etapa de pirólise no programa de aquecimento.

Contudo, quando se omitiu a etapa de pirólise para as soluções de referência aquosas, uma redução de cerca de 50% dos sinais em absorvância integrada (A_{int}) foi observada para todos os elementos investigados. Este fato pode ser atribuído á rápida difusão destes elementos do atomizador a partir das soluções aquosas devido à grande diferença de temperatura entre as etapas de secagem e atomização. Desta forma, parte dos elementos pode ter sido perdida antes do atomizador alcançar um ambiente isotérmico com temperaturas suficientemente altas para a atomização destes. Possivelmente, este fenômeno não ocorreu com a amostra, pois a matriz pode ter efeito similar ao de uma plataforma de L´vov, retardando a difusão destes elementos do seu interior, permitindo que eles sejam promovidos para um ambiente isotérmico com temperatura alta o suficiente para a sua atomização.

Assim, para os elementos Zn e Sb, cujas temperaturas de atomização não provocam co-vaporização do AlN (< 2100 °C), foi possível adotar programas de aquecimento simplificados (sem etapa de pirólise e limpeza). Neste caso, a calibração pôde ser feita adicionando a solução de referência sob a matriz da amostra previamente purificada pois, conforme descrito anteriormente, não há perda de sensibilidade para os analitos a partir da matriz da amostra.

Já para os elementos Cr, Cu, Fe, K e Mn a quantidade de matriz residual após as respectivas etapas de atomização foi muito pequena, impossibilitando o uso desta estratégia. Desta forma, para a determinação de Cr, Cu, Fe, K e Mn foi necessário o uso de programas de aquecimento completos, sendo a calibração feita com solução de referência aquosas aplicadas diretamente sob a plataforma.

4.1.3. Sinais analíticos

Estabelecidas as melhores condições de temperaturas de pirólise e atomização, inicialmente, avaliaram-se os sinais de absorvância obtidos nestas condições, bem como os sinais de fundo, principalmente usando D_2-DSS-GF AAS. Para os elementos Cu e Mn na amostra de AlN observou-se que, mesmo aplicando quantidades de amostra relativamente baixas, os sinais de fundo observados situaram-se acima do limite de correção do espectrômetro. No caso de Cu (~ 0,9 em altura de pico, Figura 11-A) e próximos a este limite para Mn (~0,3 em altura de pico, Figura 12-A). Possivelmente, estes sinais de fundo são gerados pela intensa co-vaporização do AlN na temperatura de atomização destes elementos (2450 °C), como constatado anteriormente (Figuras 8 e 9).

Uma vez que, na faixa de temperaturas avaliada, tanto para a etapa de pirólise como para atomização, não foi possível estabelecer uma condição adequada com relação aos sinais de fundo observados, tentou-se fazer uso de modificadores químicos. Inicialmente, foi testado o modificador mais amplamente utilizado para GF AAS, o paládio. Entretanto, não se observou nenhuma mudança significativa na intensidade dos sinais de fundo, tanto para Cu como para Mn (Figuras 11-B e 12-B). Também foi testado o uso de um revestimento da plataforma com grafite de alta pureza em pó. Porém, como no caso anterior, nenhuma melhora com relação aos sinais de fundo foi observada (Figuras 11-C e 12-C).

Para ambos os elementos (Cu e Mn), usando quantidades de massa em torno ou inferiores a 0,1 mg, os sinais de fundo observados encontravam-se dentro da faixa de correção do sistema D_2-DSS-GF AAS, possibilitando a determinação destes elementos (Figuras 11-D e 12-A). Entretanto, a pesagem das amostras, nesta ordem de grandeza, exige maior habilidade do operador. Contudo, os limites de detecção obtidos nesta condição, embora baixos, poderiam ser melhores se massas mais elevadas de amostra pudessem ser empregadas.

Assim, como alternativa, investigou-se a possibilidade do uso de vazão mínima de argônio na etapa de atomização para ambos os elementos. Observou-se que, embora tenha havido um decréscimo de sensibilidade para estes elementos, como esperado, a diminuição da intensidade do sinal de fundo foi mais pronunciada. Para Cu, por exemplo, houve um decréscimo da absorvância integrada normalizada por um fator de aproximadamente 2 vezes, enquanto que, para o sinal de fundo o decréscimo foi em torno de 7 vezes. Para as soluções de referência aquosas a

redução de sensibilidade ocorreu por um fator de 1,2 (Figura 11-D, E e F). No caso do Mn, o decréscimo nos sinais de absorvância integrada normalizada foi em torno de 3 vezes, enquanto que o sinal de fundo decaiu por um fator de 38. Já para as soluções de referência aquosas o decréscimo foi de apenas 2 vezes (Figura 12-A, D e E). Para este elemento também foi investigada a possibilidade do uso da linha secundária em 403,1 nm, onde o sinal de fundo observado foi menos intenso (Figura 12-F).

Assim, o decréscimo dos sinais de fundo com o uso de vazão mínima de argônio durante a etapa de atomização não pode ser atribuído apenas à diminuição da densidade da nuvem atômica pelo gás de purga, mas a uma alteração da cinética de vaporização dos concomitantes provenientes da matriz com os analitos investigados durante a etapa de atomização. A diferença de redução de sensibilidade entre as amostras e as soluções aquosas, também pode ser atribuída a interferências espectrais que afetavam as amostras, mas não estas últimas.

Os problemas com sinais de fundo relatados anteriormente, com o uso de D_2 - DSS-GF AAS, foram observados também para cromo, onde o elevado sinal de fundo causou alguns distúrbios nos seus sinais de absorvância (Figura 13-A). Entretanto, da mesma forma que para Cu e Mn, o uso de fluxo mínimo de argônio na atomização mostrou-se eficiente na correção desta interferência. Porém, usando Z-DSS-GF AAS, embora os sinais de fundo observados tenham sido relativamente elevados, a maior capacidade de correção possibilitou que se fizesse a determinação tanto de Cu, Cr (Figura 13-B) como Mn, com fluxo de argônio interrompido durante a atomização e sem necessidade de aplicação de modificadores químicos.

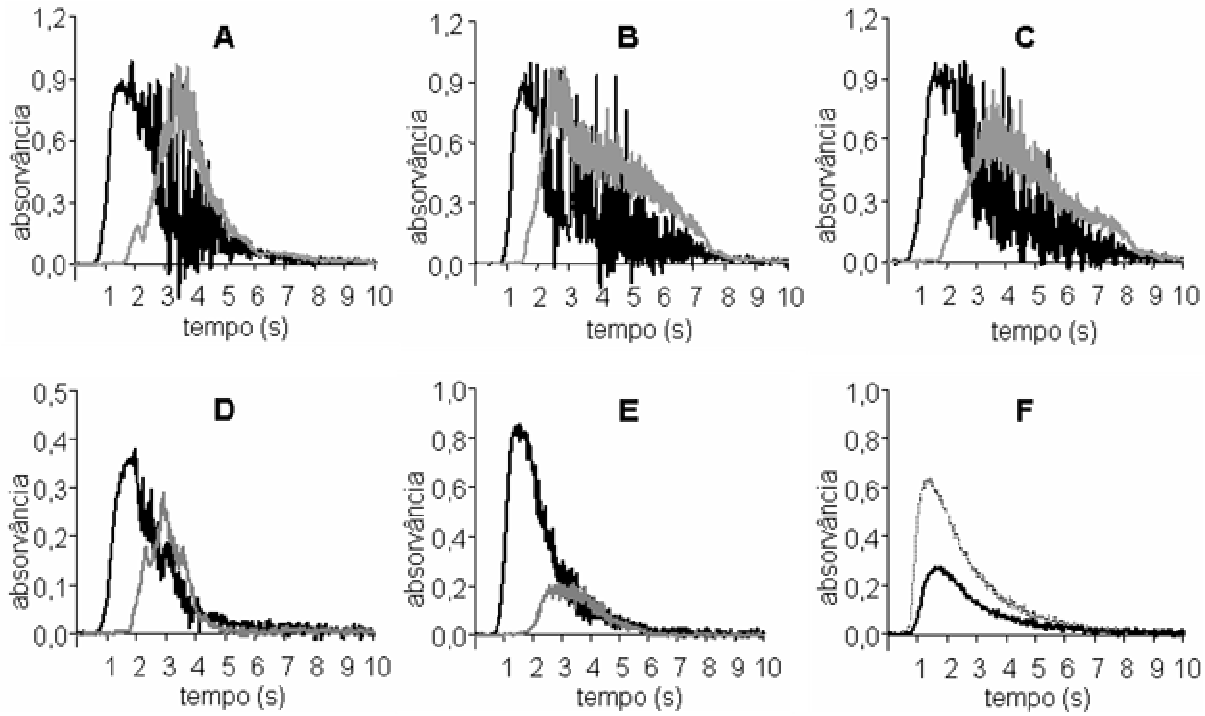

Figura 11 - Sinais de Cu em AlN usando D_2-DSS-GF AAS: (**A**) AlN: 0,246 mg; A_{int}: 2,12 s; sem modificador químico; (**B**) AlN: 0,321 mg; A_{int}: 2,22 s; com 5 µg de Pd; (**C**) AlN: 0,350 mg; A_{int}: 2,63 s; com revestimento de pó de grafite de alta pureza; (**D**) AlN: 0,060 mg; A_{int}: 0,68 s; sem modificador químico; (**E**) AlN: 0,276 mg; A_{int}: 1,49 s; com fluxo mínimo de argônio na etapa de atomização; (**F**) Padrões: (**—**) 1000 pg; A_{int}: 0,66 s; sem modificador químico e (----) 2500 pg; A_{int}: 1,44 s; com fluxo mínimo de argônio na etapa de atomização. Onde: (**—**) sinal de absorvância; (—) sinal de fundo.

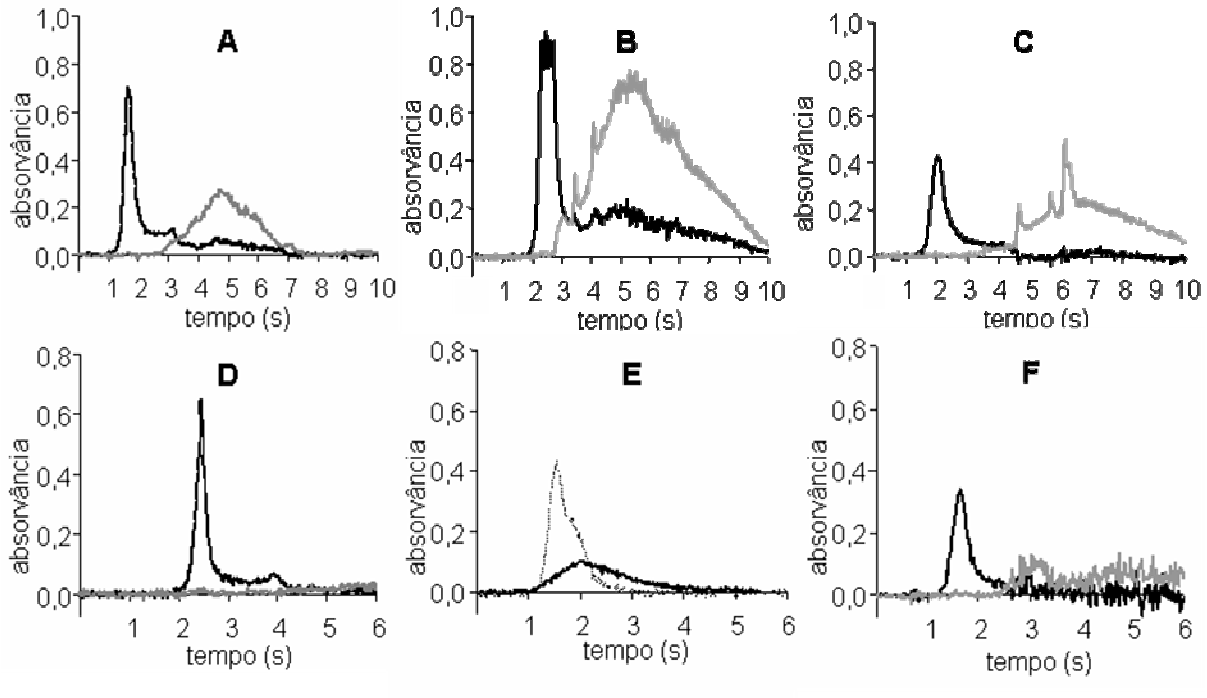

Figura 12 -Sinais de Mn em AlN usando D_2-DSS-GF AAS: (**A**) AlN: 0,045 mg; A_{int}: 0,55 s; sem modificador químico; (**B**) AlN: 0,114 mg; A_{int}: 1,54 s; com 5 µg de Pd; (**C**) AlN: 0,040 mg; A_{int}: 0,35 s; com revestimento de pó de grafite de alta pureza; (**D**) AlN: 0,060 mg; A_{int}: 0,2419 s; com fluxo mínimo de argônio na etapa de atomização; (**E**) Soluções de referência: (**—**) 80 pg; A_{int}: 0,18 s; sem modificador químico e (----) 250 pg; A_{int}: 0,25 s; com fluxo mínimo de argônio na etapa de atomização. (**F**) AlN: 0,207 mg; A_{int}: 0,22 s; na linha secundária 403,1 nm. Onde: (**—**) sinal de absorvância; (—) sinal de fundo.

Conforme observado em testes preliminares, a amostra continha alta concentração de Fe, impossibilitando o uso da linha principal para a determinação deste elemento usando D_2-DSS-GF AAS com fluxo de argônio interrompido durante a atomização. Desta forma, usou-se a linha secundária 302,1 nm, com fluxo mínimo durante a etapa de atomização. Nestas condições, os sinais de fundo observados foram relativamente baixos, estando dentro da faixa de correção do sistema deste espectrômetro (Figura 13-C). Empregando Z-DSS-GF AAS, o problema da alta concentração pôde ser solucionado com o uso do campo magnético variável (modo *3-field dynamic*, 0,6-0,8 T) e os sinais de fundo observados, embora elevados, encontravam-se dentro da faixa de correção deste sistema (Figura 13-D). Da mesma forma, para K, a concentração relativamente elevada implicou no uso de fluxo de argônio mínimo durante a etapa de atomização (utilizando D_2-DSS-GF AAS) e do modo *3-field dynamic* (usando Z-DSS-GF AAS). Porém, o comprimento de onda avaliado (766,5 nm) dificilmente é afetado por interferências espectrais. Além disto, a emissão da lâmpada de deutério não alcança esta faixa do espectro. Usando Z-DSS-GF AAS, os sinais de fundo observados para este elemento foram, relativamente, baixos.

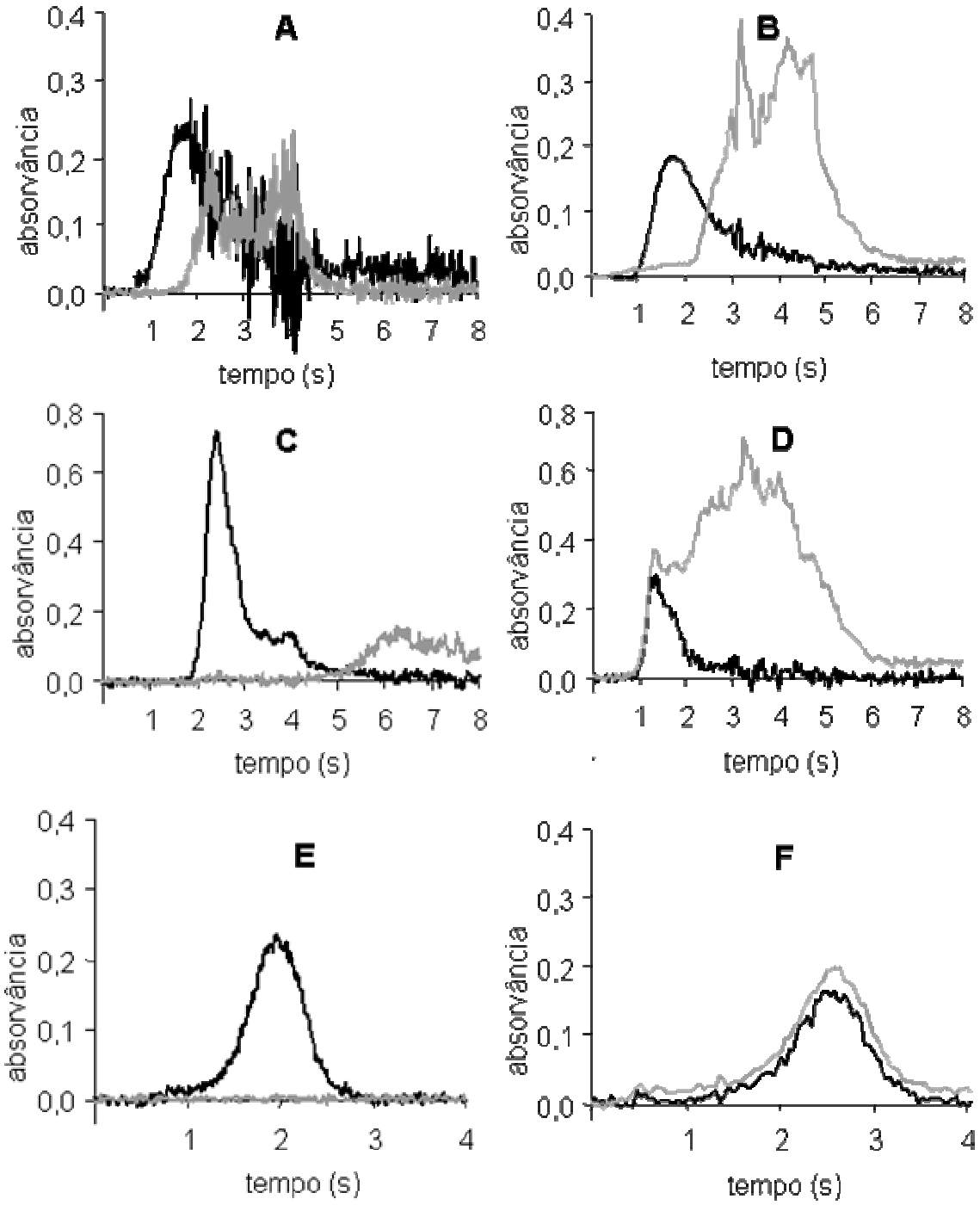

Figura 13 - Sinais de Cr, Fe e Zn em AlN: D_2-DSS-GF AAS e Z-DSS-GF AAS: (**A**) Cr; D_2 – DSS-GF AAS; 0,104 mg; A_{int}: 0,37 s; (**B**) Cr; Z-DSS-GF AAS; 0,077 mg; A_{int}: 0,35 s; (**C**) Fe; D_2-DSS-GF AAS; 0,129 mg; A_{int}: 0,70 s; λ = 302,1 nm; fluxo mínimo de argônio durante a atomização (**D**) Fe; Z-DSS-GF AAS; 0,119 mg; A_{int}: 0,27 s; modo *3-field dynamic*; 0,6 – 0,8 T; (**E**) Zn; D_2-DSS-GF AAS; 0,037 mg; A_{int}: 0,17 s; fluxo mínimo de argônio durante a atomização; (**F**) Zn; Z-DSS-GF AAS; 0,110 mg; A_{int}: 0,16 s; modo *3-field dynamic*; 0,6 – 0,8 T. (**—**) sinal de absorvância; (—): sinal de fundo.

Os sinais observados para Zn (Figura 13-E e F) e Sb em AlN foram pouco intensos. Isto, possivelmente, deve-se ao fato de suas temperaturas de atomização estarem abaixo daquela onde tem início a vaporização da matriz (Figura 8).

Também foi avaliado o desempenho de alguns modificadores químicos para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em AlN. Com esta finalidade foram testados: paládio, ácido ascórbico e ácido cítrico, revestimento da plataforma com grafite de alta pureza, bem como a introdução de hidrogênio em fase gasosa. Contudo, nenhuma melhora na precisão, sensibilidade ou decréscimo do sinal de fundo foi constatada. Além disso, o uso de paládio, bem como dos ácidos orgânicos citados anteriormente ocasionaram um aumento do sinal de fundo. Possivelmente, devido ao caráter altamente refratário do AlN, os modificadores químicos não têm interação suficiente com os analitos nas temperaturas usadas para a etapa de pirólise.

4.1.4. Análise das amostras

A etapa de calibração é um dos parâmetros mais críticos para o desenvolvimento de métodos para a determinação de elementos traço empregando a DSS-GF AAS, técnica na qual, geralmente, os efeitos de matriz são mais pronunciados do que quando usando Sol-GF AAS. Além disso, as faixas lineares pouco abrangentes, típicas para AAS são, geralmente, problemáticas para análise de amostras com concentrações relativamente elevadas de analito usando DSS-GF AAS, onde não existe a possibilidade de diluição das amostras.

Um dos problemas encontrados para a determinação dos elementos investigados foi o sinal de fundo elevado proveniente da vaporização simultânea dos analitos com compostos provenientes da matriz da amostra (AlN). Este problema foi, particularmente, pronunciado para a determinação de Cu, Cr e Mn. Outro problema ocorreu com as concentrações relativamente elevadas de alguns analitos, sobretudo de Fe e Mn, que impuseram um limite, quanto à quantidade mínima de amostra manualmente aplicável, o que pode afetar a representatividade da alíquota, podendo levar a resultados imprecisos e inexatos devido à heterogeneidade da amostra e da incerteza na medição de massas na ordem de microgramas.

Desta forma, o uso de diferentes estratégias de calibração empregando soluções de referência aquosas, permitiu estender as faixas de trabalho, permitindo a determinação de elementos abrangendo a maior faixa de concentrações possível.

Para esta investigação, foram usados os dois espectrômetros baseados na D_2-DSS-GF AAS e Z-DSS-GF AAS, com aplicação de diferentes recursos para permitir o aumento da faixa de trabalho das curvas analíticas. No caso da D_2-DSS-GF AAS, as alternativas para a extensão da faixa linear são o uso de fluxo mínimo de argônio durante a etapa de atomização e o de linhas espectrais menos sensíveis. Com o emprego da Z-DSS-GF AAS, que oferece a possibilidade de diminuição de sensibilidade, mesmo trabalhando na linha espectral principal, através da variação do campo magnético do sistema de correção de fundo baseado no efeito Zeeman, o modo *3-field dynamic*.

Para a determinação de Cu, Mn e Zn (Figura 14-A-F) usando D_2-DSS-GF AAS, o uso de fluxo mínimo de argônio durante a etapa de atomização possibilitou o aumento da faixa linear e, consequentemente, a quantidade de amostra a ser introduzida no atomizador. Quando comparado com o fluxo de argônio interrompido durante a etapa de atomização para a determinação destes elementos, foi possível observar que as sensibilidades diminuíram por fatores de 1,6; 2,3; 3,0 e 2,7 para Cu, K, Mn e Zn, respectivamente.

Para a determinação de Cu, usando fluxo mínimo de argônio durante a atomização, a quantidade de massa introduzida pode ser aumentada aproximadamente em torno de 3,5 vezes comparada com o fluxo de argônio interrompido durante a etapa de atomização. Para K e Mn não foi possível fazer a determinação com o fluxo de argônio interrompido durante a etapa de atomização pois, mesmo com a aplicação de pequenas quantidades de amostras, as A_{int} obtidas extrapolavam as do último ponto da curva de calibração. Já usando fluxo mínimo de argônio durante a atomização, estes elementos puderam ser determinados, permitindo a introdução de massas de amostra da ordem de 0,15 a 0,25 mg, para a determinação de Mn e K, respectivamente. Ainda assim, para Mn, foi investigada a possibilidade do uso de uma linha secundária (403,1 nm). Neste caso, a sensibilidade obtida foi 14 vezes menor com relação ao uso de fluxo de argônio interrompido durante a atomização, porém, proporcionando a aplicação do dobro de massa com relação ao uso de fluxo mínimo de argônio durante a etapa de atomização.

Usando Z-DSS-GF AAS no modo *3-field dynamic*, para a determinação de Cu, K, Mn e Zn, foi possível obter uma redução de sensibilidade ainda maior quando comparada a observada para D_2-DSS-GF AAS com fluxo mínimo de argônio durante

a atomização, ou linhas espectrais secundárias. Os fatores de redução de sensibilidade foram de 3,4 para Cu, 23 vezes para K, 5,8 vezes para Mn e 10 vezes para Zn. No caso de Cu, foi possível a introdução de massas de amostra 3,3 vezes maior quando comparadas com a quantidade máxima aplicada usando D_2-DSS-GF AAS com fluxo mínimo de argônio durante a atomização, enquanto que, para Mn e Zn, as quantidades foram similares e para K foi cerca de 2 vezes menor.

Para a determinação de Cr, Fe e Sb, usando D_2-DSS GF AAS e Z-DSS-GF AAS, o desempenho destes instrumentos foi semelhante quanto à extensão da faixa linear de trabalho e a quantidade de massa de amostra aplicável. Para a determinação de Fe usando D_2-DSS-GF AAS foi usada uma linha secundária, empregando, ainda, fluxo mínimo de argônio durante a atomização. Entretanto, as faixas lineares deste elemento, em ambos os instrumentos, foi semelhante, bem como a quantidade máxima de massa de amostra introduzida.

Para a determinação de Cr usando D_2-DSS-GF AAS, embora tenha sido usado fluxo mínimo de argônio durante a atomização, seu principal efeito, aparentemente, foi apenas a eliminação da interferência verificada (Figura 12 - A). Com relação à quantidade máxima de massa de amostra introduzida, esta foi similar à aplicada para Z-DSS-GF AAS.

No caso de Sb, a baixa concentração combinada com a ausência de interferências devido à temperatura de atomização relativamente baixa, possibilitou o uso das melhores condições de sensibilidade em ambos os instrumentos, bem como a introdução de quantidades de amostra da ordem de 15 mg. Os dados discutidos anteriormente, encontram-se sumariados na Tabela 8.

Tabela 8 - Comparação dos parâmetros de calibração com soluções de referência aquosas usados para D_2-DSS-GF AAS e Z-DSS - GF AAS

Parâmetro	D_2-DSS-GF AAS		Z-DSS-GF AAS	
	Fluxo de Ar interrompido na atomização	**Fluxo mínimo de Ar na atomização**	**2-field**	**3-field**
Cu				
Faixa linear (pg)	200-1500	400 - 5000	200 - 1500	1500 - 8000
Faixa de massa (mg)	0,037 - 0,086	0,066 - 0,297	0,023 - 0,975	
Coeficiente de determinação (R^2)	0,990	0,998	0,996	0,999
m_0 (pg)	6	10	9	31
Cr				
Faixa linear (pg)	200 - 800	200 - 1500	200 - 800	-
Faixa de massa (mg)	0,045 - 0,185	0,070 - 0,252	0,077 - 0,240	-
Coeficiente de determinação (R^2)	0,998	0,990	0,997	-
m_0 (pg)	6	11	5	-
Fe				
Faixa linear (pg)	-	2000 - 10000	200 - 800	800 - 10000
Faixa de massa (mg)	-	0,05 - 0,104	0,027 - 0,122	
Coeficiente de determinação (R^2)	-	0,998	0,994	0,981
m_0 (pg)	-	43	15	104
K				
Faixa linear (pg)	20 - 60	40 - 120	10 - 50	50 - 500
Faixa de massa (mg)	-	0,05 - 0,20	0,04 - 0,12	
Coeficiente de determinação (R^2)	0,994	0,997	0,993	0,992
m_0 (pg)	1,1	2,5	1,2	28
Mn				
Faixa linear (pg)	20 - 100	50 - 400	20 - 100	100 - 1000
Faixa de massa (mg)	-	0,032 - 0,140	0,039 - 0,256	
Coeficiente de determinação (R^2)	0,998	0,997	0,997	0,997
m_0 (pg)	1,5	4,6	1,9	11
Sb				
Faixa linear (pg)	200 - 1000	-	200 - 1000	-
Faixa de massa (mg)	6,4 - 12,8	-	9,6 - 16,6	-
Coeficiente de determinação (R^2)	0,999	-	0,995	-
m_0 (pg)	14	-	13	-
Zn				
Faixa linear (pg)	10 - 50	20 - 100	10 - 50	50 - 240
Faixa de massa (mg)	0,015 - 0,061	0,022 - 0,120	0,028 - 0,116	
Coeficiente de determinação (R^2)	0,994	0,996	0,994	0,996
m_0 (pg)	0,36	0,99	0,42	3,9

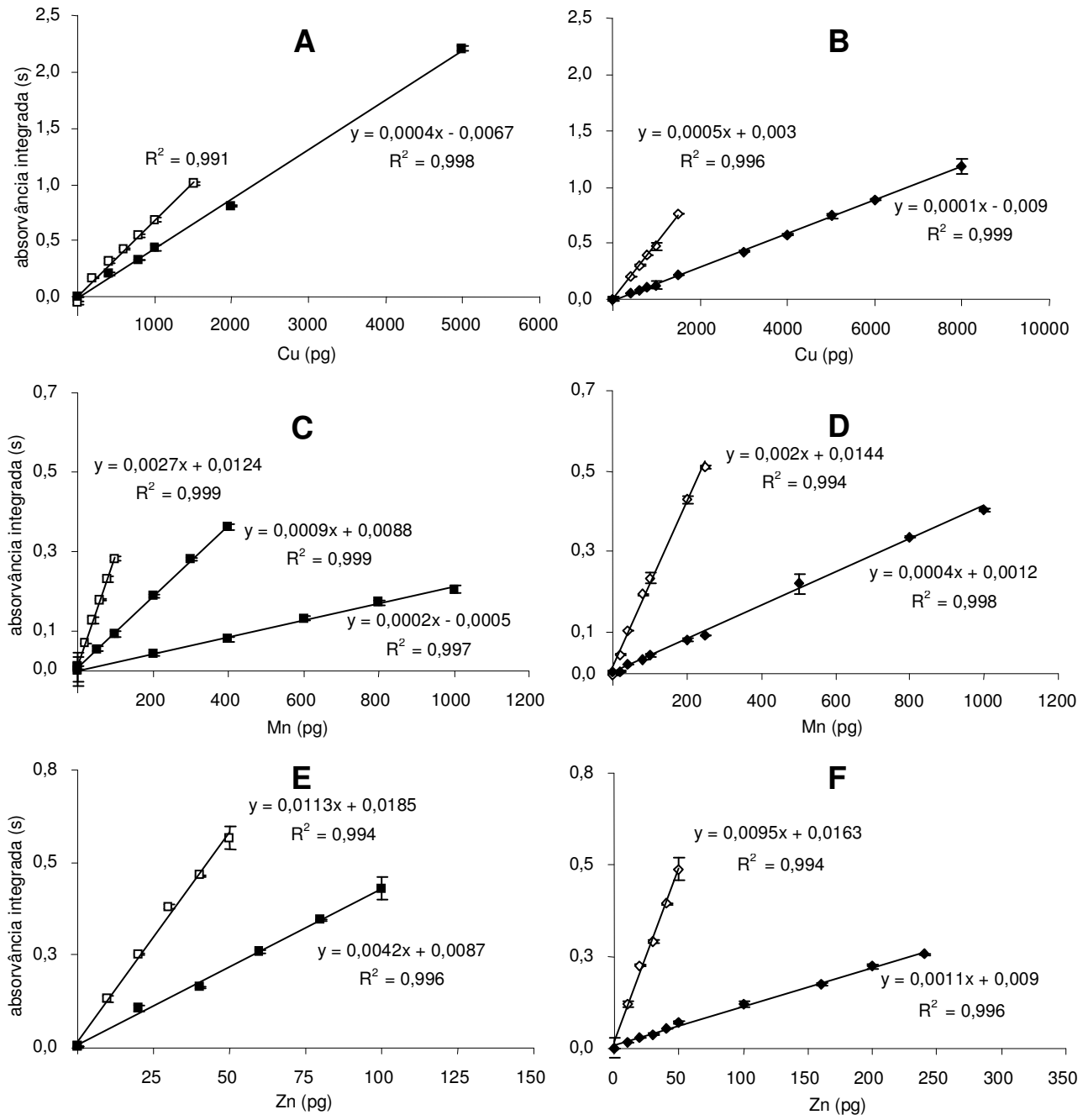

Figura 14 – Curvas analíticas com soluções de referência aquosas para Cu, Mn e Zn usando D_2-DSS-GF AAS e Z-DSS-GF AAS: (**A**)Cu; D_2-DSS-GF AAS; fluxo interrompido durante a atomização - □; fluxo mínimo de argônio durante a atomização- ■ (**B**) Cu; Z-DSS-GF AAS, ◊ - 2- field, ♦ - 3 - field (0,5-0,8 T); (**C**) Mn; D_2-DSS-GF AAS; fluxo interrompido durante a atomização - □; fluxo mínimo de argônio durante a atomização - ■; curva de sensibilidade mais baixa: linha 403,1 nm; (**D**) Mn; Z-DSS-GF AAS; ◊ - 2-field; ♦ - 3-field (0,5-0,8 T) (**E**) Zn; D_2-DSS-GF AAS; fluxo interrompido durante a atomização - □; fluxo mínimo de argônio durante a atomização - ■; (**F**) Zn; Z-DSS-GF AAS; ◊ - 2-field, ♦ - 3-field (0,6-0,8 T).

4.1.5. Resultados e parâmetros de mérito

Os resultados obtidos através da determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn na amostra de nitreto de alumínio usando D_2-DSS-GF AAS e Z-DSS-GF AAS (Tabela 9) foram comparados com aqueles obtidos por NAA, ETV-ICP OES e SIS-GF AAS. Foi obtida boa precisão para os resultados da determinação por DSS-GF AAS (RSD < 16%) e freqüência analítica (~12 amostras por elemento por hora). A exatidão dos métodos propostos para a determinação de elementos em nível de traço, de maneira geral, pode ser considerada satisfatória, sendo que, para cada resultado obtido existe, pelo menos, um valor de referência concordante, exceto para os resultados obtidos para Cu e Sb por Z-DSS-GF AAS, para K por D_2-DSS-GF AAS e para todos os resultados obtidos na presente investigação para o Mn (Tabela 9), embora estes sejam concordantes entre si.

Tabela 9 – Resultados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em AlN usando DSS-GF AAS.

Elemento	Concentração (µg g^{-1})				
	DSS-GF AAS*	NAA[34]	ETV-ICP OES[53]	Sol-ICP OES[53]	SIS-GF AAS[53]
Cr	4,84 ± 0,26 (D_2)[1] 4,84 ± 0,30 (D_2)[2] 5,41 ± 0,29 (Z)[1]	5,6 ± 0,15	6,2 ± 0,7	5,5 ± 0,3	5,4 ± 0,2
Cu	15,34 ± 1,01 (D_2)[1] 14,34 ± 0,58 (D_2)[2] 11,77 ± 0,64 (Z)[1]	22,8 ± 3,2	15,6 ± 1,2	19,2 ± 0,2	18,7 ± 0,8
Fe	56,78 ± 1,13 (D_2)[2] 67,05 ± 7,11 (Z)[1]	69 ± 2	53,3 ± 4,8	68,9 ± 10,9	93,2 ± 9,9
K	0,62 ± 0,10 (D_2)[2] 2,15 ± 0,15 (Z)[1]	3 ± 1	-	-	-
Mn	5,01 ± 0,47 (D_2)[1] 4,39 ± 0,42 (D_2)[2] 5,37 ± 0,25 (Z)[1]	-	11,2 ± 0,8	7,5 ± 0,2	10,2 ± 0,8
Sb	0,052 ± 0,004 (D_2)[1] 0,044 ± 0,004 (Z)[1]	0,057 ± 0,001	-	-	-
Zn	1,06 ± 0,15 (D_2)[1] 1,02 ± 0,11 (Z)[1]	1,06 ± 0,07	< 5	< 3,5	1,1 ± 0,1

[1] fluxo de Ar interrompido durante a atomização; [2]vazão mínima de argônio durante a atomização

* Presente trabalho

[34]KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element analysis of aluminum-based ceramic powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 199-207

[53]LUCIC, M.; KRIVAN, V., Analysis of aluminium-based ceramic powders by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using tungsten coil and slurry sampling *Fresenius J. Anal. Chem.* 363 (1999) 64-72.

Os limites de detecção obtidos usando Z-DSS-GF AAS, de maneira geral melhores que os obtidos usando D_2-DSS-GF AAS e, melhores que aqueles reportados para NAA, ETV-ICP OES e Sol-ICP OES. Com exceção daqueles obtidos para Cr e Sb por NAA (Tabela 10). Cabe ressaltar que ambos os espectrômetros tiveram desempenho semelhante para a determinação dos elementos investigados na amostra de AlN. Embora, do ponto de vista prático, o sistema empregando a Z-DSS-GF AAS com campo magnético variável possa ser considerado mais simples. Pois, este espectrômetro permite a determinação de elementos tanto em concentrações baixas como elevadas, sem necessidade de mudanças no fluxo de gases ou linha espectral. Além disso, os limites de detecção não são deteriorados pela diminuição da sensibilidade, pois o espectrômetro automaticamente administra em que curva (alta ou baixa sensibilidade) o elemento vai ser determinado.

Tabela 10 – Comparação dos limites de detecção obtidos por DSS-GF AAS com aqueles reportados na literatura para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em AlN.

Elemento	Limites de detecção (µg g^{-1})					
	D_2 - DSS - GF AAS[1]	D_2 - DSS - GF AAS[2]	Z -DSS - GF AAS	NAA[34]	ETV-ICP OES[53]	Sol-ICP OES[53]
Cr	0,04	0,39	0,03	0,008	0,7	2,5
Cu	0,18	0,06	0,06	0,1	0,15	2,0
Fe	-	2,0	0,20	1	0,38	5,0
K	-	0,20	0,01	0,03	-	-
Mn	-	0,08 / 0,8	0,03	0,2	0,7	1,0
Sb	0,007	-	0,008	0,0003	-	-
Zn	0,007	-	0,007	0,02	5,0	3,5

[1] fluxo de Ar interrompido durante a atomização; [2]vazão mínima de argônio durante a atomização

[34]KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element analysis of aluminum-based ceramic powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 199-207

[53]LUCIC, M.; KRIVAN, V., Analysis of aluminium-based ceramic powders by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using tungsten coil and slurry sampling *Fresenius J. Anal. Chem.* 363 (1999) 64-72.

4.2. Determinação de elementos traço em amostra de nitreto de silício

4.2.1. Comportamento térmico do nitreto de silício

Para a otimização das condições experimentais, especialmente o programa de aquecimento, o comportamento térmico da matriz e dos analitos foi, primeiramente, considerado. Informações importantes com respeito à transformação do nitreto de silício durante a etapa de atomização podem ser obtidas visualmente, bem como através da determinação das massas residuais da matriz após tratamento térmico. A Figura 15 mostra o registro fotográfico dos resíduos da matriz, remanescente após a execução do programa de aquecimento com temperaturas entre 1700 e 2600 °C. A dependência da perda relativa de massa com o aumento das temperaturas de atomização é mostrada na Figura 16. Desta forma, foi possível observar que, até a temperatura de 1900 °C, nenhuma mudança na matriz foi visualizada, bem como nenhuma perda significativa de massa. A primeira mudança foi observada em 2000 °C, quando uma área da plataforma em torno da amostra foi recoberta por uma camada azul e na parte branca pequenos pontos escuros surgiram. Este fenômeno foi acompanhado pelo início de perda de massa significativa pela amostra (Figura 16).

Estas observações podem ser explicadas pela decomposição térmica do nitreto de silício, que tem início entre 1950 e 2000 °C[77]. Segundo reportado[76,77], em temperatura de 1840 °C, com atmosfera de nitrogênio e pressão de 1 bar, o nitreto de silício se decompõe em silício líquido e nitrogênio, de acordo com a seguinte reação:

$$Si_3N_{4(s)} \rightarrow 3\ Si_{(l)} + 2\ N_{2(g)}$$

Devido ao contato com a superfície da plataforma, o silício residual reage parcialmente com o carbono, formando carbeto de silício. Segundo calculado e

[76]SEIFERT, H. J.; ALDINGER, F., Phase Equilibria in the Si-B-C-N System, in High Performance Non-Oxide Ceramics I, Series: Sructure and Bonding, (M. Jansen, Ed.), Springer, Berlin, Heidelberg, Nova York, 2002, p. 2.
[77]SEIFERT, H. J.; PENG, J.; ALDINGER, F., Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics *J. Alloys and Compounds,* 2001, 320, 251-261.

determinado experimentalmente, o nitreto de silício reage com o carbono formando carbeto de silício e nitrogênio em temperaturas elevadas[77], conforme a reação:

$$Si_3N_{4(s)} + 3\ C_{(s)} \rightarrow 3\ SiC_{(s)} + 2\ N_{2(g)}$$

As temperaturas calculadas e experimentalmente comprovadas, reportadas para a ocorrência desta reação foram concordantes entre si (1484 e 1500 °C, respectivamente). Contudo, no presente estudo, em temperaturas inferiores a 2000 °C, nenhuma formação de carbeto de silício foi constatada visualmente (Figura 15) ou variação de massa determinável por pesagem.

As possíveis razões para este fenômeno podem ser atribuídas à área limitada de contato entre os reagentes (nitreto de silício e carbono) proporcionada pelas finas camadas em contato com a plataforma, ou mesmo pelo curto período de aquecimento (10 s). Entretanto, outros dados reportados a partir de análise por difração de raios-X em resíduos remanescentes na plataforma de grafite após aquecimento de uma mistura de nitreto de silício e grafite (proporção 1:2,5) durante 15 s a 1500 °C, nenhuma mudança nos componentes foi observada. Aquecendo a 2000 °C, linhas de difração de Si e SiC foram constatadas e, em torno de 2500 °C, as linhas de difração de Si_3N_4 e Si desapareceram e apenas SiC foi detectado.[64]

Desta forma, em temperaturas de atomização entre 1900 °C (Zn) e 2500 °C (Cr), a matriz consiste, basicamente, de nitreto de silício, silício e carbeto de silício em uma proporção dependente da temperatura. A perda de massa de amostra observada em temperaturas superiores a 1950 °C (Figura 16) possivelmente é causada pela liberação de nitrogênio (perda rápida de massa entre 1950 e 2100 °C), volatilização de silício e dissociação de carbeto de silício a partir de 2300 °C. Em menor proporção, outras espécies gasosas como Si_2, Si_3, SiN e Si_2N também podem estar se formando nestas temperaturas.[72]

---

[64]NAKAMURA, T.; NOIKE, Y; KOIZUMI, Y.; SATO, J., Atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in silicon nitride and silicon carbide by direct atomization, *Analyst* 120 (1995) 89-94.

[72]ROCABOIS, P.; CHATILLON, C.; BERNARD, C., Thermodynamics of the Si-O-N system: I, High-temperature study of the vaporization behavior of silicon nitride by mass spectrometry *J. Am. Ceram. Soc.,* 1996, 79, 1351.

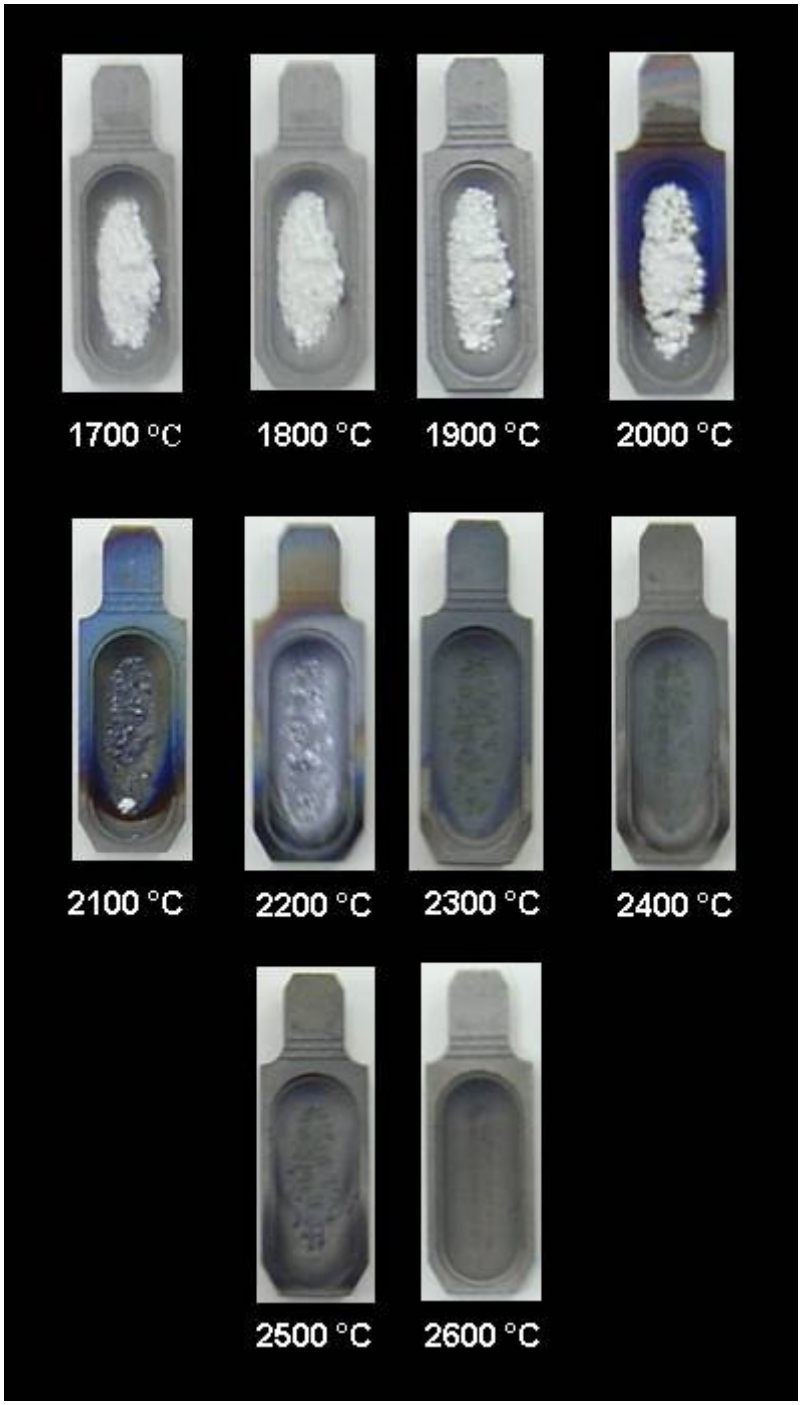

Figura 15 – Registro fotográfico de nitreto de silício (≈ 10 mg) com o aumento da temperatura no ciclo de atomização.

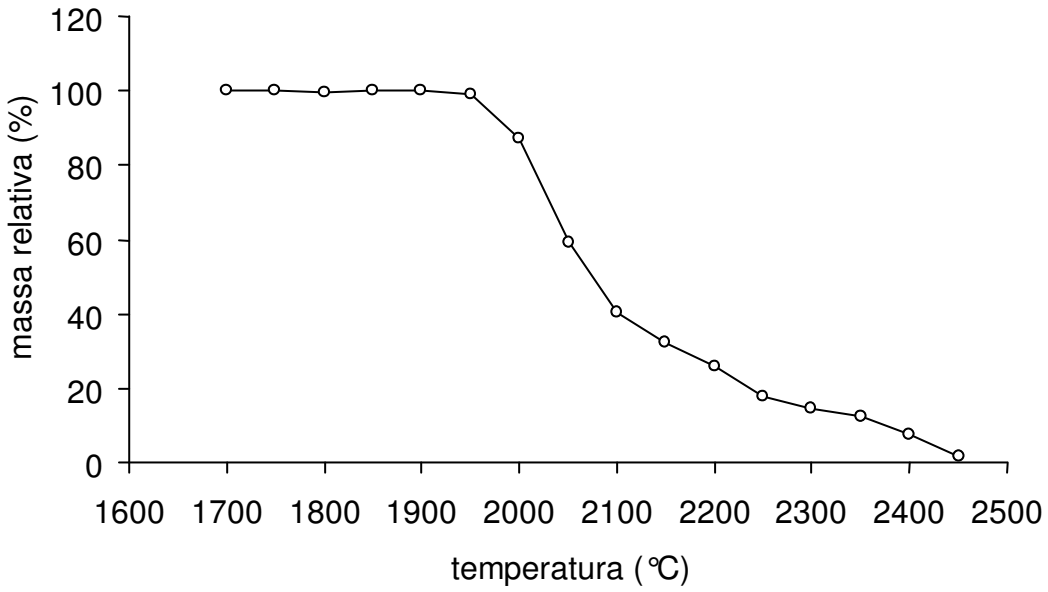

Figura 16 – Perfil de perda de massa para amostra de Si_3N_4 (≈ 10 mg) a partir da plataforma com o aumento de temperatura do tubo de grafite.

4.2.2. Ajuste dos programas de aquecimento

Os programas de aquecimento foram ajustados através da avaliação das curvas de pirólise e atomização, bem como dos sinais analíticos, tanto para amostras sólidas como soluções de referência.

As temperaturas de pirólise mostradas na Tabela 7 (Materiais e Métodos) são as temperaturas máximas nas quais não ocorrem perdas significativas de analito, tanto para amostras sólidas como para soluções. Nas amostras de nitreto de silício, perdas de Cu, K, Mn e Zn tiveram início em temperaturas relativamente mais elevadas com relação as soluções aquosas. Cabe ressaltar que nas temperaturas de pirólise usadas, entre 800 °C (Zn) e 1300 °C (Fe), a amostra não sofre nenhuma alteração permanecendo na forma de nitreto de silício.

A partir da discussão apresentada anteriormente com respeito ao comportamento térmico do nitreto de silício, ficou evidente que, a partir de 1950 °C (Figura 16), a matriz original começa a sofrer processos de transformação na sua composição, com perda de massa. Consequentemente, como os elementos investigados têm temperaturas de atomização entre 1900 °C para Zn e 2500 °C para Cr, a sua atomização ocorre a partir de uma amostra com uma composição química e estado físico diferentes da original. A atomização do Zn a 1900 °C ocorre a partir

da matriz original alcançando uma separação efetiva entre o analito e matriz. Como pode ser visto na Figura 17 A, os sinais obtidos para as soluções aquosas e para o nitreto de silício apresentaram o mesmo perfil e um sinal de fundo desprezível.

Todos os outros elementos foram atomizados a partir de uma matriz bastante modificada resultante dos processos de conversão discutidos anteriormente. A atomização do Sb a 2100 °C (Figura 17-B) possivelmente ocorre predominantemente a partir de Si e, em menor extensão, a partir de nitreto de silício e carbeto de silício. O elevado sinal de fundo observado pode ser explicado pela intensa formação de espécies gasosas geradas a partir da matriz, causando uma redução acentuada de massa de amostra entre 2000 e 2100 °C (Figura 16). A atomização em temperaturas mais elevadas necessárias para os outros analitos ocorre, provavelmente, a partir de uma matriz composta principalmente de uma mistura de silício e carbeto de silício, enquanto a fração deste último componente aumenta com a elevação da temperatura e com o tempo de permanência nesta temperatura. A pequena massa residual observada após a atomização em temperaturas superiores a 2300 °C, possivelmente é composta de carbeto de silício.

A formação de um sistema com vários componentes a partir da decomposição térmica do nitreto de silício em temperaturas elevadas pode ser a provável explicação para os sinais com picos duplos observados para alguns analitos a partir das amostras sólidas. Estes sinais são resultantes das diferentes energias de ligação entre os analitos e os componentes individuais formados em determinada temperatura. Na Figura 17-C e D, podem ser vistos sinais para Cr e Cu, para os quais este efeito foi mais pronunciado. Como a vaporização/atomização destes analitos a partir da matriz da amostra é quantitativa, o perfil duplo dos sinais não afeta a sua determinação.

Na atomização do Fe, a ocorrência de efeito memória (cerca de 10%) foi resolvida usando um revestimento de grafite de alta pureza na superfície da plataforma. Esta modificação levou, também, a uma melhora nos perfis dos sinais (Figura 18-A e B), bem como a vida útil da plataforma.

Por este último efeito, esta modificação foi, adicionalmente, vantajosa para Cr e Cu, cujas temperaturas de atomização são em torno de 2400 °C. A melhora no perfil do sinal observado para Fe usando pó de grafite pode ser explicada pelo favorecimento da conversão do nitreto de silício e seus intermediários em carbeto de silício, a partir do qual a atomização ocorre predominantemente.

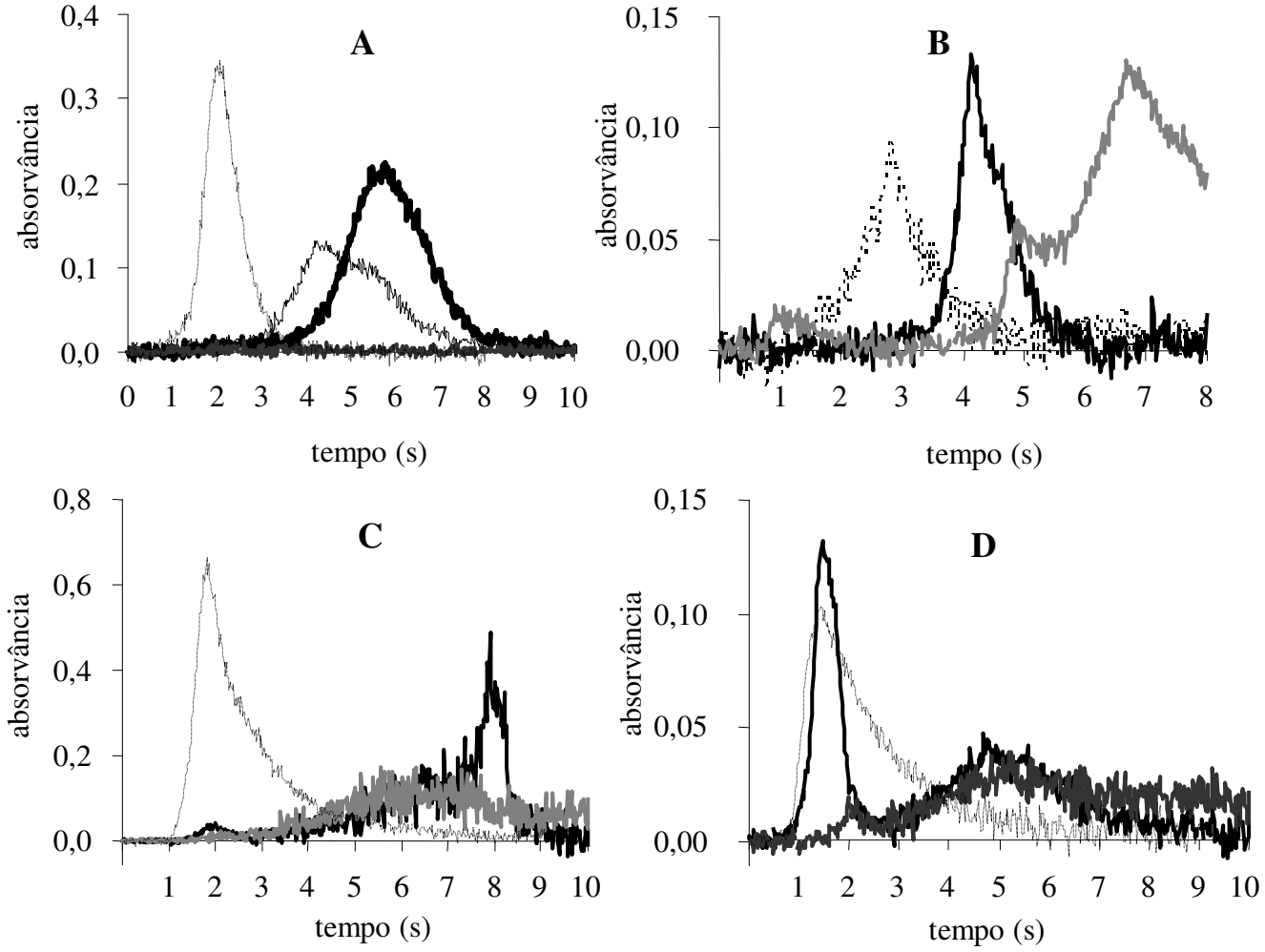

Figura 17 – Sinais característicos obtidos para soluções de referência (-----) e amostra sólida, Si_3N_4-1 (—) e sinais de fundo da amostra (—). (**A**) **Zn:** (----) 25 pg Zn em solução aquosa, A_{int} = 0,34 s, (—) 25 pg Zn em solução aquosa pipetada em 0,24 mg de matriz residual, A_{int} = 0,34 s, (—) 40.7 pg Zn em 0.37 mg de amostra, A_{int} = 0,49 s, (—) A_{int}(BG) = 0,0002 s; (**B**) **Sb:** (----) 600 pg Sb em solução aquosa, A_{int} = 0,15 s, (—) 620,8 pg Sb em 0,97 mg de amostra, A_{int} = 0,13 s, (—) A_{int}(BG) = 0,29 s; (**C**) **Cr:** (----) 800 pg Cr em solução aquosa, A_{int} = 0,97 s, (—) 525,6 pg Cr em 0,72 mg de amostra, A_{int} = 0,64 s, (—) A_{int}(BG) = 0,55 s; (**D**) **Cu:** (----) 200 pg Cu em solução aquosa, A_{int} = 0,18 s, (—) 234.0 pg Cu em 0,52 mg de amostra, A_{int} = 0,21 s, (—) A_{int}(BG) = 0,16 s.

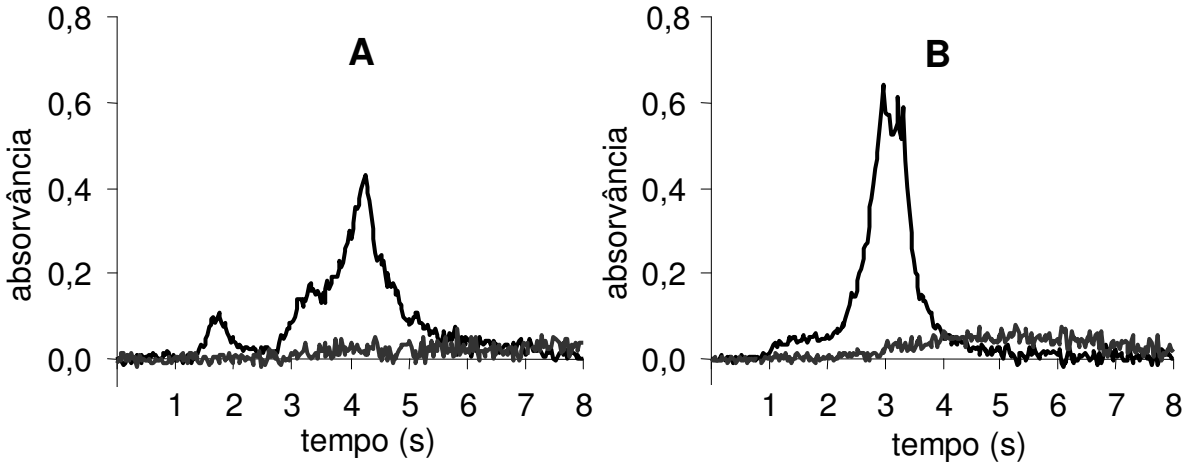

Figura 18 - Sinais característicos para Fe (—) e respectivos sinais de fundo (—) obtidos para: A: 0,08 mg de Si_3N_4-1 sem pó de grafite, A_{int} = 0,67 s; B: 0,07 mg da mesma amostra usando pó de grafite, A_{int} = 0,65 s.

4.2.3. Análise das amostras

Empregando a DSS-GF AAS, a técnica de calibração usando soluções de referência aquosas tem demonstrado boa aplicabilidade para uma grande variedade de amostras. Contudo, em alguns casos, para algumas amostras é necessário pipetar a solução de referência no resíduo de matriz deixado após aplicação de um ciclo de aquecimento. Para todos os elementos investigados, nenhuma diferença significativa foi encontrada entre os resultados obtidos pipetando-se a solução aquosa diretamente na plataforma ou nos resíduos das amostras de Si_3N_4. Para Zn, aplicando-se a solução de referência no resíduo de amostra, o perfil do sinal analítico obtido assemelha-se com aqueles obtidos para as amostras, entretanto, nenhuma diferença de sensibilidade foi constatada entre as duas situações mencionadas. Desta forma, para todos os elementos, a calibração foi feita pipetando-se as soluções aquosas, diretamente na plataforma, sem resíduo de matriz. Para a determinação de Fe, a superfície da plataforma foi revestida com grafite de alta pureza de maneira a estabelecer condições semelhantes para a atomização deste elemento tanto para as soluções aquosas como para as amostras sólidas.

Para todos os elementos, uma boa linearidade (R^2 > 0,99) foi obtida. As faixas lineares para Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn foram até 1,0; 0,8; 10; 0,06; 0,15 (1,0 na linha 403,1 nm), 1 e 0,05 ng, respectivamente. A exatidão dos métodos foi verificada através da comparação entre os resultados obtidos com aqueles reportados para estes elementos analisados por INAA e RNAA.

Os presentes métodos foram aplicados para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn em duas amostras de nitreto de silício. Para ambas as amostras, resultados de análise por INAA e RNAA e Sol-GF AAS foram reportados, a amostra Si_3N_4-1 foi ainda analisada por SIS-GF AAS e a amostra Si_3N_4-2 por Sol-ICP OES e Sol-ICP-MS. Os resultados médios e respectivos desvios padrão mostrados na Tabela 11 foram obtidos a partir de cinco medidas, assim como os resultados reportados para os demais métodos independentes.

Para todos os elementos em ambas as amostras, os desvios padrão relativos (RSD) foram entre 5 e 11%, exceto K e Zn na amostra Si_3N_4-1 (14 e 18%). Devido as quantidades relativamente pequenas de amostra aplicadas e as baixas concentrações dos elementos investigados nas amostras (exceto para Fe em ambas as amostras e Mn na amostra Si_3N_4-2), bem como comparados com os outros métodos, estes RSDs podem ser considerados satisfatórios.

Os RSDs obtidos para Zn na amostra Si_3N_4-1 por RNAA (13%), SIS-GF AAS (15%) e Sol-GF AAS (50%) também foram bastante elevados. Por experiência, na determinação de elementos em baixas concentrações, bem como na análise de elementos com alto risco de contaminação (incluindo K e Zn) em amostras sólidas, é difícil alcançar precisão e exatidão adequadas, especialmente usando métodos com digestão prévia das amostras. Desta forma, a exatidão dos resultados obtidos por DSS-GF AAS foi verificada através de comparação com resultados obtidos por INAA, RNAA, SIS-GF AAS, Sol-GF AAS, Sol-ICP-OES e Sol-ICP-MS. Atenção especial foi dada para a comparação com os resultados obtidos por INAA e RNAA pois, geralmente, estas técnicas tem sido consideradas mais confiáveis entre aquelas de referência para este tipo de amostra. Pode ser verificado (Tabela 11), que as diferenças relativas entre DSS-GF AAS e INAA foram entre 0 e 19% (Mn e Sb na amostra Si_3N_4-1, respectivamente) e comparados aos resultados obtidos por RNAA as diferenças foram entre 6 e 27% (Cr e Zn na amostra Si_3N_4-1).

Tabela 11 - Resultados obtidos no presente trabalho por DSS-GF AAS em duas amostras de nitreto de silício em comparação com aqueles reportados para seis outros métodos independentes

Amostra e métodos	Concentração / $\mu g\ g^{-1}$						
	Cr	Cu	Fe	K	Mn	Sb	Zn
Si_3N_4-1							
DSS-GF AAS[a]	0,73 ± 0,04	0,45 ± 0,03	63,2 ± 7	0,58 ± 0,08	0,20 ± 0,02	0,64 ± 0,05	0,11 ± 0,02
INAA[33]	0,74 ± 0,03	< 2	63 ± 1	< 2,5	0,20 ± 0,02	0,79 ± 0,01	< 0,2
RNAA[33]	0,69 ± 0,06	< 0,5	62 ± 1	~ 1			0,15 ± 0,02
SIS-GF AAS[35]	0,85 ± 0,04	0,6 ± 0,1	79 ± 6	0,75 ± 0,08	0,23 ± 0,01		0,13 ± 0,02
Sol-GF AAS[35]	0,9 ± 0,1	0,46 ± 0,07	72 ± 6	1,7 ± 0,6	0,25 ± 0,02		0,2 ± 0,1
Si_3N_4-2							
DSS-GF AAS[a]	0,68 ± 0,07	2,10 ± 0,24	17,1 ± 0,8	0,76 ± 0,07	12,6 ± 0,2	< 0,016	0,94 ± 0,08
INAA[33]	0,61 ± 0,01	< 7,5	16,6 ± 0,5	< 3,3	13,2 ± 1,8	0,0015 ± 0,0001	1,15 ± 0,04
RNAA[35]	0,63 ± 0,003	2,4 ± 0,15	18,9 ± 1,0	0,94 ± 0,10		0,002 ± 0,0004	1,12 ± 0,08
ICP-OES[35]	0,68 ± 0,06	2,4 ± 0,1	18,3 ± 0,7	< 1	13,0 ± 0,2		1,2 ± 0,15
ICP-MS[35]	0,71 ± 0,01	2,45 ± 0,02	16,6 ± 0,9	≈ 1,0	12,8 ± 0,5		1,2 ± 0,1
Sol-GF AAS[35]	0,86 ± 0,09	2,14 ± 0,03	20,6 ± 0,9	< 1	13,5 ± 0,7		1,6 ± 0,4

[a]Presente trabalho

Aplicando o teste-t, para um nível de confiança de 95%, diferenças significativas entre os resultados obtidos por DSS-GF AAS e INAA foram observadas para Cr, Fe e Mn em ambas as amostras e apenas para Sb na amostra Si_3N_4-1 e para Zn na amostra Si_3N_4-2. Embora, de acordo com o teste-t, 5 de 8 pares comparados tenham mostrado diferenças significativas entre os resultados obtidos por DSS-GF AAS e RNAA, de um ponto de vista pragmático, a concordância entre os respectivos resultados no nível de concordância em questão pode ser considerada satisfatória. Como exemplos, podem ser citados os resultados para Zn, obtidos por DSS-GF AAS e RNAA na amostra Si_3N_4-1 (0,11 ± 0,02 e 0,15 ± 0,02 μg g^{-1}, respectivamente) e na amostra Si_3N_4-2 (0,94 ± 0,08 e 1,12 ± 0,08 μg g^{-1}, respectivamente).

As diferenças relativas entre as concentrações médias determinadas por DSS-GF AAS, Sol-GF AAS, Sol-ICP-OES e Sol-ICP-MS foram entre 2 e 66%, 0 e 22% e 1,6 e 41%, respectivamente. As maiores diferenças entre as médias foram observadas para Zn e K na amostra Si_3N_4-1 em comparação com Sol-GF AAS foram de 1,8 e 2,9 vezes maiores que os resultados obtidos por DSS-GF AAS, respectivamente. Obviamente, estes resultados são bastante diferentes. Este fato foi atribuído à possível contaminação nas etapas prévias (p.ex., na etapa de digestão). A aplicação do teste-t com um nível de confiança de 95% mostrou a existência de diferenças estatísticas para 14 entre 21 pares avaliados. Assim, devido às baixas concentrações da maioria dos analitos nas amostras investigadas e da dificuldade de digestão deste material, os resultados obtidos por métodos com prévia digestão das amostras são de validade limitada para a verificação da exatidão do método desenvolvido.

4.2.4. Resultados e parâmetros de mérito

Os limites de detecção estimados (3 s, n = 10) são mostrados na Tabela 12 em comparação com aqueles reportados para outros métodos. Todos os valores de absorvância integrada dos brancos estiveram próximos do ruído do equipamento. Os maiores valores de absorvância integrada para os brancos foram para Fe (0,007 s), K (0,01 s) e Zn (0,01 s).

As quantidades máximas de amostra (Si_3N_4-1) permitidas dentro da faixa linear (0,03 - 2 mg) foram aplicadas para a estimativa dos LODs (Tabela 12). Na Tabela 12, são apresentados também, os LODs estimados para 10 mg de amostra,

quantidade máxima permitida pela cavidade da plataforma, nas linhas mais sensíveis usando fluxo de argônio interrompido durante a etapa de atomização. Nestas condições, a sensibilidade máxima e melhores e mais adequados LODs foram atingidos. Desta forma, para todos os elementos investigados, LODs na faixa de ng g^{-1} e sub ng g^{-1} podem ser atingidos. Os LODs atingidos são melhores que aqueles reportados para as outras técnicas, as quais eles foram comparados, exceto o obtido para Sb usando NAA.

Tabela 12 – Limites de detecção (3 s) obtidos para a análise de nitreto de silício usando DSS-GF AAS em comparação com outros métodos.

	LOD / ng g^{-1}								
Elemento	DSS-GF AAS*		Sol – GF AAS		SIS-GFAAS[35]	Sol-ICP OES[35]	Sol-ICP-MS[35]	INAA[33]	RNAA[33]
	A	B	Ref.[33]	Ref.[35]					
Cr	1	0,15	5	70	6	50	20	2	1
Cu	7	1	5	20	50	20	10		60
Fe	200	2	100	300	90	200	600	100	50
K	2	0,2	1000	150	4	1000	500	10	
Mn	2	0,9	20	6	6	10	10	2	
Sb	16	3				1000		0,5	
Zn	0,8	0,1	200	9	1	50	10	200	2

A: calculado para as máximas quantidades de amostra aplicáveis dentro da respectiva faixa linear com a amostra Si_3N_4 -1 (de 0,2 mg para K a 1,5 mg para Cu) e usando a amostra Si_3N_4-2 (1 mg para Fe) usando as condições experimentais da Tabela 7 (materiais e métodos); B: estimado para 10 mg de amostra, nas condições de melhor sensibilidade para cada elemento.

* Presente trabalho

[33]KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element characterization of silicon nitride powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 264 (1992) 345-358.
[35]KRIVAN, V.; FRIESE, K. C., Analysis of silicon nitride powders for Al, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na and Zn by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 67 (1995) 354-359.

5. CONCLUSÕES

A DSS-GF AAS mostrou-se uma técnica bastante atrativa para a análise de nitreto de alumínio e nitreto de silício. Através do seu uso foi possível melhorar significativamente o desempenho da GF AAS, especialmente com respeito ao tempo das análises, simplicidade e limites de detecção, quando comparado à técnica convencional com digestão prévia das amostras. Esta técnica reduz o tempo de análise destas amostras quando comparada com aquelas com digestão prévia, que geralmente demora muitas horas para cerca de 8 a 10 minutos. Além disso, para alguns elementos, os limites de detecção são cerca de duas ordens de magnitude mais baixos. As diferentes estratégias de calibração investigadas possibilitaram a extensão das faixas lineares de trabalho, tanto usando D_2-DSS-GF AAS como Z-DSS-GF AAS, permitindo analisar amostras com concentrações relativamente elevadas de analito. Foi possível a aplicação de calibração com soluções de referência aquosas sem a necessidade de uso de modificadores químico para todos os elementos, exceto para Fe em Si_3N_4, em ambas as amostras quando foi necessário o uso de grafite em pó. A DSS-GF AAS é uma técnica bastante acessível em termos de custo, tanto do equipamento quanto operacional, quando comparada as demais técnicas utilizadas para a análise das amostras usadas nesta investigação. Estas características, somadas a simplicidade instrumental e operacional da DSS-GF AAS fazem desta técnica uma das mais promissoras para a

análise de materiais de alta pureza. A partir dos resultados obtidos para a determinação de Cr, Cu, Fe, K, Mn, Sb e Zn, pode-se afirmar que a DSS-GF AAS tem grande potencialidade para a análise rotineira de materiais de alta pureza como nitreto de alumínio e nitreto de silício.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALFASSI, Z. B., Encyclopedia of Analytical Chemistry, 1st Ed., John Wiley & Sons, 2000, 1-29.
2. ALLEN, L.; GEORGITTIS, S; BRUSHWYLER, K., Trace elemental analysis of metals by laser ablation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry, *Phys. Stat. Sol. (a)* 167 (1998) 357-364.
3. ANDERSON, S. T. G.; ROBÉRT R. V. D., Determination of trace impurities in tantalum oxide and niobium oxide by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1195 – 1199.
4. ARUNACHALAM, J.; DASH, K.; THANGAVEL, S.; CHAURASIA, S., C., Determination of indium in high purity antimony by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS) using boric acid, *Talanta* 70 (2006) 602-608.
5. BEARY, E., S.; JAGANATHAN, J.; AGGARWAL, I., Approaches to the accurate characterization of high purity metal fluorides and fluoride glasses, *J. Crystal Growth* 106 (1990) 51-60.
6. BECKER, J. S., DIETZE, H. J., State-of-art in inorganic mass spectrometry for analysis of high purity materials, *Int. J. Mass Spectrom.*, 228 (2003) 127-150.

7. BELARRA, M. A.; CRESPO C.; GARBAYO, M. P. M.; CASTILLO, J. R., Direct determination of metals in solid samples by graphite-furnace atomic absorption spectrometry: Does sample mass influence the analytical results?, *Spectrochim. Acta B* 52 (1997) 1855-1860.

8. BELARRA, M. A.; RESANO, M., Direct solid sampling with electrothermal vaporization/atomization: what for and how?, *Trends Anal. Chem.* 21 (2002) 828-839.

9. BENCS, L.; SZÁKÁCS, O; KÁNTOR, T.; VARGA, I; BOZSAI, G, Determination of chromium, molybdenum and vanadium dopants in bismuth tellurite optical crystals by multi-element graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 55 (2000) 883-891.

10. BENDICHO, C.J.; DE LOOS VOLEBREGT, M. T. C., Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers, *J. Anal. At. Spectrom.* 6 (1991) 353-374.

11. BERGLUND, M.; BAXTER, D. C., Methods of calibration in the direct analysis of solid samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 47 (1992) 1567-1586.

12. BODE, P.; MEERTEN, T. G., Challenges for INAA in studies of materials from advanced material research including rare earth concentrates and carbon based ceramics, *J. Anal. Nuclear Chem.* 244 (2000) 497-500.

13. BRAUER, G., Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, Academic Press, 2nd ed., Nova York, Estados Unidos da América, 1963, 148-289.

14. BROEKAERT, J. A. C., Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas, Wiley-VCH, Weinhein, Alemanha, 2002, p. 306.

15. BROEKAERT, J. A. C.; MERTEN D.; BRANDT, R.; JACUBOWSKI, N., Analysis of ZrO_2 powders by microwave assisted digestion at high pressure and ICP atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1999) 1093-1098.

16. CHAI, Z.; HU, Z.; ZHANG, Z.; CHEN, C.; FENG, C.; HU, S.; OUYANG, H., Overview of the methodology of nuclear analytical techniques for speciation studies of trace elements in the biological and environmental sciences, *Anal. Bioanal. Chem.* 372 (2002) 407-411.

17. CHAO, J. H.; SUN, Y. C.; CHEN, C. J.; TSENG, C. L.; YANG, M. H., Determination of trace Al in silicon carbide by epithermal neutron activation *Applied Radiation and Isotopes* 62 (2005) 561-567.

18. CLASS, W., An aluminium nitride melting technique, NASA Contractor Report, Nova York, Estados Unidos da América, 1968 p. 3.

19. DOCEKAL, B.; KRIVAN, V., Determination of trace impurities in powdered molybdenum metal and molybdenum silicide by solid sampling GF AAS, *Spectrochim. Acta B* 50 (1995) 517-526.

20. EDIGER, R. D., *At. Absorpt. Newslett.* 14 (1975) 127-130.

21. FARIÑAS, J. C., Microwave-assisted acid dissolution of sintered advanced ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 11 (1997) 1323-1332.

22. FLEM, B.; LARSEN R. B.; GRIMSTVEDT, A.; MANSFELD J., In situ analysis of trace elements in quartz by using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Chemical Geology* 182 (2002) 237-247.

23. GOLLOCH, A.; KOCK, M. H.; VOSSGÄTTER, F. P., Optimization of a novel ETV system for solid sample introduction into an ICP and its application to the determination of trace impurities in SiC, *Spectrochim. Acta B* 50 (1995) 501-516.

24. HEVESY, G.; LEVI, H., The action of neutrons on the rare hearth elements, *Mat. Fys-Medd.* XIV 5 (1936) 3-34.

25. HLADKY, Z.; FISERA, M., Determination of trace impurities in high purity graphite by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 1285-1287.

26. HOLLAS, J. M., Modern spectroscopy, John Wiley & Sons, 4th ed., 2004, 27-70.

27. HOMEIER, E. H. J.; KOT, R. J.; BAUER, L. J.; GENUALDI, J. T., Dissolution of α-alumina for elemental analysis by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 3 (1988) 829-834.

28. HU, B.; XIANG, G.; JIANG, Z.; GONG, C., A comparison of slurry sampling electrothermal vaporization and slurry nebulization inductively coupled plasma mass spectrometry for the direct determination of trace impurities in titanium dioxide powder, *J. Mass Spectrom.* 41 (2006) 1378-1385.

29. ISOYAMA, H.; UCHIDA, T.; NAGASHIMA, T.; OHIRA, O., Ultrasonic grinding of fine ceramics for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using slurry nebulization technique, *J. Anal. At. Spectrom.* 19 (2004) 1370-1374.

KOSHINO, Y.; NARUKAWA, A., Determination of ultra-trace impurities in high purity gallium arsenide by inductively coupled plasma mass spectrometry aftervolatilization of matrix, *Analyst* 117 (1992) 967-969.

30. KOSHINO, Y.; NARUKAWA, A., Determination of trace metal impurities in graphite powders by acid pressure decomposition and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analyst* 118 (1993) 827-830.

31. KRIVAN, V.; BARTH, P.; HASSLER, J.; KUDRIK, I., Determination of trace impurities in boron nitride by graphite furnace atomic absorption spectrometry and electrothermal vaporization inductively coupled plasma optical emission spectrometry using solid sampling, *Spectrochim. Acta B* 62 (2007) 924-932.

32. KRIVAN V.; BARTH, P.; HAUPTKORN, S., Analysis of silicon dioxide and silicon nitride powders by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a tungsten coil and slurry sampling, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 1359-1365.

33. KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element characterization of silicon nitride powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 264 (1992) 345-358.

34. KRIVAN, V.; FRANEK, M., Multi-element analysis of aluminum-based ceramic powders by instrumental and radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chim. Acta* 282 (1993) 199-207.

35. KRIVAN, V.; FRIESE, K. C., Analysis of silicon nitride powders for Al, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Na and Zn by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.* 67 (1995) 354-359.

36. KRIVAN, V.; FRIESE, K., C.; SCHUIERER, O., Electrothermal atomic absorption spectrometry using an improved solid sampling system for the analysis of high purity tantalum powders, *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 1223-1233.

37. KRIVAN, V.; HAUPTKORN, S., Solution and slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high purity quartz, *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 1197-1210.

38. KRIVAN, V; HAUPTKORN, S.; GERCKEN, B.; PAVEL, J., Determination of trace impurities in high-purity quartz by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using the slurry sampling technique, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 421-428.

39. KRIVAN, V.; HORNUNG, M., Determination of trace impurities in high purity tungsten by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using a transversely heated graphite tube, *Anal. Chem.* 70 (1998) 3444-3451.

40. KRIVAN, V.; HUANG, M. D.; WELZ, B.; SCHLEMMER, G., Determination of trace impurities in titanium dioxide by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 52 (1997) 1747-1762.

41. KRIVAN, V.; HUANG, M. D., Direct analysis of pieces of materials by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry demonstrated using high-purity titanium, *Anal. Chem.* 70 (1998) 5312-5321.

42. KRIVAN, V.; HUANG, M. D., Direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of high-purity niobium pentaoxide, *Fresenius J. Anal. Chem.* 368 (2000) 227-234.

43. KRIVAN, V.; JANICKOVA, P., A direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometric method for determination of trace elements in zircoinium dioxide, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1949-1957.

44. KRIVAN, V.; KOCH, B., Determination of Ca, Cu, Fe, K, Na, and Si in polyimides for microelectronics by electrothermal atomic absorption spectrometry involving sample dissolution in organic solvents, *Anal. Chem.* 67 (1995) 3148-3153.

45. KRIVAN, V.; LUCIC, M., Solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for analysis of aluminium oxide powders, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 1133-1139.

46. KRIVAN, V.; ROMMELT, T., Determination of impurities in boron nitride powder by slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 2 (1997) 137-141.

47. KRIVAN, V.;SHÄFFER, U., Slurry sampling electrothermal atomic absorption spectrometry for the analysis of graphite powders, *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 1211-1222.

48. KRIVAN, V.; SCHÄFFER, U., Analysis of high purity graphite and silicon carbide by direct solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 371 (2001) 859-866.

49. KRIVAN, V.; THEIMER, K. H., Determination of uranium, thorium, and 18 other elements in high-purity molybdenum by radiochemical neutron activation analysis, *Anal. Chem.* 62 (1990) 2722-2727.

50. KURFÜRST U., *Solid Sample Analysis,* 1st Ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998, pp 26-31.

51. LEBRUSANT, C. M.; BARBA F., Chemical analysis of impurities in zirconia and aluminium nitride ceramics by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analyst* 115 (1990) 1335-1338.

52. LOVELAND, W.; MORRISEY, D.; SEABORG, G., Modern nuclear chemistry, http://oregonstate.edu/dept/textbook/index.html, atualizado em December 31, 1999.

53. LUCIC, M.; KRIVAN, V., Analysis of aluminium-based ceramic powders by electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using tungsten coil and slurry sampling, *Fresenius J. Anal. Chem.* 363 (1999) 64-72.

54. L'VOV, B. V., The analytical use of atomic spectra, *Spectrochim Acta* 17 (1961) 761-770.

55. MANN S.; GEILENBERG B.; BROECKAERT, J. A. C.; JANSEN, M., Digestion methods for advanced ceramic materials and subsequent determination of

silicon and boron by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 12 (1997) 975-979.

56. MATSCHAT, R.; CZERWENSKY, M., Trace analysis of selected high-purity metals using high-resolution inductively coupled plasma mass spectrometry and inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Phys. Stat. Sol. (a)* 160 (1997) 567-574.

57. MATSCHAT, R.; CZERWENSKY, M.; PATTBERG, S.; HEINRICH, H. J., Certification of high purity metals as primary reference materials – A challenge for multielement trace analysis, *Phys. Stat. Sol. (a)* 189 (2002) 107-122.

58. MATSCHAT, R.; HEINRICH, H. J.; CZERWENSKY, M.; KUXENKO, S.; KIPPHARDT, H., Multielement trace determination in high purity advanced ceramics, *Bull. Mater. Sci.* 28 (2005) 361-366.

59. MERMET, J. M.; FARIÑAS, J. C.; MORENO, R., Effect of colloidal stability of ceramic suspensions on nebulization of slurries for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 841-849.

60. MICHEL, R. G.; IRWIN, R.; MIKKELSEN, A., DOUGHERTY, J. P.; PRELI, F. R., Direct solid sampling of nickel based alloys by graphite furnace atomic absorption spectrometry with aqueous calibration, *Spectrochim. Acta B* 45 (1990) 903-915.

61. MIERZWA, J; YANG, M. H., Electrothermal vaporization-inductively coupled plasma mass spectrometry for determination of metal impurities in slurries of aluminium oxide, *J. Anal. At. Spectrom.* 13 (1998) 667-671.

62. MILE, B.; ROWLANDS, C. C., JONES, A. V., Single calibration method for the determination of lead in nickel alloys and steels by electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 1069-1073.

63. MINAMI, H.; YOSHIDA, T.; ·OKUTSU, K.; ZHANG, Q.; INOUE, S.; ATSUYA, I., Direct determination of silicon in powdered aluminium oxide by use of slurry sampling with in situ fusion graphite-furnace atomic absorption spectrometry, *Fresenius J. Anal. Chem.* 370 (2001) 855-859.

64. NAKAMURA, T.; NOIKE, Y; KOIZUMI, Y.; SATO, J., Atomic absorption spectrometric determination of copper and lead in silicon nitride and silicon carbide by direct atomization, *Analyst* 120 (1995) 89-94.

65. NICKEL, H.; ZADGORSKA, Z., A new electrothermal vaporization device for direct ceramic powders for inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 50 (1995) 527-535.

66. OLIVEIRA, P. V; NOMURA, C. S.; SÍLVIA, C. S.; NOGUEIRA, A. R. A., Bovine liver sample preparation and micro-homogeneity study for Cu and Zn determination by solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 60 (2005) 673-680.

67. ORVINI E., SPEZIALI M., Applicability and limits of instrumental neutron activation analysis: State of the art in the year 2000, *Microchem. J.* 59 (1998) 160-172.

68. PATNAIK, P., Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, 1st. ed., Nova York, Estados Unidos da América, 2003, p. 10.

69. PAUL, R. L.; LINDSTROM, R. M., Prompt gamma-ray analysis: Fundamentals and applications, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 43 (2000) 181-189.

70. PENG, T.; JIANG, Z.; LIAO, B. H. Z., Direct determination of trace copper and chromium in silicon nitride by fluorinating electrothermal vaporization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with slurry sampling technique, *Fresenius J. Anal. Chem.* 364 (1999) 551-555.

71. PFANNERSTILL, P. E.; CREED, J. T.; DAVIDSON, T. M.; CARUSO, J. T., Introduction of powdered solid samples as aerosols into the inductively coupled plasma using powder disperser, *J. Anal. At. Spectrom.* 5 (1990) 285-291.

72. ROCABOIS, P.; CHATILLON, C.; BERNARD, C., Thermodynamics of the Si-O-N system: I, High-temperature study of the vaporization behavior of silicon nitride by mass spectrometry, *J. Am. Ceram. Soc.,* 79 (1996) 1351-1360.

73. ROSSBACH, M.; GROBECKER, K. H., Homogeneity studies of reference materials by solid sampling – AAS and INAA, *Accred. Qual. Assur.* 4 (1999) 498-503.

74. SCHRON, W.; DETCHEVA, A.; DRESSLER, B.; DANZER, K., Matrix sensitivity of solid sampling AAS. Determination of zinc in geological samples, *Fresenius J Anal Chem* 361 (1998) 106-109.

75. SCHISSEL, P. O.; WILLIAMS, W. S., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 4 (1959) 139 in CLASS, W., An aluminium nitride melting technique, NASA Contractor Report, Nova York, Estados Unidos da América, 1968 p. 3.

76. SEIFERT, H. J.; ALDINGER, F., Phase Equilibria in the Si-B-C-N System, in High Performance Non-Oxide Ceramics I, Series: Sructure and Bonding, (M. Jansen, Ed.), Springer, Berlin, Heidelberg, Nova York, 2002, p. 2.

77. SEIFERT, H. J.; PENG, J.; ALDINGER, F., Phase equilibria and thermal analysis of Si-C-N ceramics, *J. Alloys and Compounds,* 320 (2001) 251-261.

78. STEWART, D. A.; NEWTON, D. C., Determination of iron in semiconductor-grade silicon by furnace atomic absorption spectrometry, *Analyst* 108 (1983) 1450-1458.

79. STUPAR, J.; DOLINSEK, F., Determination of chromium, manganese, lead and cadmium in biological samples including hair using direct electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 665-683.

80. STUPAR, J.; DOLINSEK, F.; ERZEN, I.; Hair-Pb longitudinal profiles and blood-Pb in the population of young Slovenian males, *Ecotox. Environ. Saf.* 68 (2007) 134-143.

81. STURGEON, R. E., Graphite furnace atomic absorption spectrometry and environmental challenges at ultratrace level – a review, *Spectrochim. Acta Part B* 52 (1997) 1451-1457.

82. SUN, Y. C.; HSIEH, C. H.; LIN, T. S.; WEN, J. C., Determination of trace impurities in high purity gold by inductively coupled plasma mass spectrometry with prior matrix removal by electrodeposition, *Spectrochim. Acta B* 55 (2000) 1481-1489.

83. TAKAHASHI, S.; KOZONO, S.; HARAGUCHI, H., Determination of boron in high purity tantalum materials by on-line matrix separation/inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analyst* 127 (2002) 930-934.

84. TOMURA, K.; TOMURO, H., Determination of trace manganese in high purity iron by instrumental nêutron activation analysis using thermal column, *J. Anal. Nuclear Chem.* 242 (1999) 147-153.

85. VALE, M. G. R.; OLESZCZUK, N.; DOS SANTOS, W. N. L.; Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – A critical review of the development between 1995 and 2005, *Appl. Spectrosc. Rev.* 41 (2006) 377-400.

86. VOLYNSKII, A. B., Investigation of the mechanisms of the chemical modifiers for electrothermal atomic absorption spectrometry: what for and how?, *Spectrochim. Acta B* 53 (1998) 139-149.

87. VOLINSKII, A. B., Chemical modifiers in modern electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. Chem.* 58 (2003) 905-921.

88. WATANABE, K.; INAGAWA, J., Determination of impurity elements in graphite by acid decomposition-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analyst* 121 (1996) 623-625.

89. WEISI, H. P.; GÖRNER, W.; HEDRICH, M., Determination of elements by nuclear analytical methods, *Fresenius J. Anal. Chem.* 369 (2001) 8-14.

90. WELZ, B., SCHLEMMER, G., Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 41 (1986) 1157-1165.

91. WESSEL, J. K., Handbook of Advanced Materials, John Wiley & Sons, Nova York, 2004, p. 70.

92. YAMADA, K.; MCLEOD, C. W.; KUJIRAI O.; OKOCHI H., On-line enrichment and determination of trace sulfur in high purity iron samples by flow injection and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 7 (1992) 661-665.

93. YANG, Z.; JIANG, Z.; LI, S.; Direct determination of trace impurities in niobium pentaoxide solid powder with slurry sampling fluorination assisted electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, 19 (2004) 387-391.

94. ZAIDI, J. H.; WAHEED, S.; AHMED, S., Determination of trace impurities in nickel based alloy using neutron activation analysis, *J. Anal. Nuclear Chem.* 242 (1999) 259-263.

95. ZÁRAY, G.; CSEMPESZ, F.; VARGA, I., Effect of pH of aqueous ceramic suspensions on colloidal stability and precision of analytical measurements using slurry nebulization inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Spectrochim. Acta B* 51 (1996) 253-259.

96. ZUCHENG, J.; TIANYOU, P.; YONGCHAO, Q., Slurry sampling of silicon nitride powder combined with fluorination assisted electrothermal vaporization for direct determination of titanium, yttrium and aluminium by ICP-AES, *J. Anal. At. Spectrom.* 14 (1999) 1049-1053.